

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12)

OPIS PATENTOWY

(19) **PL** (11) **206813**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **362811**

(22) Data zgłoszenia: **13.10.2003**

(51) Int.Cl.

C08H 1/06 (2006.01)

C07K 1/14 (2006.01)

C07K 14/78 (2006.01)

(54)

Sposób wytwarzania kolagenu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

18.04.2005 BUP 08/05

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.09.2010 WUP 09/10

(73) Uprawniony z patentu:

FRYDRYCHOWSKI ANDRZEJ,
Gdańsk, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANDRZEJ FRYDRYCHOWSKI, Gdańsk, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jacek Czabajski
Biuro Patentowe TRASET

PL 206813 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest **sposób wytwarzania kolagenu**, zwłaszcza kolagenu dla celów kosmetycznych, przy wykorzystaniu jako surowca **skór ryb słodkowodnych** (...).

Termin kolagen określa grupę białek prostych (białka kolagenowe) fibrylarnych występujących powszechnie w organizmie człowieka i w organizmach zwierząt. Białko kolagenowe należące do grupy skleroproteidów tworzy włókna jednorodne tkanki łącznej, z której zbudowane są kości, chrząstki, ścięgna i inne substancje szkieletowe organizmów zwierzęcych. Kolagen jest najważniejszym białkiem w organizmie człowieka, ponieważ stanowi według niektórych źródeł 30% całkowitej masy białka ludzkiego i 70% masy białek skóry. Cechą charakterystyczną kolagenów jest ich budowa, gdzie znaczna część cząsteczki tego białka ma postać podłużnej struktury zestawionej z trzech łańcuchów polipeptydowych skręconych jeden wokół drugiego, przy czym taka **struktura przestrzenna o charakterze potrójnej helisy**, jest wynikiem składu aminokwasowego łańcuchów polipeptydowych. Te trzy skręcone spiralnie łańcuchy polipeptydowe stanowią podstawę i jednocześnie element wyróżniający kolagen spośród innych białek (...)

Znane są liczne sposoby otrzymywania roztworów kolagenu, gdzie między innymi wykorzystuje się jako surowiec skóry zwierzęce i skóry ryb. Ze względu na możliwość wystąpienia infekcji związanych z użyciem jako surowca materiału zwierzęcego, w wielu rozwiązaniach zwraca się uwagę na użycie materiału pozbawionego tego ryzyka. Materiałem takim są ryby, a w szczególności skóry ryb zawierające największą ilość kolagenu.

Znany jest z opisu patentowego polskiego nr 114584 sposób wytwarzania roztworu kolagenu ze wstępnie obrobionych mechanicznie, zneutralizowanych skór ryb, po usunięciu substancji tłuszczowych i mięsnych. Tak przygotowane skóry ryb dezynfekuje się 0,3% roztworem wody utlenionej lub 0,8% roztworem aldehydu mrówkowego, użytym w proporcji 1:1 w stosunku do skór rybich. Następnie odwadnia się skóry do zawartości wody w przedziale od 55% do 65% wagowych. Tak odwodnione skóry poddaje się ekstrakcji roztworem kwasu cytrynowego przy utrzymaniu zawartości pH od 2,2 do 2,4. Roztwór kwasu cytrynowego używa się według tego znanego sposobu w ilości 4 części wagowe na 1 część wagową skór rybich. Otrzymuje się roztwór kolagenu o pH około 2,8. Otrzymany roztwór konserwuje się aseptycznie.

Według innego rozwiązania, znanego z polskiego opisu zgłoszeniowego wynalazku nr P 312122, sposób otrzymywania kolagenu ze skór ryb słodkowodnych i słodkowodnych polega we wstępnym etapie na przeprowadzeniu znanej i opisanej wyżej wstępnej obróbki mechanicznej polegającej na oczyszczeniu skór rybich oraz na usunięciu z nich nadmiaru wody. Ten znany sposób polega na tym, że skóry ryb zawierają nie więcej niż 45% wody traktuje się wodnym roztworem kwasu askorbinowego o stężeniu od 1% do 5% w temperaturze 283 K w stosunku wagowym w przedziale wagowym od 1:3,5 do 1:5. Następnie prowadzi się ekstrakcję rozpuszczalnikową w temperaturze od 283 K do 293 K przez okres czasu nie krótszy niż 18 godzin, najkorzystniej wynoszący od 24 do 36 godzin. Następnie ekstrakt oddziela się od wyekstrahowanych skór, poddaje się podciśnieniowej filtracji pod ciśnieniem nie niższym niż 18 mm Hg i dekantacji, otrzymując wodny roztwór kolagenu o pH od 4,0 do 4,5. Roztwór ten zawiera wielkocząsteczkowe białko w ilości od 4% do 3% wagowych.

Według innej odmiany sposobu otrzymywania kolagenu znanej z tego samego polskiego opisu zgłoszeniowego wynalazku, w przedstawionym sposobie postępowania kwas askorbinowy zastępuje się kwasem bursztynowym. Według tej znanej odmiany wyżej opisanego sposobu wytwarzania kolagenu, otrzymuje się białko wielkocząsteczkowe z wydajnością od 1% do 3% wagowych.

Jeszcze inną odmianę znanego sposobu otrzymywania kolagenu przedstawiono w tym samym polskim rozwiązaniu zgłoszonym do ochrony za numerem P 312122. Według tego rozwiązania, skóry ryb zadaje się roztworem wodnym kwasu octowego o stężeniu od 1% do 5% wagowych. Uzyskany roztwór kolagenu o pH od 4,0 do 4,2 zawiera rozpuszczone białko wielkocząsteczkowe w ilości od 1% do 3% wagowych.

W innym rozwiązaniu opisanym w Food Chemistry 81 (2003) str. 257 - 262 (M. Sadowska, I. Kołodziejska, C. Niecikowska, „Isolation of collagen from the Baltic cod”) skóra dorsza bałtyckiego,

zawierająca około 22% kolagenu poddana została jednoetapowej 24-godzinnej ekstrakcji kwasem octowym lub kwasem cytrynowym w proporcji do skór 1:6 i 1:4, i w tych warunkach około 20% kolagenu może być wyekstrahowane. W przypadku kwasu cytrynowego, uzysk kolagenu nie może być zwiększony przez proste zwiększenie proporcji kwasu do skór, lecz może to być uzyskane w przypadku ekstrakcji kwasem octowym. Jednakże roztwory kolagenu w kwasie octowym są wówczas bardziej rozcieńczone i mają charakterystyczny zapach kwasu octowego. Dlatego z punktu widzenia technicznego są mniej użyteczne (...).

Celem wynalazku jest opracowanie nowej technologii wytwarzania kolagenu ze skór ryb, w ich części bezpigmentowej jak i w części pigmentowej. Celem jest opracowanie technologii z użyciem surowców i produktów organicznych, oraz części urządzeń takich jak filtry, wykonanych z materiałów organicznych. Celem wynalazku jest zaproponowanie technologii pozwalającej na zachowanie w maksymalnym stopniu niezmienionej struktury kolagenu w postaci potrójnej helisy.

Według wynalazku, sposób otrzymywania kolagenu, ze skór ryb słodkowodnych, polegający na tym, że skóry ryb oddziela się od tusz, oczyszcza się mechanicznie z nadmiaru tłuszczu oraz poddaje się dezynfekcji, a następnie, zalewa się skóry roztworem wodnym kwasu w stężeniu od 0,05% do 10% wagowych i po czasie reakcji prowadzi się proces filtracji zawiesiny na sitach z jedwabiu, charakteryzuje się tym, że do zalania skór stosuje się roztwór mieszaniny kwasu glikolowego z kwasem mlekowym w wodzie heksagonalnej, w stężeniu od 0,4% wagowego do 10% wagowych, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze od 2°C do 20°C przez czas co najmniej 12 godzin. Według wynalazku, proces ekstrakcji kolagenu prowadzi się w roztworze o pH od 1,8 do 3,8. Stwierdzono jednak, że proces ekstrakcji kolagenu najkorzystniej przebiega w roztworze o pH 2,2. Zaproponowano stosowanie roztworu wodnego kwasu lub mieszaniny kwasów o stężeniu 2%, jako najkorzystniejsze dla przebiegu procesu ekstrakcji kolagenu ze skór rybich. Szczególnie korzystne okazało się zastosowanie do sporządzenia roztworu kwasu lub kwasów wody heksagonalnej, występującej jako produkt topnienia lodowców, lecz możliwej do uzyskania na drodze magnetycznej obróbki wody. Nie wyklucza to jednak zastosowania zwykłej wody do sporządzenia roztworu. W rozwiązaniu według wynalazku zastosowano z dobrym skutkiem jako surowiec nie tylko bezpigmentowe części skór ryb, ale także części tych skór zawierające pigment. Nie wyklucza to jednak zastosowania jako surowca wyłącznie bezpigmentowych, lub wyłącznie pigmentowych części skór ryb.

W rozwiązaniu według wynalazku zaproponowano zastosowanie w procesie roztworu kwasu glikolowego z kwasem mlekowym, będących środkami chemicznymi organicznymi, a więc dobrze tolerowanymi w wyrobach kosmetycznych. Jak to stwierdzono doświadczalnie kwas glikolowy jak i kwas mlekowy wykazują podobną skuteczność w ekstrakcji kolagenu, i co ważne nie dają odczynu lub zapachu, który byłby trudno tolerowany przez użytkownika gotowego produktu. Kwas dodatkowo zmiękcza naskórek, powodując lepszą penetrację kolagenu i aminokwasów w głąb skóry. Pobudza on również wytwarzanie własnego kolagenu w skórze. Nieoczekiwanie okazało się również, że zastosowana do procesu woda heksagonalna, w naturze uzyskiwana z roztopienia lodu z lodowca, a która może być uzyskana na drodze obróbki magnetycznej, spowodowała wzrost wydajności procesu i wzrost jakości uzyskanego kolagenu, co wyraźnie zobrazowano na przedstawionych niżej wykresach HPLC. (...)

Przedmiot wynalazku pokazany został w przykładach wykonania, przedstawiających różne warianty prowadzenia sposobu wytwarzania kolagenu według wynalazku.

Przykład I

Oczyszczone częściowo skóry tołpygi w ilości 30 g zadano 6 litrami roztworu kwasu glikolowego w wodzie heksagonalnej o stężeniu 0,5% wagowych. Ekstrakcję prowadzono w temperaturze 3°C w czasie 10 godzin. Utrzymywano pH roztworu 1,8. Następnie przeprowadzono proces filtracji roztworu w filtrze o sitach z jedwabiu naturalnego. Filtracja trwała jedną godzinę. Uzyskano 75% masy kolagenu zawartego teoretycznie w skórze, jako produkt na sicie.

Przykład II

W procesie opisanym w przykładzie I zastosowano 0,5% roztwór mieszaniny kwasu glikolowego z kwasem mlekowym w stosunku 1:1. Po przeprowadzeniu operacji wskazanych w przykładzie I uzyskano 80% masy kolagenu zawartego teoretycznie w skórze, jako produkt na sicie.

Przykład III

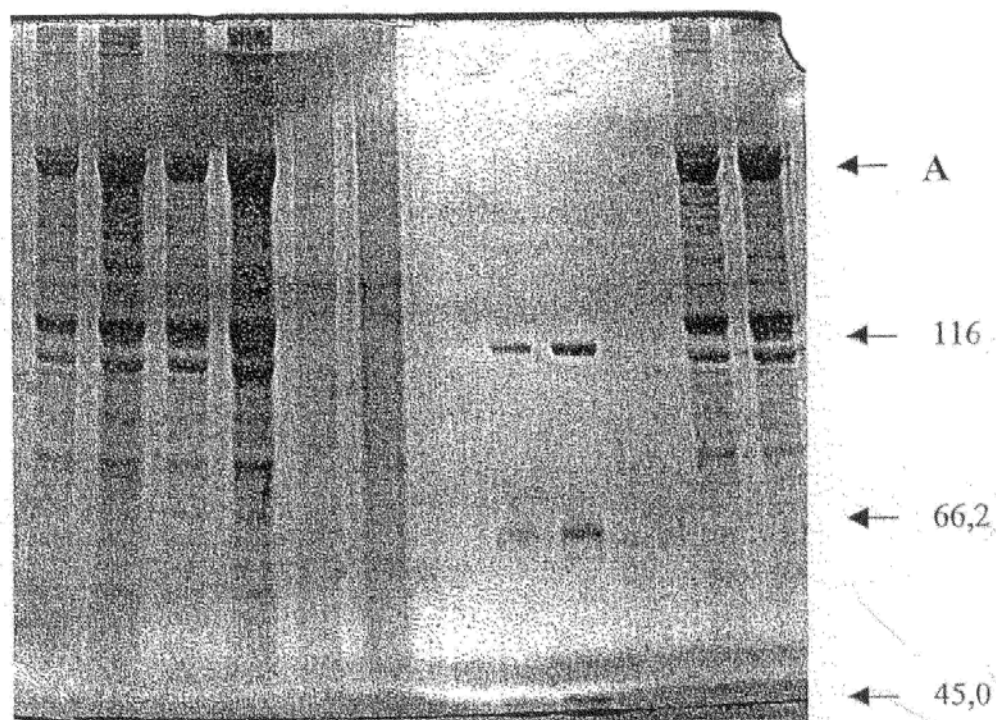
W procesie opisanym w przykładzie III zastosowano 2% roztwór mieszaniny kwasu glikolowego z kwasem mlekowym. Ten przykład wykonania zobrazowano przykładowymi wynikami

przeprowadzonego rozkładu elektroforetycznego uzyskanego produktu, gdzie jako główny składnik oznaczono kolagen. Pozostałe prążki reprezentują towarzyszące polipeptydy i aminokwasy.

Tablica I

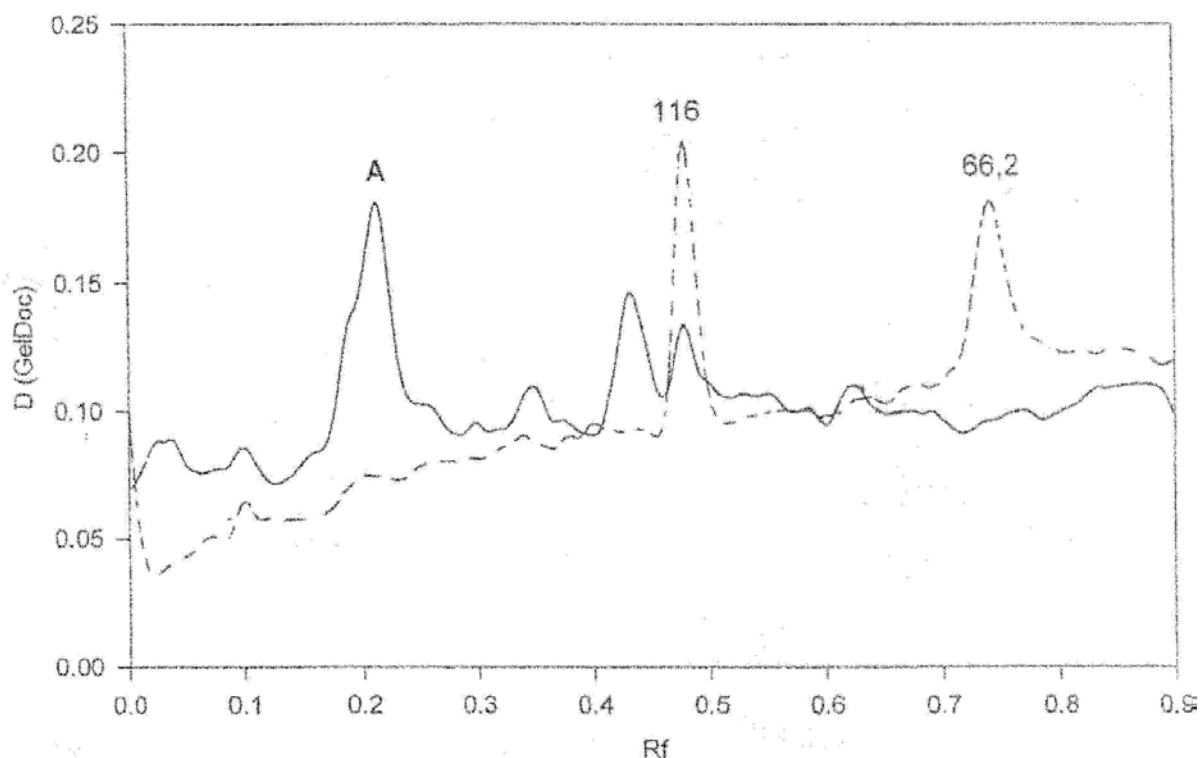
Rozkład elektroforetyczny produktu

Elektroforeza
poliakrylamidowa
SDS
10%



Tablica II

Otrzymany produkt według przykładu IV w odniesieniu do wzorca masy cząsteczkowej z pikiem 116 oraz 66,2 i z uwidocznionym pikiem otrzymanego kolagenu oznaczonym jako A



Przykład IV

Oczyszczone dokładnie skóry łoppygi zadano 6 litrami roztworu kwasu glikolowego w wodzie heksagonalnej o stężeniu 10% wagowych. Ekstrakcję prowadzono w temperaturze 18°C w czasie 7 dni. Utrzymywano pH roztworu 3,8. Następnie przeprowadzono proces filtracji roztworu w filtrze o sitach z jedwabiu naturalnego.

Przykład V

W procesie opisanym w przykładzie V zastosowano 10% roztwór mieszaniny kwasu glikolowego z kwasem mlekowym w stosunku 1:1. Uzyskano 80% masy kolagenu zawartego teoretycznie w skórze, jako produkt na sicie. Czas ekstrakcji wynosił 3 tygodnie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kolagenu, ze skór ryb słodkowodnych, polegający na tym, że skóry ryb oddziela się od tusz, oczyszcza się mechanicznie z nadmiaru tłuszczu oraz poddaje się dezynfekcji, a następnie, zalewa się skóry roztworem wodnym kwasu w stężeniu od 0,05% do 10% wagowych i po czasie reakcji prowadzi się proces filtracji zawiesiny na sitach z jedwabiu, **znamienny tym**, że do zalania skór stosuje się roztwór kwasu mieszaniny kwasu glikolowego z kwasem mlekowym w wodzie heksagonalnej w stężeniu od 0,4% wagowych do 10% wagowych, przy czym ekstrakcję prowadzi się przez czas co najmniej 12 godzin w temperaturze od 2°C do 20°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces ekstrakcji kolagenu prowadzi się w roztworze o pH od 1,8 do 3,8.
3. Sposób według zastrz. 1, albo 2, **znamienny tym**, że proces ekstrakcji kolagenu prowadzi się w roztworze o pH 2,2.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór wodny kwasu lub mieszaniny kwasów o stężeniu 2%.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się skóry ryb zawierających pigment.

Sposób wytwarzania kolagenu

Kategoria, numer i data zgłoszenia:

WYN: 362811, 2003-10-13

Kategoria i numer ochrony:

WYN: 206813

[<<Powrót](#)

Skrót opisu:

Sposób otrzymywania kolagenu, zwłaszcza ze skór ryb słodkowodnych i/lub słonowodnych, polega na tym, że skóry ryb oddziela się od tusz, oczyszcza się mechanicznie z nadmiaru tłuszczu oraz poddaje się dezynfekcji. Tak przygotowane skóry ryb zalewa się następnie roztworem wodnym kwasu w stężeniu od 0,05% do 10% wagowych i po czasie reakcji prowadzi się proces filtracji zawiesiny. Stosuje się kwas glikolowy i/lub kwas mlekowy w stężeniu od 0,4% wagowego do wagowych. Proces prowadzi się w temperaturze od 2°C do 20°C przez czas co najmniej 12 godzin. Proces filtracji uzyskanego kolagenu prowadzi się na filtrach z sitami z tkanin naturalnych.

Osoby				
Rodzaj osoby	Nazwa	Miasto	Adres	Kraj
Twórca	FRYDRYCHOWSKI ANDRZEJ	Gdańsk		PL
Zgłaszający/Uprawniony	FRYDRYCHOWSKI ANDRZEJ	Gdańsk		PL
Pełnomocnik	Czabajski Jacek			

Klasyfikacje		
Typ klasyfikacji	Symbol	Edycja
MKP	C08H1/06	8
MKP	C07K1/14	
MKP	C07K14/78	

Publikacje		
Typ	Data publikacji	Numer
BUP	2005-04-18	08/2005
WUP	2010-09-30	09/2010

Decyzje	
Data	Typ decyzji
2010-05-21	Prawo wyłączne udzielone

Wniosek patentowy Inventii z 2.10.2006

Opis:

Przedmiotem wynalazku jest sposób pozyskiwania kosmetycznego preparatu białkowego z wyselekcjonowanych i oczyszczonych odpadów przetwórstwa ryb słodkowodnych i słonowodnych. Uzyskany preparat zawiera wyekstrahowane substancje białkowe (kolagen, elastyna, białka niekolagenowe), peptydy oraz śladowe ilości niebiałkowych związków azotowych (wolne aminokwasy, nukleotydy, zasady purynowe, związki aminowe),

a także śladowe ilości lipidów, monosacharydów i mukopolisacharydów. Dzięki zastosowanej procedurze technologicznej preparat zawiera także kwas glikolowy oraz witaminę C, składniki podnoszące jego jakość jako preparatu kosmetycznego. Sposób pozyskiwania preparatu białkowego polega na przeprowadzeniu ekstrakcji rozpuszczalnikowej z wcześniej umytych i oczyszczonych z tkanki tłuszczowej odpadowych skór ryb słodko- lub słonowodnych przy użyciu 0,5-4,0% kwasu glikolowego w temperaturze do 20°C przez okres do 24h. Uzyskany ekstrakt przenosi się na zestaw filtrów poliestrowych o zmniejszającej się wielkości oczek. Filtracje prowadzi się wielokrotnie, aż do uzyskania pożądanej barwy i ograniczenia zapachu charakterystycznego dla ryb. Ze względu na bardzo wysoką mechaniczną i chemiczną trwałość poliestru, filtr taki można stosować

w układach wymuszonej filtracji, w układach ciśnieniowych lub próżniowych. Do filtratu dodaje się kwasu

L-askorbinowego w takiej ilości, aby jego końcowa zawartość wyniosła 5-10%. Preparat można dodatkowo konserwować komercyjnie dostępnymi konserwantami. Zastrzega się również sposoby, w których do ekstrakcji stosuje się inne naturalne kwasy: salicylowy, trójchlorooctowy, jabłkowy, winowy, kojowy, migdałowy, retinolowy, azaleinowy, fitowy, askorbinowy, pirogronowy, hialuronowy, azalainowy, cynamonowy, karbolowy oraz retinol, rezorcynę, roztwór Jessnera oraz polihydroksyfenole. Zastrzega się również inne systemy, w których filtracji mechanicznej dokonuje się z użyciem filtrów pochodzenia syntetycznego, roślinnego czy zwierzęcego: (naturalnych) bawełnianych, lnianych, z włókien kokosowych, z juty, sizalowych, konopnych (syntetycznych) poliuretanowych, silikonowych i mieszanych.

Osoby				
Rodzaj osoby	Nazwa	Miasto	Adres	Kraj
Twórca	ALEKSANDROWICZ ANNA	bd		PL
Twórca	KAŁĘCKI LESZEK			PL
Zgłaszający/Uprawniony	INVENTIA POLISH TECHNOLOGIES SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ	Rotmanka		PL

Klasyfikacje		
Typ klasyfikacji	Symbol	Edycja
MKP	C08H1/06	8
MKP	C07K14/78	
MKP	C07K1/14	
MKP	A61K8/65	

Publikacje		
Typ	Data publikacji	Numer

Decyzje	
Data	Typ decyzji
2012-05-21	Decyzja o umorzeniu postępowania

Komentarz

Wniosek ten został odrzucony, a postępowanie o przyznanie prawa ochronnego umorzone 21.05.2012.

Należy zwrócić uwagę, iż Inventia w tym wniosku pisała o wielu kwasach organicznych, lecz nie o tym, który rzeczywiście znajduje się w Kolagenie Naturalnym Inventia - kwasie mlekowym (lactic acid). Wniosek ten opisuje w ogóle metodę dość różną od tej, jaką rzeczywiście wytwarzany jest kolagen w Inventii. Wzmiankuje np. o stosowaniu kwasu glikolowego, który nie jest w ogóle używany. Także o dodatku kwasu askorbinowego (do 5-10%), który w rzeczywistości nie jest dodawany. Żadnego z wymienionych kwasów nie ma w składzie INCI Kolagenu Naturalnego Inventia. Jest w nim natomiast kwas mlekowy, o którym w opisie nie wspomniano. Opis traktuje też o filtrze poliestrowym, jaki nie jest w wytwórstwie tego kolagenu używany. O wielu rodzajach filtrów także we wniosku o zastrzeżenia, ale nie tych, jakie rzeczywiście były używane gdy składano ten wniosek - jedwabne, ani o tych, które są używane obecnie - filcowych.

Po lekturze opisu patentu A. Frydrychowskiego, który został ostatecznie przyznany przez UPRP - decyzje, jakie zapadły wydają się oczywiste.