



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C09B 61/00 (2017.08); C09C 1/42 (2017.08)

(21)(22) Заявка: 2016146179, 24.11.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.11.2016

Дата регистрации:
08.02.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.11.2016

(45) Опубликовано: 08.02.2018 Бюл. № 4

Адрес для переписки:
308015, Белгородская обл., г. Белгород, ул.
Победы, 85, НИУ "БелГУ", ОИС, Токтаревой
Т.М.

(72) Автор(ы):

Дейнека Виктор Иванович (RU),
Дейнека Людмила Александровна (RU),
Доронин Андрей Геннадьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет" (НИУ "БелГУ") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: JP 4059875 A, 26.02.1992. WO
9510567 A1, 20.04.1995. WO 0155263 A1,
02.08.2001. WO 2012016990 A1, 09.02.2012. WO
2015088137 A1, 18.06.2015. RU 2381245 C1,
10.02.2010.

(54) Способ получения пигментов для натуральных красок

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения пигментов для натуральных красок, которые могут быть использованы в косметике и в пищевой промышленности. Способ включает подготовку глины, выделение антоцианов, интеркалирование антоцианов в глину, отделение осадка и высушивание. Выделение антоцианов ведут экстракцией 0,1 М водным раствором соляной кислоты до концентрации порядка 0,5 мас.% в пересчете на цианидин-3-глюкозид. Подготовку глины осуществляют обработкой 1 М раствором соляной кислоты, отмучиванием

0,1 М раствором соляной кислоты, центрифугированием и сушкой при 50°C. Интеркалирование ведут при перемешивании экстракта антоцианов с глиной в массовом соотношении от 1:100 до 1:10000 30 мин при комнатной температуре. Сушку осадка ведут при температуре не выше 35°C. Изобретение обеспечивает 95%-ную сохранность антоцианов в составе интеркалатов после года хранения с использованием простой технологии и доступных веществ. 4 ил., 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09B 61/00 (2006.01)
C09C 1/42 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C09B 61/00 (2017.08); *C09C 1/42* (2017.08)

(21)(22) Application: **2016146179, 24.11.2016**

(24) Effective date for property rights:
24.11.2016

Registration date:
08.02.2018

Priority:

(22) Date of filing: **24.11.2016**

(45) Date of publication: **08.02.2018** Bull. № 4

Mail address:

**308015, Belgorodskaya obl., g. Belgorod, ul. Pobedy,
85, NIU "BelGU", OIS, Toktarevoj T.M.**

(72) Inventor(s):

**Dejneka Viktor Ivanovich (RU),
Dejneka Lyudmila Aleksandrovna (RU),
Doronin Andrej Gennadevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Belgorodskij gosudarstvennyj
natsionalnyj issledovatel'skij universitet" (NIU
"BelGU") (RU)**

(54) **METHOD FOR PRODUCING PIGMENTS FOR NATURAL PAINTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method includes preparation of clay, isolation of anthocyanins, intercalation of anthocyanins into clay, separation of sediment and drying. Isolation of anthocyanins is carried out by extraction with 0.1 M aqueous solution of hydrochloric acid to a concentration of about 0.5 wt % in terms of cyanidin-3-glucoside. Preparation of clay is carried out by processing with 1 M hydrochloric acid solution, 0.1 M solution of hydrochloric acid, centrifugation and drying at 50°C.

Intercalation is carried out by stirring the anthocyanin extract with clay in a weight ratio of 1:100 to 1:10000 for 30 minutes at room temperature. Drying of the precipitate is carried out at a temperature of not higher than 35°C.

EFFECT: invention provides preservation of anthocyanins in intercalates after a year of storage using a simple technology and available substances.

4 dwg, 1 ex

RU 2 644 178 C1

RU 2 644 178 C1

Изобретение относится к способу получения красящих пигментов на основе экологически чистых ингредиентов в виде интеркалатов антоцианов с глинами, которые могут быть использованы для приготовления экологически чистых и безвредных красок: для живописи (особенно для детей), красок холи, красок для аквагрима, натуральной косметики, красок для пищевой промышленности и т.п.

Интеркалаты – это соединения включения, образующиеся в результате обратимой реакции внедрения (интеркаляции) каких-либо реагентов в межслоевое пространство кристаллических веществ со слоистым типом структуры. Веществом-"хозяином" в интеркалатах могут быть графит, природные глины и др., "гостем" - атомы металлов или молекулы, разделенные элементами структуры хозяина. В ходе интеркаляции сохраняется целостность кристаллической структуры хозяина, наблюдается лишь некоторое увеличение межслоевого расстояния и параметров решетки [<http://m-protect.ru/wiki/index.php?title=%D0%98%D0%BD%D1%82%D0%B5%D1%80%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D0%B0%D1%82%D1%8B>].

Краски для лица и тела, также как и пищевые, должны быть изготовлены из натуральных компонентов, поэтому они должны быть абсолютно безвредны и не должны вызывать никакой аллергической реакции. Именно такими веществами являются составные части предлагаемых красящих пигментов на основе экологически чистых ингредиентов: глин и антоцианов.

В качестве «хозяина» при получении интеркалатов может быть использована любая бентонитовая глина. Монтмориллонит - главный глинистый минерал бентонитовой глины - слоистый алюмосиликат гидрофилен, с водой образует очень устойчивые суспензии и вязкую тестообразную массу, набухает в воде иногда до 10—20-кратного увеличения в объеме. Благодаря этим свойствам монтмориллонита для бентонита характерны высокая дисперсность; сильная набухаемость в воде; высокая водопоглощаемость; клейкость и высокая связующая способность; высокая пластичность, сорбционная способность. [<http://bibliotekar.ru/spravochnik-181-enciklopedia-tehniki/246.htm>].

Важной особенностью природных глин является то, что они являются полиминеральной смесью, включающей слоистые минералы с отрицательным зарядом пакетов. Такие минералы способны к катионному обмену, а в катионный обмен могут вступать и органические катионы, например такие, как антоцианы. При этом возможно образование интеркалатов. Антоцианы обеспечивают окраску цветков, плодов и других частей растений в цвета от алого до фиолетового. Разнообразная окраска антоцианов обуславливается и их чувствительностью к рН. В кислой среде (рН<3) антоцианы существуют в виде флавилиевых солей, окрашенных в разные оттенки красного цвета. При повышении рН до 4-5 происходит присоединение гидроксид-иона с образованием бесцветного псевдооснования. При дальнейшем повышении рН до 6-7 происходит отщепление воды с образованием хиноидной формы, которая, в свою очередь, при рН 7-8 отщепляет протон с образованием фенолята. Последние две формы в зависимости строения антоцианов могут быть окрашены в зеленые, синие, серые, желтые и другие цвета (Фиг.1).

Интеркаляция в глину способствует увеличению стабильности лабильных соединений, к которым относятся и антоцианы. Это позволяет рассчитывать на то, что интеркалаты антоцианов могут быть использованы в качестве экологически безвредных пигментов для приготовления красок для пищевой промышленности, красок для детского творчества и как колоранты для фармацевтических и косметических товаров.

Из уровня техники известен способ получения красок в виде интеркалатов с

синтетическими красителями, включающий обработку глинистой суспензии продуктами конденсации фенолов с формальдегидом и ароматическими или алифатическими аминами, взятых в молярном соотношении 1+2:1+4;1+2 соответственно, осаждение прямых и/или кислотных красителей и фильтрацию (Авторское свидетельство 509630 от 11.08.1976).

Недостатком способа, указанного в Авторском свидетельстве, является обработка глинистой суспензии в агрессивной среде и использование прямых и/или кислотных красителей.

Известен способ получения пигментов на основе глин, включающий последовательную обработку глинистых материалов солями четвертичных аммониевых оснований анилиноформальдегидных смол и прямыми или кислотными красителями, где в качестве глинистого материала применяют искусственный фтормонтмориллонит (Авторское свидетельство № 510494 от 15.04.1976).

Недостатком этого способа является использование искусственного фтормонтмориллонита, его обработка в агрессивной среде и использование прямых и/или кислотных красителей.

В вышеуказанных примерах используются синтетические красители, относящиеся ко второму и третьему классам опасности, в результате чего указанные интеркалаты не могут быть использованы для приготовления экологически чистых и безвредных красок.

Из литературных данных известен способ получения красок в виде интеркалатов на основе монтмориллонитовой глины и красителя, полученного из неочищенного водного экстракта «ямайских» цветов [From Zeolites to Porpus MOF Materials – the 40 Anniversary of International ZooliteConference]. В этом способе экстракт растения, не очищенный от растительной матрицы, сушится при 90°C в течение 12 часов.

Недостатками являются: присутствие растительной матрицы, что не позволяет получать устойчивые и яркие цвета пигментов для красок; а также высокая температура сушки, т.к. сушка при температуре 90°C в течение 12 часов приводит к полному разрушению антоцианов.

Из литературных данных известен выбранный за прототип способ получения интеркалата монтмориллонитовой глины с антоциановым коммерческим порошком ВС-120, для стабилизации природных антоцианов методом интеркаляции [Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite, Applied Clay Science 42 (2009) 519-523], включающий: подготовку глины, выделение антоцианов из порошка ВС-120 для чего раствор указанного порошка, растворенный в 5% водном растворе муравьиной кислоты, трижды пропускают через колонку со смолой XAD, осаждение очищенного антоцианового красителя путем смешивания концентрированного элюата с избыточным количеством диэтилового эфира и сушку осадка, интеркалирование путем смешивания раствора заданного количества высушенного антоцианового красителя в 2 мл метанола и 100 мл 5%-ного водного раствора муравьиной кислоты с рН 2,5 с монтмориллонитовой глиной и выдерживания в темноте в течение 24 часов, фильтрование полученного осадка и сушку при 80°C.

Антоцианы, интеркалированные по способу-прототипу в монтмориллонитовую глину, показали достаточную стабилизацию окраски в щелочной среде при рН 11 в течение 2-х часов и при облучении видимым светом по сравнению с антоциановым красителем, осажденным на синтетическую ненабухающую слюду и окись кремния.

Недостатком является использование сложного аппаратного оформления, токсичных веществ (метанол), высокая температура сушки полученного интеркалата,

при которой возможно разложение антоциана, а также использование коммерческого антоциансодержащего порошка, что требует дополнительных стадий очистки.

Задачей предложенного изобретения является расширение арсенала способов получения пигментов для экологически чистых и безвредных натуральных красок на основе глины (монтмориллонита) в виде интеркалатов антоцианов, выделенных из растительного сырья.

Технический результат: высокая, более года, сохранность антоцианов в составе полученных по предлагаемому способу интеркалатов широкой цветовой гаммы.

Дополнительный технический результат: простота и дешевизна осуществления способа в результате возможности использования антоцианов, выделенных непосредственно из дешевого растительного сырья, и проведение процесса интеркалирования при низких температурах без использования дорогого оборудования и вредных химических реагентов.

В заявляемом изобретении поставленная задача решается способом получения пигментов для натуральных красок, включающего подготовку глины, выделение антоцианов, интеркалирование антоцианов в глину, отделение осадка, высушивание, в который внесены следующие новые признаки: выделение антоцианов из любого антоциансодержащего растительного сырья путем экстракции 0,1 М водным раствором соляной кислоты до концентрации антоцианов порядка 0,5 масс.% в пересчете на цианидин-3-глюкозид, интеркалирование проводят при перемешивании полученного экстракта антоцианов с глиной в интервале соотношений антоциан: глина от 1:100 до 1:10000 масс.% в течение 30 минут при комнатной температуре с последующим отделением осадка центрифугированием и сушкой при 35°C.

Для получения интеркалатов в качестве источника антоцианов может быть использовано любое антоциансодержащее сырье: ягоды и фрукты, листья и цветки растений [П.Н. Саввин, Е.В. Комарова, В.М. Болотов, Е.С. Шичкина. Исследование натуральных каротиноидно-антоциановых красителей // Химия растительного сырья. 2010. №4. С. 135–138].

Например, для осуществления заявленного способа в качестве растительного сырья могут быть использованы лепестки хризантем, петуний, клетории тройчатой, роз, пеларгонии, краснолистных листьев барбарисов, ягод паслена и др.

Заявленное изобретение характеризуется следующими чертежами:

На фиг. 1 представлена зависимость структуры и цвета антоцианов от рН среды;

На фиг. 2 представлена Таблица 1 «Цвета полученных сухих форм интеркалатов с антоцианами различных растений»;

На фиг. 3 представлена Таблица 2 «Цвета полученных сухих форм интеркалатов с антоцианами различных сортов ирисов»;

На фиг. 4 представлена Таблица 3 «Цвета полученных сухих форм интеркалатов с различным содержанием антоцианов розы «Торнадо».

Пример осуществления способа

На основе глины Бентокон «Медиум» - легко диспергирующийся высококачественный натриевый бентонит (производится по ТУ 5751-002-58156178-02* и соответствует стандарту АРІ 13А, секция 11 ОСМА), было получено порядка шестидесяти различающихся по цвету образцов сухих окрашенных форм интеркалатов из антоцианов, экстрагированных из различного растительного сырья (таблицы на фиг. 2-4).

Для получения образцов 5 г глины Бентокон «Медиум» обрабатывали 50 мл 1 М, раствора соляной кислоты. После отделения глины от маточного раствора отмучивали глинистый материал с использованием 0,1 М раствора соляной кислоты. Отмученную

глину отделяли центрифугированием и сушили при температуре 50°C.

Антоцианы экстрагировали из растительного сырья 0,1 М водным раствором соляной кислоты, и полученный экстракт разбавляли до концентрации антоцианов порядка 0,5 масс. %.

5 Смешивали полученный экстракт с подготовленной глиной при массовом соотношении антоциан:глина от 1:100 до 1:10000 и выдерживали смесь в течение 0,5 часов при перемешивании. Осадок отделяли центрифугированием. Осадок высушивали при температуре не выше 35°C. При необходимости полученные сухие формы интеркалатов можно довести до порошкообразного состояния, например, методом
10 растирания в ступке.

Полученные, высушенные и измельченные формы интеркалатов фотографировали на цифровую фотокамеру, после чего на основании полученных фотоснимков и графического редактора Paint получали RGB кодировку цветов полученных форм.

Поскольку цветовая модель аддитивна, а фон фотоснимка не всегда идеально белый,
15 то кодировку прилегающего к цвету фона также записывали. Числовые значения у такого фона, кодирующие соответствующие модели цвета - красный, зеленый и синий (Red, Green, Blue), меньше 255. Чистый белый цвет - это значение 255 у всех цветов. Соответственно, чтобы учесть влияние фона на цвет находили разницу для каждого из цветов между числом 255 и соответствующим числом у фона. Полученную для каждого
20 цвета разницу прибавляли к соответствующим числам, кодирующим наш цвет. Таким образом получали исправленную кодировку цвета с учетом фона.

Цвета полученных форм и их кодировка приведены в таблицах на фиг. 2-4.

Окраска полученного интеркалата зависит от вида растительного материала и различается даже для различных сортов использованного вида растений. Это связано
25 с различным видовым составом антоцианов в различном растительном сырье, а также зависит и от сопутствующих веществ, вступающих в копигментацию с антоцианами.

Кроме использования различных растительных источников, для вариации цвета применялись такие методы, как изменение рН экстракта, концентрации антоцианов. Сухие формы с различным содержанием антоцианов отличаются оттенками (таблица
30 на фиг. 4). Вариация рН экстракта способна сильно изменить тон окраски, что связано с сильно различающейся окраской антоцианов при разных рН (фиг. 2, 3).

Все полученные образцы хранили более года при комнатной температуре. Для изучения сохранности антоцианов в течение года один раз в месяц антоцианы десорбировали и определяли их содержание спектрофотометрическим методом.

35 После года хранения при комнатной температуре результаты показали 95% сохранность антоцианов в составе интеркалатов.

(57) Формула изобретения

40 Способ получения пигментов для натуральных красок, включающий подготовку глины, выделение антоцианов, интеркалирование антоцианов в глину, отделение осадка и высушивание, отличающийся тем, что

выделение антоцианов из любого антоциансодержащего растительного сырья осуществляют путем экстракции 0,1 М водным раствором соляной кислоты до концентрации антоцианов порядка 0,5 мас.% в пересчете на цианидин-3-глюкозид,

45 интеркалирование проводят при перемешивании полученного экстракта антоцианов с глиной при массовом соотношении антоциан:глина от 1:100 до 1:10000 в течение 30 мин при комнатной температуре, а

сушку осадка осуществляют при температуре не выше 35°C,

при этом подготовку глины осуществляют обработкой 1 М раствором соляной кислоты, отмучиванием отделенного от маточного раствора глинистого материала 0,1 М раствором соляной кислоты, центрифугированием и сушкой при температуре 50°С.

5

10

15

20

25

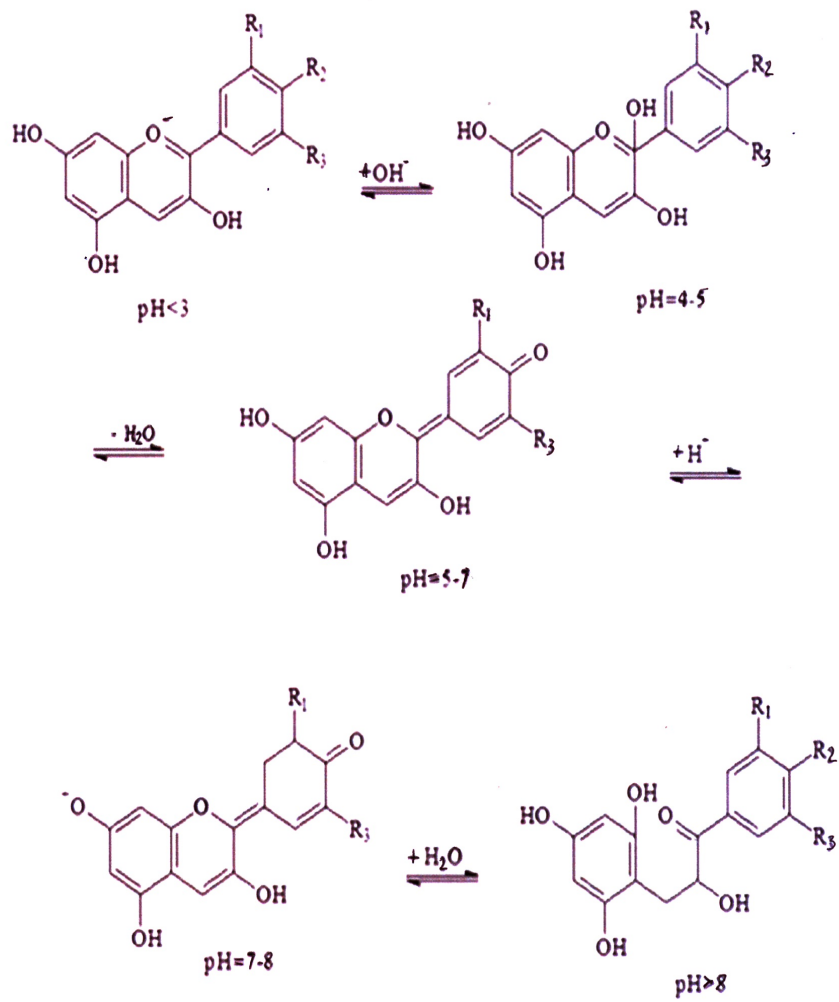
30

35

40

45

Способ получения пигментов для натуральных красок



Фиг.1

Способ получения пигментов для натуральных красок

Название растения	R	G	B	Цвет
Хризантема красная	244	197	151	
Хризантема сиреневая	247	154	123	
Петуния плюш красная	251	162	158	
Петуния плюш синяя	254	162	174	
Петуния Кармен	232	125	130	
Петуния Violet фиолетовая	240	172	163	
Петуния Южная ночь, pH≈6-7	206	158	136	
Петуния плюш красная	248	203	172	
Петуния махровая темно-синяя	229	106	132	
Петуния Дуо голубая	251	155	169	
Петуния Южная ночь	215	137	121	
Клетория тройчатая	215	123	112	
Клетория тройчатая pH ≈ 5-6	200	105	103	
Львиный зев красный	241	187	151	
Львиный зев малиновый	234	183	154	
Роза "Торнадо", pH≈5-6	167	120	116	
Роза "Торнадо", pH≈7-8	208	175	113	
Роза "Торнадо", pH≈3-4	204	72	82	
Роза "Торнадо", pH≈6-7	199	173	128	
Роза "Торнадо", pH≈4-5	224	85	88	
Барбарисы листья	176	87	69	
Барбарисы плоды	221	108	92	
Бегония вечнозеленая красная	250	200	175	
Пеларгония зональная красная	253	196	169	
Пеларгония зональная малиновая	251	190	174	
Пеларгония ампельная красная	241	191	165	
Паслен, pH≈5,2	188	125	152	
Паслен + п-оксибензойная кислота	201	79	128	
Бархатцы Воу	241	165	150	
Кислица треугольная	241	171	187	






Фиг.2

Способ получения пигментов для натуральных красок

Сорта Ирисов	R	G	B	Цвет
Mary (н.)	219	196	155	
Alatif (в.)	201	160	132	
Lent A. Williamson (н.)	188	152	120	
Feur Vogel (н.)	201	143	128	
Южная ночь (н.)	205	138	125	
Sibirica (н.)	223	200	148	
Feur Vogel (в.)	226	175	157	
темно-фиолетовый (н.)	192	109	111	
Spartan (н.)	201	141	135	
Южная ночь pH>8	239	212	158	
темно-фиолетовый (н.) pH≈7	184	121	121	
Valor (н.)	188	169	134	
темно-фиолетовый (н.) pH≈8-9	229	200	156	
темно-фиолетовый (н.) pH≈8	185	169	131	
темно-фиолетовый (в.)	223	199	158	
Alatif (н.)	216	142	145	
Бордовый (в.)	200	175	133	
темно-фиолетовый (н.) pH>7	205	179	139	
Южная ночь (в.)	212	166	133	
Lent A. Williamson (в.)	198	168	128	

Фиг.3

Способ получения пигментов для натуральных красок

Роза бордюрная "Торнадо"				
Содержание антоцианов, мг/г	R	G	B	Цвет
1,8	250	184	175	
3,56	250	181	185	
6,23	249	155	161	
8,93	253	152	170	
11,33	246	140	154	

Фиг.4