



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94192800.4

[43]公开日 1996 年 7 月 24 日

[51]Int.Cl⁶

C11D 3/386

[22]申请日 94.6.16

[30]优先权

[32]93.6.16 [33]DE[31]P4319696.9

[86]国际申请 PCT/EP94/01967 94.6.16

[87]国际公布 WO94/29425 德 94.12.22

[85]进入国家阶段日期 96.1.16

[71]申请人 汉斯-彼得·考尔

地址 联邦德国于巴赫-帕伦贝格

[72]发明人 汉斯-彼得·考尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 吴大建

C11D 3/39

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 多组分漂白系统

[57]摘要

本发明涉及一个多组分系统，用于去污剂中，它是由氧化催化剂和适宜的氧化剂和脂族的、环脂族的、杂环的或芳香族的含有 NO-，NOH- 或 HNR-OH- 的化合物组成。

权 利 要 求 书

CPCH9561736P

1. 与去污剂共同使用的，含氧化作用催化剂、适宜的氧化剂及脂族的、环脂族的、杂环的或芳香族的NO-、NOH-或HNR-OH化合物的多组分漂白系统。

2. 按权利要求1的多组分漂白系统，其中特征在于催化剂是氧化还原酶。

3. 按权利要求2的多组分漂白系统，其特征在于氧化还原酶是氧化酶、过氧化酶、木质素过氧化酶、锰过氧化酶或漆酶。

4. 按权利要求1-3的多组分漂白系统，其特征在于该氧化还原酶是从白蚀霉菌、其它霉菌、细菌、动物或植物的天然的或遗传控制的有机体中提取。

5. 按权利要求4的多组分漂白系统，其特征在于该酶源于 *Coriolus Versicolor*。

6. 按权利要求2-5的多组分漂白系统，其特征在于催化剂是被修饰的酶、酶组分、辅基或模拟物如血基及含血基的化合物。

7. 按权利要求1-6中一项的多组分漂白系统，其特征在于在单一或多组分系统中，含NO-、NOH-或HNR-OH-的脂族的、环脂族的、杂环的或芳香族的化合物是N-羟基，肟基，N-氧化物或N-双氧化物，羟基胺及其衍生物，氧肟酸及其衍生物。

8. 按权利要求1-7的多组分漂白系统，其特征在于添加含1个或多个苯核的酚或非酚化合物。

9. 按权利要求1-8的多组分漂白系统,其特征在于氧化剂是空气、氧、 H_2O_2 、有机过氧化物、过硼酸钠或过碳酸钠。

10. 按权利要求9的多组分漂白系统,其特征在于通过 H_2O_2 +催化酶及其它系统或由GOD产生的 H_2O_2 +葡萄糖或其它系统在原位产生氧气。

11. 按权利要求1-10的多组分漂白系统,其特征在于含有形成阳离子的金属盐。

12. 按权利要求11的多组分漂白系统,其特征在于阳离子是 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Cu^{+} 、 Tl^{3+} 、 Cer^{4+} 、 Mg^{2+} 、和 Al^{3+} 。

13. 按权利要求1-12的多组分漂白系统,其特征在于添加聚糖类和/或蛋白质。

14. 按权利要求13的多组分漂白系统,其特征在于聚糖类是葡聚糖、甘露聚糖、右旋糖酐、左旋糖(lavane)、果胶、藻朊酸盐、树胶和/或由霉菌形成的或与酵母混合培养生成的一些聚糖类,蛋白质是明胶、白朊等。

15. 按权利要求1-14的多组分漂白系统,其特征在于含有单糖、低聚糖、氨基酸、聚乙烯乙二醇、聚乙烯氧化物、聚氮丙啶、聚二甲基硅氧烷作为添加剂。

16. 按权利要求1-15之中一项的多组分漂白系统的用途,作为附加物与已知的去污剂或去污添加剂一起配成洗涤液。

17. 按权利要求16的多组分漂白系统,在PH范围为2-12,优选4-10条件下使用。

18. 按权利要求16或17的多组分漂白系统,在温度为10-60℃,优选20-40℃时使用。

多组分漂白系统

本发明涉及一种与去污垢剂共同使用的，新型的多组分漂白系统。尤其适用于家用去污剂中传统的漂白系统不能令人满意的低温范围。

当洗涤温度低于60℃，标准漂白剂H₂O₂/过硼酸钠/过碳酸钠，必须添加化学漂白活性剂，如TAED和SNOBS，使之活化。低温洗涤同样也需要更好的生物可降解的与生物相容和低用量的漂白系统。虽然酶已经在技术上应用于蛋白淀粉及脂肪的溶解，在洗涤过程中也用于处理纤维，但是还没有任何适用于去污漂白的酶原理。

在WO 1/05839中，描述了用于阻止染料转移的各种氧化酶(氧化酶和过氧化酶)。已知过氧化酶能使多种色料褪色(用辣根过氧化酶(Meerrettichperoxidase)漂白3-羟基黄素(flavon)和甜菜红(betalain)，用过氧化酶漂白叶红素(Carotin)。

专利描述了纺织染料在水槽中的褪色(也称漂白)，以及从洗涤液中移出(染料的基质转化成无染料的氧化物)。酶应有利于仅漂白被溶解的染料——相对而言，如次氯酸盐，能浸蚀组织表面和内部的染料；又如过氧化氢或能“原位”产生过氧化氢的适当前体，起着漂白的催化作用。添加的可氧化的酶基质能部分增加酶反应，如：金属离子如Mn⁺⁺，卤离子如Cl⁻和Br⁻或有机酚如对羟基肉桂酸2,4-二氯苯酚。这就需要形成短寿命的基团或添加的酶基质其它氧化条件——这决定着染料物质的漂白或其它修饰。

在US 40776768中，描述了卟吩铁、血红素氯、酞花青铁或衍生物与过氧化氢共同用于防止染料转移。剩余的过氧化物迅速地破坏这些物质，因此，过氧化氢的形成必须加以控制。

因此，本发明的目的是制备一种适于和去污物共同使用的多组分漂白系统，该系统在生物可降解性、生物混溶性、用量和漂白效率方面可优于现有技术水平。

通过发现一种多组分漂白系统，解决了这个问题，此系统含有氧化作用催化剂和适宜的氧化剂如脂族的、环脂族的、杂环的或芳香族的含有NO-、NOH-或HNR-OH的化合物，此系统甚至能漂白难处理的污渍，如咖啡和茶的污点。

本发明的特征是投放一种新型的由酶和介体组成的混合物用于漂白织物上的污渍（与传统的漂白系统相对比）。由该种介体引发的酶反应，产生一种能浸蚀杂质的漂白活性中间体，杂质即使不是酶基质也行。

除去这种非专一浸蚀之外，特殊的酶，对于通常视之为难题的杂质，如水果污点、茶、咖啡和红酒产生的鞣酸，也能发生氧化作用。

另外，一稳定的过酸前体能通过酶与酶基质键合，发生酶反应而被激活，因此，漂白效应的产生归于被释放的过酸的高氧化电位。

优选氧化还原酶作为本发明的催化剂。主要有氧化酶、过氧化酶、木质素过氧化酶、锰过氧化酶、漆酶(Laccasen)。

优选的为从霉菌、细菌、动物和植物中提取的酶。植物和动物的部分如细胞培养也适用。

特别是白蚀霉菌，已被证实作为霉菌用于酶的提取很有价值

。 *Coriolus versicolor* 即是特殊的一例。

也选用被修饰的酶，酶组分，辅基或血基及含有血基的化合物。后者为模拟化合物。如在漆酶模拟中，模拟物代表铜络合物，模拟催化活性辅基的效应，因此能和一般的漆酶基质发生氧化作用。

在单一或多分系统中，作为含有 NO- 、 NOH- 和 HNR-OH 的化合物，有脂族的，环脂族的杂环的或芳香族化合物，它们是 N- 羟基，肟基 N- 氧化物或 N- 双氧化物、羟基胺及其衍生物，氧肟酸或其衍生物。此外漂白系统可以含有带一个或多个苯核的酚和 / 或非酚化合物。所有这些化合物用作所谓的介体。

本发明的氧化剂是空气、氧、 H_2O_2 ，有机过氧化物，过硼酸钠和 / 或过碳酸钠。氧也能通过 H_2O_2 催化酶或相似系统或由 GOD 葡萄糖氧化酶产生的 H_2O_2 葡萄糖或相似系统 "原位" 产生。

优选的含有金属盐，能产生阳离子的多组分漂白系统。适用的阳离子是 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Mg^{2+} 及 Al^{3+} 。

漂白系统也能含聚糖类和 / 或蛋白质。聚糖类可用葡聚糖、甘露聚糖、右旋糖酐、左旋糖 (lävane)、果胶、藻朊酸盐、树胶和 / 或一部分由霉菌产生的或与酵母混合培养产生的聚糖类。蛋白质可为明胶和白朊。

也可加入单糖、低聚糖、氨基酸、PEG、聚乙烯氧化物、聚氮丙啶及聚二甲基硅氧烷。

本发明的多组分漂白系统可与已知的活性去污添加剂共同使用。

在PH为2-12, 优选4-10及温度为10-60℃, 优选20-40℃时, 漂白系统最有效。

实施例1

在有咖啡污点的标准棉布上, 漆酶/介体系统的效应。
(BC2)

实例: 一块布(5×5cm), 放于100ml洗涤液中(于300ml锥形瓶中)在40℃下恒温40分钟, 同时来回振荡(120cpm)。

恒温前, 洗涤液经10分钟温度校正。洗涤液用标准自来水(STW)在14°dH下制备。每100ml溶液, 由Coriolus Versicolor产生的漆酶用量为200.000IU, 每100ml溶液介体羟基苯并三唑用量为200mg。

倒出洗涤液后, 用冷的、强水流注满后倒掉, 反复三次。

表1显示了一种商业上的液体去污剂(无漂白系统)与一种强力去污剂(含有漂白剂)相比较的结果。

实施例2

在有茶的污点的标准羊毛布上, 漆酶/介体系统的效应。
(BC3)

一块布(5×5cm), 置于100ml洗涤液中(于300ml锥形瓶中), 在40℃下恒温40分钟, 同时来回振荡(120rpm)。

恒温前, 洗涤液经10分钟温度校正。洗涤液用标准自来水(STW)在14°dH下制备。酶剂量: 每100ml溶液由CoriolusVersicolor产生的漆酶用量为200.000IU。每100ml溶液介体羟基苯并三唑剂量为200mg。

倒出洗涤液后, 用冷的、强水流注满再倒掉, 反复三次。
结果显示于表2。

实施例3

按实例1进行实验。介体是乙酰基苯并三唑。结果显示于表3。

表1:

	PH	BC2 白度%	BC2 亮度%
标准自来水(零价)	4.5	2.55	2.3
强力洗涤剂	10.1	8.9	6.15
标准自来水+酶+介体	4.5	4.9	5.8
液体洗涤剂	4.5	3.85	3.75
液体洗涤剂+酶+介体	4.5	6.15	6.6

表2:

	PH	BC3 白度%	BC3 亮度%
标准自来水(零价)	4.5	2.7	2.5
强力洗涤剂	10.1	8.95	8.6
标准自来水+酶+介体	4.5	4.2	4.7
液体洗涤剂	4.5	4.7	4.7
液体洗涤剂+酶+介体	4.5	5.5	5.95

表3:

	PH	白度	亮度
标准自来水(零价)	4.5	2.55	2.3
强力洗涤剂	10.1	8.9	6.15
标准自来水+酶+介体	4.5	5	6.1
液体洗涤剂	4.5	3.85	3.75
液体洗涤剂+酶+介体	4.5	6.2	6.7