



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 01061

(22) Data de depozit: 08/12/2017

(41) Data publicării cererii:  
28/06/2019 BOPI nr. 6/2019

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• VĂRĂȘTEANU DANA SIMONA,  
ALEEA BARAJUL UZULUI NR.4, BL.Y15,  
SC.A, ET.4, AP.18, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• CHICAN IRINA ELENA, STR.GODENI  
NR. 50, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A SURFACTANȚILOR PE BAZĂ  
DE PROTEINE HIDROLIZATE DIN COLAGEN, ȘI COMPOZIȚII  
DETERGENTE SAU COSMETICE CARE ÎI CONȚIN**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a unor surfactanți pe bază de proteine hidrolizate din colagen. Procedeu, conform invenției, constă în aceea că 1 mol proteine hidrolizate din colagen cu masa moleculară medie 3000...10000 reacționează cu 1,2...2,5 mol clorură acidă C<sub>12</sub>...C<sub>16</sub>, în mediu apos, cu menținerea pH de 9...1 și a vitezei de agitare de 500 rot/min, la temperatura de 10...15°C, după care temperatura se

ridică la 30...60°C timp de 120...180 min, în continuare masa de reacție se neutralizează cu acid clorhidric 37%, până la o valoare pH de 7...8, iar concentrația produsului se reglează la o concentrație de 25% substanță uscată.

Revendicări: 1



30

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. .... a 2017 01061
Data depozit .... 08.12.2017..

## **Procedeu de sinteză a surfactanților pe bază de proteine hidrolizate din colagen și compoziții detergente sau cosmetice care îi conțin**

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a surfactanților pe bază de proteine hidrolizate din colagen, eficient din punct de vedere energetic și prin care se evită utilizarea solvenților toxici. Produsele obținute conferă o biodegradabilitate înaltă și o compatibilitate bună cu pielea compozițiilor detergente sau cosmetice care îi conțin.

Impactul surfactanților în viața și activitatea oamenilor este considerabil, aceștia fiind utilizați cu preponderență în detergenți și produse cosmetice. Utilizarea extensivă a surfactanților în aceste domenii poate afecta mediul înconjurător și sănătatea umană, începând cu etapa de sinteză (expunerea personalului la produse toxice, emisii în apă, aer, sol), etapa de utilizare (expunerea consumatorului prin contact cu pielea, ingerare sau inhalare accidentală), și etapa finală a ciclului de viață a unui surfactant, anume eliminarea în mediul înconjurător. Din aceste motive a apărut nevoia găsirii mijloacelor de protecție împotriva efectelor nefavorabile ale surfactanților asupra oamenilor și a mediului. În consecință, proiectarea proceselor chimice de sinteză a surfactanților trebuie realizată în așa fel încât să nu se producă deșeuri care să necesite proceduri de tratare și curățare, produsele chimice obținute trebuie să fie eficiente, dar să nu prezinte toxicitate sau să prezinte toxicitate redusă, materiile prime utilizate să fie cu preponderență din resurse regenerabile și nu petrochimice, să se evite pe cât posibil utilizarea solvenților, reacțiile chimice să se efectueze la temperatura și presiunea ambientală ori de câte ori este posibil iar produsele chimice obținute să se descompună în substanțe inofensive după utilizare astfel încât să nu se acumuleze în mediu.

Dezvoltarea clasei de surfactanți pe bază de proteine este justificată tocmai de tendința industriei de a dezvolta surfactanți biodegradabili, compatibili cu pielea și cu proprietăți multifuncționale. Datorită asemănării

structurale și funcționale cu sistemele naturale, a varietății și disponibilității materiilor prime, a unei piețe în continuă dezvoltare, surfactanții pe bază de proteine sunt candidați ideali pentru dezvoltarea de produse netoxice și biodegradabile. Domeniul surfactanților pe bază de proteine cunoaște un progres continuu în domenii ca industria farmaceutică, cosmetică și de detergenți, datorită lipsei de toxicitate, acțiunii blânde asupra pielii, activității superficiale bune, gradului mare de biodegradabilitate.

Derivații N-acilați ai hidrolizatelor de proteine reprezintă cea mai importantă clasă a surfactanților pe bază de proteine, deoarece nu prezintă toxicitate și sunt înalt biodegradabili, putând fi obținuți prin sinteza Schotten-Baumann, în care mediul alcalin conferă grupării aminice o reactivitate ridicată, fără protejarea grupei carboxilice în vederea acilării. Activarea componentei carboxilice pentru a permite atacul grupei amino din aminoacid este necesară deoarece acizii formează săruri cu aminele la temperatura camerei. Cea mai simplă metoda de preparare a N-aminoacizilor cu lanț lung este bazată pe introducerea unui rest de acid gras sub formă de clorură acidă într-un mediu apos puternic alcalin, care conține proteine hidrolizate. Această abordare este cea mai utilizată metodă comercială de preparare a acestui tip de surfactant. O valoare de pH ridicată este necesară pentru a forma o grupă amino acilabilă, esențială pentru atacul nucleofil al grupei amino.

Sursele de proteine sunt constituite din produse animale: piele bovină, coarne, gheare, păr, mătase, pene, etc., sau surse vegetale: grâu, porumb, orez, fasole, mazăre, etc.,

Brevetul US 6060613 revendică acilarea aminoacizilor cu radical polar încărcat negativ în mediu de reacție apos, în prezența unui alcool polihidroxilic ca solvent (glicerină, etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, sorbitol, manitol, eritrol sau pentaeritrol), în mediu alcalin (pH 12), fără ca alcoolii polihidrici să fie îndepărtați din mediul de reacție. Unii dintre acești alcooli polihidroxilici sunt utilizați în mod uzual ca aditivi în produsele cosmetice,

deoarece nu pun probleme de toxicitate, mai ales asupra pielii. Dezavantajul metodei constă în faptul că alcoolii care se constituie ca solvenți în reacție reacționează ușor cu clorurile acide, formând esteri, care sunt produși nedoriti în reacția de acilare.

În brevetul US 5458881 reacția de acilare a unor proteine hidrolizate din cereale cu cloruri acide are loc în mediu apos, la un pH de 10,5. După finalizarea reacției se adaugă acid clorhidric pentru a scădea pH-ul masei de reacție la aprox. 1, când precipită hidrolizatele acilate, care se supun filtrării.

Din coconul viermelui de mătase (US 5504228) care conține 45-50% glicină, 28-30% alanină și 10-15%, serină se obțin surfactanți prin efectuarea reacției în mediu apos, la max. 70°C, cu clorură de lauroil sau palmitoil, menținând pH-ul la o valoare de 10,5-11. După finalizarea reacției masa de reacție se acidulează, iar precipitatul se filtrează pentru a obține hidrolizatele de mătase acilate.

Procedeu propus pentru sinteza surfactanților pe bază de proteine hidrolizate din colagen înlătură dezavantajele brevetelor menționate prin aceea că se utilizează apa ca mediu al reacției de acilare a hidrolizatelor de colagen și, în plus, se propune o utilizare a amestecului de reacție fără o purificare ulterioară a produsului, realizând-se surfactanți pe bază de hidrolizate de proteine, în perfectă concordanță cu principiile chimiei verzi.

Baza de materii prime pentru componenta proteică este constituită din hidrolizate de colagen obținute prin hidroliza acidă a deșeurilor de piele provenite din industria de pielărie. În funcție de timpul de reacție, se obțin hidrolizate de colagen având o masă moleculară medie 3000...10000. Probele au fost realizate din deșeurile de piele, înainte de tăbăcire.

Procedeu de sinteză conform invenției constă în acilarea unui mol de proteine hidrolizate din colagen, cu masă moleculară medie 3000-10000 (conținut de azot aminic 2,56...0,85%), cu 1,5...2,5 moli clorură acidă C<sub>12</sub> ... C<sub>16</sub>, în mediu apos, cu menținerea pH-ului în intervalul 9...11. Conform procedului,

temperatura în timpul adăugării clorurii de lauroil este menținută în intervalul de temperatură 10...15°C, pentru a limita reacțiile secundare care pot apărea la temperaturi mai mari, precum hidroliza clorurii de lauroil, cu formarea de cantități mai mari de săpun și clorură de sodiu. în timpul adăugării clorurii de lauroil, cât și pe timpul postreacției, viteza de agitare se menține la 500 rot.min, iar pH-ul soluției este menținut în intervalul 9...11. Temperatura de postreacție se ridică la 30-60°C și se menține timp de 120...180 minute, iar după acest timp masa de reacție se neutralizează cu acid clorhidric 37% până la o valoare a pH-ului de 7...8. Masa de reacție poate fi aditivată ulterior cu conservant, fiind utilizată ca atare în realizarea unor formulări detergente sau cosmetice.

Pentru determinarea gradului de transformare a aminoacizilor din proteine în compuși acilați a fost utilizată metoda Sørensen. Aminoacizii având un caracter amfoter, gruparea acidă nu poate fi titrată cu o bază decât după ce gruparea aminică a fost blocată prin condensare cu aldehydă formică, urmată de titrarea soluției cu hidroxid de sodiu, în prezență de fenolftaleină.

Gradul de acilare GA se calculează cu următoarea formulă:

$$GA = \frac{N_{ai} - N_{af}}{N_{ai}} 100$$

în care  $N_{ai}$  este conținutul de azot aminic inițial,  $N_{af}$  conținutul de azot aminic final în masa de reacție.

Determinarea conținutului de săpun de sodiu  $C_{12-16}$  se efectuează conform SR ISO 2271:2001, utilizând ca indicator 1,7 diclorfluoresceină.

Determinarea clorurii de sodiu din produsul final de reacție se determină conform SR 13410:1998.

Tensiunea superficială și concentrația critică micelară a soluțiilor de surfactanți a fost determinată cu un Tensiometru automat SIGMA 700 – KSV, controlat de un PC pentru determinări ale tensiunii superficiale și concentrației critice micelare (CMC) cu ajutorul inelului Du Nouy. Tensiunea superficială a fost determinată conform SR EN 14370:2005.

Capacitatea sau puterea de spumare, care caracterizează proprietatea soluțiilor apoase de surfactanți de a favoriza formarea spumei și de a mări stabilitatea acesteia. A fost realizată prin metoda Ross-Miles modificată (SR ISO 696:1995).

Puterea de udare a fost determinată conform SR EN 1772:2002, prin imersarea unui disc de țesătură de bumbac în soluție.

Se dau în continuare trei exemple de realizare a invenției.

**Exemplul 1.** Într-un balon cu trei găuri prevăzut cu termometru, pâlnie de picurare și agitator, se introduc 200 g hidrolizat de colagen cu masă moleculară medie 3000, de concentrație 25%. Se adaugă picătura cu picătură soluție NaOH 25% sub permanentă agitare, până când pH-ul soluției atinge valoarea 11.

În această soluție se adaugă prin picurare 15 ml clorură de lauroil 98%. În timpul adăugării clorurii acide amestecul de reacție se menține la o temperatură de 10°C, pentru a preveni hidroliza clorurii acide, și dacă este necesar se mai adaugă soluție de NaOH pentru a menține pH-ul soluției în mediu alcalin. După adăugarea integrală a clorurii de lauroil, amestecul de reacție se încălzește la temperatura de 50°C, timp de 180 minute. Conversia hidrolizatelor de colagen în surfactanți N-acilați C<sub>12</sub> ai hidrolizatelor de colagen (HCA 3000) este de 80%. După răcirea amestecului de reacție, se adaugă acid clorhidric 35% până la pH 8 iar concentrația produsului se reglează la o concentrație de 25% substanță uscată. Conținutul de săpun de sodiu în produsul final este de 4,8% iar conținutul de clorură de sodiu de 2,1%.

**Exemplul 2.** Într-un balon cu trei găuri prevăzut cu termometru, pâlnie de picurare și agitator, se introduc 50 g hidrolizat de colagen liofilizat cu masă moleculară medie 5000 și se dizolvă în 150 ml apă. Se adaugă picătură cu picătură soluție NaOH 25% sub permanentă agitare, până când pH-ul soluției atinge valoarea 11.

În această soluție se adaugă prin picurare 10 ml clorură de lauroil 98%. În timpul adăugării clorurii acide amestecul de reacție se menține la o temperatură de 10°C, pentru a preveni hidroliza clorurii acide, și dacă este necesar se mai adaugă soluție de NaOH pentru a menține pH-ul soluției în mediu alcalin. După adăugarea integrală a clorurii de lauroil, amestecul de reacție se încălzește la temperatura de 50°C, timp de 180 minute. Conversia hidrolizatelor de colagen în surfactanți N-acilati C<sub>12</sub> ai hidrolizatelor de colagen (HCA 5000) este de 78%. După răcirea amestecului de reacție, se adaugă acid clorhidric 35% până la pH 7 iar concentrația produsului se reglează la o concentrație de 25% substanță uscată. Conținutul de săpun de sodiu în produsul final este de 3,5% iar conținutul de clorură de sodiu de 1,9 %.

**Exemplul 3.** Într-un balon cu trei găuri prevăzut cu termometru, pâlnie de picurare și agitator, se introduc 60 g hidrolizat de colagen liofilizat cu masă moleculară medie 10000 și se dizolvă în 150 ml apă. Se adaugă picătură cu picătură soluție NaOH 25% sub permanentă agitare, până când pH-ul soluției atinge valoarea 11.

În această soluție se adaugă prin picurare 6,5 ml clorură de lauroil 98%. În timpul adăugării clorurii acide amestecul de reacție se menține la o temperatură de 10°C, pentru a preveni hidroliza clorurii acide, și dacă este necesar se mai adaugă soluție de NaOH pentru a menține pH-ul soluției în mediu alcalin. După adăugarea integrală a clorurii de lauroil, amestecul de reacție se încălzește la temperatura de 50°C, timp de 180 minute. Conversia hidrolizatelor de colagen în surfactanți N-acilati C<sub>12</sub> ai hidrolizatelor de colagen (HCA 10000) este de 82%. După răcirea amestecului de reacție, se adaugă acid clorhidric 35% până la pH 7 iar concentrația produsului se reglează la o concentrație de 25% substanță uscată. Conținutul de săpun de sodiu în produsul final este de 3,3% iar conținutul de clorură de sodiu de 1,75 %.

Proprietățile de suprafață și de utilizare ale surfactanților prezentați în exemplele 1-3 sunt redate în tabelul următor:

**Tabelul 1** – Proprietăți de suprafață și de utilizare ai surfactanților N-acilați ai hidrolizatelor de colagen cu mase moleculare medii 3000...10000

Denumire surfactant	CMC, g/L	Tensiunea superficială, mN/m	Putere de spumare la conc. 3 g/L în apă distilată, 40°C, după 30 sec, cm <sup>3</sup>	Putere de spumare la conc. 3 g/L în apă dură 10°dH, 40°C, după 30 sec, cm <sup>3</sup>	Putere de udare la conc. 3 g/L în apă distilată, secunde	Putere de udare la conc. 3 g/L în apă dură 10°dH, secunde
HCA 3000	0,125	23,42	210	140	105	66
HCA 5000	0,190	25,76	200	130	147	71
HCA 10000	0,258	29,42	105	70	145	80

Soluțiile apoase ale surfactanților pe bază de proteine hidrolizate din colagen cu mase moleculare medii 3000...10000 prezintă la concentrația critică micelară o eficiență ridicată în reducerea tensiunii superficiale a apei. Dacă se face referire la dodecilsulfatul de sodiu, produs de referință pentru studiile proprietăților superficiale ale surfactanților, cu o concentrație critică micelară de 2,3 g/L și o tensiune superficială la CMC de 34 mN/m, se constată că cele trei tipuri de surfactanți pe bază de hidrolizate de colagen au concentrația critică micelară mai mică decât a dodecilsulfatului de sodiu, fiind eficienți la concentrații mai mici în diferite aplicații practice.

Referitor la puterea de spumare, surfactanții pe bază de hidrolizate de colagen prezintă o putere de spumare ridicată. Se constată că o creștere a masei moleculare a hidrolizatelor de colagen conduce la o scădere a capacității de spumare a surfactantului acilat, cele mai reduse valori fiind ale surfactantului obținut din hidrolizate de colagen cu masa moleculară medie 10000. Atât din punct de vedere al puterii de spumare cât și a puterii de udare, surfactanții se remarcă printr-o stabilitate bună în apă dură.

Datorită proprietăților superioare de suprafață și de utilizare ale surfactanților pe bază de hidrolizate de colagen, cât și a biodegradabilității înalte și compatibilității cu pielea, aceștia pot fi utilizați în compoziții detergente sau cosmetice. Datorită conținutului de clorură de sodiu din produsul final de



reacție, nu mai este necesară adăugarea suplimentară de clorură de sodiu, ca agent de îngroșare atunci când se folosește lauril etersulfatul de sodiu etoxilat cu 2,5 moli oxid de etilenă. Mai jos se redau exemple de utilizare ale acestora.

#### Gel de duș

Component	Compoziție procentuală, %
Lauril etersulfat de sodiu 2,5 OE	6
Cocamido-propilbetaină	1,5
HCA 3000	3,5
Acid citric	0,5
Parfum	0,1
Benzoat de sodiu	0,1
Apă	rest până la 100%

Gelul de duș este un produs cu vîscozitate 720 cP la 20°C, putere de spumare la concentrația de 3 g/L, 40°C, după 30 secunde, de 265 cm<sup>3</sup>, și o stabilitate a spumei de 0,867.

#### Detergent de vase

Component	Compoziție procentuală, %
Lauril etersulfat de sodiu 2,5 OE	8
Cocamido-propilbetaină	2
Alcooli grași C <sub>12-14</sub> etoxilați 9 OE	2
HCA 5000	5
Acid citric	0,5
Parfum	0,1
Benzoat de sodiu	0,1
Apă	rest până la 100%

Se obține un produs cu vîscozitate 1037 cP la 20°C, putere de spumare la concentrația de 3 g/L, 40°C, după 30 secunde, de 350 cm<sup>3</sup>, și o stabilitate a spumei de 0,889.

**Procedeu de sinteză a surfactanților pe bază de proteine hidrolizate din  
colagen și compoziții detergente sau cosmetice care îi conțin**

**REVENDICĂRI**

1. Procedeu de sinteză surfactanților pe bază de proteine hidrolizate din colagen, caracterizat prin aceea că un mol de proteine hidrolizate din colagen, cu masă moleculară medie 3000...10000 (conținut de azot aminic 2,56...0,85%), reacționează cu 1,5...2,5 moli clorură acidă  $C_{12}$  ...  $C_{16}$ , în mediu apos, cu menținerea pH-ului în intervalul 9...11 și a vitezei de agitare la 500 rot./min. în timpul adăugării clorurii de lauroil temperatura este menținută în intervalul 10...15°C, după care temperatura se ridică la 30...60°C timp de 120...180 minute, iar după acest timp masa de reacție se neutralizează cu acid clorhidric 37% până la o valoare a pH-ului de 7...8 iar concentrația produsului se reglează la o concentrație de 25% substanță uscată.