

BOP: 16-1-80

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial

5 DIC. 1978

ES

11

NUMERO

465731

AI

22

FECHA DE PRESENTACION

3 ENE. 1978



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

16 ENE. 1980

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	MICROFILMADO MICROFICHAS	33 PAIS
------------------------------	-----------------------------	---------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07G//A61K	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION	"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE HIDROLIZADOS SOLUBLES EN AGUA DE MATERIAS QUERATINOSAS PARA COSMETICA"
---------------------------	---

71 SOLICITANTE (S)	CARL FREUDENBERG, Y ROHM GMBH
--------------------	-------------------------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	WEINHEIM/BERGSTR (Alemania), Hühnerweg, 2. - 6100 DARMSTADT (Alemania)
---------------------------	--

72 INVENTOR (ES)	
------------------	--

73 TITULAR (ES)	
-----------------	--

74 REPRESENTANTE	D. MANUEL DE ARPE GARCIA, Agente Oficial de P.I.
------------------	--

BAD ORIGINAL

PATENTE DE INVENCION

por 20 años por

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE HIDROLIZADOS SOLUBLES EN AGUA DE MATERIAS QUERATINOSAS PARA COSMETICA", a favor de las firmas de nacionalidad alemana CARL FREUDENBERG, domiciliada en WEINHEIM/BERGSTR (Alemania), Hühnerweg, 2 y ROHM GMBH, domiciliada en 6100 DARMSTADT (Alemania).

MEMORIA DESCRIPTIVA
=====

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de productos hidrolizados solubles en agua a base de materias queratinosas fibrosas, tales como pelos, lanas o similares.

5.-

En consecuencia se trata de un procedimiento para la preparación y aprovechamiento de desechos, especialmente de desechos de pelos, de las curtidurías o desechos de lanas de la industria textil. Los productos hidrolizados fabricados conforme a esta invención son albuminas, de aplicación en el campo cosmético, especialmente en el tratamiento de la piel y de los cabellos.

10.-

Es ya conocido que los productos albuminoideos hidrolizados, especialmente las proteínas hidrolizadas de origen colágeno, se emplean como sustancias activas en la fabricación de cosméticos. Las proteínas hidrolizadas son apropiadas también para el tratamiento capilar en forma de tintes, decolorantes, preparación de piezas de forma, etc, y ya desde hace tiempo se emplean grandes cantidades de proteínas hidrolizadas para estos fines.

15.-

Estas proteínas se obtienen por desintegración de materia-

20.-

20.-

teínas hidrolizadas son apropiadas también para el tratamiento capilar en forma de tintes, decolorantes, preparación de pieles de forma, etc, y ya desde hace tiempo se emplean grandes cantidades de proteínas hidrolizadas para estos fines. Estas proteínas se obtienen por desintegración de materiales colágenos, especialmente por hidrólisis químico, aléptico o dérmico.

25.-

La acción de las proteínas consiste fundamentalmente en la formación de coloides protectores de o para los cabellos. Estos coloides protectores evitan los daños, producidos por las influencias oxidantes producidas, por ejemplo por rayos o productos decolorantes y por los productos reductores de la oxidación permanente. Bajo la influencia de estos productos hidrolizados, se mejora la elasticidad y la resistencia de los cabellos, se evita la división de sus puntas y éstos toman una mayor brillantez, más presencia y mejor contacto. Al mismo tiempo, se influye favorablemente en el cuero cabelludo, mediante el tratamiento con estos productos albuminoides hidrolizados y dicho estado mejorado de la piel, origina de nuevo un crecimiento más rápido de los cabellos debido a los elementos aportados para la síntesis albuminoides.

30.-

35.-

40.-

Existen ya en el comercio numerosos preparados que contienen productos albuminoides hidrolizados. La acción de estos preparados es sin embargo diversa. Una determinada acción se da siempre, pero incluso hasta en el mismo preparado es muy diversa y difícil de reproducir. Los productos conocidos están

por tanto más o menos simultáneo de la acción terci-
nante óptima al cerebro cabullado.

50.-

El grado de efectividad relativamente bajo de
algunos productos conocidos, se debe entre otras causas,
a que los pesos moleculares de los elementos desintegrados
son muy diversos, ya que no es posible conseguir
unos pesos moleculares que sean reproducibles por hi-
drolysis química. Además de los productos desintegrados

55.-

con el peso molecular óptimo correspondiente, se ori-
gina también otros con pesos moleculares mayores y
menores, con lo que la efectividad total queda dimi-
nuida. También la composición aminoácida no es ideal
para su aplicación a la acción terapéutica. Algunos

60.-

aminoácidos que son típicos, por ejemplo la cis-
teína y cistina, faltan de forma total, mientras que
otros aminoácidos importantes, por ejemplo, la tiramina,
solo se encuentran en cantidades muy reducidas. Sin
embargo, sin cisteína y cistina no puede tratarse con
eficacia el crecimiento del embolio.

65.-

La inversión que nos ocupa, consiste en el
desarrollo de un procedimiento para la fabricación de
productos hidrolizados solubles en agua, que tengan
la composición aminoácida conocida como importante
y en el que sus pesos moleculares puedan controlarse de
forma que sean reproducibles. A tal respecto se fabri-
carán productos, que contengan todos los elementos al-
búminicos existentes en el embolio, reconocidos como
valiosos y con pesos moleculares óptimos.

70.-

75.-

En esta patente se propone un procedimiento
que parte de la utilización y aprovechamiento de los

80.-

productos de densidad quaratinosa y fibrosa, tales como pelos o lanas, y está caracterizado por que los productos de desechos próximos a materias primas, se someten primero a un tratamiento a temperatura elevada por encima de los 80° C, y con valores de pH inferiores a 2, en un tratamiento ácido, en el cual se produce una suave hidrólisis enzimática con un valor de pH de como mínimo 8,5 por proteínas alcalinas, teniendo su óptima de efectividad con un pH comprendido entre 9 y 13, siendo el margen de pH óptimo para la enzima espianda y es el que una vez finalizada la desintegración las enzimas aún existentes son inactivas por orientamiento.

90.-

El procedimiento se realiza secundariamente ante urea con una concentración comprendida entre 0,01 y 1,0 mol/litro aproximadamente y en presencia de proteínas alcalinas de cultivos de bacilos, tales como *Bacillus licheniformis*, *Bacillus alcalophilus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus mesentericus* o *Bacillus firmus* y/o de proteínas con estreptomicas, como, por ejemplo, *Streptomyces griseus*. La suave hidrólisis realizada antes de la desintegración enzimática, deberá mantenerse adecuadamente durante un periodo de varias horas, por lo general como mínimo durante 4 horas. Como ácidos utilizables son apropiados, los ácidos minerales, tales como los ácidos clorhídrico, sulfúrico o fosfórico, etc. El valor de su pH será en este caso inferior a 2.

95.-

100.-

105.-

Mientras que la hidrólisis ácida libre de enzimas generalmente se realiza a temperaturas de 80° C, aproximadamente, la temperatura durante la desintegra-

ción enzimática, se encontrará entre los 30 y 70° C., y preferentemente entre 40 y 55° C. La inactivación de la enzima aun existente después de la desintegración, se efectúa aproximadamente entre los 80 y 100° C.

El procedimiento conforme a la invención permite el tratamiento de tales desechos, que hasta el momento no habían podido ser aprovechados de forma rentable. En especial son estos los desechos de peles producidos en las curtidorías y los desechos de lanas de la industria textil.

Los peles obtenidos en las curtidorías son utilizados con álcalis durante el proceso de elaboración. Como se sabe, es posible obtener productos solubles por medio de una desintegración muy alcalina que sigue teniendo alto peso molecular pero que son accesibles a un ataque enzimático. Pero tales productos no son el objeto de esta invención, ya que una desintegración enzimática semejante de los peles de las curtidorías, tiene graves inconvenientes en la aplicación de los productos desintegrados, por ejemplo, en la industria química. La solución así obtenida contiene grandes cantidades de minerales indeseables, debido a la fuerte desintegración alcalina, originándose además péptidos tóxicos como la histamina y la lisina-alanina. Es comprensible que por estas razones, los productos desintegrados son inapropiados o nocivos para su aplicación en química orgánica.

Por las razones expuestas anteriormente, es esencial la realización de la desintegración enzimática en forma de acuerdo con la presente invención.

- Al respecto, los pelos se separan del proceso de curtido antes de que se produzca un deterioro demasiado considerable en estos por parte de los alcalis. Estos pelos se encuentran ya ligeramente dañados, pero aun son insolubles ya que aun conservan su estructura. Con este estado estos pelos no son enzimáticamente atacables y por ello han de someterse previamente según la invención a una suave hidrólisis por tratamiento ácido, antes de su desintegración enzimática propiamente dicha. A este fin, son filtrados estos desechos de pelos de la solución alcalina, se neutralizan con ácido diluido y se liberan de las sales minerales por medio de repetidos lavados. Los pelos o cabellos ahora limpios, sirven como producto inicial para la realización del procedimiento, de acuerdo con la invención consistente de su desintegración hidrolítica y de la enzimática. Los desechos de la industria lanar, son más fáciles de tratar, pues limpiados de polvo por lavado pueden ya utilizarse directamente como materia prima en el procedimiento conforme a la invención que nos ocupa.

- Dichas materias primas acondicionadas en la forma anteriormente expuesta, se hidrolizan con unos valores de pH por debajo de 2, y a una temperatura elevada por encima de los 80° C, bajo la acción de determinadas sales. Con el fin de evitar la aparición de los péptidos tóxicos antes citados, deberá eliminarse en esta fase cualquier tratamiento con alcalis. Por esta razón, se trata la materia prima exclusivamente con ácidos, permaneciendo aún inco-

luble en agua.

170.- La acidificación de la materia prima se realiza por medio de ácidos minerales, por ejemplo, ácido sulfúrico, con un valor de pH por debajo de 2. Los puentes de sulfuro de la materia acidificada son disociados por cocción durante varias horas, unas minutos aproximadamente de dos horas. De esta forma, el material queda preparado para el siguiente tratamiento enzimático. Después, la desintegración enzimática, se realiza sin problemas. Los productos de la desintegración coinciden en su composición mineral con los elementos iniciales, con lo que queda demostrado que los componentes importantes de las peles no se destruyen.

180.-

Para la siguiente lixiviación enzimática en un medio alcalino, son más sensibles, especialmente, las proteínas de cultivos de bacilos, tales como los *Bacillus subtilis*, *Bacillus megaterium*, *Bacillus firmus*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus pasteurii* o enzimas de *Streptomyces* especies.

185.-

Como por ejemplo, *Streptomyces griseus*. Es posible mediante la elección adecuada de la enzima, de su concentración, del tiempo de actuación y de la temperatura, influir de forma que el proceso sea reproducible o repetible en el grado de desintegración del producto. Las enzimas disociadas en campo ácido, son menos apropiadas para el procedimiento enzimático a la presente invención, ya que la desintegración se produce en este caso muy lentamente. Por ello, no resulta por lo general aprovechable técnicamente.

190.-

195.-

200.- La desintegración enzimática, se efectúa con valores de pH por encima de 5,5 preferentemente por encima de 9, y se complementa la desintegración química por el tratamiento con ácido. De acuerdo con las condiciones elegidas de la desintegración enzimática, pueden prepararse productos hidrolizados queratínicos de cadenas medias o cortas. Si se desea, la conversión en derivados modificados de proteínas, es entonces adecuado realizar la desintegración hasta conseguir productos hidrolizados de cadenas cortas con pesos moleculares de 1000 aproximadamente. Los hidrolizados queratínicos de cadenas medias, con pesos moleculares superiores a 1000, tienen unas propiedades particularmente buenas para su empleo en productos cosméticos.

210.- En muchos casos, se recomienda completar el tratamiento ácido y libre de enzimas, por adición de medios oxidantes, por ejemplo, de una solución de peróxido de hidrógeno al 0,5% a los pelos o cabellos acidificados antes de su acción. De esta forma, se puede reducir considerablemente la duración de ataque del tratamiento previo con ácido.

220.- Si es necesario la solución hidrolizada se limpia por filtrado de sus impurezas y otros productos reduciéndola a la concentración deseada. También, puede secarse hasta llegar a la forma de polvo. El producto hidrolizado ofrece una buena efectividad, que es muy superior a la de las sales de proteínas de queratina. El producto hidrolizado puede emplearse básicamente en todos los casos de aplicación, conocidos para los productos albuminoides hidrolizados.

La acción proteolítica de las enzimas, en las que se basa el procedimiento conferido a esta invención, se determina según la conocida forma de acuerdo con el método Anson de hemoglobina (H.I. Anson "J. Gen. Physiology" 22 79 (1939)) o el método Lohlein-Volhard (el método Lohlein-Volhard para la determinación de la actividad proteolítica: "Gartenwissenschaftliche Fachschriften", Braunschweig 1955) la cantidad "UVE" (Unidad Lohlein-Volhard). Por unidad Lohlein-Volhard se entiende la cantidad de enzimas, que digieren 1,725 mg de caseína en las condiciones específicas del método.

Los ejemplos siguientes sirven a modo de explicación de la invención, que sin embargo, sin que esta se limite a los citados ejemplos:

Ejemplo 1

En un depósito con agitador se colocan 100 kg. de masa de pajas ensiladas procedentes de las curtiambas. El valor del pH de la masa es aproximadamente de 12. Por adición de ácido clorhídrico diluido, se regula el pH, bajo un buen revuelto a un valor de 7,0. La masa se prensa y se lava varias veces con agua destilada. Los residuos de filtrado se vuelven a prensar después de cada lavado. El último proceso de lavado se realiza con agua caliente a 70° C.

Otros 20 kg. de pajas húmedas, prensadas y limpias según el proceso descrito anteriormente, se introducen en una caldera y se regula el pH de la masa, con ácido sulfúrico hasta un valor de 3,0.

La mezcla se cuece durante 6 horas. Seguidamente los pelos se lavan con agua destilada y se prensan varias veces.

260.-

La siguiente desintegración enzimática de los pelos, tratados como se ha descrito anteriormente, se efectúa en una caldera con adición de 80 l. de agua destilada. El pH de la mezcla se regula con amoníaco hasta un valor de 9,5, se calienta a 50° C,

265.-

y se adicionan 10 g. de proteinasas alcalinas de bacterias del *Bacillus licheniformis* con 9000 IVE, 40 g. de urea y 50 g. de sulfato sódico. La mezcla se conserva así para su desintegración durante unas 10 horas a 50° C. Durante este tiempo, se disuelven los pelos casi totalmente. Después de la desintegración, se calienta el material a 95° C, con el fin de destruir las enzimas eventualmente pudieran existir y después se enfría.

270.-

275.-

La materia desintegrada, se filtra previamente con un paño y seguidamente se centrifuga. Después, se efectúa otra filtración mediante un filtro a capas. Obteniéndose como resultado después del filtrado 80 l. de un líquido de color oscuro con un peso en seco de 9,4% y un valor de pH de 9,5. Este líquido se regula hasta un valor de pH de 7,0 y se seca por pulverización. Una parte se reduce hasta aproximadamente un 39% de su peso en seco. El peso molecular medio del producto hidrolizado es aproximadamente de 3500.

280.-

285.-

Ejemplo 2

Se echan en una caldera 65 l. de agua des-

293.- tilada junto con lana prelavada (peso en seco 4,5 kg). El material se regula hasta un valor en su pH de 10,5 por acción de dicho electrolito y se suace durante 8 horas. Después de dicha suacida se extrae la lana, se lava con agua destilada y se presaca.

295.- La lana limpia se ceba en una caldera con 95 l. de agua y se calienta a 55° C, tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Mediante amoníaco se regula el valor del pH hasta 9,3 y seguidamente se adicionan 4,0 g. de proteínas de bacterias del *Bacillus subtilis* con 7000 UVS, 10 g. de urea y 25 g. de amfeto cálcico. La mezcla permanece 20 horas a esta temperatura, agitándose periódicamente. El valor del pH es de 7,8 al final de la hidrólisis. Seguidamente se calienta la solución a 55° C. Después del enfriamiento aproximadamente a 40° C, se realiza un filtrado con un filtro a capas y seguidamente se suaca por pulverización. Obtenidísima como resultado 3,6 g. de un polvo con un peso en seco del 96,3%. El peso molecular medio del producto hidrolizado es aproximadamente de 1000.

300.-

305.-

310.- Descrito suficientemente el objeto de la patente de invención que nos ocupa, nos queda señalar, no trata de una de sus variadas formas de realización, ni que sus modificaciones de forma, tamaño, materiales empleados, etc., destruyan la esencialidad de su objeto.

N O T A
= = =

La patente de invención descrita recaerá pues, sobre las siguientes reivindicaciones:

300.- 1ª.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE HIDROLIZADOS SOLUBLES EN AGUA DE MATERIAS QUERATINOSAS PARA COSMETICA", caracterizado por cuanto se utilizarán como materias primas, substancias queratinosas fibrosas, tales como pelos, cabellos, lanas o similares, que primeramente son sometidas a temperatura elevada por encima de los 80° C, y mediante un tratamiento ácido se les lleva a alcanzar un valor en su pH inferior a 2, con todo lo cual produce una suave hidrolisis y seguidamente en presencia de urea y alcalis se realiza una hidrólisis enzimática con un valor de pH como mínimo de 8,5, por medio de proteinas alcalinas que tendrán un valor óptimo de efectividad estando comprendido entre 9 y 13 que será el margen de pH óptimo para la enzima empleada y en el que una vez finalizada la desintegración las enzimas aun existentes son inactivadas por calentamiento.

315.- 2ª.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE HIDROLIZADOS SOLUBLES EN AGUA DE MATERIAS QUERATINOSAS PARA COSMETICA", según la primera reivindicación, caracterizado por cuanto la reacción enzimática se realiza ante urea de una concentración comprendida entre aproximadamente 0,01 y 1,0 mol/litro.

320.- 3ª.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE HIDROLIZADOS SOLUBLES EN AGUA DE MATERIAS QUERATINOSAS PARA COSMETICA", según las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado por cuanto como proteinasas alcalinas se

325.- emplean cultivos de bacilos, como Bacillus licheniformis, Bacillus alcalophilus, Bacillus subtilis, Bacillus mesentericus o Bacillus firmus y/o enzimas de Streptomyces speciae y especialmente Streptomyces griseus.

330.- 4ª.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE HIDROLIZADOS SOLUBLES EN AGUA DE MATERIAS QUERATINOSAS PARA COSMETICA", según las reivindicaciones primera a tercera, caracterizado por cuanto el producto hidrolizado de queratina contendrá una proporción del 20 al 30% de su peso en péptidos con un peso molecular medio aproximadamente de 4000 y del 70 - 80% de su peso péptidos con un peso molecular medio de 1000 aproximadamente y que se utilizará especialmente como agente cosmético hidrolizado de queratina adecuado especialmente para el cuidado de la piel y del cabello.

340.- 5ª.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE HIDROLIZADOS SOLUBLES EN AGUA DE MATERIAS QUERATINOSAS PARA COSMETICA".

Todo ello tal y conforme queda descrito, representado y reivindicado.

345.- Esta memoria consta de trece hojas mecanografiadas y foliadas por una sola de sus caras, conteniendo un
346.- total de trescientas cuarenta y seis líneas.

MADRID A 2 NOV. 1978

MANUEL DE ARPE
P. R.

