



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 01061**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2023** BOPI nr. **11/2023**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5504228; CN 103331127

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A SURFACTANȚILOR PE BAZĂ
DE PROTEINE HIDROLIZATE DIN COLAGEN**



RO 133395 B1

1 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
3 solvenților toxici. Produsele obținute conferă o biodegradabilitate înaltă și o compatibilitate
bună cu pielea compozițiilor detergente sau cosmetice care îi conțin.

5 Impactul surfactanților în viață și activitatea oamenilor este considerabil, aceștia fiind
utilizați cu preponderență în detergenți și produse cosmetice. Utilizarea extensivă a surfac-
7 tanților 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
9 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
11 înconjurător. Din aceste motive a apărut nevoia găsirii mijloacelor de protecție împotriva
efectelor nefavorabile ale surfactanților asupra oamenilor și a mediului. În consecință, proiec-
13 tarea 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
15 obținute trebuie să fie eficiente, dar să nu prezinte toxicitate sau să prezinte toxicitate
redușă, materiile prime utilizate să fie cu preponderență din resurse regenerabile și nu
17 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
19 obținute să se descompună în substanțe inofensive după utilizare astfel încât să nu se
acumuleze în mediu.

21 Dezvoltarea clasei de surfactanți pe bază de proteine este justificată tocmai de
tendința industriei de a dezvolta surfactanți biodegradabili, compatibili cu pielea și cu pro-
23 prietăți multifuncționale. Datorită asemănării structurale și funcționale cu sistemele naturale,
a varietății și disponibilității materiilor prime, a unei piețe în continuă dezvoltare, surfactanții
25 pe bază de proteine sunt candidați ideali pentru dezvoltarea de produse netoxice și
biodegradabile. Domeniul surfactanților pe bază de proteine cunoaște un progres continuu
27 în domenii ca industria farmaceutică, cosmetică și de detergenți, datorită lipsei de toxicitate,
acțiunii blânde asupra pielii, activității superficiale bune, gradului mare de biodegradabilitate.

29 Derivații N-acilați ai hidrolizatorilor de proteine reprezintă cea mai importantă clasă a
surfactanților pe bază de proteine, deoarece nu prezintă toxicitate și sunt înalt biodegradabili,
31 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
33 componentei carboxilice pentru a permite atacul grupei amino din aminoacid este necesară
deoarece acizii formează săruri cu aminele la temperatura camerei. Cea mai simplă metodă
35 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
37 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
39 amino acilabilă, esențială pentru atacul nucleofil al grupei amino.

41 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.

43 Brevetul **US 6060613** revendică acilarea aminoacizilor cu radical polar încărcat
negativ în mediu de reacție apos, în prezența unui alcool polihidroxilic ca solvent (glicerina,
45 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
47 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
49 în faptul că alcoolii care se constituie ca solvenți în reacție reacționează ușor cu clorurile
acide, formând esteri, care sunt produși nedoritiți în reacția de acilare.

RO 133395 B1

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 aproximativ 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 maximum 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.

În documentul **CN 103331127** se prezintă obținerea unui biosurfactant din proteine obținute din solzi de pește care sunt hidrolizate cu acid hidroclic pentru obținere de peptide care apoi sunt acilate cu clorură de lauroil. Produsul obținut prezintă proprietăți foarte bune de emulsifiere.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unui surfactant eficient în concentrații mici în diferite aplicații practice.

Procedeul de sinteză a surfactanților pe bază de proteine hidrolizate de collagen, conform invenției constă în reacția unui mol de proteine hidrolizate din collagen cu masa moleculară medie 3000...10000, având conținut de azot aminic de 2,56...0,85%, cu 1,2...2,5 mol clorură acidă C₁₂...C₁₆, în mediu apos, cu menținerea pH de 9...1 și a vitezei de agitare de 500 rot/min, la o temperatură de 10...15°C, după care temperatura se ridică la 30...60°C timp de 120...180 min, urmată de neutralizarea masei de reacție cu acid clorhidric 37%, până la o valoare a pH de 7...8, în urma căreia se obține un produs cu o concentrație de 25% substanță uscată.

Procedeul propus pentru sinteza surfactanților pe bază de proteine hidrolizate din collagen prezintă următoarele avantaje:

- se utilizează apa ca mediu al reacției de acilare a hidrolizatelor de collagen și, în plus, se propune o utilizare a amestecului de reacție fără o purificare ulterioară a produsului,
- se obțin 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 collagen obținute prin hidroliza acidă a deșeurilor de piele provenite din industria de pielărie. În funcție de timpul de reacție, se obțin hidrolizate de collagen având o masă moleculară medie 3000...10000;

- eșantioanele au fost realizate din deșeurile de piele, înainte de tăbăcire.

Procedeul de sinteză conform invenției constă în acilarea unui mol de proteine hidrolizate din collagen, cu masă moleculară medie 3000...10000 (conținut de azot aminic 2,56...0,85%), cu 1,5...2,5 moli clorură acidă C₁₂...C₁₆, în mediu apos, cu menținerea pH-ului în intervalul 9...11. Conform procedurii, 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 min, 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.

RO 133395 B1

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

6 Gradul de acilare GA se calculează cu următoarea formulă:

$$7 \quad GA = \frac{N_{ai} - N_{af}}{N_{ai}} 100$$

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

10 Determinarea conținutului de săpun de sodiu C_{12-16} se efectuează conform SRISO
11 2271:2001, utilizând ca indicator 1,7 diclorfluoresceină.

12 Determinarea clorurii de sodiu din produsul final de reacție se determină conform SR
13 13410:1998.

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

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

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

23 Se dau în continuare trei exemple de realizare a invenției.

24 Exemplul 1

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

29 În această soluție se adaugă prin picurare 15 ml clorură de lauroil 98%. În timpul
30 adăugării clorurii acide amestecul de reacție se menține la o temperatură de 10°C, pentru
31 a preveni hidroliza clorurii acide, și dacă este necesar se mai adaugă soluție de NaOH pen-
32 tru a menține pH-ul soluției în mediu alcalin. După adăugarea integrală a clorurii de lauroil,
33 amestecul de reacție se încălzește la temperatura de 50°C, timp de 180 min. Conversia
34 hidrolizatelor de collagen în surfactanți N-acilați C12 ai hidrolizatelor de collagen (HCA 3000)
35 este de 80%. După răcirea amestecului de reacție, se adaugă acid clorhidric 35% până la
36 pH 8 iar concentrația produsului se reglează la o concentrație de 25% substanță uscată.
37 Conținutul de săpun de sodiu în produsul final este de 4,8% iar conținutul de clorură de sodiu
38 de 2,1%.

40 Exemplul 2

41 Într-un balon cu trei găuri prevăzut cu termometru, pâlnie de picurare și agitator, se
42 introduc 50 g hidrolizat de collagen liofilizat cu masă moleculară medie 5000 și se dizolvă în
43 150 ml apă. Se adaugă picătură cu picătură soluție NaOH 25% sub permanentă agitare,
44 până când pH-ul soluției atinge valoarea 11.

RO 133395 B1

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 min. Conversia hidrolizatelor de collagen în surfactanți N-acilați C₁₂ ai hidrolizatelor de collagen (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 collagen 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 min. Conversia hidrolizatelor de collagen în surfactanți N-acilați C₁₂ ai hidrolizatelor de collagen (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:

Proprietăți de suprafață și de utilizare ai surfactanților N-acilați ai hidrolizatelor de collagen cu mase moleculare medii 3000...10000

Tabelul 1

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 ³	Putere de spumare la conc. 3 g/L în apă dură 10° dH, 40°C, după 30 sec, cm ³	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 collagen 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

RO 133395 B1

1 concentrație critică micelară de 2,3 g/L și o tensiune superficială la CMC de 34 mN/m, se
2 constată că cele trei tipuri de surfactanți pe bază de hidrolizate de colagen au concentrația
3 critică micelară mai mică decât a dodecilsulfatului de sodiu, fiind eficienți la concentrații mai
4 mici în diferite aplicații practice.

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

11 Datorită proprietăților superioare de suprafață și de utilizare ale surfactanților pe bază
12 de hidrolizate de colagen, cât și a biodegradabilității înalte și compatibilității cu pielea, aceștia
13 pot fi utilizați în compoziții detergente sau cosmetice. Datorită conținutului de clorură de
14 sodiu din produsul final de reacție, nu mai este necesară adăugarea suplimentară de clorură
15 de sodiu, ca agent de îngroșare atunci când se folosește laurii etersulfatului de sodiu etoxilat
16 cu 2,5 moli oxid de etilena. 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%

27 Gelul de duș este un produs cu vâscozitate 720 cP la 20°C, putere de spumare la
28 concentrația de 3 g/L, 40°C, după 30 s, de 265 cm³, 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
Alcoolii grași Ci2-14 etoxilați 9 OE	2
HCA 5000	5
Acid citric	0,5
Parfum	0,1
Benzoat de sodiu	0,1
Apă	Rest până la 100%

41 Se obține un produs cu vâscozitate 1037 cP la 20°C, putere de spumare la
42 concentrația de 3 g/L, 40°C, după 30 s, de 350 cm³, și o stabilitate a spumei de 0,889.

RO 133395 B1

Revendicare

1

Procedeu de sinteză a surfactanților pe bază de proteine hidrolizate din collagen, **caracterizat prin aceea că**, are loc reacția unui mol de proteine hidrolizate din collagen cu masa moleculară medie 3000...10000, având conținut de azot aminic de 2,56...0,85%, cu 1,2...2,5 mol clorură acidă C₁₂...C₁₆, în mediu apos, cu menținerea pH de 9...1 și a vitezei de agitare de 500 rot/min, la o temperatură de 10...15°C, după care temperatura se ridică la 30...60°C timp de 120...180 min, urmată de neutralizarea masei de reacție cu acid clorhidric 37%, până la o valoare a pH de 7...8, în urma căreia se obține un produs cu o concentrație de 25% substanță uscată.

3

5

7

9



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 455/2023