



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89104050.1

[51] Int.Cl⁵
C01B 15/037

(43) 公开日 1990年1月24日

[22] 申请日 89.6.13

[30] 优先权

[32]88.6.13 [33]FR [31]88.08198

[71] 申请人 阿托化学公司

地址 法国普托

[72] 发明人 热纳维埃美·拉尼埃尔

让-克罗德·布奇纳克

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 马崇德 卢新华

说明书页数: 4 附图页数:

[54] 发明名称 过氧化氢的稳定化

[57] 摘要

稳定碱介质中 H_2O_2 的液体组合物, 以每升计算, 除水外, 它含有 100 至 300 克碳酸钾 K_2CO_3 和 0 至 200 克碳酸钠 Na_2CO_3 , 使得 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 总量为 280-300 克; 还含有 50 至 150 克碱金属六偏磷酸盐和一定量的二亚乙基三胺五亚甲基磷酸碱金属盐, 例如包括 15 至 50 克活性二亚乙基三胺五亚甲基磷酸。

<17>

权 利 要 求 书

1、用于在碱性水介质中稳定过氧化氢的组合物，它含有一种碱金属六偏磷酸盐和一种二亚乙基三胺五亚甲基磷酸碱金属盐，其特征在于它是一种含水液体，除水外，每升含有100克至300克碳酸钾 K_2CO_3 和0至200克碳酸钠 Na_2CO_3 ； K_2CO_3 和 Na_2CO_3 的总量为280-300克；还含有50至150克碱金属六偏磷酸盐和一定量的二亚乙基三胺五亚甲基磷酸碱金属盐，于是活性二亚乙基三胺五亚甲基磷酸的量是15至50克。

2、根据权利要求1的组合物，其特征在于六偏磷酸盐是六偏磷酸钠。

3、根据权利要求1和2中的任一项的组合物，其特征在于磷酸盐是二亚乙基三胺五亚甲基磷酸钠。

4、根据权利要求3的组合物，其特征在于磷酸盐是二亚乙基三胺五亚甲基磷酸七钠盐。

5、根据权利要求4的组合物，其特征在于在一升组合物中，除水外，还含有150克 Na_2CO_3 、150克 K_2CO_3 、100克六偏磷酸钠和一定量的二亚乙基三胺五亚甲基磷酸七钠盐，于是活性二亚乙基三胺五亚甲基磷酸25克。

过氧化氢的稳定化

本发明关系到碱性水介质中过氧化氢的稳定化作用。更具体地说，本发明涉及在漂白纤维素纤维基材料的溶液中、例如在漂白或同时使纺织材料或织物进行漂白和脱浆的溶液中、达到稳定过氧化氢目的的组合物。

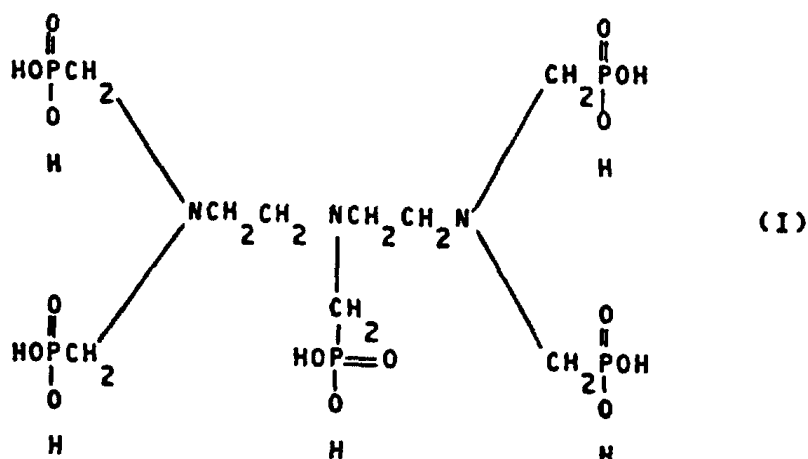
这里所说的退浆，就是通过淀粉酶类或是以这种酶为基础的制剂来进行淀粉降解处理。

这里所说的漂白，就是用过氧化氢 H_2O_2 进行处理。

与在碱性水介质中进行漂白或同时进行漂白和退浆有关的 H_2O_2 稳定化作用，已引起许多出版物的关注，例如，美国专利 4294575。

在碱性水介质中通过 H_2O_2 来实现的单独漂白或同时进行漂白和退浆已有广泛的描述，例如法国专利 2497244、2543181、2545854；上文已提到的美国专利；日本公布的专利申请号为 57-39280。

美国专利 4239643 也叙述了用于提高碱性漂白液中 H_2O_2 的稳定性的无水或基本无水组合物，这种组合物的构成是碱金属的多磷酸盐和二亚乙基三胺五亚甲基磷酸碱金属盐的结合，其公式是：



例如：六偏磷酸钠与式（ I ）酸钠盐的结合。

上述的组合物表现出与非淀粉类上浆剂相容性的优点，这种上浆剂例如基于聚乙烯醇或基于羧甲基纤维素，它可以与淀粉类上浆溶剂相适应。同时也体现了这种组合物在无硅酸钠存在的条件下也可进行漂白的优点。

相反，由于其无水或基本无水的性质，这种组合物也有一定的缺点。如果不能做到这一点，它就不宜再使用。为此，就必须小心，防止该组合物在储存或运输中被水稀释的危险；并在以固体物料储存或运输中还会碰到结块、凝聚等不可避免的困难。

本发明可以避免上述组合物的缺点，而保留其优点。

它含有一个在碱性水介质中稳定过氧化氢 H_2O_2 的组合物，其成分包括一种碱金属六偏磷酸盐和一种二亚乙基三胺五亚甲基膦酸碱金属盐，特征在于它是含水的液体；除水外，每公升含有 100 至 300 克碳酸钾 K_2CO_3 和 0 至 200 克碳酸钠 Na_2CO_3 ， K_2CO_3 和 Na_2CO_3 的总量为 280-300 克；还含有 50 至 150 克碱金属六偏磷酸盐和一定量的二亚乙基三胺五亚甲基膦酸碱金属盐，使得其中有 15 至 50 克活性二亚乙基三胺五亚甲基膦酸。

活性二亚乙基三胺五亚甲基膦酸的量是指与使 pH 曲线从一个拐点变化到另外一个拐点所需的氢氧化钠量相对应的二亚乙基三胺五亚甲基膦酸的量，上述 pH 曲线是通过下述方法获得的：借助于盐酸将上述酸的碱金属盐水溶液调至 pH 约为 2，然后用氢氧化钠滴定。

最普遍使用的碱金属六偏磷酸盐是六偏磷酸钠。

最常用的二亚乙基三胺五亚甲基膦酸碱金属盐是钠盐，例如上述酸的七钠盐。这种盐已以水溶液的形式实现了商品化，如 MONSANTO

公司生产的 DEQUEST®、参考号 2066，为 25% 浓度的活性酸。

根据本发明，一种非常合适的组合物是，其中每升（除水外）大约含有 150 克 Na_2CO_3 、150 克 K_2CO_3 、100 克六偏磷酸钠和一定量的二亚乙基三胺五亚甲基膦酸七钠盐，因此活性二亚乙基三胺五亚甲基膦酸的量为 25 克。这种特殊的配方下文将以 (A) 来表示。

该组合物在经过长期储存后，其外观、效果及使用价值都没有明显的变化。根据此项发明的组合物的结晶温度足够低，不会出现储存方面的难题。

例如本发明的一个组合物，其 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 的量与下面的组合物并无差别，并且两个同等物都是 140 克，该组合物还是在低于 0°C 的温度下结晶。

正如上文所说，本发明这种用以稳定 H_2O_2 的组合物所在的水性介质，基本上是用于漂白纤维素物质的溶液，例如使纺织品或织物漂白或同时进行漂白和退浆用的溶液。

用于漂白或同时进行漂白和退浆时，组合物的量就是使漂白溶液的 pH 值不能超过 11 较为有利，优选的 pH 值在 9 与 11 之间。为了达此目的，一般在 1 升漂白溶液中，加入大约 10 cm^3 至 50 cm^3 体积的组合物。

例如，将约 25 cm^3 至 35 cm^3 的 (A) 加入 1 升漂白溶液。

下面的例子可使我们评价本发明组合物的质量随时间变化的规律。这些例子是指示性的，但不是限制性的。

在存在 H_2O_2 的碱性水介质中评价本发明的这种组合物，该碱性水介质可以模拟对纤维素纤维为基础的纺织品进行漂白或同时进行漂白和退浆的溶液。

例 1：本发明的组合物 (A)：除水外，每升含有 150 克 Na_2CO_3 、150 克 K_2CO_3 、100 克六偏磷酸钠以及来源于所用

100克 DEQUEST 2066[®] 的 25克活性二亚乙基三胺五亚甲基磷酸，配制成一升（A）。

（A）的储存温度大约为 20℃—25℃。

在储存期间，（A）组合物稳定 H₂O₂ 的能力按下述方法评价：制备（L）溶液，即在每升水中含 30 cm³（A），2 cm³ 表面活性剂、ICI公司已商业化的 SYNPERONIC 91-5[®]、2ppm 高铁离子 Fe³⁺（硝酸铁）、28.3克100%的 H₂O₂。在 95℃ 的温度条件下，（L）溶液中的 H₂O₂ 消失速度作为时间的函数跟踪 2 小时。在（A）组合物制成的当天或在其储存 6 个月后进行检测都可以。在本情况下，上述消失速度平均为：每升（L）溶液每小时 6.2 克 H₂O₂。

在每升（L）溶液中，加入 5 克由 NOVO 公司出售的淀粉酶制剂 TERMAMIL L60[®]，丝毫不改变所发现的结果。

例 2：在每升例 1 的（L）溶液中加 5 克 TERMAMIL L60[®]，加 4N H₂SO₄，对所产生的 pH 值在（A）组合物储存过程中发生的变化进行跟踪。在（A）组合物形成的当天或储存 6 个月以后进行跟踪，pH 值的变化情况都是一样的。

其变化非常微小，在添加 5 cm³ 的 4N H₂SO₄ 时，约等于 0.2 pH 单位；在添加 8 cm³ 的 4N H₂SO₄ 时，约为 0.5 个 pH 单位。

不论 1 升（L）溶液中含有 8 克以 36° Be 溶液重量表示的硅酸钠（相对密度：1.33）或不含硅酸盐，上述发现都得到证明。

本发明组合物在浴液中起到了一个缓冲剂的作用，并不会随时间改变。