



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 01022

(22) Data de depozit: 03/12/2018

(41) Data publicării cererii:
30/07/2020 BOPI nr. 7/2020

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE
PIELĂRIE - SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETARE PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR.ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• MIU LUCREȚIA, STR.PRUNARU NR.1,
BL.9, SC.C, ET.4, AP.85, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• CRUDU MARIAN,
PRELUNGIREA GHENCEA NR.36, BL.D 4,
SC.A, ET.1, AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI,
B, RO;
• BADEA ELENA, STR.VASILE LASCĂR,
NR.100, ET.4, AP.13, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU ECOLOGIC DE OBTINERE A PIEILOR OVINE
CU PROPRIETĂȚI ANTIMICROBIENE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a pieilor ovine cu proprietăți antimicrobiene. Procedeu conform invenției constă în tratamente de înmuiere, degresare, argăsire în flote cu 50 g/l sare, 1...2 g/l soluție conținând acid acetic, acid lactic și gluten, 0,1...0,3 g/l produs enzimatic activ în mediu acid, 5...10 g/l biotananț, și pulverizarea pe partea de blană și carne cu 5...8% soluție hidroalcoolică/emulsie de uleiuri esențiale

extrase din *Tanacetum vulgare*, rezultând piei ovine cu blană cu efecte antimicrobian și insecticid adecvate utilizării în domeniul restaurării artefactelor din patrimoniul etnografic.

Revendicări: 2
Figuri: 3



PROCEDEU ECOLOGIC DE OBTINERE A PIEILOR OVINE CU PROPRIETATI ANTIMICROBIENE

Inventia se refera la un procedeu de prelucrare a pieilor ovine cu blana cu extracte naturale de plante ce asigura efecte bactericide, fungicide si insecticide. Astfel pieile ovine cu blana conservate prin sarare sunt prelucrate prin procedee inovative specifice prelucrarii pieilor cu materiale eco-tolerabile de inspiratie traditionala care conduc la cresterea durabilitatii, confortului si rezistentei la atacul moliilor, gandacului de slanina, dar si al microorganismelor.

Posibilitatea conversiei ecologice a proceselor de productie si de a reinterpretarii pe principii inovative a bio-materialelor traditionale, poate asigura plus valoare economica, dar mai ales ecologica, unor noi sortimente de piei cu blana.

Se cunosc din literatura de specialitate numeroase procedee de prelucrare a pieilor ovine cu blana pentru diverse utilizari cum ar fi cele prezentate in urmatoarele brevete:

- ✓ **RO 127833 B1** care arata un procedeu de prelucrare a pieilor de ovine cu blană fină cu proprietăți sanogene (desimea firelor de păr, o lungime firului de 15...20 mm tratate cu un extract de plante medicinale care le conferă proprietăți antiseptice, ușor antiinflamatoare, relaxante, calmante și analgezice;
- ✓ **US 3342543** care descrie tăbăcirea cu aldehydă glutarică;
- ✓ Prelucrarea blanurilor printr-un procedeu de tăbăcire combinat (săruri de crom și aldehydă glutarică) conform *Leather*, 27, ian. 1999;
- ✓ **RO 128751 B1**-Procedeu de prelucrare a blănurilor naturale cu extracte vegetale, și blănuri tratate cu rezistență avansată la fungi și bacterii;
- ✓ **127298 A2**- Produs cu efect de antistatizare –antiîmpâslire pentru tratarea blănurilor naturale (RO –BOPI 4/2012).

Dezavantajele acestor semifabricate de piei ovine cu blana cu rezistentă avansată la fungi, bacterii sunt:

- efectele sanogenetice si fitoterapeutice sunt limitate;
- pot contine compuși recunoscuti pentru eco-toxicitatea lor (saruri de crom, compuși aldehydici, fenolici, unele metale grele, fungicizi/insecticizi de sinteza), care se regasesc si in efluentii lichizi (flotele reziduale);
- dezavantaje de ordin economic datorita materialelor auxiliare utilizate inclusiv al celor cu efect bactericid;
- dezavantaje de ordin social date de influenta compușilor chimici utilizati asupra operatorilor din tabacarii, dar si asupra utilizatorilor obiectelor confectionate din semifabricatele de piei ovine cu blana.

Problema pe care o rezolva inventia consta in imbinarea cunostintelor din mestesugul

traditional cu abordările și cunoștințele științifice moderne cu privire la selectarea materialelor și proporția acestora, precum și asocierea cu etapele tehnologice de prelucrare ecologică a pieilor ovine cu blana în vederea obținerii unor semifabricate cu conținut redus sau chiar lipsite de compuși cu eco-toxicitate recunoscută, efectele antimicrobiene și insecticide fiind asigurate exclusiv de extracte hidroalcolice/uleuri esențiale din plante.

Noile semifabricate de piei ovine cu blana cu proprietăți antimicrobiene rezultate conform invenției rezolvă probleme tehnice menționate prin aceea că:

- Procedul de prelucrare propus utilizează materiale majoritar naturale și/sau compuși chimici eco-tolerabili;
- 1. Valorifică competențele științifice și tehnologice ale ICPI prin utilizarea unor bioproduse care au făcut obiectul altor brevete (A/00823/15.11.2016 „Compoziție și procedeu pentru prețanarea pieilor cu derivați proteici și oxizi metalici, obținuți din deșeuri” și (cu nr. A/00375 din 29.05.2018 ”Compoziții cu efect antifungic și antibacterian pentru conservarea curativă și preventivă a obiectelor de patrimoniu pe suport colagenic”, respectiv uleiuri esențiale extrase din *Tanacetum Vulgare*). Există numeroase studii privind compoziția uleiurilor esențiale extrase din *Tanacetum Vulgare* în care se reliefează potențialul utilizării lor cu precădere în medicină, farmacie și cosmetică, dar și ca antimicrobian [Kumar, V.; Sharma, Y. Chemical composition and antibacterial activity of essential oils of *Tanacetum*, Int. J. Curr. Microbial. Appl. Sci. 2016, 5, 836-841 [Cross Ref]; Amarati, R.; Foti, MC.; Valgimigli, L. Antioxidant activity of essential oils. J. Agric. Food Chem 2013, 61, 10835-10847 [Cross Ref] [Pub. Med]; Ulukanli, Z.; Demirci, S.; Yılmaztekin, M. Essential oil constituents of *Tanacetum*: Antimicrobial and phytotoxic activities J. Food Qual. 2017 [Cross Ref]; Marian, E.; Muresan, M.; Jurca, T.; Vicas, L. Evaluation of antimicrobial activity of some types of inclusion complexes of Erythromycin with β -cyclodextrin on *Staphylococcus aureus*, Farmaci, 2013, 3(61):5/8; Héthelyi É., Tétényi, P., Danas, B.; Koczka, I.; 1991. Phytochemical and antimicrobial studies on the essential oils of the *Tanacetum vulgare* clones by gas Chromatography/mass spectrometry. Herba Hung, 30, 82-90; Holopainen, M. (1989) A study on the essential oil of tansy (*Tanacetum vulgare* L) Ph.D. Thesis, Department of Pharmacy of Helsinki, Finland; Stefanovic, M.; Ristic, N.; Vukmirovic, M.; 1988 Biological activities of sesquiterpene lactones. Investigation of microbial activities of lactones isolated from Yugoslav plant species of the genus *Tanacetum* Bull. T. XCV Acad. Serbe. Sci. Arts. Classe Sci. Naturalles Math. Sci. Naturelles 28, 23-43].

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- Procedul de prelucrare propus este relativ simplu și nu implică modificarea esențială a tehnologiilor industriale existente;
- Conduce la diminuarea cheltuielilor cu materiale auxiliare și tratarea efluenților care nu mai conțin compuși cu eco-toxicitate recunoscută;
- Protejează sănătatea lucrătorilor din fabricarea precum și a utilizatorilor obiectelor

confectionate din piei ovine cu blana cu efect antimicrobian;

- Rezulta semifabricate de piei ovine cu blana de calitate superioara perfect albe pe derma, cu o moliciune accentuata si cu un efect antimicrobian prelungit cu adresabilitate pentru utilizarea in domeniul restaurarii artefactelor din patrimoniul etnografic;
- Permite eco-etichetarea semifabricatelor si produselor confectionate din acestea.

EXEMPLUL 1

Pieile ovine cu blana conservate prin sarare care au fost prelucrate pana la faza de piclare după procedee cunoscute se introduc in utilajul de baza din argasitorie intr-o flota de 600-1000%, cu temperatura de 23-25⁰C in care sunt dizolvate 50g/l sare, urmate de o usoara acidulare pana la pH de 4,2-4,5 prin adaugarea a 1-2g/l a unei solutii ce contine acid acetic, acid lactic si gluten, pieile agitandu-se 20-30 minute după care se dozeaza o cantitate de 0,1-0,3g/l dintr-un produs enzimatic activ in mediul acid timp de 60-90 minute după care se intrerupe activitatea enzimatica prin acidularea la pH 2,5-2,7 cu acid formic, pieile cu blana ramanand in flota peste noapte cu agitari intermitente pana a doua zi cand se adauga 5-10g/l biotantant PRETAN HTC (A/00823/15.11.2016), se agita pieile 60-90 minute după care se adauga 1-2g/l emulsie pe baza de extract hidroalcolic/ulei esential cu efect antimicrobian (cu nr. A/00375 din 29.05.2018) si galbenus de ou, argasirea decurgand timp de 6-8 ore, după care se bazifica pana la un pH 3,9-4,2 cu 0,5-1g/l agent de autobazificare pe baza de oxid de magneziu timp de 4-6 ore rezultand piei cu blana argasite si tratate cu produs antimicrobian, obtinandu-se blanuri cu temperaturi de contractie cuprinse intre 76-78⁰C, in flota reziduala de argasire neregasindu-se compuși eco-toxici (crom), ci numai 0,5-0,6g/l oxid de titan considerat eco-tolerabil, blanurile astfel după odihna, uscare si se prelucrari mecanice clasice se mai supun unei tratari cu 5-8% solutia hidroalcolica/emulsie de uleiuri esentiale extrase din Tanacetum vulgare (10-12%) prin pulverizarea pe partea de blana si carne.

Semifabricatele obtinute au caracteristici fizico-chimice si mecanice comparabile cu a sortimentelor similare obtinute cu compuși chimici de sinteza si sunt prezentate in tabelul nr.1

Tabelul nr.1 Caracteristici fizico-chimice si mecanice a semifabricatelor obtinute conform inventiei

Nr. Crt.	Caracteristici	UM	Cod proba / Valori determinate	Incertitudine*	Standardul de metoda
1	Materii volatile derma lana	%	11-14 6-10	± 0,42 ± 0,42	SR EN ISO 4684 : 2006
2	Substanțe extractibile derma lana	%	8-10 0,5-2,0	± 0,87 ± 0,04	SR EN ISO 4048 -2002
3	Cenusa totala	%	1,6 -2,0	± 0,27	SR EN ISO 4047 : 2002
4	Oxid de crom	%	< 0,3	± 0,35	SR EN ISO 5398/1 – 2008
5.	pH – ul extractului apos	unitati de.pH	4,2-4,4	± 0,10	SR EN ISO 4045 – 2002


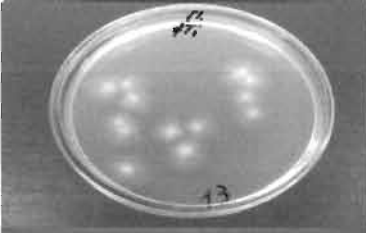

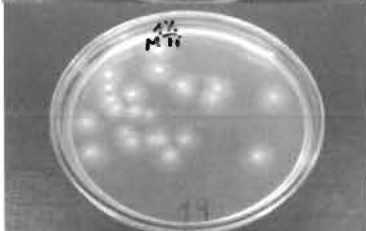
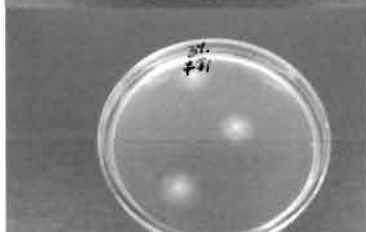
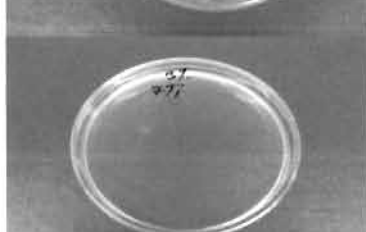
6.	Oxizi metalici/TiO ₂	%	1,0-1,5			Metoda ICPI	
7.	Rezistența la tracțiune și alungirea procentuală	Alungirea la sarcina de 30N	%	longitudinal	transversal	±0,16	SR EN ISO 3376:2012
				20-25	30-35		
		Alungirea la rupere la tracțiune		45-50	70-75	±0,14	
		Sarcina de crăpare a feței la tracțiune	N	60-70	30-40		
Sarcina de rupere la tracțiune	N	100-130	80-90				
8.	Sarcina de sfișiere la tracțiune, a dermei,	N	15-16	-	±0,21	SR EN ISO 3377-1:2012	
9.	Sarcina de sfișiere la cusatura,	N	35-40	-	±0,6	SR 5045: 2008	

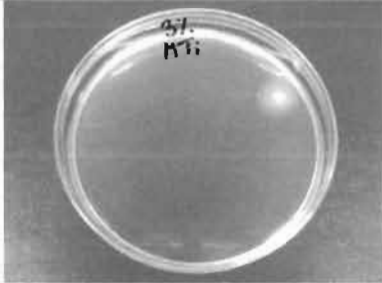
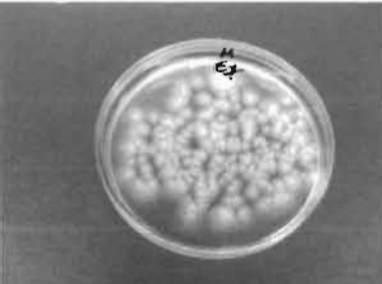



Caracterul biocid al semifabricatelor de blana tratate cu produs pe baza de ulei volatil de *Tanacetum vulgare* s-a experimentat prin testarea eficienței antimicrobiene față de două tulpini de fungi patogeni, respectiv *Trichophyton interdigitale* și *Epidermophyton floccosum*, tabelul nr. 2.

REVENDICARI

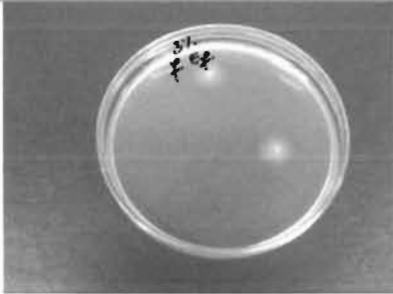
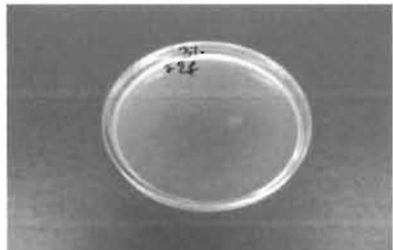

1. Procedeu pentru obtinerea de semifabricate de piei ovine cu blana cu proprietati antimicrobiene **caracterizat prin aceea ca** implica dozarea peste pieile cu blana prelucrate anterior dupa procedee cunoscute aflate in haspel intr-o flota de piclare de 600-1000% cu temperatura de 23-25°C cu un continut de 50g/l sare (NaCl), a 1-2g/l solutie ce contine 50% acid lactic, 40% acid acetic si 10% gluten, agitandu-se timp de 20-30 minute pana la un pH =4,2-4,5, după care se dozeaza o cantitate de 0,1-0,3g/l dintr-un produs enzimatic activ in mediul acid timp de 60-90 minute după care se intrerupe activitatea enzimatica prin acidularea la pH 2,5-2,7 cu acid formic, pieile cu blana ramanand in flota peste noapte cu agitari intermitente pana a doua zi cand se adauga 5-10g/l biotantant PRETAN HTC (A/00823/15.11.2016), se agita pieile 60-90 minute după care se adauga 1-2g/l emulsie pe baza de extract hidroalcolic/ulei esential cu efect antimicrobian (cu nr. A/00375 din 29.05.2018) si galbenus de ou, argasirea decurgand timp de 6-8 ore, după care se bazifica pana la un pH 3,9-4,2 cu 0,5-1g/l agent de autobazificare pe baza de oxid de magneziu timp de 4-6 ore rezultand piei cu blana argasite si tratate cu produs antimicrobian, obtinandu-se blanuri cu temperaturi de contractie cuprinse intre 76-78°C, in flota reziduala de argasire neregasindu-se compuși eco-toxici (crom) ci numai 0,5-0,6g/l oxid de titan considerat eco-tolerabil, blanurile astfel obtinute după odihna, uscare si prelucrarile mecanice clasice se mai supun unei tratari cu solutia hidroalcolica/emulsie de uleiuri active, concentratie de 10-12%, prin pulverizarea pe partea de blana si carne.
2. Semifabricatele de piei ovine cu blana cu proprietati antimicrobiene (fungicide, antibacteriene) **caracterizate prin aceea ca** nu contin compusi eco-toxici, efectul fiind imprimat tot de produse nontoxice pe baza de extracte hidroalcolice din plante care au caracteristici fizico-chimice si mecanice comparabile cu a sortimentelor similare obtinute cu compuși chimici de sinteza (oxid de crom <0,3%, oxid de titan 1,0-1,5%, pH-ul extractului apos 4,2-4,4, alungirea la rupere la traciune 50-75%, sarcina de rupere la traciune 80-130 N, sarcina de sfișiere la cusatura, 35-40N).

Tabelul nr 2- Rezultate testare antimicrobiana

Proba	Poza placa 1/2	Medie 2 placi	R%	Log ₁₀ red.	Sursa
<i>Trichophyton interdigitale</i>					
M		(9800+9800)/2 M=9800 colonii => 9,8x10 ³ UFC/mL	-	-	-
1		(13+13)/2 M=130 colonii => 13x10 ¹ UFC/mL	95,55	1,88	1%FTi
2		(14+14)/2 M=140 colonii => 14x10 ¹ UFC/mL	95,5	1,85	1%FTi
3		(19+20)/2 M=1950 colonii => 19,5x10 ³ UFC/mL	92,3	1,7	1%MTi
4		(3+4)/2 M=35 colonii => 3,5x10 ¹ UFC/mL	99,65	1,45	3%FTi
5		(0+1)/2 M= 5colonii => 5UFC/mL	100	3,26	3%FTi

Proba	Poza placa 1/2	Medie 2 placi	R%	Log ₁₀ red.	Sursa
6		$(1+1)/2$ M=10colonii => 1×10^1 UFC/mL	99,9	2,99	3%MTi
M		$(8920+8920)/2$ M=8920 colonii => $8,92 \times 10^3$ UFC/mL			
7		$(1+1)/2$ M=10 colonii => 1×10^1 UFC/mL	99,9	2,95	1%fEf
8		$(12+14)/2$ M=130 colonii => 13×10^2 UFC/mL	95,5	1,84	1%FEf
9		$(14+16)/2$ M=150colonii => 15×10^2 UFC/mL	95,55	1,78	1%MEf

Epidermophyton floccosum

Proba	Poza placa 1/2	Medie 2 placi	R%	Log ₁₀ red.	Sursa
10		$(2+2)/2$ $M=2$ colonii \Rightarrow 2×10^1 UFC/mL	99,77	2,65	3% <i>fEf</i>
11		$(1+1)/2$ $M=10$ colonii \Rightarrow 1×10^1 UFC/mL	99,9	2,95	3% <i>FEf</i>
12		$(8+9)/2$ $M=125$ colonii \Rightarrow $12,5 \times 10^1$ UFC/mL	99,85	1,86	3% <i>MEf</i>

Reducerea procentuala poate fi interpretata in reducere logaritmica, astfel:

90% reducere = 1log reducere (1.000.000 celule reduce la 100.000 reprezinta 1log reducere)

99% reducere = 2 log reducere (1.000.000 celule reduce la 10.000 reprezinta 2log reducere)

99,9% reducere = 3log reducere (1.000.000 celule reduce la 1000 reprezinta 3log reducere)

99,99% reducere = 4log reducere (1.000.000 celule reduce la 100 reprezinta 4log reducere)