



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92112274.8

[51] Int.Cl⁵

C11D 3/00

[43] 公开日 1993年6月16日

[22] 申请日 92.10.14

[30] 优先权

[32] 91.10.14 [33] EP [31] 91202655.6

[71] 申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 J·P·约翰斯顿

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 齐普度

C11D 3/60

说明书页数: 10

附图页数:

[54] 发明名称 在洗涤中抑制染料转移的洗涤剂组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种染料转移抑制组合物, 包括:
A. 选自如下的铁催化剂: a) 卟吩铁和其水溶性或水分散性衍生物; b) 卟啉铁和其水溶性或水分散性衍生物; c) 酞菁铁和其水溶性或水分散性衍生物。B. 可产生过氧化氢的酶催化体系。

< 22 >

权 利 要 求 书

1. 一种染料转移抑制组合物,包括:

A. 一种铁催化剂,选自:

a) 卟吩铁和其水溶性或水分散性衍生物;

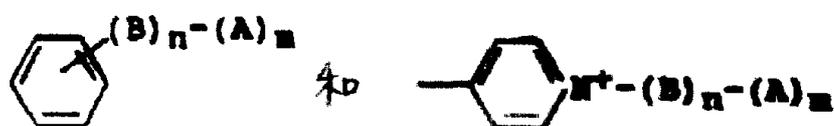
b) 卟啉铁和其水溶性或水分散性衍生物;

c) 酞菁铁和其水溶性或水分散性衍生物;

B. 一种能产生过氧化氢的酶催化体系。

2. 根据权利要求 1 所述的染料转移抑制组合物,其中所说的酶催化体含有氧化酶和作为被酶作用的醇、醛或其混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的染料转移抑制组合物,含有卟吩铁的衍生物,其中所述的卟吩铁至少在其中位的某一位置上用选自

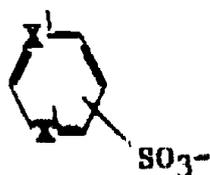


(其中 n 和 m 可以是 0 或 1, A 选自硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐、和羧酸盐基团,和 B 选自 C_1-C_{10} 烷基, C_1-C_{10} 聚乙氧基烷基和 C_1-C_{10} 羟基烷基)的苯基或吡啶基取代基取代。

4. 根据权利要求 3 所述的染料转移抑制组合物,其中苯基或吡啶基上的取代基选自 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}-\text{H}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3-$ 和 $-\text{SO}_3$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的染料转移抑制组合物,含有卟吩铁衍生物,其中所述的卟吩铁在其中位上至少有某一位置被选

自



(其中 X¹ 是(=CY—)其中每一个 Y 分别为氢,氯,溴或中位取代的烷基,环烷基,芳烷基,芳基,烷芳基或杂环芳基)的苯基取代基取代。

6. 根据权利要求 3 所述的染料转移抑制组合物,其中催化剂化合物是四苯基卟吩铁四磺酸盐。

7. 根据权利要求 1 所述的染料转移抑制组合物,其中所述铁催化剂中的铁是由锰或钴所替代。

8. 根据权利要求 1 所述的染料转移抑制组合物,其中铁催化剂的浓度是 10⁻⁶至 10⁻¹M。

9. 根据权利要求 2 所述的染料转移抑制组合物,其中所述的氧化酶可以每毫升或每克组合物中 0.1~1000 单位存在。

10. 根据权利要求 2 所述的染料转移抑制组合物,其中所述的被酶作用物是葡萄糖。

11. 根据权利要求 2 所述的染料转移抑制组合物,其中所述的被酶作用物是由一种 C₁-C₄ 醇。

12. 根据权利要求 11 所述的染料转移抑制组合物,其中所述的被酶作用物是乙醇。

13. 根据权利要求 2 所述的染料转移抑制组合物,其中所述的被酶作用物可以组合物的重量的 0.5—50% 存在。

14. 根据权利要求 1 所述的染料转移抑制组合物,其中可产生

浓度 0.01—10ppm/分钟的过氧化氢。

15. 一种在含有有色织物的织物洗涤操作中抑制染料在织物之间转移的方法，所述的方法包括将所述织物与含有根据权利要求1-14所述的染料转移抑制组合物的洗涤溶液接触。

16. 根据权利要求 15 所述的抑制染料转移的方法，可在从 5℃到 75℃温度范围内进行。

17. 根据权利要求 15 所述的抑制染料转移的方法，其中漂白浴的 PH 值是 7 到 11。

在洗涤中抑制染料转移的洗涤剂组合物

本发明涉及一种洗涤过程中抑制染料在织物之间转移的组合物及其方法。

在现代织物洗涤操作中出现的最顽固的和最麻烦的问题之一就是某些有色织物有脱落染料到洗涤溶液中的倾向。然后染料在洗涤时又转移到其它织物上。

克服这个问题的一种方法是在洗涤中从染色的织物中洗涤出的不坚牢染料可能附着在其它织物上以前将其漂白。

悬浮的或加溶的染料在一定程度上可能会在溶液中被已知的漂白剂氧化。

英国专利2101167 描述了一种稳定的液体漂白组合物，该组合物含有一种过氧化氢母体，其在稀释时可活化产生过氧化氢。

然而，重要的是在不引起颜色损坏的同时也不能漂白实际上残留在织物上的染料。

美国专利 4,077,768 描述了一种抑制染料转移的方法，即将氧化漂白剂与催化剂化合物如叶吩铁一起使用。

但是，该方法的效果倾向于受这样的局限，即该氧化漂白剂必须一滴滴地加入以便得到最有效的染料转移抑制。

由此本发明提供了一种有效的染料转移抑制组合物，该组合物克服了上述限制并提供了一种控制低稳态过氧化氢含量的实际方法。

过氧化氢是用过氧化氢母体加上氧化酶如葡萄糖或醇作为氢母体并且葡萄糖氧化酶或醇氧化酶分别作为其酶体系就地进

行酶催化产生的。

本发明涉及抑制染料转移组合物,该组合物包括能产生过氧化氢的酶催化体系和铁催化剂,该催化剂选自:

- a) 卟吩铁和其水溶性或水分散性衍生物;
- b) 卟啉铁和其水溶性或水分散性衍生物;
- c) 酞菁铁和其水溶性或水分散性衍生物。

根据本发明的另一个方案,还提供了一种用于含有有色织物洗涤的洗涤操作方法。

本发明提供了一种染料转移抑制组合物,该组合物包括能产生过氧化氢的酶催化体系和铁催化剂,该催化剂选自:

- a) 卟吩铁和其水溶性或水分散性衍生物;
- b) 卟啉铁和其水溶性或水分散性衍生物;
- c) 酞菁铁和其水溶性或水分散性衍生物。

该催化剂在洗涤时的最好使用范围在 10^{-6} 摩尔到 10^{-1} 摩尔浓度之间。

卟吩铁结构可由附图中的结构式 I 所示的看出。在式 I 中,卟吩结构中的原子位置按常规编号并且双键也按常规给出。在其它的结构式中,在图中省略了双键,但其实际上是与结构式 I 一样存在着的。

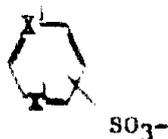
较好的卟吩铁结构是在式 I (中位) 的 5,10,15 和 20 碳原子的一个或多个位置上用取代基取代的那些,取代基选自:



其中 n 和 m 可以是 0 或 1, A 可以是硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐或羧酸盐基团; 且 B 是 C_1-C_{10} 烷基, 聚乙氧基烷基或羟基烷基。

较好的分子是那些在苯基或吡啶基上的取代基选自 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2CH_2CH_2SO_3^-$ 、 $-CH_2-$ 和 $-CH_2CH(OH)CH_2SO_3^-$ 、 $-SO_3^-$ 的分子。

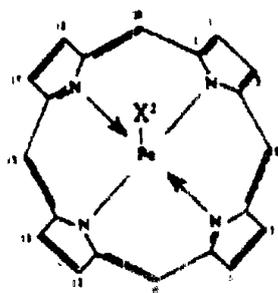
最好的卟吩铁是在该分子的 5, 10, 15, 和 20 碳原子位置上用取代基



取代的分子。

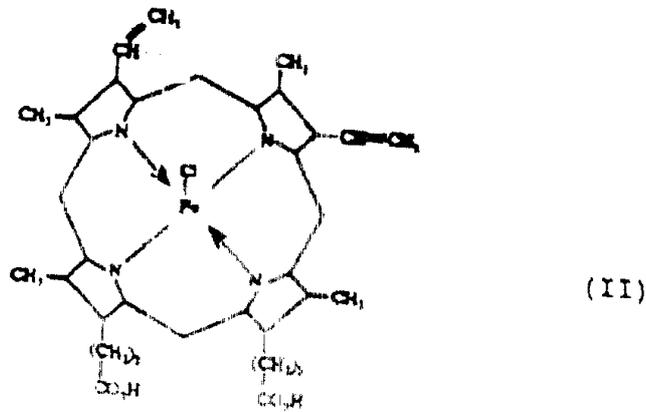
这个较好的化合物通称为四苯基卟吩铁四磺酸盐。符号 X^1 是 $(=CY-)$, 其中每个 Y 分别为氢、氯、溴或中位取代的烷基、环烷基、芳烷基、芳基、烷芳基或杂芳基。

式 I 中的符号 X^2 表示阴离子, 较好的为 OH^- 或 Cl^- 。式 I 的化合物在一个或多个其余碳原子位置上可用 C_1-C_{10} 烷基, 羟基烷基或氧代烷基取代。



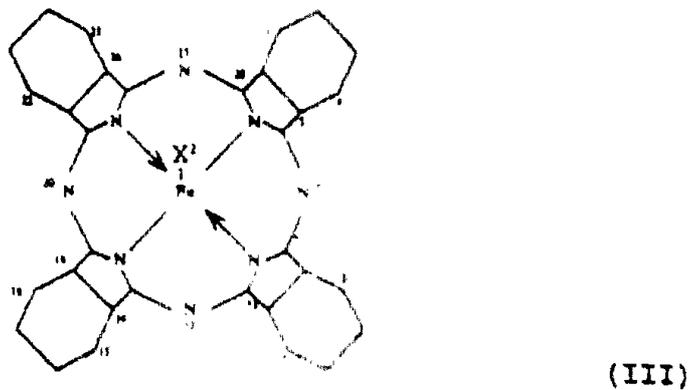
(I)

卟啉铁和其水溶性或水分散性衍生物具有结构式(II)给出的结构:



式II中的符号 X^2 表示阴离子,较好为 OH^- 或 Cl^- 。

酞菁铁和其衍生物具有结构式III表示的结构,其中酞菁结构中的原子位置按惯例编号。在上述结构中阴离子基团含有选自钠和钾阳离子或其它使该结构成为水溶性的非干扰阳离子。较好的酞菁衍生物是酞菁铁三磺酸盐(III)和酞菁铁四磺酸盐(III)。



本发明可能的其它取代形式是用 Mn 或 Co 取代 Fe。

在碱性卟吩或吡卟吩结构中选择变体或取代基的一些考虑也是有意义的。首先,其所选择的化合物必须是易得的或可以容易合成的。

除此之外,取代基的选择可用于控制水中或洗涤剂溶液中催化剂的溶解性。再次,尤其希望避免起坏作用的染料附着到固体表面时,取代基可控制催化剂化合物对表面的亲和力。因此,带强负电荷的取代的化合物,例如卟吩四磷酸盐,可被带负电荷着色物或染了色的表面排斥,大概不会引起对已固定染料的破坏。反之,阳离子或两性离子化合物则可能吸引到染色的表面,或至少不受这种染色的表面的排斥。

过氧化氢母体

所述染料转移抑制剂即过氧化氢是通过用酶催化的过氧化氢发生体系就地产生的。

酶催化的过氧化氢发生体系的使用可连续产生低含量的过氧化氢并提供了一种控制低稳态含量过氧化氢的实用方法。当各组分含量是下述情况时则产生最大效率,即过氧化氢被补充的量与其在洗涤水中与染料相互作用消耗的量相同时。

在本发明中所用的酶是氧化酶。适当的氧化酶包括对芳族化合物如苯酚和相似的物质起作用的物质,如儿茶酚氧化酶,漆酶。

其它的适当的氧化酶是尿酸氧化酶、半乳糖氧化酶、醇氧化酶、胺氧化酶、氨基酸氧化酶、淀粉葡糖苷酶和胆固醇氧化酶。

较好的酶催化体系是醇和醛氧化酶。

用于颗粒洗涤剂的最好体系具有固体醇,如葡萄糖,其氧化可用葡糖氧化酶催化,生成葡糖酸,同时有过氧化氢形成。

用于液体洗涤剂的最好体系包含液体醇。该醇也可作为溶剂。一个例子为乙醇/乙醇氧化酶。

根据本发明,用于组合物中的氧化酶的量至少有效地在洗液中每分钟恒定地产生 0.01 至 10ppm Δ v O。例如,在用葡糖氧化酶情况下,这可在室温下,在 PH 为 6—11,最好 PH7—9,并有 50—5000U/L 葡糖氧化酶,0.005 至 0.5% 葡糖并在恒定通气条件下可达到。

洗涤剂添加剂

本发明的组合物可以含有通常量的洗涤剂组合物的通常组分。因而可以含有阴离子、非离子的、两性的,或两性离子的或不太常用的阳离子的和其混合物的有机表面活性剂。适当的表面活性剂在现有技术中是已知的,这类化合物在美国专利 3,717,630 和美国专利申请 589,116 号中已给出一个大范围的表。

用于本发明组合物中的洗涤剂组合物含有 1~95%,较好为 5~40% 的非离子、阴离子、两性离子的表面活性剂或混合物。无论是否存在有机的洗涤剂,也可存在其他水溶性盐类,均可使用洗涤助洗剂,不论是无机的还是有机的,磷酸盐的或非磷酸盐的,水溶性的或水不溶性的。适当的助洗剂的描述已在美国专利 3,936,537 和美国专利申请 589,116 号中给出。洗涤剂助洗剂以 0~50%,较好以 5~40% 含量存在。

本发明组合物将没有常用漂白剂。在洗涤剂组合中常用的其它组分仍可以使用,例如增泡剂和抑泡剂、酶和稳定剂或活化剂、污垢悬浮剂、释污剂、荧光增白剂、研磨剂、杀菌剂、酶抑制剂、着色剂和香料。

选择的这些组分,特别是酶、荧光增白剂、着色剂和香料最

好与本发明组合物的漂白组分相容。

本发明的洗涤剂组合物可以是液体、膏体或颗粒形式。本发明的颗粒组合物也可是“密实粉末”形式，即它们可有比通常颗粒洗涤剂较高的密度，即 550g/l 到 950g/l；在这种情况下，与常规颗粒洗涤剂比较，本发明的颗粒洗涤剂组合物含有较低量的“无机填充剂盐”，典型的填充剂盐是硫酸和盐酸的碱土金属盐，

特别是硫酸钠；“密实粉末”洗涤剂一般含有不大于 10% 的填充剂盐。

本发明还涉及一种在含有染色织物的织物洗涤操作中当出现加溶的或悬浮的染料时抑制染料从一种织物转移到另一种织物的方法。

这种方法包括将织物与上文所述的洗涤溶液接触。

本发明的方法通常在洗涤过程中进行。洗涤过程较好地 在 5℃ 到 75℃，最好在 20 到 60℃ 下进行，而催化剂直到 95℃ 还是有效的。处理溶液的 PH 值较好为 7—11，最好为 7.5 至 10.5。

本发明的方法和组合物也可作为在洗涤过程中的附加步骤使用。

下面的实施例只是举例说明本发明的组合物，并不是限制或另外定义本发明的范围，所述的范围根据下面的权利要求确定。

实施例 I.

均相极性蓝(颜色索引号 61135)的漂白

制备含极性亮蓝色染料($6 \times 10^{-5}M$)和四苯基吡吩铁四磷酸盐催化剂($1 \times 10^{-5}M$)的溶液(100ml)。其 PH 值被调到 8.1。在 620nm 测定该溶液的吸收度(这是对该极性蓝染料浓度的量度)在 1cm 测定池中所测为 0.765。葡糖(0.1%)和葡糖氧化酶(2.7U/ml)加入该充气

溶液中。在 15 分钟后,得到的溶液在 620nm 的吸收度下降到 0.28。这相当于几乎所有极性蓝色染料都被氧化。空白试验表明在相同时间周期内极性蓝色染料没有氧化(通过在 620nm 的吸收度没有变化来证明):

- (a)在无催化剂情况下或,
- (b)在无葡萄糖情况下或
- (c)在无葡萄糖氧化酶的情况下。

实施例 II

小规模洗涤试验。

将用 Durasol 红色染料 (CI28860) 着色的示踪布料 (5cm × 5cm) 和白色毛圈布布样 (5cm × 5cm) 在 PH8.1 有 10ppmFe(III) TPPS, 且在 25℃ 下一起洗涤 45 分钟。另外,再用各种处理手段:

- (a)没有
- (b)0.1% 葡萄糖
- (c)2.7U/ml 葡萄糖氧化酶,
- (d)0.1% 葡萄糖 + 2.7U/ml 葡萄糖氧化酶

在 (a), (b) 和 (c) 处理后,可观察到试验织物上染上清晰的桃红色。在 (d) 处理后没有转移可见的颜色。也能观察到处理手段 (d) 的着色样品也没脱色,证明该织物上的染料没有被化学侵蚀。

实施例 III

制备本发明的液体洗涤剂组合物,其组成如下:

直链烷基苯磺酸盐	10
烷基硫酸盐	4
脂肪醇 (C ₁₂ —C ₁₅) 乙氧基化物	12
脂肪酸	10

油酸	4
柠檬酸	1
NaOH	3.4
丙二醇	1.5
乙醇	10
乙醇氧化酶	270u/ml
四苯基卟吩铁四磺酸盐	0.1
次要成分	直到 100

实施例 IV

制备一种根据本发明的粉末颗粒洗涤组合物,其配方如下:

直链烷基苯基磺酸盐	11.40
牛油烷基硫酸盐	1.8
C ₁₅ 烷基硫酸盐	3.00
C ₁₅ 醇 7 倍乙氧基化物	4.00
牛油醇 11 倍乙氧基化物	1.80
分散剂	0.07
聚硅氧烷液体	0.80
柠檬酸三钠	14.00
柠檬酸	3.00
沸石	32.50
马来酸-丙烯酸共聚物	5.00
DETMPA	1.00
纤维素酶(活性蛋白)	0.03
碱性酶/BAN	0.60
脂酶	0.36
硅酸钠	2.00

硫酸钠	3.50
四苯基吡吩铁四磺酸盐	0.10
葡糖	10.00
葡糖氧化酶	270u/ml
辅助成分	直到 100