



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 376 680**

21 Número de solicitud: 201031260

51 Int. Cl.:

**A61K 8/02** (2006.01)

**D01F 6/60** (2006.01)

**A61K 8/19** (2006.01)

**A61K 8/73** (2006.01)

**D06M 11/83** (2006.01)

**D06M 15/03** (2006.01)

**A61Q 19/08** (2006.01)

**B82Y 5/00** (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **16.08.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**16.03.2012**

71 Solicitante/s: **NYLSTAR, S.A.**  
**Avda. de la Estació, 53**  
**17300 Blanes, Girona, ES**

72 Inventor/es: **González García, Raúl**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

54 Título: **Fibra textil cosmética, procedimiento de obtención y su empleo.**

57 Resumen:

Fibra textil cosmética, procedimiento de obtención y su empleo.

La presente invención describe una fibra textil de poliamida que comprende nanopartículas conjugadas dispersas de forma homogénea en la fibra, seleccionadas entre nanopartículas de platino conjugadas a polietilenglicol, nanopartículas de oro conjugadas a ácido hialurónico y sus mezclas. La invención describe asimismo su obtención así como su empleo en un tratamiento cosmético de la piel como sistema de liberación de dichas nanopartículas conjugadas.

## DESCRIPCIÓN

Fibra textil cosmética, procedimiento de obtención y su empleo.

### 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un producto textil, más particularmente a una nueva fibra textil a base de poliamida que comprende nanopartículas distribuidas de forma homogénea por toda la fibra, así como a un procedimiento para la obtención de la misma. Dicha fibra textil es útil para la fabricación de diversos productos textiles y presenta propiedades cosméticas.

### Antecedentes de la invención

Se conocen en el estado de la técnica distintos productos textiles que incorporan principios activos cosméticos capaces de conferirles propiedades hidratantes, antioxidantes o reafirmantes a los mismos. En todos los casos se ha visto que el activo se añade a la fibra una vez que ésta ha sido fabricada, de modo que dicho activo queda unido únicamente a la superficie de la fibra y de este modo se libera de forma paulatina en la piel.

Este tipo de fibras sin embargo presenta algunas desventajas entre las que se puede mencionar la baja efectividad y durabilidad del efecto cosmético que proporcionan.

Por tanto existe la necesidad en el estado de la técnica de proporcionar una nueva fibra textil con propiedades cosméticas que supere al menos en parte alguna de estas desventajas.

### Breve descripción de las figuras

Figura 1: muestra un aumento del efecto antioxidante (normalizado al % respecto al control positivo, 100%) de la fibra textil con Au-HA (Au-HA) comparada con el efecto de fibras sin Au-HA (Blanc) y un control positivo (C+: Ácido ascórbico) y negativo (C-: Medio base).

Figura 2: se trata de un ensayo comparativo de corneometría (análisis de la hidratación de la piel) en el caso de un antebrazo tratado con una solución con 3% de nanopartículas Au-HA y una solución sin nanopartículas Au-HA.

Figura 3: representa un ensayo comparativo que muestra que las células tratadas con un 3% de nanopartículas Au-HA aumentan un 60% la expresión del gen HAS2 comparadas con células no tratadas (Control) y células tratadas con HA sin conjugar a nanopartículas de oro.

### Descripción de la invención

En un aspecto la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una fibra textil que comprende nanopartículas conjugadas distribuidas de forma homogénea por toda la fibra las cuales le confieren propiedades cosméticas.

Las nanopartículas conjugadas útiles para poner la presente invención en práctica son nanopartículas de oro conjugadas a ácido hialurónico, nanopartículas de platino conjugadas a polietilenglicol (PEG) y sus mezclas. Este tipo de nanopartículas conjugadas utilizadas en la presente invención soportan estas altas temperaturas del procedimiento de obtención de fibras textiles sin degradarse.

En una realización particular la fibra textil de la invención comprende nanopartículas de oro conjugadas a ácido hialurónico. Las nanopartículas de oro conjugadas a ácido hialurónico útiles para poner en práctica la presente invención se describen en la solicitud de patente WO2009087254 cuyo contenido queda incorporado aquí por referencia.

En una realización preferente de la presente invención las nanopartículas de oro conjugadas presentan un tamaño medio comprendido entre 4 y 50 nm, más preferentemente de 10 nm. Su concentración en la fibra textil depende fuertemente del tamaño. Para el caso de las nanopartículas de 10 nm es de  $6 \cdot 10^{12}$  np/ml. En una realización particular la concentración de nanopartículas de oro conjugadas en la fibra es 15 ppm de media.

Los oligómeros de ácido hialurónico utilizados preferentemente para conjugarse al oro de la nanopartículas presentan un peso molecular medio de 5 KDa.

En otra realización particular la fibra textil de la invención comprende nanopartículas de platino conjugadas a polietilenglicol (PEG). En este caso, y al igual que en el caso de las nanopartículas de oro y ácido hialurónico, el PEG se une al Pt de la nanopartícula derivantizándolo con una cistamina que contiene un grupo SH, ya que el Pt al igual que el Au tienen gran afinidad química por este grupo y se produce una unión covalente entre el metal de la nanopartícula y el SH.

## ES 2 376 680 A1

La fibra textil, en adelante fibra textil de la invención es una fibra de poliamida, preferentemente poliamida 66. La forma de su sección de corte transversal no está particularmente limitada pudiendo ser entre otras circular, triangular, hueca, aplanada o en forma de estrella. El tipo de fibra puede ser de distintos tipos desde los más finos de 8 grs/1000 mts de hilo hasta lo más gruesos de 1000 grs/1000 mts.

5

La fibra de la invención puede comprender además opcionalmente aditivos tales como retardadores de llama, desodorizantes, agentes antipolillas, absorbentes de UV, y similares en cantidades que no comprometan su eficacia y seguridad cosmética.

10

En una realización particular la fibra de la invención contiene más de  $4 \times 10^9$  nanopartículas conjugadas por centímetro cuadrado. Las nanopartículas conjugadas quedan incorporadas de forma homogénea por toda la fibra textil.

La fibra de la invención puede en principio obtenerse mediante cualquier método convencional tal como el que se describe a continuación que constituye un aspecto adicional de la presente invención.

15

El procedimiento, en adelante procedimiento de la invención comprende las siguientes etapas de:

(i)

preparar un masterbatch a partir de una parte de la cantidad total de poliamida de partida del procedimiento y las nanopartículas conjugadas;

20

(ii) diluir el masterbatch obtenido en (i) con el resto de la poliamida;

(iii) calentar la masa resultante hasta obtener una masa fluida y homogénea; y

25

(iv) conformar la masa obtenida en la etapa anterior en forma de hilos.

La preparación del masterbatch se hace de forma convencional. Comprende mezclar una parte de la totalidad de la poliamida de partida que se utiliza en el procedimiento, y que se encuentra en forma de pellets sólidos con una cantidad de nanopartículas conjugadas. Si se desean incorporar a la fibra uno o más aditivos convencionales, éstos pueden añadirse también en esta etapa de obtención del masterbatch. La mezcla se funde, se conforma y se enfría dando lugar a pellets sólidos que comprenden una elevada concentración de nanopartículas conjugadas distribuidas de forma homogénea.

35

Las proporciones entre la cantidad de masterbatch y el resto de la poliamida utilizada en la etapa (ii) se ajustan de modo que se alcanza la concentración en nanopartículas conjugadas deseada en la fibra textil resultante.

40

La mezcla resultante de la etapa (ii) se calienta a una temperatura típicamente comprendida entre 200-300°C. La masa resultante fundida y homogénea se hace pasar por unos conductos que le confieren la forma de hilo. Finalmente los hilos se enfrían dando lugar a la fibra textil de la invención.

En el procedimiento de la invención el módulo de carga permite la alimentación, en continuo y de forma automática del sistema de alimentación de producto en la masa fundida de la extrusora. El llenado de producto al sistema de carga, se hace de forma manual. A partir de aquí el sistema funciona automáticamente. Puesto que el material base poliamida 66 (PA6.6) se oxida y degrada en presencia de temperaturas y oxígeno, todo el sistema debe estar presurizado en atmósfera inerte de nitrógeno a 50 mbar. El sistema de alimentación, debe estar dotado de válvulas estancas, válvulas de equilibrado y válvulas de purga de nitrógeno. Después de cualquier carga de producto debe realizarse un barrido de nitrógeno antes de conectar el tanque a proceso. Para este apartado es necesaria la construcción y posterior instalación de un tanque receptor para los aditivos así como los elementos auxiliares necesarios, válvulas, sensores, etc.. Para una mayor eficacia del sistema se trabaja a presiones de salida de 130 bar y temperatura final de 298°C. En una realización particular, en un primer masterbatch se cargan  $4 \times 10^9$  nanopartículas de Au-HA por centímetro cuadrado de PA6.6.

55

Las fibras de la presente invención tienen propiedades cosméticas. Como se ha mencionado anteriormente las nanopartículas conjugadas quedan incorporadas de forma homogénea toda la fibra textil por lo que presentan elevada efectividad y durabilidad del efecto cosmético y proporcionan facilidad de uso.

60

Cuando la fibra textil de la invención se pone en contacto con la piel, las nanopartículas conjugadas abandonan la fibra y son administradas a la piel. Por ello la fibra textil es un sistema cosmético de liberación tópica a la piel de nanopartículas conjugadas.

65

En este sentido cuando la fibra textil se utiliza para la fabricación de una prenda el consumidor únicamente debe de llevarla puesta para que tenga lugar el tratamiento cosmético proporcionado por la fibra textil o el producto textil fabricado a partir de la fibra textil de la invención, el cual constituye otro aspecto de la presente invención. Por ello tanto la fibra textil de la invención así como un producto textil derivado de la misma, constituyen un sistema tópico de administración de nanopartículas conjugadas que proporcionan un efecto cosmético al consumidor.

La fibra textil de la invención con nanopartículas de Au-HA (del ejemplo 1) distribuidas por toda la fibra y sus efectos cosméticos han sido analizadas por los inventores como se expone a continuación. En un aspecto esta fibra presenta un efecto antioxidante ya que las nanopartículas de oro conjugadas al ácido hialurónico protegen la piel frente a los radicales libres presentes en la atmósfera que son responsables del envejecimiento de la piel. Cuando los conjugados contactan con los radicales libres neutralizan su capacidad de dañar la piel. Este efecto ha sido comprobado con la técnica DPPH, la técnica más aceptada en cosmética para evaluar el efecto antioxidante con esta fibra textil con nanopartículas de Au-HA.

Los resultados obtenidos muestran un aumento del efecto antioxidante de la fibra textil con nanopartículas de Au-HA comparada con el efecto de fibras sin nanopartículas de Au-HA. Los niveles antioxidantes de la fibra textil con nanopartículas de Au-HA son incluso próximos al control positivo utilizado en el experimento (C+: ácido ascórbico) (ver Figura 1).

La liberación de nanopartículas de Au-HA a partir de la fibra ha sido evaluada utilizando la técnica ICP-M (Metal Analysis Unit, Universidad de Barcelona) y ha puesto de manifiesto que un 0.6% de las nanopartículas de Au-HA se liberan hacia la piel cada 48 h.

Cuando las nanopartículas de Au-HA se encuentran en contacto con la piel la capa de ácido hialurónico de las nanopartículas causa una profunda hidratación debida a la capacidad del hialurónico de absorber y retener agua en su estructura. Se han llevado a cabo ensayos de eficacia in vivo con voluntarios sobre la piel del antebrazo (SpinControl, France) para evaluar este efecto hidratante. El estudio demuestra que las nanopartículas de Au-HA presentan un efecto hidratante intenso sobre la superficie de la piel (ver Figura 2). En todos los casos se ve como la variación del parámetro del corneómetro (porcentaje de hidratación de la piel) es mayor en el caso del antebrazo tratado con fibra que contenía nanopartículas de Au-HA (variaciones del 16,8%, 21,6%, 20,3%, 15,8% y 13,5% frente a variaciones menores del 3,7%, 5,4%, 8,2%, 6,9% y 8,1% respectivamente) con fibras sin Au-HA.

La fibra textil con nanopartículas de Au-HA también ha demostrado tener un efecto cosmético antienvjecimiento. Las células de la piel producen HA endógeno que juega un papel decisivo en mantener la piel joven y sana. A medida que se envejece disminuye la cantidad de HA en la piel ya que las células van progresivamente perdiendo su capacidad para producirlo. Las nanopartículas de Au-HA actúan directamente sobre las células de la piel proporcionando un efecto antienvjecimiento a nivel genético que hace que aumente la capacidad de las células para producir HA natural. Debido a este efecto la piel recupera su juventud y su elasticidad.

Este efecto ha sido demostrado por los inventores a través de la evaluación de los niveles de expresión de RNA del gen HAS2 (sintasa 2 de ácido hialurónico) (responsable de la producción de HA natural). Se ha comprobado que las células tratadas con nanopartículas de Au-HA aumentan un 60% la producción de HAS2 comparadas con piel no tratada (Control) y con un tratamiento utilizando HA aislado (ver Figura 3).

La seguridad de las nanopartículas de Au-HA se ha evaluado en ensayos clínicos (Evic Hispania, Barcelona) con voluntarios obteniéndose las calificaciones más elevadas en términos de compatibilidad dermatológica.

Por lo tanto en otro aspecto la invención se relaciona con el empleo de la fibra textil de la invención así como de un producto textil fabricado a partir de la misma para su uso en un tratamiento cosmético.

A continuación se presentan ejemplos ilustrativos de la invención que se exponen para una mejor comprensión de la invención y en ningún caso deben considerarse una limitación del alcance de la misma.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

#### *Obtención de una fibra textil según la invención con nanopartículas de Au-HA (NylGold®)*

##### 1.1: Síntesis de nanopartículas de oro

Una disolución acuosa (150 mL) de citrato de sodio (2,2 mM) se calentó a ebullición con agitación vigorosa. A continuación se añadió 1 mL de una disolución acuosa (23,4 mM) de HAuCl<sub>4</sub> sobre la disolución a ebullición. La reducción tuvo lugar en aproximadamente 2 minutos y se formó una disolución de nanopartículas de oro, la cual experimentó un cambio de color indicativo de violáceo a rojo intenso. Finalmente se separó el reactor de la fuente de calor y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Las nanopartículas de oro así obtenidas se caracterizaron mediante UV-Vis (521,2 nm). Los espectros de absorción se registraron con un espectroscopio Shimadzu UV-240IPC.

## ES 2 376 680 A1

### 1.2: Funcionalización de nanopartículas de oro (Au) con 5 KDa HA derivatizado

#### Derivatización del oligómeros 5 KDa de HA

5 Para tiolar 1 gramo de HA de 5 KDa se añadieron 3,9 gr de hidrocloreuro de cistamina en 200 ml de un tampón el cual se preparó a partir de 3,09 g de  $H_3BO_3$  y 11,7 g de NaCl en 500 ml de agua, se ajustó el pH a 8,5 con NaOH 1 M. La disolución se puso a 45°C, se añadieron 2,5 g de cianoborohidratado sódico. La reacción se hizo bajo argón y se dejó 4-5 días. Se añadieron 1,8 g de ditioneitol, una hora más tarde se paró la reacción.

10 Una vez tiolado se hizo una diálisis para extraer el exceso de DTT y de cistamina. Las membranas fueron de 3,5 KDa y el buffer de diálisis consistió en dos veces en un día 5 L de agua con 3 g de NaCl y 1,5 ml HCl 1 M. Los dos días siguientes se hicieron cuatro cambios de 5 L de agua con 1,5 ml de HCl 1 M.

#### 15 Conjugación de nanopartículas de oro a 5 KDa HA derivatizados

Las nanopartículas de oro obtenidas en el Ejemplo 1.1 se conjugaron con los oligómeros 5 KDa derivatizados obtenidos, mediante la adición de 0,5 mg en 1 mL de disolución de nanopartículas. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y con agitación magnética durante 30 minutos. La reacción se paró disminuyendo la temperatura (dentro de la nevera). La purificación se hizo por diálisis (MWCO 10 KDa) contra citrato de sodio (2,3 mM, 3,25 g/5 L  $H_2O$ ). Para obtener el producto seco, se congeló y liofilizó el producto Au-HA.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 376 680 A1

## REIVINDICACIONES

5 1. Fibra textil de poliamida que comprende nanopartículas conjugadas seleccionadas entre nanopartículas de platino conjugadas a polietilenglicol, nanopartículas de oro conjugadas a ácido hialurónico y sus mezclas.

2. Fibra según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la poliamida es poliamida 66.

10 3. Fibra según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** porque las nanopartículas metálicas son nanopartículas de oro conjugadas a ácido hialurónico.

4. Fibra según la reivindicación 3, **caracterizada** porque las nanopartículas de oro tienen un tamaño de 10 nm y el ácido hialurónico conjugado presenta un peso molecular medio de 5 KDa.

15 5. Fibra según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** porque las nanopartículas metálicas son nanopartículas de platino conjugadas a polietilenglicol.

6. Procedimiento para preparar la fibra textil según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, **caracterizado** porque comprende las etapas de:

20 (i) preparar un masterbatch a partir de una parte de la cantidad total de poliamida de partida del procedimiento y las nanopartículas conjugadas;

(ii) diluir el masterbatch obtenido con el resto de la poliamida;

25 (iii) calentar la masa resultante hasta obtener una masa fluida y homogénea; y

(iv) conformar la masa obtenida en la etapa anterior en forma de hilos.

30 7. Uso de una fibra textil según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, para la preparación de un producto textil.

35 8. Uso de la fibra textil definida en las reivindicaciones 1-5, o de un producto textil fabricado a partir de dicha fibra en un tratamiento cosmético.

40 9. Uso de la fibra textil definida en las reivindicaciones 1-5, o de un producto textil fabricado a partir de dicha fibra como sistema de liberación de nanopartículas de oro conjugadas a ácido hialurónico y/o de nanopartículas de platino conjugadas a polietilenglicol.

45

50

55

60

65

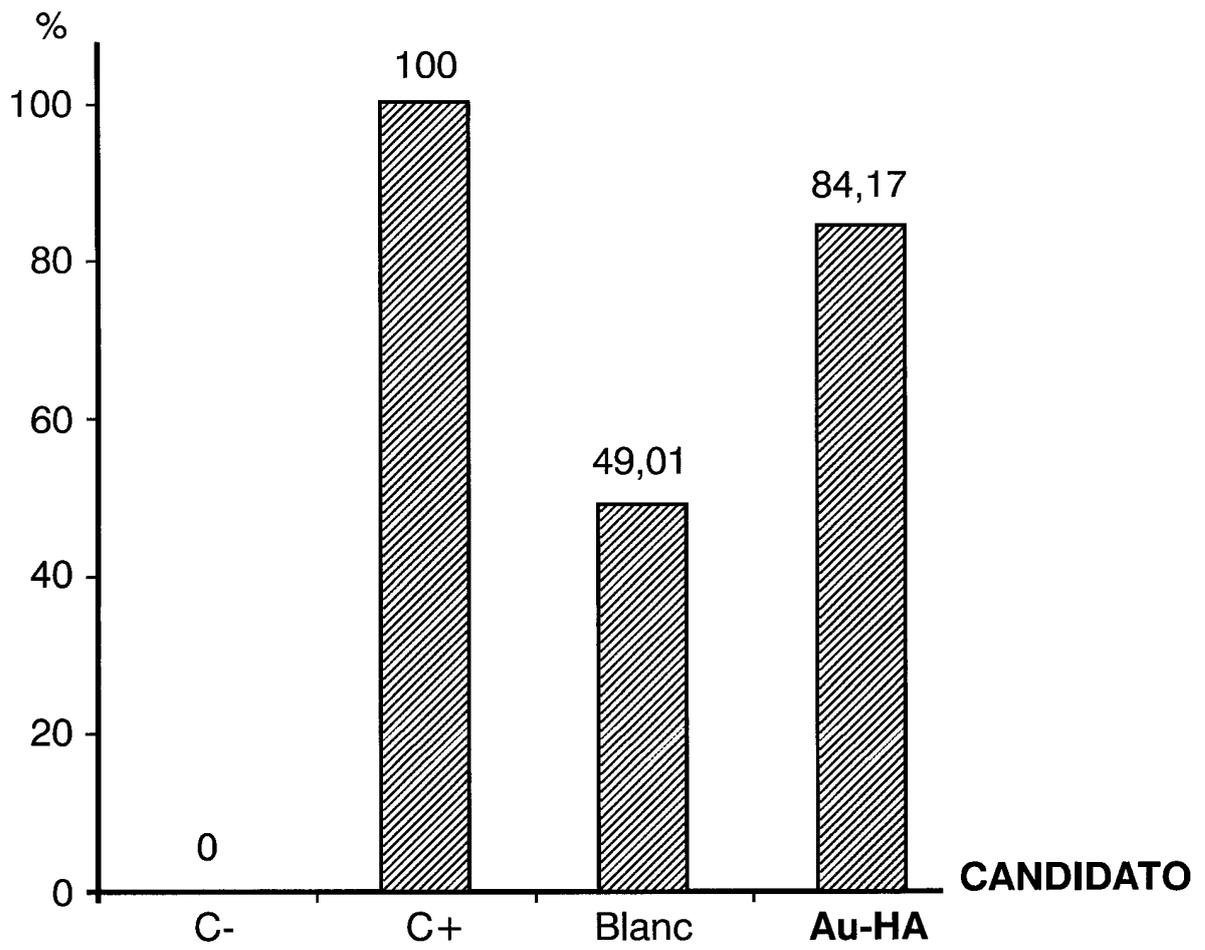


FIG. 1

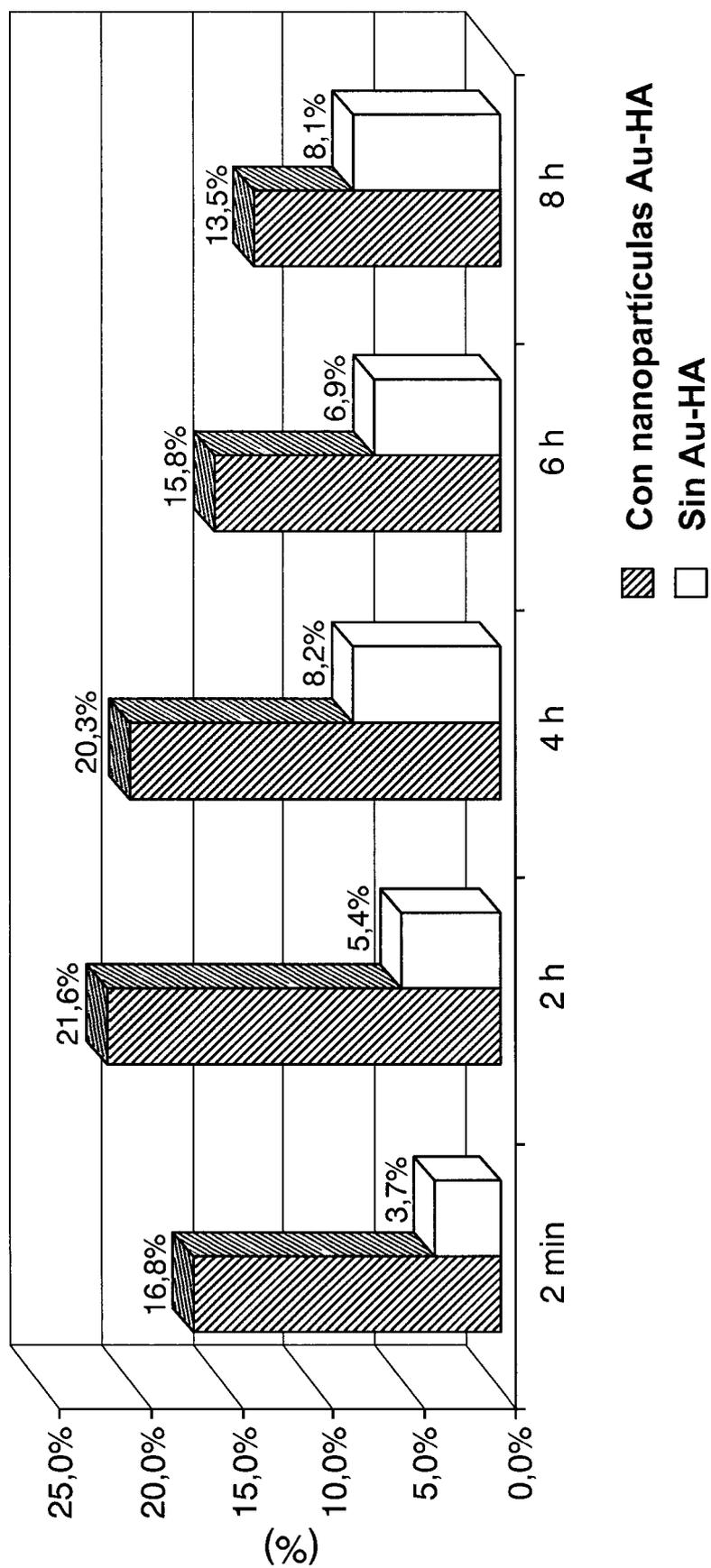
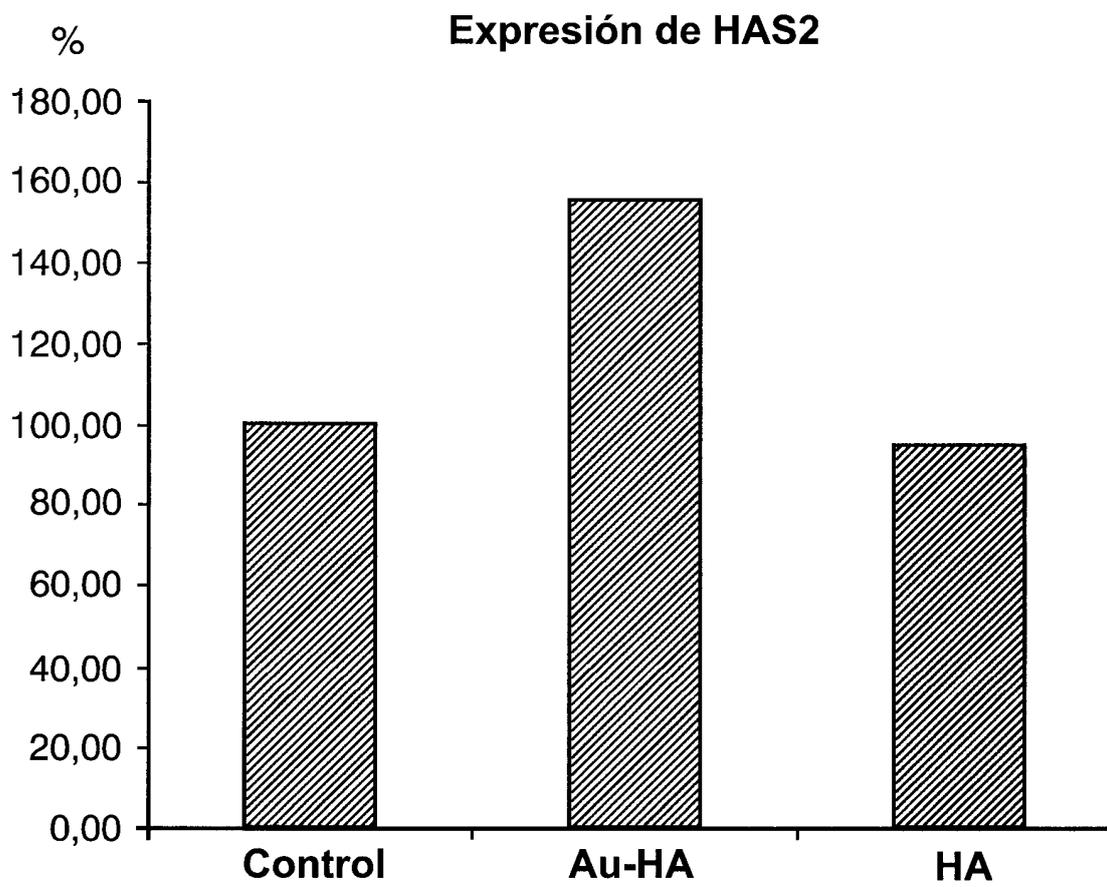


FIG. 2



**FIG. 3**



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031260

②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.08.2010

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	FR 2921675 A1 (UNIV CLAUDE BERNARD LYON et al.) 03.04.2009, página 7, líneas 16-19; página 12, líneas 9-16.	1-9
A	WO 2009087254 A1 (ENDOR NANOTECHNOLOGIES S L et al.) 16.07.2009, página 8, líneas 13-21; página 23, líneas 13-31.	1-9

**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**  
30.01.2012

**Examinador**  
M. C. Bautista Sanz

**Página**  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**A61K8/02** (2006.01)  
**D01F6/60** (2006.01)  
**A61K8/19** (2006.01)  
**A61K8/73** (2006.01)  
**D06M11/83** (2006.01)  
**D06M15/03** (2006.01)  
**A61Q19/08** (2006.01)  
**B82Y5/00** (2011.01)

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

D01F, A61K, D06M, A61Q, B82Y

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, NPL, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.01.2012

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-9	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-9	<b>SI</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 se publica.

**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	FR 2921675 A1 (UNIV. CLAUDE BERNARD LYON et al.)	03.04.2009
D02	WO 2009087254 A1 (ENDOR NANOTECHNOLOGIES S L et al.)	16.07.2009

**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**

El objeto de la invención es una fibra textil de poliamida que comprende nanopartículas de platino conjugadas con polietilenglicol o de oro conjugadas con ácido hialurónico o sus mezclas así como el procedimiento de preparación y su uso para productos textiles con aplicación en el campo de la cosmética por liberación de las nanopartículas conjugadas.

El documento D01 divulga la preparación de un filamento de ácido hialurónico por hilado en húmedo así como su aplicación en cosmética y preparación de tejidos (página 7, líneas 16-19; página 12, líneas 9-16).

El documento D02 divulga un compuesto conjugado que comprende una nanopartícula metálica de oro y un oligómero de ácido hialurónico, la elaboración de composiciones cosméticas que contienen dicho conjugado así como su uso en tratamientos cosméticos (página 8, líneas 23-21; página 23, líneas 13-31).

Ninguno de los documentos citados ni cualquier divulgación relevante de los mismos divulga ni contiene sugerencia alguna que dirija al experto en la materia a una fibra textil de poliamida con nanopartículas conjugadas como la recogida en la reivindicación 1 de la solicitud.

En consecuencia, las reivindicaciones 1 a 9 cumplen con los requisitos de novedad y actividad inventiva según los artículos 6.1 y 8.1. de la Ley 11/1986 de Patentes.