

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 180**

51 Int. Cl.:

<b>D06M 16/00</b>	(2006.01) <b>A61K 8/97</b>	(2007.01)
<b>D06P 1/34</b>	(2006.01) <b>A61Q 19/04</b>	(2006.01)
<b>A61Q 5/06</b>	(2006.01) <b>A61Q 5/10</b>	(2006.01)
<b>D06P 5/15</b>	(2006.01) <b>A61K 8/66</b>	(2006.01)
<b>D06P 5/20</b>	(2006.01)	
<b>D06M 10/02</b>	(2006.01)	
<b>D06P 5/22</b>	(2006.01)	
<b>D06M 11/34</b>	(2006.01)	
<b>A23L 5/43</b>	(2006.01)	
<b>A23L 29/00</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2012 PCT/IB2012/052395**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2012 WO12153318**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2012 E 12731686 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2708641**

54 Título: **Método de coloración de materiales con colorantes naturales y artículos correspondientes**

30 Prioridad:

**12.05.2011 PT 2011105698**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**18.07.2019**

73 Titular/es:

**TINTEX - TEXTILES, S.A. (100.0%)  
Zona Industrial Polo 1 Campos, Apartado 99  
Campos  
4920-009 Campos V.N. de Cerveira, PT**

72 Inventor/es:

**DOS SANTOS MARINHO DA SILVA, CARLA  
JOANA;  
DA ROCHA CARDOSO, ANA PATRÍCIA;  
ANTUNES BARROS, ALEXANDRE ANTÓNIO;  
MACHADO, MARIA JOSÉ;  
DO CARMO CRISPIM RIBEIRO, LUÍS FILIPE;  
TARRIO AGREIRO BEZERRA, RODRIGO JOSÉ y  
MONTEIRO RODRIGUES, ANTÓNIO JOSÉ**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 720 180 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método de coloración de materiales con colorantes naturales y artículos correspondientes

5 **Campo técnico de la invención**

La materia descrita en la presente invención se refiere a un proceso para preparar materiales/sustratos coloreados con buenas características en términos de comportamiento y solidez, usando únicamente agentes biodegradables naturalmente presentes en la naturaleza, usando un proceso ecológico que es inocuo para el usuario final ya que no se genera ningún residuo tóxico o persistente.

El proceso de coloración descrito en el presente documento cubre el uso de extractos vegetales y enzimas, los cuales se usarán para generar color *in situ* en diversos sustratos, así como los materiales coloreados obtenibles mediante el método descrito en la presente invención. Los materiales preparados, por tanto, se pueden usar para producir diversos artículos tales como ropa, zapatos, tapicerías, revestimientos, textiles para hogar, alfombras, etc.

**Antecedentes de la invención**

Uno de los procesos más contaminantes en las industrias del cuero y textil es el teñido, un proceso dirigido a proporcionar color a un sustrato dado, siendo su objetivo, como regla general, la coloración permanente del mismo. Además del elevado consumo de agua, energía y productos químicos auxiliares (sales, agentes tensioactivos, agentes mordientes, es decir una sustancia que se añade al baño de colorante con la función específica de mantener la durabilidad del color, ser más resistente a los lavados, los detergentes, los agentes blanqueantes y a la exposición solar), los colorantes sintéticos que se usan pueden persistir más tiempo en el medio ambiente y no se degradan fácilmente (compuestos persistentes), causando un problema medioambiental en los sistemas de tratamiento de aguas residuales, ya que son muy difíciles de eliminar del medio ambiente.

Junto con el deseo del consumidor de colores más brillantes y estables, los colorantes sintéticos se produjeron para que fueran más eficaces y, por tanto, más visibles y menos biodegradables en las corrientes de aguas residuales. Las moléculas de colorante se diseñaron para que fueran estables y resistentes a la degradación química, biológica y lumínica, entre otras. El tratamiento del efluente, por tanto, es difícil y constituye un serio problema medioambiental.

En este contexto, el desarrollo de métodos de coloración innovadores menos contaminantes con buenas propiedades de solidez es una necesidad fundamental para las industrias del cuero y textil, principalmente en el sector de la ropa. Debido a la creciente preocupación por el medio ambiente, reflejada en las imposiciones legales cada vez más restrictivas y también en la conciencia progresiva del tejido empresarial respecto a los problemas medioambientales, la búsqueda de tecnologías más limpias para procesar cuero y textiles que puedan prevenir o mitigar los daños medioambientales asume un papel fundamental.

Así pues, es muy importante para las empresas la inversión en sistemas de procesamiento innovadores para reducir el impacto ambiental e incrementar esencialmente el valor añadido de sus productos, por su calidad y originalidad. Este es el alcance de la presente invención que se dirige a aplicar métodos innovadores y ecológicos a diversos sustratos textiles y de cuero, entre otros, para proporcionarles un color dado.

Una de las tendencias reales en el sector de la ropa es el uso de colorantes naturales extraídos de hojas, corteza o pulpa de diversas frutas o vegetales. Estudios recientes han notificado el uso de colorantes naturales para la coloración de diversos sustratos textiles, principalmente lana y algodón [Bechtold T, Mahmud-Ali A, Mussak R. 2007. *Dyes and Pigments* 75: 287-293].

Uno de los mayores obstáculos para el uso de estos colorantes es su baja solidez al lavado, la luz, el frotamiento y el sudor (*Natural Dyes*. Editado por E. Perrin Akçakoca Kumbasar, ISBN 978-953-307-783-3, InTech, Publicado: 14 de noviembre de 2011. DOI: 10.5772/1817).

Adicionalmente, cuando se usan colorantes naturales para teñir sustratos naturales, se usa una cantidad excesiva de tintes, sales y agentes mordientes, para posibilitar el proceso de coloración. Como ejemplo, para la coloración de algodón con colorantes naturales el proceso consiste en colocar el sustrato en una solución a 70-100 °C y pH 10-12, con de un 10 a un 50 % o más del colorante natural, 5-20 g/l de sal así como agentes mordientes (aluminio, cromo, hierro, entre otros). Estos agentes mordientes son extremadamente peligrosos para el usuario y el medio ambiente además de incrementar el proceso de teñido.

El documento WO 2001/044563 notifica la coloración mediante la puesta en contacto del material con una mezcla de diamina aromática y uno o más de un naftol y un aminonaftaleno y un sistema de oxidación que comprende una fuente de peróxido de hidrógeno y una enzima que exhibe actividad peroxidasa o actividad oxidasa sobre uno o más de los compuestos de la mezcla. El material puede ser un tejido, un hilo, una fibra, una prenda de ropa o una película hechos de piel, pellejo, cuero, seda o lana, o hechos de diacetato, lino, fibra de lino. Lyocell, poliacrílico,

poliamida, poliéster, ramio, rayón, triacetato o viscosa. Aunque el citado documento es de 2001, esta tecnología no se ha implementado aún en la industria del cuero y textil. Una de las mayores limitaciones es debida a la baja solidez del citado proceso de teñido. Inevitablemente, las condiciones de polimerización se han de estudiar muy bien con respecto al sustrato, los componentes naturales y las enzimas, de modo que la polimerización *in situ* genere el color permanentemente en la superficie del sustrato. Todas las invenciones previas ignoraron este hecho, justificando la comunicación de procesos ineficaces en lo que se refiere a la solidez del color al uso (lavado, frotamiento, sudor y luz, por ejemplo).

El documento WO 2009/051569 describe un proceso de teñido para materiales textiles de algodón y poliamida con colorante índigo (I.C. azul cuba 1) usando una enzima, reductasa u oxidasa, en presencia de un mediador redox (por ejemplo, 1,8-dihidroxi-9,10-antraquinona) o un agente oxidante (por ejemplo, peróxido de hidrógeno) para promover la reducción del índigo. La invención pretende reducir los elevados costes y el negativo impacto ambiental de los procesos de teñido convencionales para fibras de celulosa y poliamida, con colorantes de cuba, específicamente con colorantes índigo.

El documento US 2009/0226589 A1 describe un proceso químico de producción de colorantes más estables y resistentes para la coloración de sustratos textiles, papel, cuero, lana y cosméticos, usando extractos vegetales solubles en agua modificados mediante mezcla con un mordiente vegetal, un tanino de mimosa. El proceso descrito incluye la preparación de los colorantes naturales mediante extracción de las plantas y mezcla con el tanino, la homogeneización de la solución y la deshidratación de la mezcla condensada. Los colores obtenidos eran amarillo, naranja, verde, azul y rojo, siendo el objetivo de los inventores la sustitución de colorantes que contienen anilinas, los cuales son perjudiciales para el medio ambiente e influyen en la salud de los usuarios y consumidores. Los autores señalan que las muestras textiles teñidas con estos colorantes presentan una buena penetración, un buen rendimiento de color y una excelente solidez, si bien no presentan ningún valor para estos parámetros.

El documento WO 99/15137 comunica el uso de una composición enzimática formulada en espuma para la coloración de fibras basadas en queratina tales como cabello, piel, cuero y lana, que comprende al menos 1) una enzima oxidante, normalmente una oxidoreductasa seleccionada entre el grupo de las lacasas y enzimas relacionadas con oxidasas y peroxidasas, 2) al menos un agente espumante, seleccionado entre el grupo de detergentes y tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros y zwitteriónicos y 3) al menos un precursor, seleccionado entre el grupo de diaminas, aminofenoles y fenoles e, idealmente, 4) al menos un modificador, seleccionado entre el grupo de diaminas aromáticas, m-amino fenoles y polifenoles.

El documento describe también un método de coloración de fibras de queratina usando la composición de espuma, que permite una mejor uniformidad del color, con un daño menor del cabello.

El documento WO 99/17720 describe el uso de una composición enzimática para tratar fibras de queratina, preferentemente para su teñido, que contiene oxidoreductasas con 2 electrones en presencia de un donador y al menos un tensioactivo aniónico.

El documento WO 02/47633 notifica un agente para la coloración de fibras de queratina que contiene al menos un compuesto con un centro reactivo nucleófilo, al menos un alcohol del grupo de derivados de alcoholes arílicos y alcoholes bencílicos y al menos una enzima oxidante adecuada.

El documento WO 02/30371 describe una composición capaz de proporcionar una pigmentación natural y el método para obtener esa composición, para la coloración de la piel y/o fibras de queratina. La composición comprende al menos una enzima con actividad de propigmentación y una cantidad adecuada de un sistema catalítico que contiene sales y óxidos de Mn (II) y/o Zn (II) y un segundo constituyente del grupo de los hidrogenocarbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos y mezclas de los mismos.

Por lo que respecta al teñido de cuero, solo existen invenciones para la coloración de cuero con colorantes sintéticos. A modo de ejemplo, el documento WO 2002/020897 describe un proceso para el teñido de cuero curtido con alta intensidad y excelente solidez, usando un proceso que consiste en pretratar el cuero curtido en (a) un baño alcalino que contiene amoníaco, aminas primarias o una mezcla de amoníaco y aminas primarias, y después con un compuesto orgánico polifuncional que contiene al menos un aldehído como grupo funcional, o (b) en un medio ácido que contiene un compuesto orgánico polifuncional y amoníaco, aminas primarias o una mezcla de amoníaco y aminas primarias, y (c) teñir en un medio alcalino con un colorante soluble en agua que contiene al menos un grupo funcional capaz de reaccionar con el grupo funcional del compuesto orgánico, estableciendo un enlace covalente.

El documento WO 2010/034832 describe el teñido de cuero con colorantes monoazo y sales de los mismos. De acuerdo con los inventores, esta formulación es excelente para teñir el cuero de amarillo con excelente solidez.

El documento WO 2007/144280 describe colorantes tricatiónicos que contienen grupos aromáticos o heteroaromáticos con una fórmula molecular específica.

El documento WO2006070402 se refiere a un proceso para preparar una prenda de ropa que consiste en: (i)

seleccionar una fibra/hilo/tejido natural adecuado, (ii) infundir energía de color mediante teñido de la fibra/hilo/tejido natural usando colorantes naturales. (iii) infundir energía de cristales en el tejido, (iv) tratar dicha prenda con el antimicrobiano natural a fin de obtener el tejido deseado con energía de color y energía de cristales infundidos.

5 El documento JP2002266258 y Week 200318, *Thomson Scientific*, Londres, GB; AN 2003-178428 divulgan una composición basada en dos componentes para el teñido de un tejido en el que la composición comprende extractos naturales para la coloración y una enzima (oxidasa; lacasa).

10 El papel de las enzimas en el procesamiento del cuero se limita a procesos para eliminar la piel y las grasas, en los que las proteasas, lipasas y amilasas tienen una importante función (para el pelado y desengrasado, por ejemplo).

### Sumario de la invención

15 La presente invención describe un método para proporcionar color a diversos materiales/sustratos, usando compuestos naturalmente presentes en la naturaleza - colorantes naturales - lo que implica poner en contacto el material con una mezcla de extractos vegetales y enzimas con actividad oxidasa, oxidorreductasa o peroxidasa en los extractos y también el pretratamiento del material con plasma y/u ozono. Los materiales/sustratos pueden ser tejidos, fibras, hilos, películas o estructuras de origen natural o sintético tales como, si bien no se limitan a los mismos: pelo, piel, cuero, cabello, seda, lana, angora, cachemir, algodón, fibra de lino, yute, cáñamo, sisal, corcho, Lyocell, poliamida, poliéster, acetato o viscosa y mezclas de los mismos.

25 Uno de los problemas que pretende resolver la presente invención es la descripción de un proceso de coloración con colorantes naturales que permita la penetración del colorante en el material y su durabilidad, es decir, la solidez del color al uso (lavado, frotamiento, sudor, luz, por ejemplo).

30 Este problema se resuelve impregnado el material/sustrato en un baño de agua funcional y activando previamente el material. La activación se puede efectuar usando plasma a presión atmosférica y/u ozono, a fin de generar grupos funcionales específicos en la superficie y asegurar, por tanto, un enlace covalente eficaz entre los precursores enzimáticos y todos los tipos de sustratos. Se ha observado que la generación de grupos funcionales en la superficie del sustrato, como grupos polares, por ejemplo grupos hidroxilo o carboxilo, es fundamental para asegurar un enlace covalente de los precursores naturales al sustrato y consiguientemente la solidez de la coloración. Se consiguieron también mejores resultados de la fijación y solidez del color del material cuando este se expuso a una etapa adicional de cambio de pH.

35 No hay ningún proceso descrito en la literatura para la coloración con solidez de fibras sintéticas o cuero con colorantes naturales, sin añadir colorantes sintéticos y/o agentes químicos como mordientes y/o sales.

40 Una realización de la presente invención describe un método de coloración de materiales con colorantes naturales que comprende las siguientes etapas:

- preparar un baño de agua (baño de funcionalización) con extractos de origen natural para la coloración y enzimas con actividad oxidasa o peroxidasa - oxidorreductasas - en los extractos indicados, a temperaturas de 30-60 °C y un pH de 4-6, preferentemente de 40-50 °C y un pH entre 4 y 5;
- 45 • impregnar el material para la coloración en el baño anteriormente mencionado, al que se pueden añadir, en casos preferentes, compuestos para controlar el pH o tampones, como ácido acético, por ejemplo.

50 La enzima se mantiene activa en el baño de funcionalización permitiendo la reutilización de la misma para la coloración de diferentes materiales/sustratos hasta 5 veces, lo que posibilita la reducción de la carga contaminante en comparación con un proceso convencional de coloración/teñido.

55 Se describe también en la presente invención un proceso de tratamiento posterior para fijar permanentemente el color al sustrato, permitiendo excelentes resultados de los sustratos coloreados en cuanto a solidez (hasta más de 30 ciclos de lavado) y resistencia (al frotamiento, sudor, etc.). Los materiales preparados de acuerdo con la presente invención son inocuos para la salud o el medio ambiente, y tienen también un elevado grado de solidez, lo que les confiere características apropiadas para diversas aplicaciones que varían entre muebles, sombreros, zapatos, prendas de ropa, tapicerías, entre otros.

60 La presente invención propone un método innovador de coloración: la biocoloración, usando oxidorreductasas. Esta clase de enzimas promueve reacciones de oxidación/reducción que son capaces de proporcionar color a los sustratos usando precursores enzimáticos adecuados.

65 En una realización preferente, los materiales que se van a colorear mediante el método de coloración descrito en el presente documento se pueden someter previamente a un proceso de pretratamiento con plasma y/u ozono.

En una realización preferente, el material impregnado mediante el método de coloración descrito por la presente

invencción se puede someter posteriormente a una etapa en la que el pH se ajusta a un valor entre 2 y 6. Este tratamiento posterior permite la fijación profunda del color al sustrato/material, para proporcionar excelentes resultados en cuanto a la solidez (mantener el color después de más de 30 ciclos de lavado) y la resistencia (frotamiento, sudor, etc.). Los materiales preparados de acuerdo con la presente invencción son inocuos para la salud y el medio ambiente, y tienen también un elevado grado de solidez, lo que les confiere características apropiadas para diversas aplicaciones que varían entre muebles, sombreros, zapatos, prendas de ropa, tapicerías, entre otros.

En otra realización preferente adicional del método de coloración descrito en la presente invencción, la concentración de la enzima mencionada puede variar entre 0,1 y 2000 mg/l; preferentemente entre 0,2 y 200 mg/l. Más preferentemente, la enzima puede ser de una fuente vegetal, animal o microbiano; en el que las enzimas pueden ser piranosa oxidasas, glucosa oxidasas, glicerol oxidasas, lactato oxidasas, piruvato oxidasas, uricasas, colina oxidasas, sarcosina oxidasas, bilirrubina oxidasas, lacasas, tirosinasas, peroxidasas, catalasas, superóxido dismutasas, o mezclas de las mismas. Dentro del grupo de las lacasas, los mejores resultados se obtuvieron para la lacasa fúngica o *Aspergillus laccase*.

Las oxidorreductasas promueven la polimerización *in situ*, y entre esta clase se pueden encontrar las lacasas, que son enzimas capaces de oxidar compuestos polifenólicos que tienen como aceptor final de los electrones el oxígeno. Estas enzimas se pueden encontrar en plantas, hongos y algunas bacterias.

Las lacasas se consideran enzimas con mejores resultados respecto a la coloración de materiales/sustratos con colorantes naturales, principalmente sustratos de cuero y textiles, en la que se obtienen materiales coloreados con alta solidez, mediante la unión apropiada de los precursores naturales y las condiciones del proceso (temperatura, tiempo, pH), permitiendo conseguir un amplio rango de colores con buena solidez.

En una realización preferente del presente método, los precursores usados son compuestos que están naturalmente presentes en la naturaleza tales como diaminas, aminofenoles, fenoles, polifenoles, o mezclas de los mismos. Aún más preferentemente, extractos naturales polifenólicos tales como cafeína, teína, vainilla, extractos vegetales tales como de mimosa, quebracho, pino, castaño, jengibre, *Caesalpinia echinata*, o mezclas de los mismos. Puesto que el proceso se produce en condiciones moderadas de temperatura y pH, no se usa ningún pigmento (compuesto sintético que normalmente es persistente) usando solamente compuestos naturales y enzimas, lo que reduce el riesgo de reacciones alérgicas. Este método de coloración innovador, por tanto, se alza como un proceso ecológicamente sostenible y atractivo para el usuario final, debido a su creciente concienciación.

En otra realización preferente del método de coloración descrito en la presente invencción, los extractos naturales mencionados son diaminas, aminofenoles, fenoles, polifenoles, o mezclas de los mismos, preferentemente, extractos naturales polifenólicos tales como cafeína, teína, vainilla, extractos vegetales tales como de mimosa, quebracho, pino, castaño, jengibre, *Caesalpinia echinata*, o mezclas de los mismos. La concentración de estos extractos vegetales varía entre 20 y 600 g/kg o.w.f. - del peso del tejido (*of weight of fabric*) -, más preferentemente entre 100 y 400 g/kg o.w.f.

El método de coloración descrito en la presente invencción se puede llevar a cabo durante un periodo de 30 minutos a 6 horas, preferentemente de 1, 2, 3, 4, 5 horas, dependiendo del color deseado, la intensidad del mismo y el tipo de enzima y agentes naturales usados en el baño de funcionalización/impregnación.

Los materiales coloreados mediante el método de coloración descrito en la presente invencción pueden ser pelo, piel, cuero, cabello, seda, lana, angora, cachemir, algodón, fibra de lino, yute, cáñamo, sisal, corcho, Lyocell, poliamida, poliéster, polipropileno, poliuretano, acrílico, acetato, elastano, nailon o viscosa y mezclas de los mismos.

Los materiales coloreados con los colorantes naturales obtenibles mediante el método de coloración descrito en la presente invencción muestran una solidez del color de al menos 4 en la escala de grises, más preferentemente entre 4 y 5 en la escala de grises. Los materiales pueden ser sintéticos o naturales tales como pelo, piel, cuero, cabello, seda, lana, angora, cachemir, algodón, fibra de lino, yute, cáñamo, sisal, corcho, Lyocell, poliamida, poliéster, polipropileno, poliuretano, acrílico, acetato, elastano, nailon o viscosa y mezclas de los mismos. La determinación de la solidez del color está normalizada y depende del tipo de solidez considerada (por ejemplo, la solidez al lavado, ISO 6330, la solidez al frotamiento ISO 12947, la solidez a la luz ISO 105 y la solidez al frotamiento en seco y en húmedo ISO 11640).

También es una realización preferente de la presente invencción los artículos producidos con los materiales coloreados obtenibles mediante el método de coloración descrito en la presente invencción. Estos artículos pueden ser prendas de ropa, cinturones, bolsos, sombreros o zapatos.

### Descripción detallada

La presente invencción describe un método para la coloración - teñido de materiales con colorantes naturales, lo que implica:

- el contacto del material tras el pretratamiento con una mezcla de (a) extractos vegetales y (b) una enzima con actividad oxidasa o peroxidasa sobre al menos uno de los extractos vegetales contenidos en la mezcla (a);
- y el pretratamiento del material que se va a colorear con plasma y/u ozono.

5 Los materiales/sustratos pueden ser tejidos, fibras, hilos, películas o estructuras de origen natural o sintético tales como, si bien no se limitan a los mismos, pelo, piel, cuero, cabello, seda, lana, angora, cachemir, algodón, fibra de lino, yute, cáñamo, sisal, corcho, Lyocell, poliamida, poliéster, polipropileno, poliuretano, acrílico, acetato, elastano, nailon o viscosa y mezclas de los mismos.

10 Los materiales/sustratos teñidos o coloreados de acuerdo con la presente invención son inocuos para la salud y el medio ambiente, ya que solo se usan colorantes naturales, el proceso usa condiciones moderadas de temperatura y pH, menos tiempo y tienen un elevado grado de solidez - hecho que, hasta el momento, no era posible con colorantes naturales - lo que proporciona al producto final características apropiadas para diversas aplicaciones industriales, que varían entre muebles, sombreros, zapatos, prendas de ropa, tapicerías, entre otros.

15 De forma sorprendente, el proceso de coloración descrito se produce a bajas temperaturas y en periodos de tiempo menores que los de los procesos de teñido convencionales, en el que se puede efectuar la coloración simultánea de sustratos naturales y sintéticos en una única etapa, lo que hace que el proceso sea más rentable desde el punto de vista ecológico y económico.

### Descripción de las figuras

25 Para una comprensión fácil de la invención se describirán ejemplos de las realizaciones preferentes de la invención que, no obstante, no pretenden limitar el objeto de la presente invención, en los que:

**Figura 1:** Rango ilustrativo de colores para muestras de cuero curtido (base blanca mojada), obtenidos mediante el proceso de bioloración.

30 **Figura 2:** Corte transversal de muestras de cuero (microscopio óptico Leica DM 2500M): a) obtenidas mediante el método de coloración descrito en el presente documento sobre base blanca mojada; b) teñido convencional sobre base azul mojada.

35 **Figura 3A:** Gráfico que muestra la influencia del diámetro de las fibras de lana sobre el valor K/S, obtenidas mediante el método de coloración descrito en el presente documento.

**Figura 3B:** Muestras de lana biocoloreada, con diferentes diámetros de fibra (ordenados según diámetro creciente).

40 **Figura 4A:** Fuerza a la rotura, obtenida a partir de la tensión de rotura promedio - curvas de deformación para muestras de lana sin colorear y coloreadas con el método descrito en el presente documento.

**Figura 4B:** Elongación a la rotura, obtenida a partir de la tensión de rotura promedio - curvas de deformación para muestras de lana sin colorear y coloreadas con el método descrito en el presente documento.

45 **Figura 5:** Gráfico de la variación del color como un porcentaje del valor inicial de K/S, obtenido para muestras de lana coloreadas mediante el método descrito en la presente invención, después de reutilizar el baño de coloración durante 5 ciclos consecutivos.

50 **Figura 6:** Gráfico de la variación del color como un porcentaje del valor inicial de K/S, obtenido para muestras de lana coloreadas mediante el método descrito en la presente invención, después de varios ciclos de lavado, realizado de acuerdo con la norma ISO 6330:2010.

55 **Figura 7:** Gráfico de IRTF - espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier - que muestra las diferencias sobre la superficie del cuero para cuero sin colorear (estándar), cuero coloreado con un colorante sintético y cuero coloreado mediante el método descrito en la presente invención.

De acuerdo con la presente invención, se preparan varios sustratos/materiales biocoloreados, es decir, materiales coloreados usando solamente compuestos naturales y enzimas.

60 La preparación de los sustratos comprende las siguientes etapas:

- Pretratamiento del sustrato usando una descarga de plasma, preferentemente de plasma químico usando gases reactivos, tales como oxígeno o nitrógeno y/o a una corriente de ozono, a temperatura ambiente;
- Preparación del baño de funcionalización que contiene enzimas y colorantes - agentes de origen natural (tales como diaminas, aminofenoles, fenoles, polifenoles, o mezclas de los mismos) adecuados para proporcionar el color deseado;

- Reacción del sustrato impregnado en el baño de funcionalización, por agotamiento, en condiciones adecuadas de pH, temperatura y agitación;
- Lavado de los sustratos para eliminar el exceso de agentes naturales no unidos covalentemente;
- Tratamiento posterior del sustrato mediante la adición de una cantidad adecuada de ácido o álcali para alcanzar un pH sobre la superficie del sustrato de entre 2 y 6, más preferentemente entre 3 y 5 y, aún más preferentemente, entre 4 y 5, para la fijación del color al sustrato de forma permanente;
- Lavado de los sustratos para eliminar el exceso de ácido o álcali, para su neutralización.

En una realización de la presente invención, las enzimas se pueden seleccionar entre el grupo de las piranosa oxidasas, glucosa oxidasas, glicerol oxidasas, lactato oxidasas, piruvato oxidasas, uricasas, colina oxidasas, sarcosina oxidasas, bilirrubina oxidasas, lacasas, tirosinasas, peroxidadasas, catalasas, superóxido dismutasas, o los extractos vegetales o animales que contienen las enzimas anteriormente mencionadas, en presencia de un donador adecuado (o sustrato) necesario para la acción de estas enzimas.

La concentración de las enzimas usadas puede variar entre 0,1 y 2000 mg/l, preferentemente entre 0,2 y 200 mg/l, dependiendo de su tipo y origen. Se usaron también diversos agentes de base fenólica o polifenólica naturalmente presentes en la naturaleza, tales como cafeína, teína, vainilla, diversos extractos vegetales tales como de mimosa, quebracho, castaño, pino, entre otros extractos naturales de plantas. Estos agentes se usan preferentemente en una concentración de entre 20 y 600 g/kg (o.w.f.), preferentemente entre 100 y 400 g/kg (o.w.f.). La relación-baño usada en el proceso de agotamiento puede variar entre 1:5 y 1:50 kg/l, y el intervalo de temperaturas de 30-60 °C, preferentemente de 40-50 °C. El pH del baño de impregnación puede que tenga que ser ajustado a un pH próximo a 4,5-5, preferentemente añadiendo ácido acético. No obstante, dependiendo del pretratamiento realizado, esta etapa se puede omitir. El proceso de coloración puede que se tenga que llevar a cabo durante un periodo de 30 minutos a 6 horas, preferentemente de 1, 2, 3, 4, 5 horas, dependiendo del color deseado, la intensidad del mismo y el tipo de enzima y agentes naturales usados en el baño de funcionalización o impregnación.

En otra realización de la presente invención, el sustrato/material puede que sea sometido todavía a una etapa final para el ajuste del pH, añadiendo un ácido o álcali, a fin de fijar el color al sustrato de forma permanente.

Por tanto, el principal objetivo de la presente invención es preparar sustratos biocoloreados usando un proceso ecológico y usando solamente compuestos naturalmente presentes en la naturaleza. Los materiales preparados usando la presente invención son inocuos para la salud y el medio ambiente, y tienen también un elevado grado de solidez, lo que les confiere características adecuadas para diversas aplicaciones que varían de prendas de ropa a zapatos, muebles, y tapicerías, entre otros.

### Ejemplos preferentes de aplicación

Los ejemplos siguientes se dan solo para proporcionar una mejor comprensión de la materia, se pueden combinar entre sí y no deben ser considerados como limitantes del alcance de la presente invención.

#### Ejemplo 1

Se introdujo una cantidad dada de piel de cabra y/o razas mezcladas con un curtido blanco mojado en un recipiente cerrado y se sometió a una corriente de ozono de 2,8 g/h durante 30 minutos. Tras este tiempo, se llevó a cabo el proceso de biocoloreación, añadiendo un 2 % (o.w.f.) de una lacasa fúngica comercial, un 11 % (o.w.f.) de extracto natural de *Caesalpinia echinata* (árbol brasileño conocido como Palo-Brasil) y un 2 % de extracto de jengibre (*Zingiber officinale*). Estas condiciones se seleccionaron para conseguir un cuero biocoloreado negro, y el proceso se efectuó durante 30 min, a 40 °C en un batán. El color del cuero es proporcionado por la elección apropiada de la enzima y los extractos vegetales, en el que se puede conseguir un amplio rango de colores (véase la Figura 1).

Tras el proceso de biocoloreación, se efectuó un proceso de tratamiento posterior con ácido fórmico, para asegurar la fijación profunda de los agentes naturales a la piel biocoloreada, y el cuero se lavó. La visualización del corte transversal (véase la Figura 2) permite verificar que el proceso de biocoloreación era eficaz, puesto que el color penetró en todo el espesor del cuero (Figura 2a) y mostrando un mejor rendimiento que el cuero con un curtido azul mojado teñido con un colorante sintético (Figura 2b). Uno de los factores más importantes para la coloración de sustratos es la profundidad de la coloración, que significa el grado de penetración del color a lo largo de todo el espesor del sustrato. Inicialmente se pensó que la biocoloreación sería solamente superficial. Sin embargo, fue posible verificar una excelente capacidad para la penetración del color a lo largo de todo el espesor del sustrato, mostrando también una uniformidad del color superior a la obtenida normalmente usando un procedimiento convencional, tal como se puede observar en la Figura 2.

Para validar sus características, se evaluaron las pieles biocoloreadas a fin de determinar la solidez del color al sudor, el frotamiento (en seco y en húmedo) y la resistencia del lado del pelo a las grietas y la rotura, un ensayo que se denomina normalmente "lastómero". Se decidió incluir también el análisis de la solidez a la luz, un parámetro importante en el caso de muestras biocoloreadas con mediadores naturales.

## ES 2 720 180 T3

Con respecto a la solidez al frotamiento, los ensayos se realizaron de acuerdo con la norma ISO 11640 (frotamiento en seco y en húmedo), en los que se espera un resultado mínimo de 4 en la escala de grises. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

- 5 - Frotamiento Veslic - pelo/grado de manchado - en seco (100 ciclos): 5;
- Frotamiento Veslic - pelo/grado de manchado - en húmedo (50 ciclos): 4.

Estos resultados son excelentes ya que el 5 es el valor máximo posible, lo que significa que no se produjo manchado.

10 Por lo que se refiere a la solidez del color al sudor, este parámetro se ensayó de acuerdo con la norma ISO 11641, en el lado del pelo, para evaluar el grado de manchado con diferentes tipos de fibras textiles. El resultado fue satisfactorio para todas las fibras ensayadas, principalmente, acrílico, algodón, Lyocell, nailon 6,6 y poliéster (4 en la escala de grises), y el peor resultado se obtuvo para la lana (3/4 en la escala de grises).

15 El resultado obtenido para la solidez a la luz, determinada de acuerdo con la norma ISO 105-B02 (lámpara de xenón), un parámetro crítico para la biocoloración con mediadores naturales, era igual a 4 (en la escala de azules), que se consideró un resultado excelente.

20 Adicionalmente, se llevaron a cabo ensayos físico-mecánicos para determinar la resistencia al desgarramiento (de acuerdo con la norma ISO 3377-2:2002) y la resistencia al alargamiento y a la tracción - "lastómero" (de acuerdo con la norma ISO 3376:2002). Los valores obtenidos muestran que el proceso de biocoloración no influye significativamente en las propiedades mecánicas de la piel. En el proceso de biocoloración con extractos vegetales se predijo una disminución de la resistencia mecánica de la piel, debido al hecho de que una dosis alta de este tipo de productos puede que genere una sobrecarga, reduciendo la lubricación de la estructura fibrosa de la piel.

30 El cuero biocoloreado negro se analizó también en cuanto a la detección de metales pesados (aluminio, bario, plomo, cobalto y cromo), aminas aromáticas, formaldehído, formaldehído libre, triclorofenol, tetraclorofenol y pentaclorofenol. No se detectaron estas especies químicas, o solo están presentes en cantidades traza, lo que significa que el proceso de biocoloración permite obtener cuero sin estas sustancias perjudiciales, con una reducción del riesgo de provocación de reacciones alérgicas y más atractivo para el usuario final, con una concienciación y una exigencia crecientes.

- Cantidad de metales pesados:

35 [Bario] < 5 ppm;

[Cobalto] < 5 ppm;

40 [Plomo] < 5 ppm;

[Aluminio] < 100 ppm;

[Cromo] < 500 ppm.

45 - Exento de aminas aromáticas (cantidad < límite de cuantificación - 30 ppm)

- Exento de pentaclorofenol (cantidad < límite de cuantificación - 5 ppm)

50 - Exento de tetraclorofenol (cantidad < límite de cuantificación - 0,1 ppm)

- Exento de triclorofenol (cantidad < límite de cuantificación - 5 ppm)

- Cantidad de formaldehído < 50 ppm

55 - Resistencia al frotamiento Veslic (en seco o en húmedo) > 3-4

- Resistencia del lado del pelo al alargamiento - lastómero > 7,0 mm

60 - Resistencia a la tracción > 20 N/mm<sup>2</sup>

- Resistencia al desgarramiento > 20 N (espesor < 1,0 mm)

### Ejemplo 2

65 Se introdujo una cantidad dada de lana merino (diámetro medio de la fibra de 23 µm) en un reactor de plasma a

presión atmosférica y se sometió a una descarga de plasma en las condiciones siguientes: velocidad de 10 m/min, gas reactivo: oxígeno al 3 % en una corriente de argón y potencia de la descarga de 9 kW.

5 Tras este proceso, la biocoloración se inició añadiendo 20 mg/l de una lacasa de *Aspergillus* y 20 mg/l de café, habiendo seleccionado las condiciones para obtener un tejido de lana marrón. Se observó que la penetración dentro de la lana era inversamente proporcional al diámetro de la fibra (Figura 3), ya que el aumento del número de capas de cutícula en la fibra impone una barrera a la penetración de los agentes naturales y, por tanto, la coloración es más superficial. El proceso se efectuó a 40 °C, durante un período de 4 horas, en un baño de agua con una velocidad de 150 r.p.m. Tras el proceso de biocoloración, se añadió ácido tricloroacético a fin de asegurar la fijación de los agentes naturales usados.

15 Para validar sus características, se evaluó la lana biocoloreadas en cuanto a la solidez del color al sudor, el frotamiento (en seco y en húmedo), la resistencia al desgarro en un dispositivo Instron (véase la Figura 4) y la penetración visual del color mediante microscopía óptica. Se observó que la lana biocoloreada no pierde ninguna resistencia en el proceso, en comparación con el control (Figura 4), también con excelentes resultados en cuanto a la solidez del color.

### Ejemplo 3

20 Una cantidad dada de poliamida se introdujo en un reactor de plasma a presión atmosférica y se sometió a una descarga de plasma en las condiciones siguientes: velocidad de 10 m/min, gas reactivo: nitrógeno al 3 % en una corriente de argón y potencia de la descarga de 9 kW.

25 Tras este tiempo, el proceso de biocoloración se llevó a cabo añadiendo 50 mg/l de una lacasa de *Aspergillus*, 10 g/l de extracto natural de *Caesalpinia echinata* (árbol brasileño conocido como Palo-Brasil) y 10 g/l de extractos de mimosa y quebracho, habiendo seleccionado las condiciones para obtener un tejido de poliamida naranja. El proceso se realizó durante 2 horas a 50 °C, en un baño de agua con 150 r.p.m. de agitación. Tras el proceso de biocoloración se añadió ácido acético a fin de asegurar la fijación de los agentes naturales usados en el proceso de biocoloración.

30 El baño de funcionalización se reutilizó durante 5 ciclos consecutivos, sin añadir ningún componente, y se obtuvo un buen rendimiento de la coloración del tejido, tal como se puede observar en la Figura 5. Este ejemplo demuestra que es posible reutilizar el baño de coloración hasta 5 ciclos, sin pérdidas significativas de la intensidad del color, mostrando una homogeneidad excelente.

35 Para validar sus características, se evaluó la poliamida biocoloreada a fin de determinar su solidez del color al lavado y al agua en un laboratorio certificado de referencia:

40 Solidez del color al agua (ISO 105 E01:1994) - cambio de color: 4-5

Solidez del color al lavado (ISO 105 C06:1994) - cambio de color: 4-5

45 Se analizó también la solidez del color después de 30 ciclos de lavado, realizado de acuerdo con la norma ISO 6330:2010 (véase la Figura 6). Los resultados demuestran que tras los primeros 5 ciclos el color naranja de la poliamida permanece prácticamente inalterado (en términos de porcentaje del valor inicial de K/S). Para la lana coloreada en el mismo baño, la solidez no fue satisfactoria, demostrando la importancia del uso de una enzima adecuada y extractos vegetales para cada sustrato y color que se está estudiando.

### Ejemplo 4

50 Se introdujo una cantidad dada de piel de cabra y/o de razas mezcladas con un curtido blanco mojado en un recipiente cerrado y se sometió a una corriente de ozono de 2,8 g/h durante 30 minutos.

55 Tras este tiempo, se llevó a cabo el proceso de biocoloración, añadiendo un 2 % (o.w.f.) de una lacasa fúngica comercial, un 11 % (o.w.f.) de extracto natural de *Caesalpinia echinata* (árbol brasileño conocido como Palo-Brasil) y un 2 % de extracto de jengibre (*Zingiber officinale*). Estas condiciones se seleccionaron para conseguir un cuero biocoloreado negro, y el proceso se efectuó durante 30 min, a 40 °C en un batán. Simultáneamente, se tiñó el mismo cuero con un proceso convencional de la industria del cuero, usando un colorante sintético para proporcionar el color negro.

60 Tras el proceso de coloración, las muestras se investigaron para tratar de identificar el colorante usado (natural frente a sintético). La Figura 6 destaca las diferencias encontradas en la caracterización química del cuero mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (IRTF/RTA). El colorante sintético tenía bandas diferenciadas del cuero estándar y del cuero biocoloreado, permitiendo la detección del proceso de coloración.

65

- Por tanto, el método descrito en la presente invención permite obtener también un método de investigación para rastrear el color, a fin de verificar el tipo de colorante usado (natural frente a sintético). El proceso de biocoloración se puede rastrear usando técnicas de análisis químico que se podrían usar por separado o combinadas para identificar los colorantes, tales como la espectroscopía UV-Vis y la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IRTF), la cromatografía, la espectrometría de masas y la formación de imágenes de resonancia magnética (IRM). Estas técnicas se podrían usar directamente sobre los sustratos coloreados o después de la extracción de los colorantes con disolventes adecuados. Adicionalmente, el control del proceso de biocoloración mediante el método descrito en la presente invención es posible, cuando se compara con otros métodos de coloración que usan colorantes naturales, ya que por primera vez se describe un proceso de coloración con altos niveles de solidez del color para fibras sintéticas usando solamente colorantes naturales y enzimas. Si el perfil cromatográfico encontrado revela que el colorante usado era natural, un simple análisis de la solidez al lavado permite detectar si el sustrato en cuestión se ha coloreado con el método descrito en la presente invención u otros procesos que usan colorantes naturales.
- 15 La presente invención no se restringe, naturalmente, ni por ningún medio, a los ejemplos descritos en el presente documento y un experto habitual de la técnica podría prever varias posibilidades de cambio sin desviarse de la idea general de la invención, tal como se define en las reivindicaciones.
- 20 Los ejemplos preferentes descritos anteriormente se pueden combinar obviamente entre sí. Las siguientes reivindicaciones definen adicionalmente realizaciones preferentes de la presente invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Método de coloración de materiales con colorantes naturales que comprende las siguientes etapas:
- 5       • preparar un baño de agua que comprende extractos de origen natural para la coloración y enzimas con actividad oxidasa o peroxidasa en los extractos indicados, a una temperatura de 30-60 °C y un pH de 4-6;
- impregnar el material para la coloración en el baño anteriormente mencionado;
- 10      en el que los materiales se someten previamente a un proceso de pretratamiento con plasma y/u ozono.
2. Método de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que la temperatura de coloración es de 40 °C y el pH está entre 4 y 5.
- 15      3. Método de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que el material impregnado se somete posteriormente a una etapa de ajuste del pH en la superficie del material indicado a un valor entre 2 y 6.
4. Método de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de la enzima indicada varía entre 0,1 y 2000 mg/l.
- 20      5. Método de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que la concentración de la enzima indicada varía entre 0,2 y 200 mg/l.
6. Método de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que las enzimas indicadas son de una fuente vegetal, animal o microbiana, preferentemente las enzimas indicadas son piranosa oxidasas, glucosa oxidasas, glicerol oxidasas, lactato oxidasas, piruvato oxidasas, uricasas, colina oxidasas, sarcosina oxidasas, bilirrubina oxidasas, lacasas, tirosinasas, peroxidadas, catalasas, superóxido dismutasas, o mezclas de las mismas.
- 25      7. Método de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que las lacasas indicadas son una lacasa fúngica, lacasa de *Aspergillus*.
- 30      8. Método de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de los extractos indicados de una fuente vegetal varía entre 20 y 600 g/kg o.w.f., preferentemente entre 100 y 400 g/kg o.w.f.
- 35      9. Método de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que los extractos naturales indicados son diaminas, aminofenoles, fenoles, polifenoles, o mezclas de los mismos.
10. Método de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que los extractos naturales polifenólicos indicados son cafeína, teína, vainilla, diversos extractos vegetales tales como de mimosa, quebracho, castaño, pino, jengibre, *Caesalpinia echinata*, o mezclas de los mismos.
- 40      11. Método de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que los materiales indicados para ser coloreados son pelo, piel, cuero, cabello, seda, lana, angora, cachemir, algodón, fibra de lino, yute, cáñamo, sisal, corcho, Lyocell, poliamida, poliéster, polipropileno, poliuretano, acrílico, acetato, elastano, nailon o viscosa y mezclas de los mismos.
- 45      12. Materiales que son coloreados con colorantes naturales obtenibles mediante el proceso descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en los que el color tiene una solidez de al menos 4 en la escala de grises medida de acuerdo con la norma ISO 11640.
- 50      13. Materiales de acuerdo con la reivindicación anterior, siendo los materiales indicados naturales o sintéticos, siendo preferentemente dichos materiales pelo, piel, cuero, cabello, seda, lana, angora, cachemir, algodón, fibra de lino, yute, cáñamo, sisal, corcho, Lyocell, poliamida, poliéster, polipropileno, poliuretano, acrílico, acetato, elastano, nailon o viscosa y mezclas de los mismos.
- 55      14. Artículos que comprenden los materiales coloreados de acuerdo con las reivindicaciones 12-13.
15. Artículos de acuerdo con la reivindicación anterior, siendo los artículos prendas de ropa, carteras, bolsos, zapatos, sombreros, cinturones y tapicerías, entre otros.
- 60

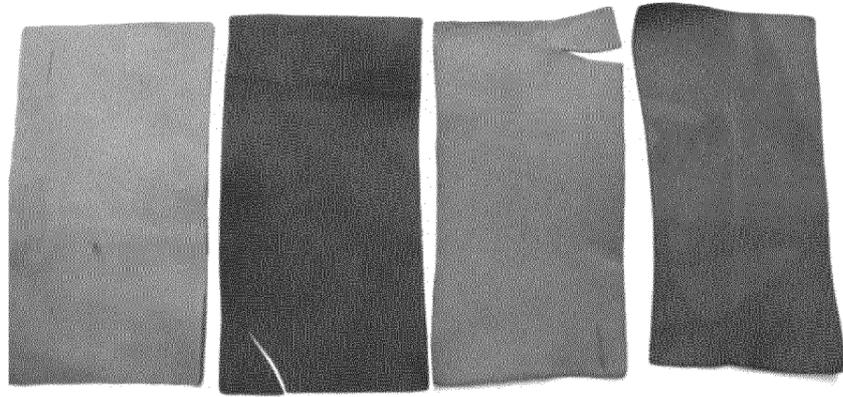


Fig. 1A

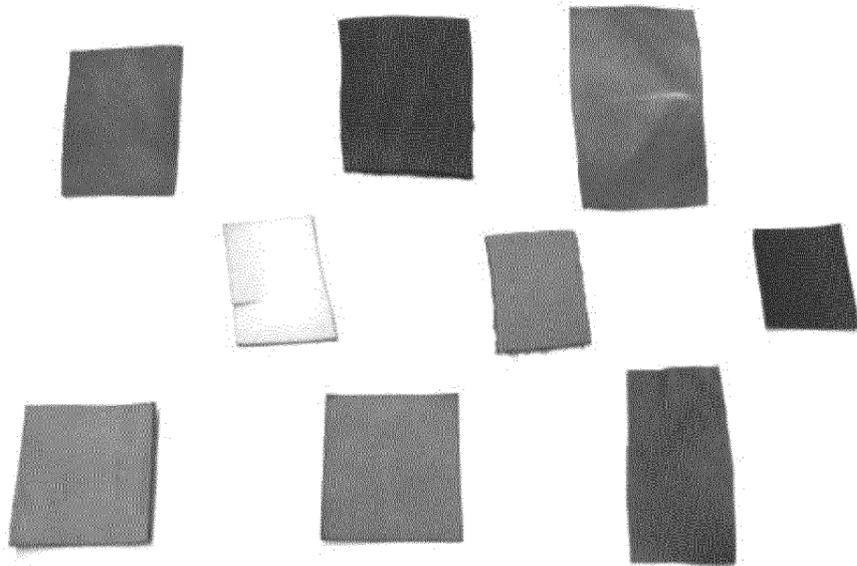


Fig. 1B

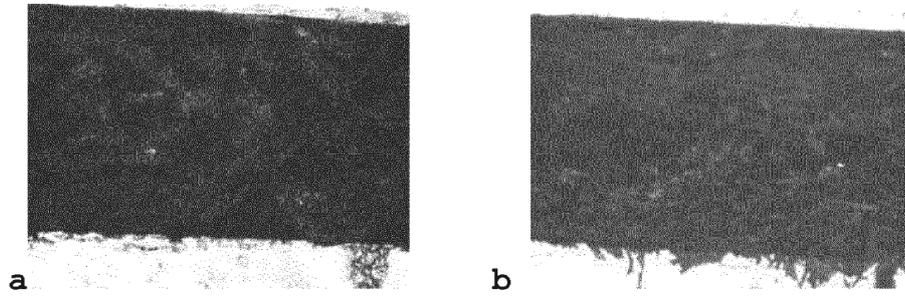


Fig. 2

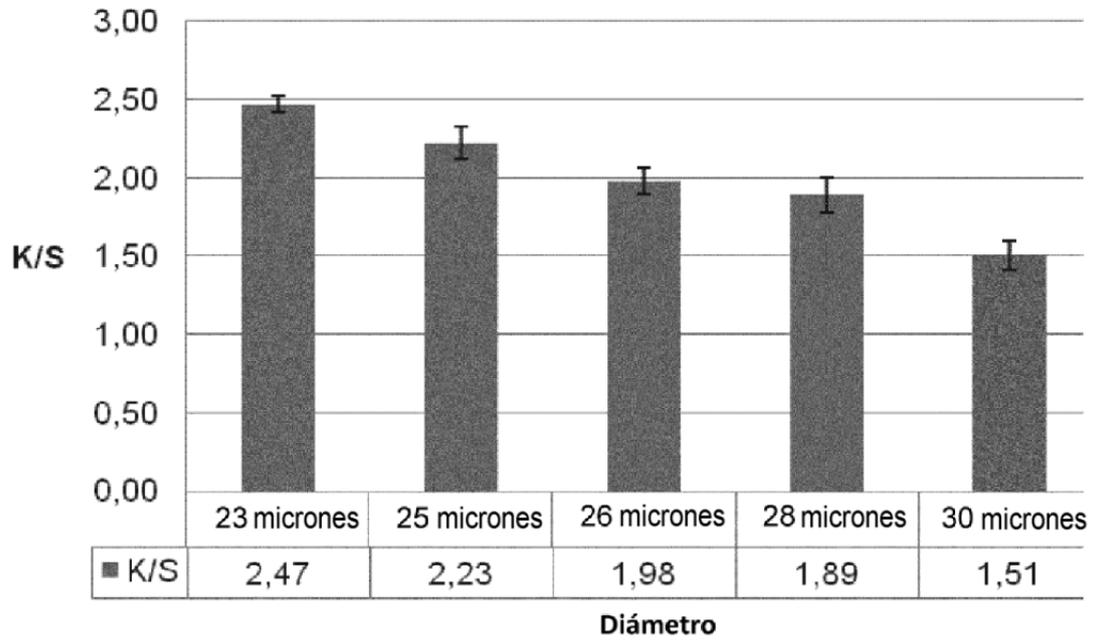


Fig. 3A

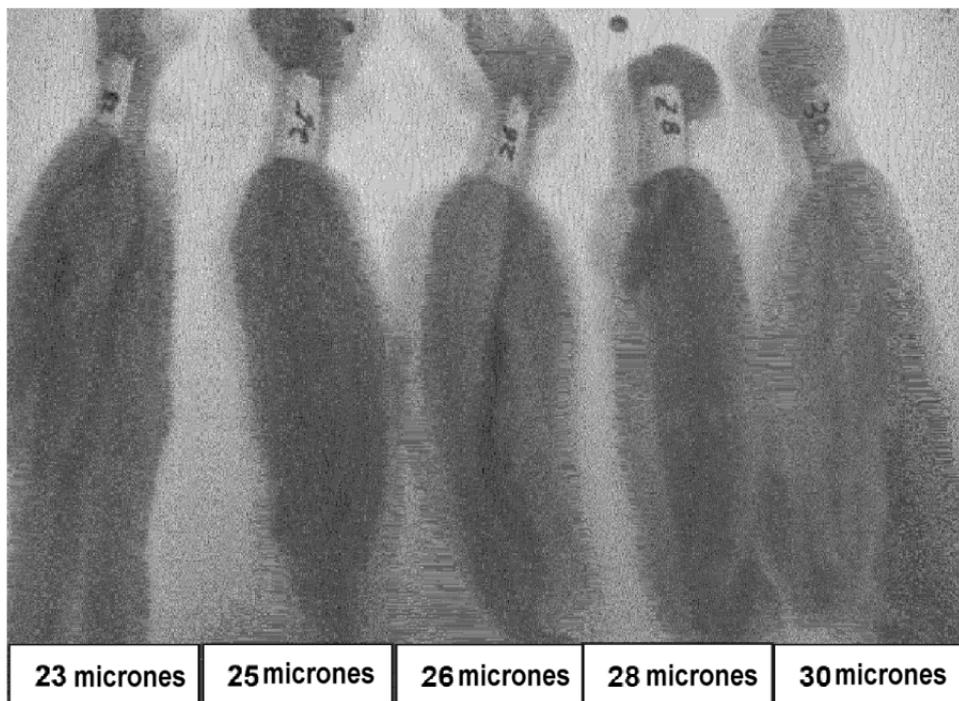


Fig. 3B

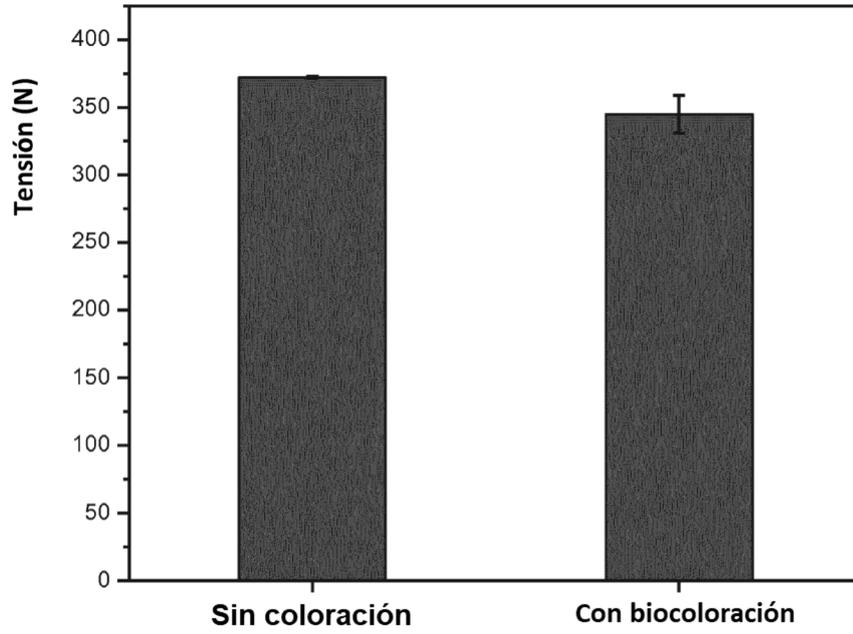


Fig. 4A

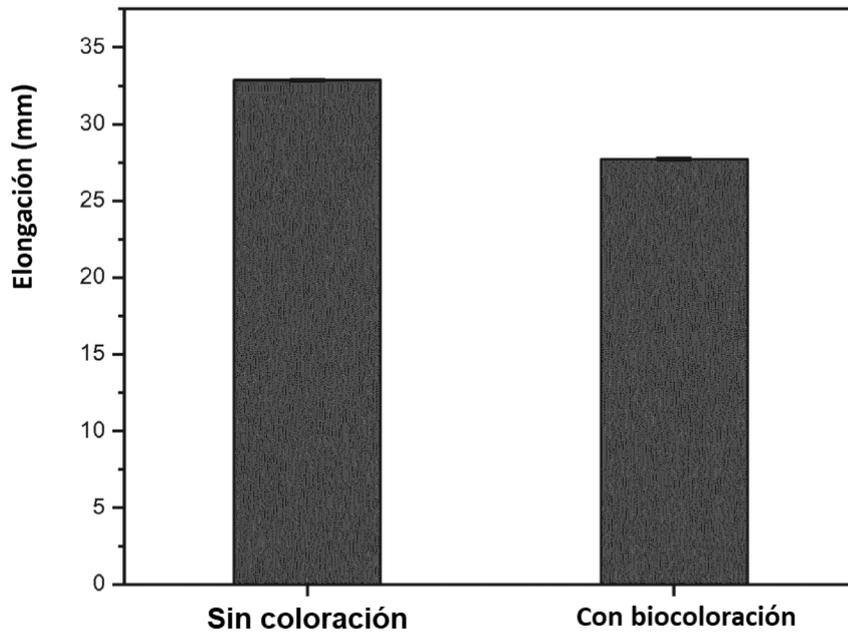


Fig. 4B

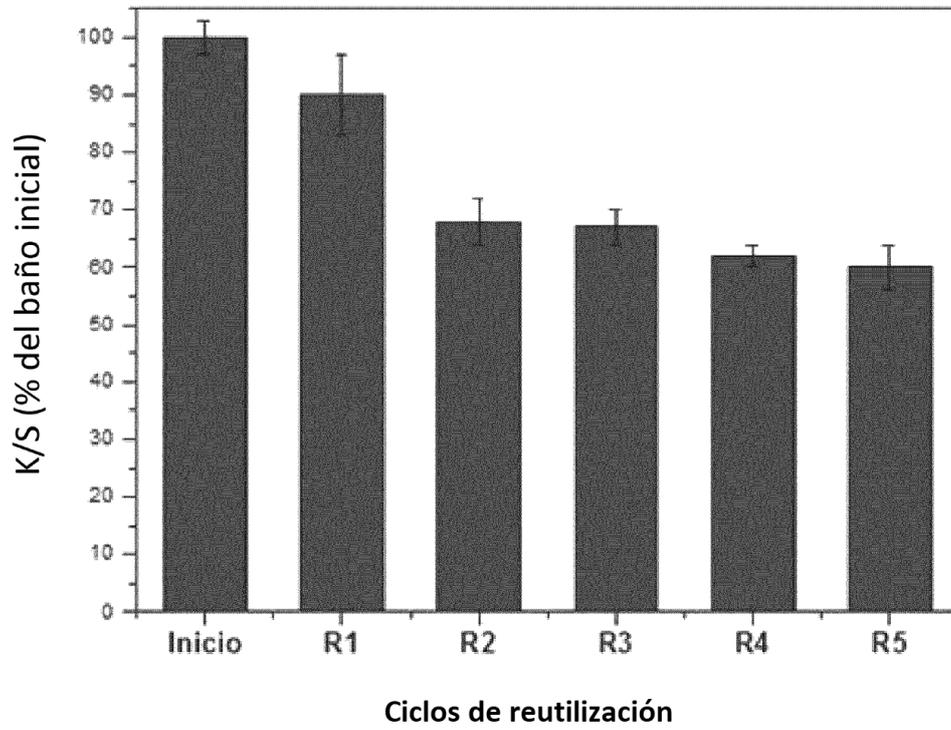


Fig. 5

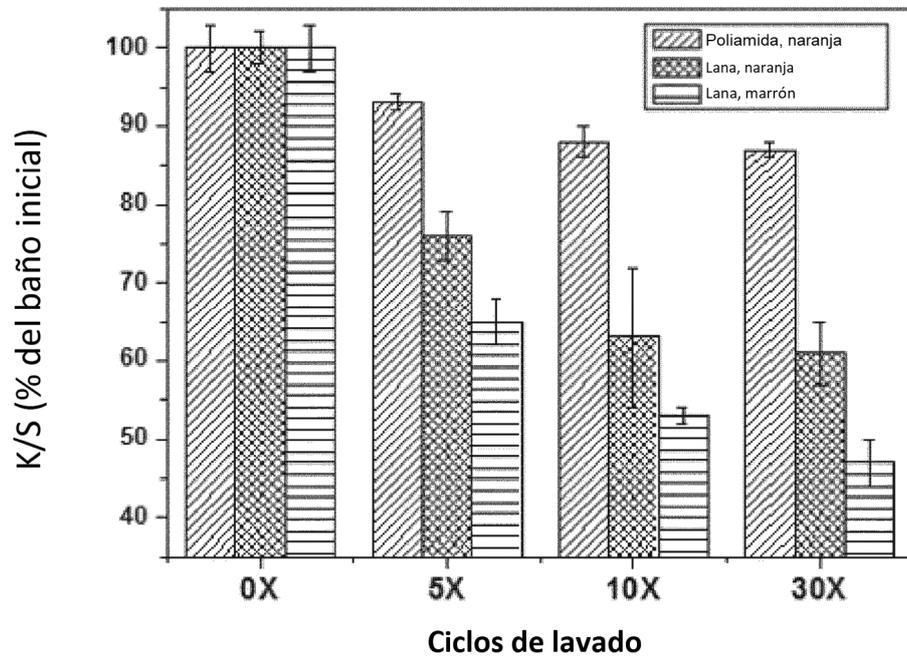


Fig. 6

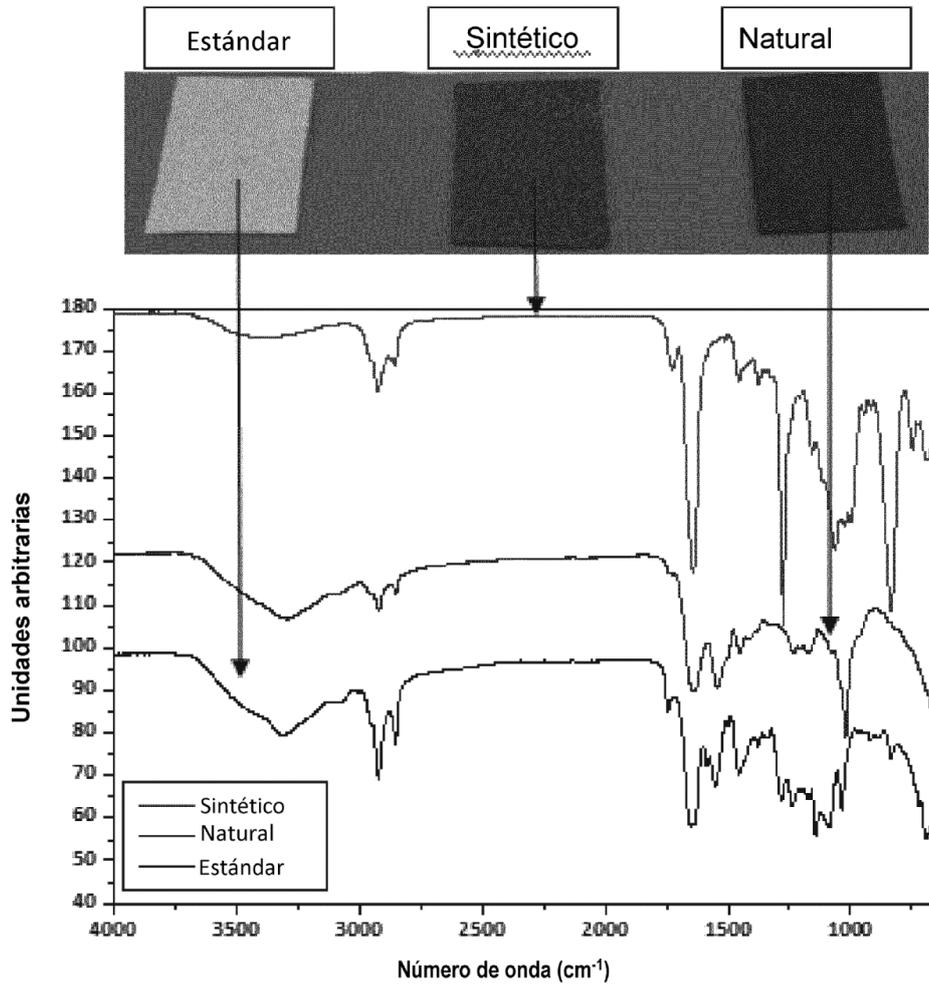


Fig. 7