



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/07/2022** BOPI nr. **7/2022**

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

(73) Titular:  
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**EP 0922737 B1; JP 2013035998 A;  
JPH 11158500 A**

(54) **COMPOZIȚIE LIPOZOMALĂ PE BAZĂ DE NANOPIGMENTȚI  
MODIFICAȚI SUB FORMĂ DE DISPERSIE APOASĂ  
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE**



# RO 132924 B1

1           Invenția se referă la o compoziție lipozomală pe bază de nanopigmenți modificați sub  
formă de dispersie apoasă destinată utilizării în industria de pielărie și textilă și procedeul de  
3           obținere a acesteia.

          Pigmenții organici/anorganici ca atare sunt produse total insolubile în apă și solvenți  
5           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  
7           aplicații ale pigmenților modificați, respectiv pigmenții cu suprafața particulei funcționalizată  
prin atașarea fizică sau chimică de grupări anionice sau cationice imprimându-se acestor  
9           produse caracteristici noi importante cum ar fi proprietatea de „auto-dispersare” și posibili-  
tatea de obținere a unor dispersii apoase dar cu utilizări restrânse, de exemplu: cernelurile  
11          de imprimare cu jet.

          Prin prezenta invenție se urmărește înlocuirea coloranților solubili în mediu apos cu  
13          pigmenți modificați, condiționați sub formă de nanodispersii apoase liposomale având în  
vedere pe de-o parte caracteristicile de excepție ale pigmenților (rezistențe la lumină, frecare,  
15          umiditate etc.) și pe de altă parte necesitățile actuale de protejare a mediului, cunoscut fiind  
ca atât în industria textilă cât și în industria de pielărie prin vopsire rezultă cantități însemnate  
17          de ape reziduale cu conținut ridicat de materiale colorante care trebuie supuse operațiilor de  
decontaminare/epurare. Pigmenții modificați având suprafața particulei modificată prin  
19          funcționalizare au fost cercetați urmărindu-se lărgirea gamei de utilizare a pigmenților,  
considerați produse cu proprietăți fizico-chimice și coloristice de excepție, dar chiar și așa  
21          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  
23          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  
25          modificată având o gamă extinsă de culori, pigmenți care conțin atașat cel puțin o grupă  
organică hidrofilă, cel puțin o grupă aromatică și cel puțin o grupă ionică sau ionizabilă.  
27          Datorită grupelor hidrofile de pe suprafața particulelor de pigment aceștia sunt ușor dis-  
persabili într-un vehicul lichid fără adăugarea de surfactanți sau agenți de dispersie. Astfel  
29          de pigmenți pot fi utilizați în sisteme apoase drept acoperiri, incluzând vopsele, adezivi, latex,  
cerneluri, tonere.

31          **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  
33          parametrii și caracteristicile produselor colorante obținute.

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

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

39          **US 2007/0044682 (A1)** prezintă procesul de preparare a unui pigment modificat  
utilizând agenți de diazotare. Producții finali conțin de preferință două grupe carboxilice  
41          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  
43          o grupă de alchilen oxid sau cel puțin o grupă polimerică. De asemenea, este descrisă  
încorporarea acestor pigmenți în cerneluri, tonere, filme, plastice, polimeri și elastomeri.

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

# RO 132924 B1

Referitor la stadiul tehnicii pe plan internațional privind lipozomii aceștia au fost utilizați ca vectori de transport în domeniile medical, farmaceutic și cosmetic nefiind cunoscute în prezent utilizări tehnice.	1
<b>M. Riaz, "Lipozomes preparation methods", Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences, vol. 19, no. 1, pp. 65-77, 1996</b> prezintă lipozomii și metodele de preparare.	3
<b>M.R. Mozafari, Nanolipozomes: Preparation and Analysis, Chaper 2, Lipozomes-Methods în Molecular Biology, 2010</b> , prezintă utilizarea anumitor lipozomi în biologia moleculară.	5
<b>H. Anwekar, S. Patel, A.K. Singhai, „Lipozome-as drug carriers", International Journal of Pharmacy &amp; Life Sciences, 2(7), 2011</b> , prezintă posibilitățile de utilizare a lipozomilor ca transportatori ai unor medicamente în corpul uman.	7
Atât pe plan național cât și internațional se caută soluții de utilizare a pigmentilor în domeniul nespecific (de exemplu: vopsirea în mediu apos a textilelor sau a pielilor) prin operații de funcționalizare/modificare a particulei de pigment.	9
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 lipozomi pot forma compoziții cu utilizări neconvenționale de exemplu: vopsirea exhaustivă în mediu apos a pielilor.	11
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea componentelor și a rapoartelor de asociere ale acestora, precum și stabilirea etapelor și asocierea materiilor prime cu etapele și parametrii procedurii de obținere a unei compoziții lipozomale de nanopigmenți modificați adaptată prelucrării și vopsirii pielilor naturale, dar și altor utilizări neconvenționale.	13
Compoziția lipozomală pe bază de nanopigmenți modificați cu grupări funcționale sulfonice și/sau carboxilice sau fenil-sulfonică, sub formă de dispersie apoasă, înlătură dezavantajele stadiului tehnicii fiind constituită din 5-8% nanopigment modificat selectat din clasa ftalocianinelor, chinacridonelor sau negru de fum, 2,5-10% agent de încapsulare, cum ar fi lecitină din soia, raportat la cantitatea de pigment 100%, 4-10% agent de îngroșare polianionic, cum ar fi, carboximetilceluloză și 50-92% apă distilată.	15
Procedeu de obținere a compoziției lipozomale conform invenției constă în microdispersarea pigmentilor modificați la turații de 6000-12000 rpm, timp de 30 min-90 min, pe baie de răcire la 25°C, urmată de nanodispersarea prin ultrasonare la o putere de 750 W, frecvență de 20 kHz și amplitudine de 35%, timp de 30-60 min, la 25°C pe baie de răcire și stabilizarea prin agitare timp de 30 min la o turație de 300 rpm.	17
Prin aplicarea invenției se obțin o serie de avantaje:	19
- îmbunătățirea compatibilității cu mediul apos a particulelor de pigmenți organici/anorganici modificați prin atașarea la suprafața particulelor de pigmenți a unor grupări funcționale hidrofobe;	21
- creșterea puterii de penetrare a nanopigmenților încapsulați sub formă de lipozomi în straturile suportului decât a pigmentilor neîncapsulați, asigurându-se o eficacitate mai mare a procesului de vopsire;	23
- obținerea compozițiilor lipozomale este simplă, ecologică și nu presupune costuri ridicate;	25
- vopsirea cu compoziții lipozomale de dispersii apoase pe bază 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;	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

# RO 132924 B1

1 - aplicarea compozițiilor lipozomale de dispersii apoase pe bază de nanopigmenți  
modificați este ecologică, flotele după vopsire fiind mai puțin colorate decât flotele rezultate  
3 în urma vopsirii cu coloranții clasici pentru piele.

Compozițiile lipozomale conform invenției și procedeul de obținere al acestora au  
5 permis extinderea utilizării pigmentilor, care sunt cunoscuți pentru caracteristicile lor  
coloristice și fizico-chimice deosebit de bune, în domenii nespecifice, cum ar fi vopsirea  
7 exhaustivă a pieilor naturale în mediu apos.

Obținerea compozițiilor lipozomale sub formă de dispersii apoase pe bază de nano-  
9 pigmenți modificați constă în supunerea unor suspensii apoase de pigmenți funcționalizați  
la operațiile de micro/nanodispersare, încapsulare și stabilizare.

11 Operațiile de dispersare se efectuează în două etape: prima etapă - la nivel de  
microparticule se efectuează prin supunerea dispersiilor de pigment modificat/funcționalizat  
13 selectat [obținut fie prin atașarea chimică pe suprafața particulelor de pigment a grupărilor  
fenilsulfonice sau fenilcarboxilice-pe baza reacției de diazotare-, fie prin atașarea chimică a  
15 grupelor  $\text{SO}_3^-$  și/sau  $\text{COO}^-$  prin reacțiile de sulfonare, sau sulfonare + oxidare] la forțele de  
forfecare date de aparatul Ultraturax T18 la turații de 6000-12000 rpm, timp de 30-90 min  
17 și a doua etapă la nivel de nanoparticule prin ultrasonare cu ajutorul Procesorul Ultrasonic,  
putere 750 W, frecvența 20 kHz și amplitudine 35%, 30-60 min, la temperatura de 25°C pe  
19 baie de răcire. Concomitent dispersării și ultrasonării particulelor de pigment funcționalizat  
are loc și încapsularea nanoparticulelor în lecitina de soia sub formă de lipozomi. Stabilitatea  
21 în timp a acestor nanodispersii lipozomale se asigură prin adăugarea unui derivat ionic al  
unui polimer - celuloza, care determină creșterea vâscozității acestor compoziții și implicit  
23 stabilitatea la depozitare.

Se prezintă în continuare 3 exemple nelimitative de realizare a invenției.

## 25 Exemplul 1

40 g pastă de pigment negru PBlk7 (60% pigment uscat) funcționalizat prin sulfonare  
27 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  
29 Ultraturax T18), timp de 90 min, menținându-se temperatura constantă sub 25°C, pe baie  
de răcire. Se obțin 270 g microdispersie apoasă de pigment negru funcționalizat (PBlk7) cu  
31 grupe funcționale de tip  $\text{SO}_3^- / (\text{SO}_3^- + \text{COO}^-)$  care se adaugă, timp de 30 min, cu emulsia de  
33 lecitină din soia sub formă de pre-lipozomi preparată din 1,91 g lecitină în 150 ml apă  
distilată sub agitare, la 300 rpm. Această microdispersie lipozomală de pigment negru  
modificat este supusă operației de nanodispersare cu ajutorul procesorului Ultrasonic, putere  
35 750 W, frecvență 20 kHz și amplitudine 35%, timp de 30 min, la 25°C, pe baie de răcire. Se  
obțin 424 g nanodispersie lipozomală de pigment negru funcționalizat, care este supusă  
37 operației de stabilizare prin adăugarea a 24 g carboximetilceluloză. Se obțin 445 g nano-  
dispersie lipozomală de pigment negru modificat conținând 5,3% pigment negru modificat  
39 100%, 7,9% lecitină (raportat la pigment 100%), 5,4% carboximetilceluloză și 89% apă  
distilată. Nanodispersia lipozomală obținută este fluidă, nu prezintă depozit la proba cu  
41 picătura pe hârtie de filtru și este stabilă la depozitare 10 zile, la temperatura camerei.

## 43 Exemplul 2

110 g pastă de pigment roșu P R122 (60% pigment uscat) funcționalizat prin  
43 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,  
45 la 12000 rpm, timp de 180 min pe baie de răcire. Masa este vâscoasă și se mai diluează cu  
47 60 ml apă distilată pentru fluidizare.

# RO 132924 B1

Se obțin 670 g 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 300 rpm, timp de 30 min. Se obțin 830 g microdispersie de pigment roșu funcționalizat supusă operației de nanodispersare cu ajutorul procesorului Ultrasonic putere 750 W, frecvența 20 kHz și amplitudine 35%, timp de 30-60 min, la 25°C, pe baie de răcire. Se obțin 830 g nanodispersie lipozomală de pigment roșu funcționalizat, care este supusă operației de stabilizare prin adăugarea a 74 g carboximetilceluloză, sub agitare 30 min.

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

### Exemplul 3

Peste 100 g nanodispersie lipozomală de pigment albastru ftalocianinic (PBI 15:3) funcționalizat prin sulfonare, conținând 15% pigment modificat se adaugă 95 ml apă distilată și 10 g carboximetilceluloză și se menține sub agitare 30 min la o turație de 6000 rpm, pe baie de răcire. Astfel se asigură stabilitatea în timp a dispersiei lipozomale de pigment albastru modificat. Se obțin 200 g compoziție lipozomală stabilă de pigment albastru ftalocianinic modificat prin sulfonare ce conține 7,5% pigment ftalocianinic modificat, înglobat în lipozomi cu 5% lecitină de soia și 5% carboximetilceluloză.

## Revendicări

1

3

1. Compoziție lipozomală pe bază de nanopigmenți modificați cu grupări funcționale sulfonice și/sau carboxilice sau fenil-sulfonică, sub formă de dispersie apoasă, **caracterizată prin aceea că**, este constituită din 5-8% nanopigment modificat selectat din clasa ftalocianinelor, chinacridonelor sau negru de fum, 2,5-10% agent de încapsulare din clasa fosfolipidelor, raportat la cantitatea de pigment 100%, 4-10% agent de îngroșare polianionic și 50-92% apă distilată.

9

2. Compoziție lipozomală pe bază de nanopigmenți modificați conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, agentul de încapsulare din clasa fosfolipidelor este lecitină din soia și agentul de îngroșare polianionic este carboximetilceluloza.

11

13

3. Procedeu de obținere a compoziției lipozomale pe bază de nanopigmenți modificați cu grupări funcționale sulfonice și/sau carboxilice sau fenil-sulfonică, sub formă de dispersie apoasă defintă în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, acesta constă în microdispersarea pigmentilor modificați la turații de 6000-12000 rpm, timp de 30-90 min, pe baie de răcire la 25°C, urmată de nanodispersarea prin ultrasonare la o putere de 750 W, frecvență de 20 kHz și amplitudine de 35%, timp de 30-60 min, la 25°C pe baie de răcire și stabilizarea prin agitare timp de 30 min la o turație de 300 rpm.

15

17

