

①9



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①1 Número de publicación: **2 353 287**

②1 Número de solicitud: 200930301

⑤1 Int. Cl.:

**C09B 67/38** (2006.01)

**D06P 1/16** (2006.01)

①2

SOLICITUD DE PATENTE

A1

②2 Fecha de presentación: **12.06.2009**

④3 Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2011**

④3 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**01.03.2011**

⑦1 Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**  
**c/ Serrano, 117**  
**28006 Madrid, ES**

⑦2 Inventor/es: **Maza Ribera, Alfonso de la;**  
**Parra Juez, José Luis;**  
**Coderch Negra, María Luisa y**  
**Martí Gelabert, Meritxell**

⑦4 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤4 Título: **Colorantes dispersos liposomados.**

⑤7 Resumen:

Colorantes dispersos liposomados.

Formulación de colorantes dispersos que consiste en un colorante puro dispersado en un lípido estructurado como liposoma, que actúa como agente dispersante en dicha formulación. La invención también se refiere al uso del colorante disperso liposomado para teñir o estampación sobre materiales textiles, celulósico, piel, polipiel o cuero.

ES 2 353 287 A1

## DESCRIPCIÓN

Colorantes dispersos liposomados.

5 La presente invención se refiere a una formulación de colorantes dispersos que consiste en un colorante dispersado en un liposoma, es decir que el liposoma actúa como agente dispersante en dicha formulación. Además, la invención se refiere al uso del colorante disperso para teñir materiales textiles, preferiblemente poliéster.

**Estado de la técnica anterior**

10 Los colorantes dispersos son muy poco solubles en agua por lo que es necesario la presencia de agentes dispersantes para mantener la dispersión fina y estable durante el proceso de tintura a diferentes temperaturas. Al finalizar el proceso de tintura, los agentes dispersantes que no han sido absorbidos por el poliéster quedan en el baño de tintura residual, incrementando sus valores de Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) (cfr. S.Y. Lin, *Text. Chem. Colourist*, 13, (1981), 261). Es por eso que hay muchos estudios enfocados a disminuir estos problemas ambientales asociados con el empleo de agentes dispersantes, la mayoría utilizando microcápsulas (cfr. Zhong Yi, Feng Jihong y Chen. ShuiLin, *Colour. Technol.* 121, (2005), 76-80).

20 Se han preparado vesículas sintéticas con tensioactivos aniónicos de doble cola, tales como bromuro de di-dodecil-dimetilamonio (DDDAB), cloruro de di-dodecil-dimetilamonio (DDDAC) y di-hexadecilfosfato (DHP) para teñir poliéster (cfr. Barni, E., *et al.*, *Disper. Sci. Technol.*, 9 (1988) 75)). Los colorantes dispersos utilizados pertenecían a la serie de los dietilamino-azo-benzeno, y los resultados obtenidos fueron excelentes en términos de agotamiento del baño y uniformidad de color. También se ha descrito el uso de DDDAB en la tintura de fibras de poliéster a baja temperatura (110°C) (cfr. Kim, I.S., *Textile Res. J.*, 67(10) (1997) 767). En la solicitud de patente española ES2023584A6 se describe una alternativa al proceso de tintura de poliéster basada en la solubilización de los colorantes dispersos mediante una microemulsión del tipo aceite en agua (O/W, en sus siglas en inglés) conteniendo un disolvente orgánico tal como cloruro de metileno en la fase acuosa; la estabilización de la microemulsión se consiguió mediante la formación de liposomas con fosfoglicerina, tal como la lecitina de soja. Este sistema, donde el colorante disperso permanece solubilizado en la microemulsión, da una buena estabilidad del sistema durante todo el proceso de tintura sin afectar negativamente a la microestructura de las fibras debido a la baja concentración de disolvente orgánico usada.

30 El uso de liposomas como vehículos dispersantes fue patentado como un nuevo procedimiento en la tintura de lana (cfr. ES2065271A1) y en tintura de curtidos (cfr. ES2087022A1). El agotamiento controlado del baño estaba directamente relacionado con la relación colorante/lípido, siendo el óptimo alrededor de ¼. Estos y otros documentos, describen el papel de los liposomas como transportadores (carriers en inglés) utilizando colorantes dispersos comerciales (que incluyen agentes dispersantes en su formulación comercial), para la tintura de mezclas de poliéster/lana.

40 En un artículo reciente, los liposomas de fosfatidilcolina han sido usados como agentes dispersantes auxiliares durante la tintura de poliéster con colorantes dispersos comerciales (cfr. M. Martí, L. Coderch, A. de la Maza, J.L. Parra, *Colour. Technol.*, 123, (2007), 237-241). Se evaluó el comportamiento de la dispersión con los liposomas y los resultados obtenidos mostraron la utilidad de los liposomas como agentes dispersantes auxiliares evitando la agregación de moléculas de colorante a altas temperaturas.

45 Sin embargo, en las composiciones de colorantes dispersos anteriormente descritas, continúan existiendo tensioactivos sintéticos, dañinos para el medio ambiente.

**Descripción de la invención**

50 La presente invención proporciona la preparación de colorantes dispersos utilizando liposomas en vez de agentes dispersantes sintéticos, desapareciendo estos últimos de la formulación de dichos colorantes. Los liposomas son vesículas formadas a partir de bicapas lipídicas que pueden encapsular componentes hidrofílicos o hidrofóbicos en el volumen acuoso interior o en la bicapa, respectivamente. Estas estructuras lipídicas constituyen un modelo de membrana celular excelente. Además, pueden ser una buena estrategia para el transporte y la liberación controlada de sistemas de agentes terapéuticos.

60 Los colorantes dispersos del estado de la técnica y que se comercializan son moléculas hidrofóbicas que normalmente se someten a un proceso de murturación en presencia de grandes cantidades de agente dispersante (tensioactivo sintético). En la presente invención los tensioactivos sintéticos son sustituidos por liposomas de fosfatidilcolina durante la preparación del colorante, con el objetivo de usar tensioactivos biológicos naturales. El comportamiento de la dispersión indica que en las formulaciones con liposomas disminuye la agregación de las moléculas de colorante a alta temperatura, es decir, a temperaturas superiores a aproximadamente 90°C. En los ejemplos se demuestra la eficacia de los liposomas como tensioactivos naturales cuando son aplicados en las formulaciones de colorantes dispersos para teñir fibras de poliéster dando buenos resultados de agotamiento del baño de tintura y buenas solidesces al lavado de las fibras teñidas. De esta forma, los fosfolípidos estructurados como liposomas pueden ser utilizados como tensioactivos ecológicos para formular colorantes dispersos libres de tensioactivos sintéticos, previniendo la agregación de las moléculas de colorante a altas temperaturas, estabilizando la dispersión del colorante, y consiguiendo también un aumento del agotamiento de colorante del baño de tintura. Más particularmente, la fosfatidilcolina, tensioactivo bioló-

gico respetuoso con el medio ambiente, debidamente estructurada como liposoma, puede sustituir grandes cantidades de agentes dispersantes sintéticos en las formulaciones de colorantes dispersos.

5 Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un colorante disperso caracterizado porque consiste en un colorante puro y un dispersante, donde el dispersante es un lípido que se estructura como liposoma y la ratio colorante/lípido es de 1:1,3 como máximo (a partir de ahora colorantes dispersos liposomados de la invención). Preferiblemente la ratio colorante/lípido es de entre 1:10 y 1:1,3.

10 Por “colorante disperso liposomado” se entiende colorantes sustancialmente insolubles en agua que se comercializan normalmente como composiciones sólidas concentradas que contienen tensioactivos, normalmente tensioactivos sintéticos, siendo sustituidos dichos tensioactivos en la presente invención por lípidos estructurados en forma de liposomas que actúan como tensioactivos, es decir como agentes dispersantes, y que al ser biológicos y naturales hacen que los baños residuales de las tinturas sean más respetuosos con el medio ambiente. A partir de los colorantes dispersos de la invención se puede obtener fácilmente un baño de tintura dispersado uniforme y estable, ya que favorecen una distribución uniforme y fina de dicho colorante. Esta distribución se hace necesaria para obtener un color igualado del material teñido.

20 Por “colorante puro” se entiende en la presente invención al colorante sin ningún tipo de tensioactivo en su composición.

En una realización preferida del colorante disperso liposomado de la invención, la ratio colorante/lípido es de entre 1:5 y 1:1,5. Preferentemente, este lípido o mezcla de lípidos consiste en, o comprende, respectivamente, fosfolípidos como por ejemplo la fosfatidilcolina, y se estructura en forma de liposomas.

25 Los colorantes utilizados para la obtención de los colorantes dispersos liposomados de la invención pueden ser por ejemplo, y no limitativamente, colorantes con grupos azo, derivados de nitro-fenil-amina o que contienen grupos antraquinónicos.

30 Por otro lado, los colorantes dispersos liposomados de la invención se pueden preparar usando dos procedimientos, mediante ultrasonidos o bien mediante molienda y agitación.

Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de los colorantes dispersos liposomados descritos, que comprende:

35 a. mezclar el lípido con un colorante puro haciendo uso de la sonicación. Preferiblemente el sonicado se lleva a cabo en un baño de ultrasonidos a una frecuencia de entre 30 Hz y 70 KHz y una potencia de entre 90 W y 2000 W, más preferiblemente durante más de 30 minutos.

40 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención del colorante disperso liposomado descrito, que comprende:

- a. mezclar el colorante puro con el lípido;
- b. moler de forma mecánica la mezcla obtenida en el paso (a);
- 45 c. agitar la mezcla molida en el paso (b) al añadir agua en las cantidades adecuadas para formar los liposomas

50 Un aspecto más de la presente invención se refiere al uso del colorante disperso liposomado de la invención para la preparación de un baño de tintura, preferiblemente para tinción o estampación de un material textil o cualquier otro material como por ejemplo, y no limitativamente, cuero, piel, polipiel o materiales celulósicos, como por ejemplo el cartón o papel. Preferiblemente la tintura se lleva a cabo a una temperatura a partir de alrededor de los 100°C.

55 En la presente invención se demuestra la eficacia de formulaciones de colorantes dispersos liposomados para la tintura del poliéster (PES) (ver ejemplos), sin embargo se podría aplicar a otros materiales textiles como poliamida (PAM), acrílica (PAC), polipropileno (PP) o acetato de celulosa, así como para estampación sobre los mismos textiles.

60 “Materiales textiles” se refiere a hilos, fibras, filamentos, y materiales poliméricos tanto naturales (por ejemplo lana) como sintéticos (por ejemplo PAM, PAC, PES), tejidos o no tejidos y los artículos obtenidos a partir de éstos como por ejemplo prendas o utensilios de trabajo, entre otros. Las prendas pueden ser por ejemplo, y no limitativamente, vestimenta, cortinas, ropa de cama, toallas, colchones, almohadas, alfombras o moquetas. Preferiblemente dicho material textil es de poliéster.

65 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

**Descripción de las figuras**

Fig. 1. Muestra la ratio de turbidez de los diferentes baños de tintura ciega con el colorante C.I. Azul Disperso 56 (método A del ejemplo 1).

Fig. 2. Muestra la ratio de turbidez de los diferentes baños de tintura ciega con el colorante C.I. Rojo Disperso 50 (método A del ejemplo 1).

Fig. 3. Muestra la ratio de turbidez de los diferentes baños de tintura ciega con el colorante C.I. Amarillo Disperso 114 (método A del ejemplo 1).

Fig. 4. Muestra la ratio de turbidez de los baños de tintura ciega con las diferentes formulaciones del colorante C.I. Azul Disperso 60 (método B del ejemplo 1).

Fig. 5. Muestra la ratio de turbidez de los baños de tintura ciega con las diferentes formulaciones del colorante C.I. Rojo Disperso 50 (método B del ejemplo 1).

Fig. 6. Muestra la ratio de turbidez de los baños de tintura ciega con las diferentes formulaciones del colorante C.I. Amarillo Disperso 114 (método B del ejemplo 1).

Fig. 7. Muestra la ratio de turbidez de los baños de tintura ciega con las tricromías de las diferentes formulaciones (método B del ejemplo 1).

Fig. 8. Muestra la tintura de poliéster con la tricromía de colorantes comerciales 1:1,5 y liposomados 1:2. Agotamiento del baño (Fig. 8A) y ratio de turbidez (Fig. 8B) (ejemplo 2).

**Ejemplos**

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la efectividad de los colorantes dispersos liposomados de la invención.

*Materiales, equipos y métodos utilizados*

Los siguientes colorantes dispersos Terasil de Ciba (Suiza) se han utilizado, tanto en sus formulaciones comerciales como sin agentes dispersantes en su fórmula, es decir, puros: C.I. Azul disperso 56, C.I. Azul disperso 60, C.I. Rojo disperso 50 y C.I. Amarillo disperso 114. El proveedor facilitó los siguientes porcentajes de agente dispersante en cada uno de los colorantes comerciales: C.I. Azul disperso 56 (57,5%), C.I. Azul disperso 60 (50%), C.I. Rojo disperso 50 (60,8%), y C.I. Amarillo disperso 114 (65%). Archivel Technologies (España) suministró la solución liposómica comercial Archicolor Transfer, que contiene 20% de lípidos en su composición. Central Soya (Alemania) suministró lecithin Stempur PM. Fluka Chemicals (Buchs, Suiza) suministró etanolamina y cloruro de colina. En las cinéticas de tintura se utilizó tejido tafetán 100% poliéster.

Los colorantes dispersos liposomados se prepararon utilizando un baño de ultrasonidos (Ultrasound-H, Selecta, Barcelona España) con un sistema de calentamiento, frecuencia de 40 KHz y potencia de 550 W, o bien utilizando un molino mezclador MM200 (Retsh, Haan, Alemania) con bolas de molienda de acero inoxidable de 7 mm de diámetro y un batidor de laboratorio de dos velocidades Waring (Eberbach, Michigan, USA).

Los ciclos de tintura se realizaron en un equipo de laboratorio Redchrome (Ugolini, Italia) acoplado a un microprocesador Becatron AG Datex-Micro (Müllheim, Suiza). La concentración de colorante y la turbidez se determinaron usando un espectrofotómetro Shimadzu UV-265FW (Shimadzu, Japón).

**Ejemplo 1***Preparaciones de colorantes dispersos liposomados*

Se preparó una formulación de colorantes dispersos liposomados basada en el uso de un tensioactivo biológico natural, los liposomas de fosfatidilcolina (procedente de la lecitina), como agente dispersante. Las formulaciones con liposomas se compararon con los colorantes comerciales que contienen un agente dispersante sintético, con el objetivo de conocer el comportamiento de la dispersión del colorante y su actuación durante la tintura de poliéster. La preparación de los colorantes liposomados se optimizó utilizando dos metodologías diferentes: sonicación, o molienda seguida de agitación. Se tiñó un tejido de poliéster con la formulación optimizada previamente, y se estudió su cinética de tintura y la solidez del color al lavado.

*A. Con liposomas comerciales mediante ultrasonidos*

Se utilizaron liposomas comerciales (Archicolor Transfer) como agentes dispersantes para preparar formulaciones liposomadas de los colorantes sin agente dispersante (en adelante s.a.d.). Se utilizaron tres colorantes dispersos Terasil: C.I. Azul Disperso 56, C.I. Rojo Disperso 50 y C.I. Amarillo Disperso 114. El colorante s.a.d. se mezcló

## ES 2 353 287 A1

con los liposomas en un baño de ultrasonidos de 550 W a temperatura ambiente durante 45 minutos. En la Tabla I se muestran las diferentes formulaciones que se han preparado. Se detalla la relación colorante s.a.d./agente dispersante así como la cantidad de cada componente en 10 mL de solución dispersa acuosa. La cantidad de colorante s.a.d. y de agente dispersante en las formulaciones comerciales es la que viene dada por el fabricante. Se han utilizado dos preparaciones para cada colorante liposomado: una mantiene la misma relación colorante s.a.d./lípidos que la formulación comercial colorante s.a.d./agente dispersante, y en la segunda la proporción de lípidos es 5 veces más elevada.

TABLA I

*Formulaciones de colorante s.a.d./agente dispersante utilizadas en el estudio con liposomas comerciales. BL (C.I. Azul Disperso 56), RD (C.I. Rojo Disperso 50) y YEL (C.I. Amarillo Disperso 114)*

| <b>Nombre</b> | <b>Colorante / agente dispersante</b> | <b>Peso de los componentes en 10mL solución acuosa</b> |
|---------------|---------------------------------------|--|
| <b>BL. 1</b>  | Colorante comercial 1:1,3             | 0,127 g colorante s.a.d.<br>0,173 g agente disper.     |
| <b>BL. 2</b>  | Colorante liposomado 1:1,3            | 0,127 g colorante s.a.d.<br>0,172 g lípido             |
| <b>BL. 3</b>  | Colorante liposomado 1:6,7            | 0,127 g colorante s.a.d.<br>0,860 g lípido             |
| <b>RD. 1</b>  | Colorante comercial 1:1,5             | 0,117 g colorante s.a.d.<br>0,182 g agente disper.     |
| <b>RD. 2</b>  | Colorante liposomado 1:1,5            | 0,117 g colorante s.a.d.<br>0,180 g lípido             |
| <b>RD. 3</b>  | Colorante liposomado 1:7,6            | 0,117 g colorante s.a.d.<br>0,902 g lípido             |
| <b>YEL. 1</b> | Colorante comercial 1:2               | 0,105 g colorante s.a.d.<br>0,195 g agente disper.     |
| <b>YEL. 2</b> | Colorante liposomado 1,2              | 0,105 g colorante s.a.d.<br>0,200 g lípido             |
| <b>YEL. 3</b> | Colorante liposomado 1:10             | 0,105 g colorante s.a.d.<br>1,000 g lípido             |

Para comparar las propiedades de la dispersión de los colorantes dispersos liposomados con los comerciales se ha utilizado la ratio de turbidez. En la dispersión acuosa de los colorantes, la absorción y dispersión de luz por los colorantes contribuyen a la extinción de la misma, sobre lo que influye el grado de homogeneidad de la dispersión acuosa. De ahí, que se utilice la turbidez en vez de la absorbancia (cfr. Y.S. Chung, *Text. Res. J.*, 70 (2000) 550). La disminución de la turbidez cerca de la zona infrarrojo cercano se atribuye a la desaparición de partículas relativamente grandes como centros de dispersión de luz. Por tanto, la turbidez misma puede ofrecer información sobre el tamaño de partícula de los colorantes. Para analizar la turbidez a través de una única variable y excluir el factor de concentración, se trabajó con la ratio de turbidez, calculada a partir de dos medidas de turbidez: por un lado la turbidez a 850 nm, que está relacionada únicamente con las propiedades de dispersión de luz de los colorantes, y por otro lado, la turbidez a la

## ES 2 353 287 A1

longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{\max}$ ), que está relacionada tanto con las propiedades de absorción como con las de dispersión de luz. La ratio de turbidez es una variable estrechamente relacionada con el tamaño de partícula y con su distribución, que resulta útil para detectar cambios de tamaño de partícula. Las partículas de colorante disueltas absorben más luz que las dispersadas. Así, un aumento en la ratio de turbidez indica en parte la solubilización de partículas de colorante. En otros términos, la ratio de turbidez aumenta al disminuir el tamaño de partícula (cfr. Y.S. Chung, *Text. Res. J.*, 70 (2000) 550).

Se llevó a cabo un estudio de dispersión con las nueve formulaciones de colorantes dispersos comerciales o liposomados de la Tabla I formados mediante un baño que contenía 0,4 mg/mL de colorante disperso comercial o su equivalente en la formulación liposomada. Para obtener información a diferentes temperaturas, se introdujeron cinco tubos idénticos con el mismo baño, en la máquina de tinte Redchrome. El ciclo de tinte se inició a temperatura ambiente; la temperatura se incrementó 1°C/minuto hasta llegar a un máximo de 130°C y se mantuvo a este nivel durante 15 minutos. Los tubos del baño se retiraron del ciclo cuando llegaron a las temperaturas de 80°C, 90°C, 100°C y tras 15 min a 130°C, enfriando este último a 80°C. Para comparar el comportamiento dispersante de los liposomas a las diferentes temperaturas, se analizó una alícuota de baño de cada tubo.

Para dichas alícuotas de baño, obtenidas a cada temperatura, se midió la absorbancia a  $\lambda_{\max}$  y a 850 nm. Sus ratios de turbidez fueron calculadas para observar cambios de tamaño de partícula en las dispersiones de colorante durante el proceso de tinte.

En las figuras 1 a 3 se muestran los cambios de la ratio de turbidez de los tres colorantes con las formulaciones comerciales (1) y liposomadas (2 y 3). La formulación comercial (BL1, RD1 y YEL1) siempre muestra una disminución de la ratio de turbidez cuando la temperatura aumenta que indica un aumento del tamaño de partícula. Esto es un comportamiento común, las partículas de colorante pueden crecer a temperaturas elevadas. Además, el crecimiento de las partículas de colorante puede ser acelerado por la desorción de agentes dispersantes de la superficie de las partículas de colorante en las condiciones de tinte (cfr. Schoenpflug, E. y Richter, P., *Textile Chem. Colour.* 7(8) 13-17 (1975)). Un comportamiento completamente contrario se observa para las formulaciones liposomadas equivalentes (BL2, 3, RD2, 3 y YEL2, 3 en rojo y verde). Hay una tendencia a aumentar la ratio de turbidez cuando aumenta la temperatura, mucho más marcado en las formulaciones con una proporción de lípido más alta RD3 y YEL3. Esto indica que la presencia de liposomas a altas temperaturas no sólo previene la agregación del colorante y su precipitación, sino que facilita su dispersión.

### B. Con fosfolípidos (*Fosfatidilcolina, PC*) mediante molienda y agitación

Se realizaron las mezclas de Stempur PM con cada colorante sin agentes dispersantes (s.a.d.) en tres relaciones lípido/colorante s.a.d. diferentes: 1 g PC:0,5 g colorante s.a.d. (2:1); 1,25 g PC:0,25 g colorante s.a.d. (5:1); 1,5 g PC:0,15 g colorante s.a.d. (10:1). Estas mezclas se trituraron en un molino mezclador con tres bolas de molienda de acero inoxidable para comenzar durante 10 minutos a 60 rpm seguidos de 40 minutos a 90 rpm. A continuación se formaron las vesículas en una batidora de laboratorio Waring con las diferentes mezclas PC/colorante s.a.d. molidas, 24 mL de agua desionizada y 0,05 mL de etanolamina. La mezcla se batió durante 5 minutos a 18.500 rpm, seguidamente se adicionó cloruro de colina y se batió de nuevo durante 15 minutos a 90.000 rpm.

En este estudio se utilizaron tres colorantes s.a.d. diferentes: C.I. Azul Disperso 60, C.I. Rojo Disperso 50, y C.I. Amarillo Disperso 114.

Las Figuras 4 a 6 muestran los resultados de ratio de turbidez para los distintos colorantes. La ratio de turbidez inicial de las formulaciones comerciales es todavía mayor que la obtenida para las formulaciones liposomadas. Sin embargo, las diferencias no son tan marcadas como en el ejemplo anterior. Además, una mayor proporción de fosfolípido no implica un aumento de la ratio de turbidez inicial. Por tanto, se puede concluir que a temperatura ambiente, la energía de molienda es más importante para preparar las formulaciones que la proporción de fosfolípidos.

El comportamiento cinético de estas formulaciones es similar al obtenido en el ejemplo anterior. Hay una disminución de la ratio de turbidez cuando la temperatura aumenta para muchos de los colorantes comerciales estudiados y un aumento para las formulaciones liposomadas, principalmente a 130°C, siendo en este caso la proporción de fosfolípidos un factor muy importante. Sin embargo, las gráficas no muestran exactamente el mismo comportamiento de dispersión para todos los colorantes; la preparación liposomada del colorante permite una dispersión más eficiente cuando se compara con el colorante comercial en el caso de los colorantes Rojo y Amarillo, pero no para el Azul. Por lo tanto, se realizó el estudio con la tricromía de colorantes para determinar la viabilidad de la metodología (Figura 7).

De nuevo todas las formulaciones de los colorantes dispersos liposomados tienen una ratio de turbidez inicial ligeramente inferior a la que tienen las formulaciones comerciales. Sin embargo, a partir de 100°C y sobre todo a 130°C, la ratio de turbidez es claramente superior dependiendo de la cantidad de lípido. Esto significa no sólo una prevención de la agregación de colorante, sino también un aumento de su solubilización a estas temperaturas.

## Ejemplo 2

*Colorantes dispersos liposomados en la tintura de poliéster*

5 Se prepararon baños de tintura (relación líquido/fibra 25/1 (volumen/peso)) conteniendo 0,3% s.p.f. (sobre peso de fibra) de cada colorante de la tricromía antes descrita y se utilizaron las preparaciones con una relación colorante:lípido 1:2, a pH 4,5 con ácido acético en ausencia de agente dispersante. Se prepararon seis tubos idénticos con tejido de poliéster; la temperatura se incrementó 1°C/min hasta los 130°C, valor que permaneció constante durante los 90 minutos siguientes. Se fueron retirando los tubos de tintura al alcanzar las temperaturas de 30°C, 80°C, 100°C, 130°C, 10 y también después de 90 minutos a 130°C, enfriando a continuación las dos últimas a 80°C. Las muestras se aclararon con agua y se secaron en la estufa durante 20 minutos a 80°C. El agotamiento de los baños de tintura se determinó espectrofotométricamente utilizando un espectrofotómetro Shimadzu. Las alícuotas de los baños de tintura (0,1 mL) se 15 adicionaron en cubetas de cuarzo que contenían 0,9 mL de etanol (Figura 8a). El etanol se utilizó tanto para solubilizar los fosfolípidos de los liposomas mediante la formación de micelas mixtas como para disolver los colorantes dispersos; en consecuencia las suspensiones liposoma-colorante pasan a formar una solución completamente transparente. El comportamiento de dispersión de las mismas alícuotas del baño también fue evaluado con la ratio de turbidez (Figura 8b).

20 En un proceso con tejido el estado disperso del colorante es diferente que en el caso de una tintura ciega (sin tejido), ya que los colorantes interactúan continuamente con la tela de poliéster manteniéndose el flujo de colorante del baño al textil durante todo el proceso, y al ir tiñendo el tejido el colorante va desapareciendo del baño, reduciéndose la posibilidad de cristalización. Por lo tanto se reducen la concentración de colorante en el baño y su precipitación al ir alcanzando las temperaturas más altas, tanto para los colorantes dispersos comerciales como para los liposomados. Sin embargo, como se explica a continuación, los liposomas favorecen muy significativamente el agotamiento del baño.

25 Las cinéticas de tintura de poliéster obtenidas para las diferentes formulaciones tienen comportamientos diferentes. Mientras los colorantes comerciales se agotaron sobre la fibra aproximadamente el 20% a 90°C, los liposomados alcanzaron un agotamiento del baño del 80% a la misma temperatura. Además, cabe destacar el agotamiento de colorante final más elevado en presencia de liposomas que con colorantes comerciales. Teniendo en cuenta que la concentración de colorante disperso en el baño de tintura disminuye debido a la tintura del poliéster, los resultados de la Fig. 8b son coherentes con los de la Figura 7. El aumento de la ratio de turbidez de las alícuotas para la formulación liposomada desde temperatura ambiente a 100°C en la presencia del textil, es atribuible a la mejor dispersión del colorante liposomado, que favorece el agotamiento del baño. En este sentido, es significativo que en un baño más agotado, el del colorante liposomado, resulte superior la ratio de turbidez, indicativa de una mayor cantidad de colorante solubilizado. 30 En la Fig. 8b es interesante también observar la gran disminución de la ratio de turbidez a partir de los 100°C en la medida que es atribuible al agotamiento casi total del baño (observado a la misma temperatura en la Fig. 8a). Este comportamiento refleja una ventaja adicional de la formulación liposomada en la medida de su equivalencia con el uso de un transportador (o carrier, en inglés) en el proceso de tintura de poliéster a baja temperatura, o sea inferior a 100°C. Los colorantes dispersos liposomados, comparados con los comerciales, permiten agotar el baño en menos tiempo y con menos energía, todo ello siendo más ecológicos.

35 En un trabajo anterior, un pequeño aumento de agotamiento de colorante fue obtenido cuando se utilizaron los liposomas como auxiliares de tintura (agentes dispersantes) para teñir poliéster con colorantes comerciales (cfr. M. Martí, *et al.*, *Colour Technol.* 123, (2007), 237-241). En el presente ejemplo, para los colorantes liposomados, este efecto es mucho más marcado cuando los agentes dispersantes sintéticos están ausentes. La alta eficacia de dispersión del liposoma facilita la absorción del colorante disperso en el tejido de poliéster.

40 Se utilizó el método UNE-EN ISO 105/C06: 1994 (Colour Fastness) para evaluar la solidez al lavado de los tejidos de poliéster teñidos con los diferentes agentes dispersantes. El tejido teñido se puso en contacto con un tejido estándar multi-fibra sin teñir DW (ISO 105-F10), se agitó en una solución de lavado, se aclaró y se secó. La degradación de color del tejido teñido y del manchado del tejido estándar multi-fibra sin teñir se evaluó utilizando un colorímetro Color-Eye 3000 (Macbeth). Este ensayo se hizo por triplicado. Los resultados se encuentran en la Tabla II.

TABLA II

55 *Solideces del color al lavado de los tejidos de poliéster teñidos con las tricromías de las diferentes formulaciones*

|  | Colorante comercial | Colorante liposomado 2:1 |
|--|---------------------|--------------------------|
| 60 Degradación del color de la muestra | 65 5                | 5                        |

## ES 2 353 287 A1

|   |   |               |           |
|---|---|---------------|-----------|
| 5 | Descarga o manchado<br>de los testigos<br>(WO / PES / CO) | 3-4 / 4-5 / 5 | 4 / 4 / 5 |
|---|---|---------------|-----------|

10 No se pudieron apreciar diferencias significativas al teñir poliéster con los colorantes comerciales o liposomados estudiados. Por lo tanto, los liposomas pueden ser considerados como un agente dispersante ecológico que puede usarse en las formulaciones de colorantes dispersos evitando la presencia de los agentes sintéticos dispersantes.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Colorante disperso **caracterizado** porque consiste en un colorante puro y un dispersante, donde el dispersante es un lípido estructurado en forma de liposoma y la relación colorante/lípido es como máximo de 1:1,3.
2. Colorante disperso según la reivindicación 1, donde la ratio colorante/lípido es de entre 1:10 y 1:1,3.
- 10 3. Colorante disperso según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el lípido que forma el liposoma es un fosfolípido.
4. Colorante disperso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el colorante se selecciona entre un colorante con grupos azo, nitro-fenil-amina o antraquinónicos.
- 15 5. Procedimiento de obtención del colorante disperso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende:
- a. mezclar un lípido con un colorante puro, con uso de sonicación.
- 20 6. Procedimiento de obtención del colorante disperso según la reivindicación 5, donde el sonicado se lleva a cabo a una frecuencia entre 30 Hz y 70 KHz y a una potencia entre 90 W y 2000 W.
7. Procedimiento de obtención del colorante disperso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende:
- 25 a. mezclar el colorante puro con el lípido;
- b. moler mecánicamente la mezcla obtenida en el paso (a);
- c. agitar la mezcla molida en el paso (b) al añadir agua en las cantidades adecuadas para formar los liposomas.
- 30 8. Uso del colorante disperso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, para teñir un material textil.
9. Uso del colorante disperso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para estampar sobre un material textil.
- 35 10. Uso del colorante según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, donde el material es poliéster.
11. Uso del colorante disperso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para teñir cuero, piel o polipiel.
- 40 12. Uso del colorante disperso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para la estampación sobre cuero, piel o polipiel.
13. Uso del colorante disperso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para teñir material celulósico.
- 45 14. Uso del colorante disperso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para la estampación sobre material celulósico.

50

55

60

65

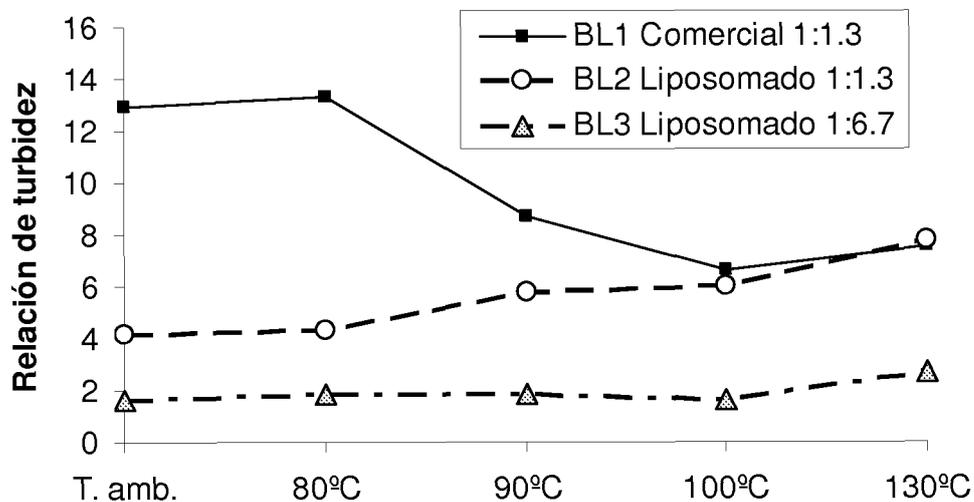


FIG. 1

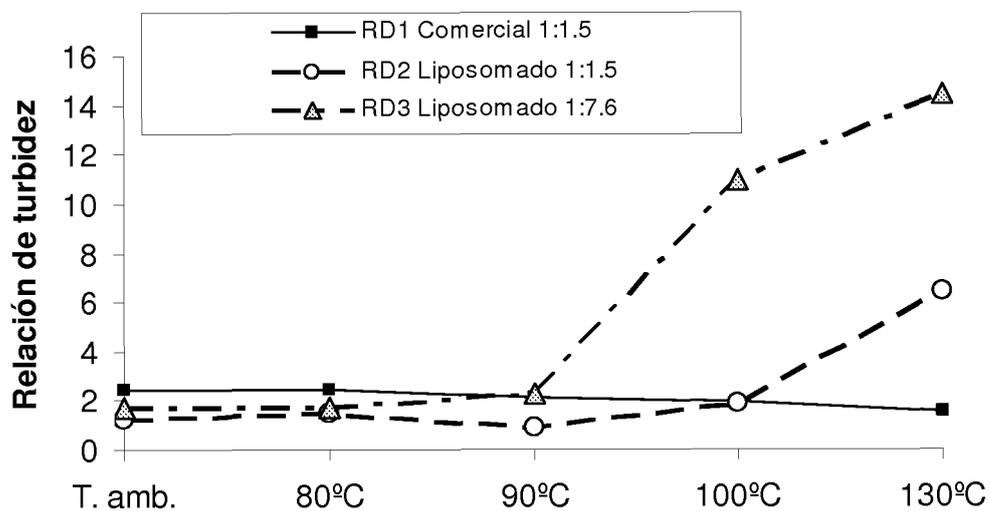


FIG. 2

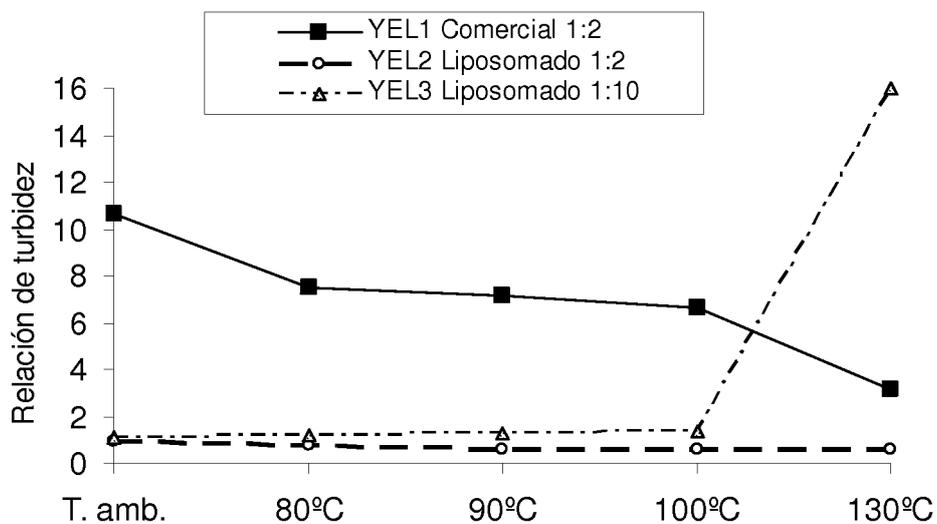


FIG. 3

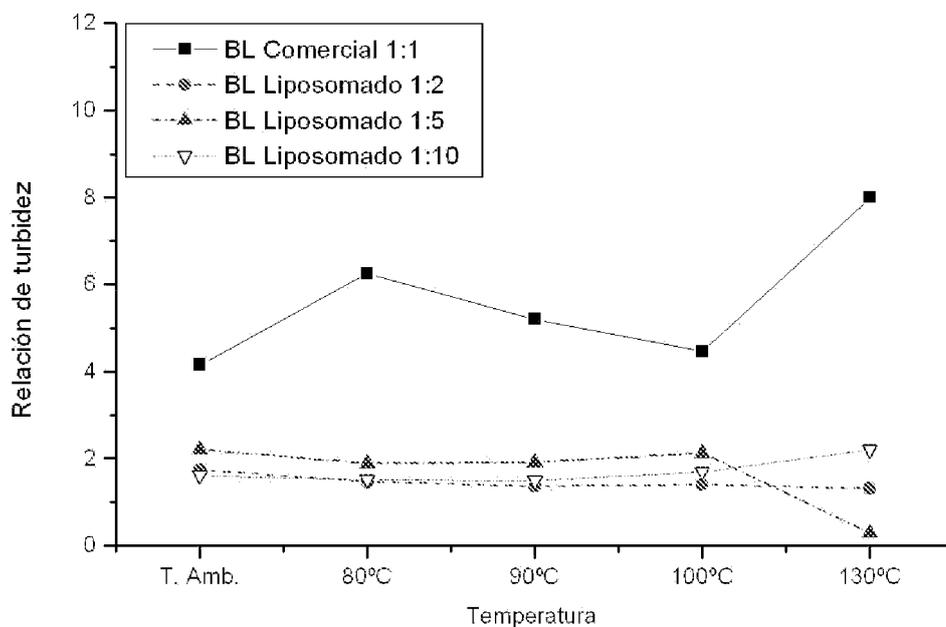


FIG. 4

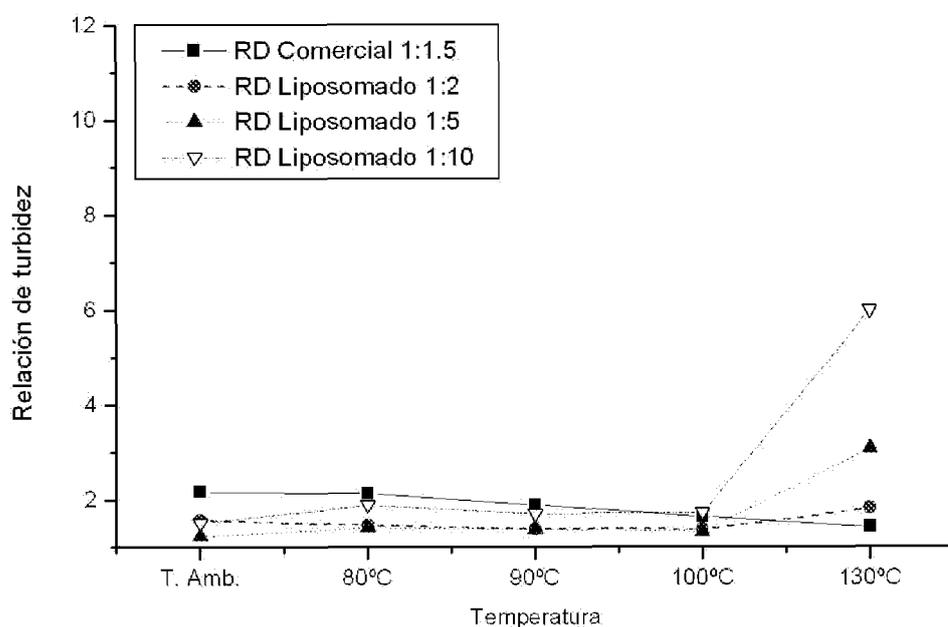


FIG. 5

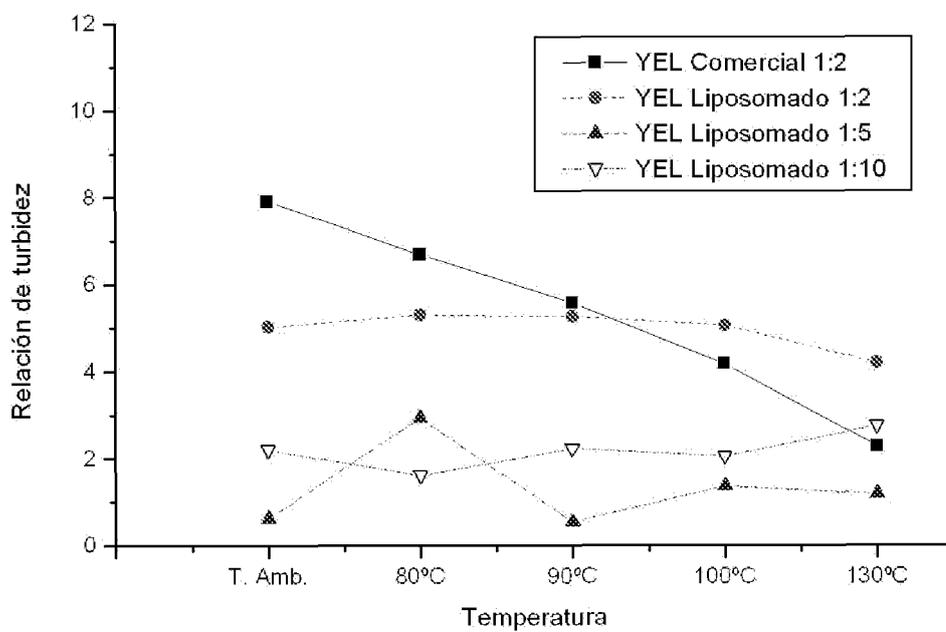


FIG. 6

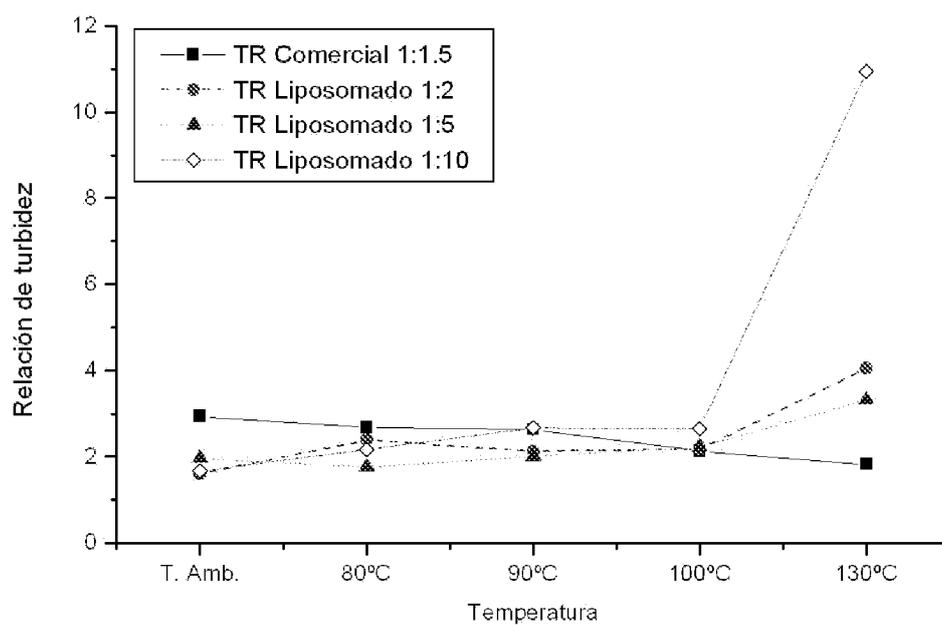


FIG. 7

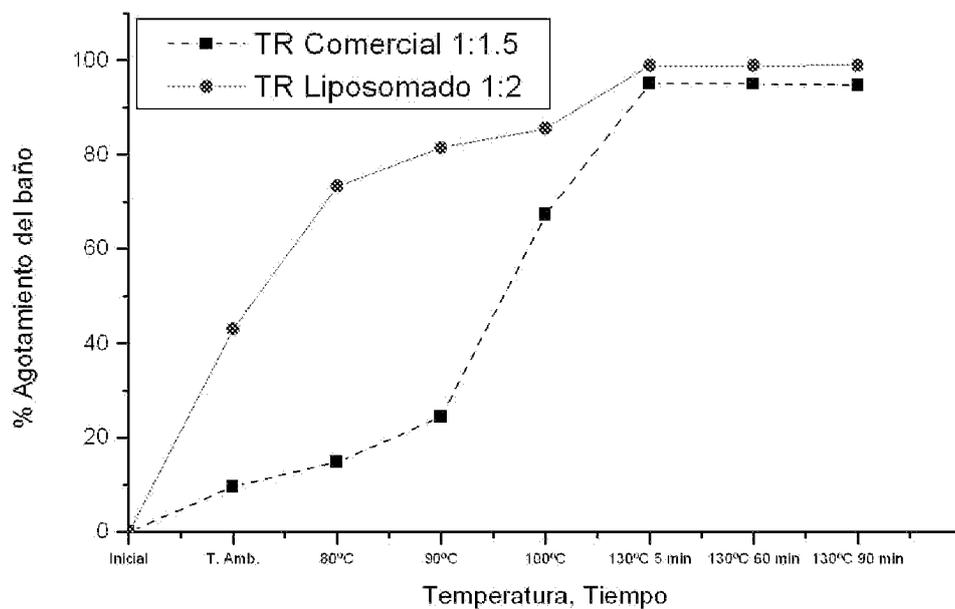


FIG. 8A

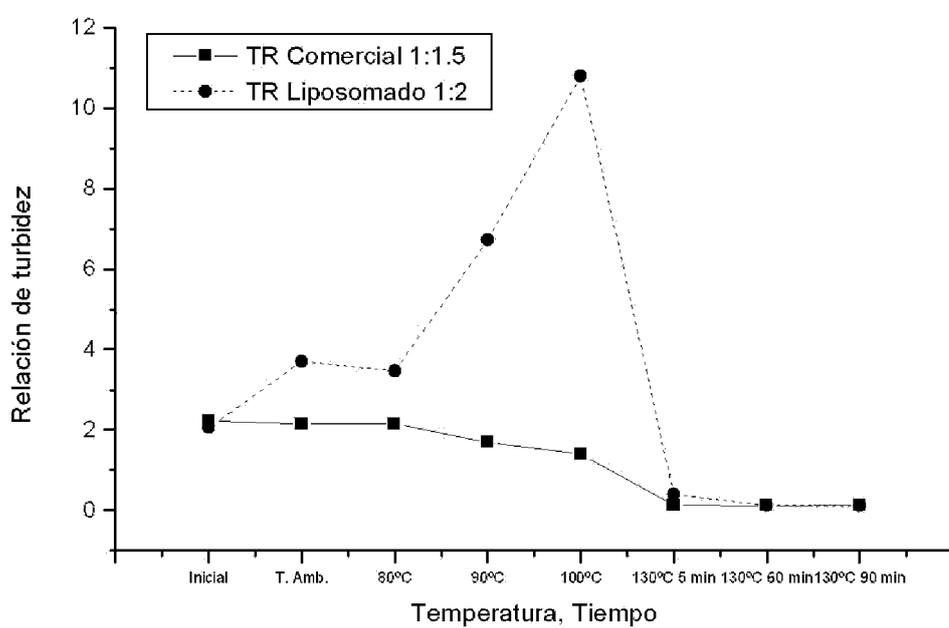


FIG. 8 B



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① N.º solicitud: 200930301

② Fecha de presentación de la solicitud: **12.06.2009**

③ Fecha de prioridad: **00-00-0000**  
**00-00-0000**  
**00-00-0000**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.: **C09B 67/38** (2006.01)  
**D06P 1/16** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤ | Documentos citados   | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|--|----------------------------|
| A         |   | ES 2065271 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS) 01.02.1995, todo el documento.   | 1-14                       |
| A         |   | ES 2087022 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS) 01.07.1996, todo el documento.   | 1-14                       |
| A         |   | MARTI, M. y col. Liposomes of phosphatidylcholine: a biological natural surfactant as a dispersing agent. Coloration Technology. 2007, Vol. 123, Nº 4, páginas 237-241. Todo el documento. | 1-14                       |
| A         |   | MARTI, M. y col. Dyeing wool at low temperatures: new method using liposomes. Textile Research Journal. 2001, Vol. 71, Nº 8, páginas 679-682. Todo el documento.                           | 1-14                       |
| A         |   | MONTAZER, M. y col. Influence of temperature on stability of multilamellar liposomes in wool dyeing. Journal of Liposome Research. 2006, Vol. 16, Nº 1, páginas 81-89. Todo el documento.  | 1-14                       |

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

**Fecha de realización del informe**  
01.10.2010

**Examinador**  
E. Albarrán Gómez

**Página**  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C09B, D06P

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 01.10.2010

**Declaración**

|   |                        |           |
|---|------------------------|-----------|
| <b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>                | Reivindicaciones 1-14  | <b>SÍ</b> |
|   | Reivindicaciones _____ | <b>NO</b> |
| <b>Actividad inventiva<br/>(Art. 8.1 LP11/1986)</b> | Reivindicaciones 1-14  | <b>SÍ</b> |
|   | Reivindicaciones _____ | <b>NO</b> |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|-------------------------------------|-------------------|
| D01       | ES 2065271 A1                       | 01.02.1995        |
| D02       | ES 2087022 A1                       | 01.07.1996        |
| D03       | Coloration Technology.              | 2007              |
| D04       | Textile Research Journal.           | 2001              |
| D05       | Journal of Liposome Research.       | 2006              |

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

La presente solicitud tiene por objeto una formulación de colorantes dispersos que comprende un colorante puro, carente de agentes dispersantes, que han sido sustituidos por lípidos biológicos que se estructuran formando liposomas, a su procedimiento de obtención y a su uso para la tinción o estampación de materiales textiles como poliéster, materiales celulósicos, piel, polipiel o cuero. En estas composiciones de colorantes dispersos, los dispersantes sintéticos que suelen acompañar en porcentajes elevados de hasta el 60% al colorante puro, son sustituidos por liposomas de fosfatidilcolina, es decir tensioactivos biológicos naturales. Por lo tanto los liposomas constituyen un agente dispersante ecológico que puede usarse en las formulaciones de colorantes dispersos evitando la presencia de agentes sintéticos dispersantes. Con el uso de estas formulaciones se previene la agregación de las moléculas de colorante a altas temperaturas, se estabiliza la dispersión consiguiendo un aumento del agotamiento de colorante del baño de tintura.

Los documentos D01 y D02 se refieren a un procedimiento de tintura de lana (D01) y poliéster o mezcla de lana/poliéster (D02), utilizando liposomas como vehículo dispersante de colorantes dispersos comerciales (contienen dispersantes). En ambos documentos se utilizan los colorantes comerciales C.I: Disperse Violet 1 y C.I. Disperse Orange representativos de los tipos de colorante antraquinónico y azoico y caracterizados por su baja solubilidad en agua y por precisar altas concentraciones de asistente tensioactivo para ser dispersados.

El documento D03 divulga un estudio que utiliza liposomas de fosfatidilcolina como agentes dispersantes auxiliares durante la tintura de poliéster con los colorantes dispersos comerciales C I Disperse Orange 76, CI Disperse Blue 171 and CI Disperse Red 82. Los resultados obtenidos mostraron la utilidad de los liposomas como agentes dispersantes auxiliares evitando la agregación de moléculas de colorante a altas temperaturas.

Los documentos D04 y D05 estudian los beneficios del uso de liposomas comerciales en el proceso de tintura de lana utilizando colorantes tipo Lanaset Red G y Lanaset Yellow 2R (D04) y Irgalan Blue FBL y Lanaset Blue 2R (D05).

No se han encontrado divulgados en el estado de la técnica colorantes dispersos que comprendan un colorante puro y como dispersante un lípido estructurado en forma de liposoma, entendiéndose por colorante puro el colorante sin ningún tipo de tensioactivo en su composición.

En consecuencia, se considera que las reivindicaciones 1 a 14 de la solicitud tienen novedad e implican actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).