



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00292**

(22) Data de depozit: **15/05/2017**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2018 BOPI nr. **11/2018**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **ATHANASIU ANCA ANGELA,
BD. CAROL I NR. 54, SC. A, AP. 6,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DEACONU MARIAN, BD.UVERTURII
NR.6, BL.C 1, AP.46, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **COJOCARU MARIANA,
BD. 1 DECEMBRIE 1918 NR. 2, BL. MY9,
SC. 1, AP. 30, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **OPROIU LOTI CORNELIA,
STR.MATEI VOIEVOD NR.135, BL.D 18,
SC. A, ET.5, AP.18, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RUSE MIRCEA, STR.CHIRISTIGIILOR
NR.8, BL.P 36 A, SC.1, ET.7, AP.26,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **FILIPESCU CĂTĂLIN, BD. IULIU MANIU
NR. 166, BL. 38, SC. 1, AP. 10, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SENIN RALUCA MĂDĂLINA,
STR.INAUGURĂRII, NR.11, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **COMPOZIȚII LIPOSOMALE DE DISPERSII APOASE PE BAZĂ
DE NANOPIGMENTI MODIFICAȚI, ȘI PROCEDEU
DE OBTINERE**

(57) Rezumat:

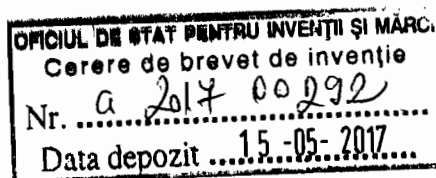
Invenția se referă la o compoziție liposomală de dispersie apoasă, utilizată în industria de pielărie și textilă, și la un procedeu de obținere a acesteia. Compoziția conform invenției este constituită, în procente masice, din 5...8% nanopigmenți albastru, roșu sau negru modificați/ funcționalizați cu grupe funcționale sulfonice și/sau carboxilice sau fenil-sulfonice, 2,5...10% agent de încapsulare de tip lecitină de soia, raportat la 100% pigment, 4...10% îngroșător de tip carboximetilceluloză,

și 50...92% apă distilată. Procedeu conform invenției constă în microdispersarea pigmentilor la turații de 6000...12000 rpm, timp de 30...90 min, pe baie de răcire la 20°C, nanodispersarea prin ultrasonare la o putere de 750 W, timp de 30...60 min, în baie de răcire, și stabilizarea prin agitare timp de 30 min la o turație de 300 rpm.

Revendicări: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





Compoziții liposomale de dispersii apoase pe bază de nanopigmenți modificați și procedeu de obținere.

Invenția se referă la compoziții liposomale apoase pe bază de nanopigmenți modificați destinate utilizării în industria de pielărie și textilă și procedeul de obținere a acestora.

Pigmenții organic/anorganici ca atare sunt produse total insolubile în apă și solvenți organici, au o structură cristalină dură iar în stare pulverulentă au dimensiunea particulelor mult prea mare pentru a fi utilizați ca atare în mediu apos. Se cunosc o serie de cercetări și aplicații ale pigmentilor modificați, respectiv pigmenții cu suprafața particulei funcționalizată prin atașarea fizică sau chimică de grupări anionice sau cationice imprimându-se acestor produse caracteristici noi importante cum ar fi proprietatea de „auto-dispersare” și posibilitatea de obținere a unor dispersii apoase dar cu utilizări restranse, ex. cernelurile de imprimare cu jet. Prin prezenta invenție se urmărește înlocuirea coloranților solubili în mediu apos cu pigmenți modificați, conditionați sub formă de nanodispersii apoase liposomale având în vedere pe de-o parte caracteristicile de excepție ale pigmentilor (rezistențe la lumină, frecare, umiditate etc.) și pe de altă parte necesitățile actuale de protecție a mediului, cunoscut fiind ca atât în industria textilă cât și în industria de pielărie prin vopsire rezultă cantități însemnate de ape reziduale cu conținut ridicat de materiale colorante care trebuie supuse operațiilor de decontaminare/epurare. Pigmenții modificați având suprafața particulei modificată prin funcționalizare au fost cercetați urmărindu-se lărgirea gamei de utilizare a pigmentilor, considerați produse cu proprietăți fizico-chimice și coloristice de excepție, dar chiar și așa aceștia nu au putut înlocui în totalitate coloranții solubili în mediu apos fiind necesare operații suplimentare de condiționare.

Literatura de specialitate cuprinde numeroase brevete care se referă la pigmenți modificați, procedee de obținere și domenii de utilizare. De exemplu brevetul US 5837045 prezintă procedeele de obținere a unor pigmenți cu suprafață modificată având o gamă extinsă de culori, pigmenți care conțin atașat cel puțin o grupă organică hidrofیلă, cel puțin o grupă aromatică și cel puțin o grupă ionică sau ionizabilă. Datorită grupelor hidrofile de pe suprafața particulelor de pigment aceștia sunt ușor dispersabili într-un vehicul lichid fără adăugarea de surfactanți sau agenți de dispersie. Astfel de pigmenți pot fi utilizați în sisteme apoase drept acoperiri, incluzând vopsele, adezivi, latex, cerneluri, tonere.

CN 101255284 (A) descrie procesul de atașare a unei grupe ionice/ionizabile cu ajutorul reacțiilor de diazotare a unor aminoacizi aromatici. Sunt de asemenea prezentați parametrii și caracteristicile produselor colorante obținute.

WO 2009/094178 (A2) descrie procesul de obținere a pigmentilor modificați cu ajutorul unor agenți de diazotare în mediu de solvent.

US 6896726 (B2) se referă la pigmenți organici cu suprafața tratată, la procesele de preparare și la utilizarea acestora pentru colorarea materialelor organice cu greutate moleculară mare.

US 2007/0044682 (A1) prezintă procesul de preparare a unui pigment modificat utilizând agenți de diazotare. Producții finali conțin de preferință două grupe carboxilice vicinale și pot fi utilizați la prepararea cernelurilor de tip „inkjet ink”.

US 6432194 (B2) prezintă o metodă de atașare la particula de pigment a cel puțin o grupa de alchilen oxid sau cel puțin o grupă polimerică. De asemenea este descrisă încorporarea acestor pigmenți în cerneluri, tonere, filme, plastice, polimeri și elastomeri.

US 6357845 B1 descrie procesul de colorare prin imprimare cu cerneală a pieilor naturale sau a pieilor naturale supuse în prealabil procesului de degresare.

Referitor la stadiul tehnicii pe plan internațional privind liposomii aceștia au fost utilizați ca vectori de transport în domeniile medical, farmaceutic și cosmetic nefiind cunoscute în prezent utilizări tehnice.

M. Riaz, “Liposomes preparation methods,” Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences, vol. 19, no. 1, pp. 65–77, 1996 prezintă liposomii și metodele de preparare

M.R.Mozafari, **Nanoliposomes: Preparation and Analysis**, Chaper 2, Liposomes-Methods in Molecular Biology, 2010, prezintă utilizarea anumitor liposomi în biologia moleculară.

H. Anwekar, S.Patel, A.K. Singhai, „Liposome-as drug carriers”, International Journal of Pharmacy & Life Sciences 2(7), 2011 prezintă posibilitățile de utilizare a liposomilor ca transportatori ai unor medicamente în corpul uman.

Atât pe plan național cât și internațional se caută soluții de utilizare a pigmentilor în domenii nespecifice (ex. vopsirea în mediu apos a textilelor sau a pieilor) prin operații de funcționalizare/modificare a particulei de pigment.

Prezenta invenție are ca scop realizarea unui procedeu pentru obținerea unor dispersii apoase de pigmenți organici modificați/ funcționalizați care supuși unor operații de nanodispersare și încapsulare sub formă de liposomi pot forma compoziții cu utilizări neconventionale ex. vopsirea exhaustivă/ în mediu apos a pieilor .

Problema tehnica pe care o rezolvă invenția consta în obținerea unor compoziții liposomale de dispersii apoase pe bază de nanopigmenți modificați și procedeele de preparare ale acestora produsele fiind destinate unor aplicații neconventionale.

Avantajele aplicării cererii de invenție constau în faptul că:

- pentru obținerea compozițiilor liposomale se utilizează pigmenți organici/anorganici modificați prin atașarea la suprafața particulelor de pigmenți a unor grupări funcționale hidrofile care dau compatibilitate cu mediul apos ;
- procedeul de preparare a compozițiilor liposomale este simplu, ecologic și nu presupune costuri ridicate;

-nanopigmenții încapsulați sub forma de liposomi au o putere de penetrare mai mare în straturile suportului decât a pigmentilor neîncapsulați, asigurându-se o eficacitate mai mare a procesului de vopsire;

-vopsirea cu compoziții liposomale de dispersii apoase pe baza de nanopigmenți modificați a materialelor în general, și a pielii în special prezintă rezistențe umido-termice și la lumină bune sau foarte bune, nuanțele fiind similare celor obținute cu coloranții specifici domeniului;

-aplicarea compozițiilor liposomale de dispersii apoase pe baza de nanopigmenți modificați este ecologică, flotele după vopsire fiind mai puțin colorate decât flotele rezultate în urma vopsirii cu coloranții clasici pentru piele;

-procedeul și produsele prezentate în acest brevet au permis extinderea utilizării pigmentilor, care sunt cunoscuți pentru caracteristicile lor coloristice și fizico-chimice deosebit de bune, în domenii nespecifice, cum ar fi vopsirea exhaustivă a pieilor naturale în mediu apos.

Compozițiile liposomale de dispersii apoase pe bază de nanopigmenți modificați constau în 5-8% nanopigment organic și/sau anorganic modificat raportat la masa totală, 2,5-10% fosfolipide naturale-lecitină din soia- raportat la pigment 100%, 4-10% stabilizator/ îngroșator polimeric anionic carboxi metilceluloza și 50-95% în greutate apă distilată.

Procedeul de obținere a compozițiilor liposomale de dispersii apoase pe bază de nanopigmenți modificați constă în supunerea unor suspensii apoase de pigmenti funcționalizați la operațiile de micro/nanodispersare, încapsulare și stabilizare.

Operațiile de dispersare se efectuează în două etape: prima etapă - la nivel de microparticule se efectuează prin supunerea dispersiilor de pigment modificat/funcționalizat selectat [obținut fie prin atasarea chimică pe suprafața particulelor de pigment a grupărilor fenilsulfonice sau fenilcarboxilice-pe baza reacției de diazotare-, fie prin atasarea chimică a grupelor SO_3^- și/sau COO^- prin reacțiile de sulfonare, sau sulfonare + oxidare] la forțele de forfecare date de aparatul Ultraturax T18 la turații de 6000-12000 rpm, timp de 30 min-90min și a doua etapă la nivel de nanoparticule prin ultrasonare cu ajutorul Procesorului Ultrasonic, putere 750W, frecvența 20 kHz și amplitudine 35 %, 30- 60 min, la temperatura de 25 °C pe baie de răcire. Concomitent dispersării și ultrasonării particulelor de pigment funcționalizat are loc și încapsularea nanoparticulelor în lecitina de soia sub formă de liposomi.

Stabilitatea în timp a acestor nanodispersii liposomale se asigură prin adăugarea unui derivat ionic al unui polimer- celuloza, care determină creșterea vîscozității acestor compoziții și implicit stabilitatea la depozitare.

Exemple de realizarea Exemplu 1

40g pastă de pigment negru P Blk 7(60% pigment uscat) funcționalizat prin sulfonare și oxidare, conținând grupele funcționale ($\text{SO}_3^- + \text{COO}^-$) se ampastează și se diluează cu 230 ml apă distilată. Suspensia apoasă obținută se supune dispersării la 6000 rpm (aparatul Ultraturax T18), timp de 90 min, menținându-se



temperatura constantă sub 25°C, pe baie de răcire. Se obține 270 g microdispersie apoasă de pigment negru funcționalizat (PBlk7) cu grupe funcționale de tip $\text{SO}_3^- / (\text{SO}_3^- + \text{COO}^-)$ care se introduce în timp de 30 min peste emulsia de lecitină din soia sub formă de pre-liposomi preparată din 1,91 g lecitină în 150 ml apă distilată sub agitare, la 300rpm. Aceasta microdispersie liposomală de pigment negru modificat este supusă operației de nanodispersare cu ajutorul procesorului Ultrasonic, putere 750W, frecvență 20 kHz și amplitudine 35 %, timp de 30 minute, la 25 C, pe baie de răcire. Se obțin 424 g nanodispersie liposomală de pigment negru funcționalizat, care este supusă operației de stabilizare prin adăugarea a 24 g carboximetil-celuloza. Se obțin 445g nanodispersie liposomală de pigment negru modificat conținând 5,3 % pigment negru modificat 100%, 7,9% lecitină (raportat la pigment 100%), 5,4% carboximetilceluloză și 89 % apă distilată. Nanodispersia liposomală obținută este fluidă, nu prezintă depozit la proba cu picătura pe hârtie de filtru și este stabilă la depozitare 10 zile, la temperatura camerei.

Exemplu 2

110 g pastă de pigment roșu P R122 (60%pigment uscat) funcționalizat prin sulfonare și oxidare, conținând grupe funcționale ($\text{SO}_3^- + \text{COO}^-$) se ampastează și se diluează cu 500 ml apă distilată . Dispersia obținută se introduce la aparatul Ultraturax T18, la 12000 rpm, timp de 180 min pe baie de răcire. Masa este vâscoasă și se mai diluează cu 60 ml apă distilată pentru fluidizare.

Se obțin 670g microdispersie apoasă de pigment roșu funcționalizat cu grupe de tip $\text{SO}_3^- / (\text{SO}_3^- + \text{COO}^-)$ peste care se adaugă emulsia de lecitină din soia, formată din 6,7 g lecitină și 150 ml apă distilată, sub agitare, la 300rpm, timp de 30 minute. Se obțin 830g microdispersie de pigment roșu funcționalizat supusă operației de nanodispersare cu ajutorul procesorului Ultrasonic putere 750W, frecvența 20 kHz și amplitudine 35 %, timp de 30- 60 minute, la 25°C, pe baie de răcire. Se obțin 830 g nanodispersie liposomală de pigment roșu funcționalizat, care este supusă operației de stabilizare prin adăugarea a 74 g carboximetilceluloza, sub agitare 30 minute.

Se obțin 900g nanodispersie liposomală de pigment negru modificat, conținând 7,3 % pigment negru modificat 100%, 10% lecitină (raportat la pigment 100%), 8,2% carboximetilceluloză și 84% apă distilată.

EXEMPLU 3

Peste 100 g nanodispersie liposomală de pigment albastru ftalocianinic (PBl 15:3) funcționalizat prin sulfonare, conținând 15% pigment modificat se adauga 95 ml apă distilată și 10g carboximetilceluloză și se menține sub agitare 30 minute la o turație de 6.000 rpm, pe baie de răcire. Astfel se asigură stabilitatea în timp a dispersiei liposomale de pigment albastru modificat. Se obțin 200 g compoziție liposomală stabilă de pigment albastru ftalocianinic modificat prin sulfonare ce conține 7,5% pigment ftalocianinic modificat, înglobat în liposomi cu 5 % lecitină de soia și 5% carboximetilceluloză.

Compoziții liposomale de dispersii apoase pe bază de nanopigmenți modificați și procedeu de obținere.

REVENDICARI

1. Compoziție liposomală de dispersie apoasă caracterizată prin aceea că, conține 5-8 % în greutate un nanopigment din clasa ftalocianinelor ca de ex. P Blue 15:3 (CI 74 160), a pigmenților din clasa chinacridonelor ca de ex. P Red 122 (C.I. 73915) și a pigmentului anorganic P Black 7 -negru de fum, 2,5-10 % în greutate lecitină, raportat la pigmentul 100%, 4-10% în greutate îngroșător polimeric anionic și 50-92% în greutate apă distilată.

2. Compoziție liposomală de dispersie apoasă în conformitate cu revendicarea 1 conținând un nanopigment albastru sau roșu sau negru modificați prezentând pe suprafața particulelor de pigment grupe funcționale, fie sulfonice (SO_3^-), fie carboxilice (COO^-), fie ambele sau în alte cazuri grupa funcțională fenil-sulfonică ($\text{C}_6\text{H}_4 \text{SO}_3^-$).

3 Compoziție liposomală de dispersie apoasă în conformitate cu revendicarea 1 conținând un agent de încapsulare, respectiv lecitină din soia 3-8% (raportat la pigment 100%) făcând parte din clasa fosfolipidelor și un agent de îngroșare polianionic respectiv carboximetilceluloza (5-10%), ambele fiind produse naturale, lipsite de toxicitate, cu eficacitate bună în procesele de emulsifiere și stabilizare.

4. Procedeu de obținere a compozițiilor liposomale de dispersii apoase pe bază de nanopigmenți modificați cu utilizări neconvenționale conform revendicării 1 caracterizat prin următoarele operații *microdispersarea* pigmenților modificați/funcționalizați la turații de 6000-12000 rpm , timp de 30 min-90 min pe baie de răcire la 25 C, cu Ultraturax T18, *nanodispersarea* prin ultrasonare la Procesor Ultrasonic, putere 750W, frecvența 20 kHz și amplitudine 35 %, timp de 30- 60 min, la temperatura de 25 °C în baie de răcire și *stabilizarea* prin agitare timp de 30 min. la turație de 300rpm.