



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 220 243** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **D 06 P 5/08, D 06 M 16/00, C**
11 D 3/386, 3/39, C 12 S 11/00

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2000119782/04, 17.12.1998
(24) Дата начала действия патента: 17.12.1998
(30) Приоритет: 23.12.1997 DK 1526/97
(43) Дата публикации заявки: 27.09.2002
(46) Дата публикации: 27.12.2003
(56) Ссылки: WO 9218687 AI, 29.10.1992. WO 9429425 A, 22.12.1994. SU 1180433 A, 23.09.1985.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 24.07.2000
(86) Заявка РСТ: DK 98/00560 (17.12.1998)
(87) Публикация РСТ: WO 99/34054 (08.07.1999)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр. 3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Е.В.Томской

(72) Изобретатель: ДАМХУС Туре (DK),
ФОГТ Уве (DE)
(73) Патентообладатель:
НОВОЗИМЕС А/С (DK),
БАЙЕР, АГ (DE)
(74) Патентный поверенный:
Томская Елена Владимировна

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ИЗБЫТОЧНОГО КРАСИТЕЛЯ С НАБИВНОЙ ИЛИ ОКРАШЕННОЙ ТКАНИ ИЛИ ПРЯЖИ

(57) Изобретение относится к области красильно-отделочного производства, в частности, к способу удаления избыточного красителя с набивной или окрашенной ткани или пряжи, включающему обработку раствором для полоскания, содержащим, по меньшей мере, один фермент, проявляющий пероксидазную или лакказную активность, в концентрации от 0,005 до 5 мг белка фермента на 1 л раствора для полоскания,

окислитель, медиатор - 1-гидроксibenзтриазол в концентрации от 1 мкМ до 1 мМ и, необязательно, добавки. Предлагаются также система для удаления избыточного красителя с набивной или окрашенной ткани или пряжи и композиция для ее приготовления. Изобретение способствует удалению избыточного красителя с набивной или окрашенной ткани или пряжи без отбеливания окрашенной или набивной ткани. 3 с. и 24 з.п.ф-лы.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 220 243** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **D 06 P 5/08, D 06 M 16/00, C**
11 D 3/386, 3/39, C 12 S 11/00

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000119782/04, 17.12.1998
(24) Effective date for property rights: 17.12.1998
(30) Priority: 23.12.1997 DK 1526/97
(43) Application published: 27.09.2002
(46) Date of publication: 27.12.2003
(85) Commencement of national phase: 24.07.2000
(86) PCT application:
DK 98/00560 (17.12.1998)
(87) PCT publication:
WO 99/34054 (08.07.1999)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str. 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.V.Tomskoj

(72) Inventor: DAMKhUS Ture (DK),
FOGT Uve (DE)
(73) Proprietor:
NOVOZIMES A/S (DK),
BAJER, AG (DE)
(74) Representative:
Tomskaja Elena Vladimirovna

(54) **METHOD OF REMOVING EXCESS DYE FROM PRINT OR COLORED TEXTILES OR YARN**

(57) Abstract:
FIELD: textile industry. SUBSTANCE:
method consists in treatment with rinsing
solution containing at least one enzyme
manifesting peroxidase or laccase activity
in concentration 0.005 to 5 mg/l enzyme,
oxidant, 1- hydroxybenzotriazole (mediator)

in concentration from 1 mcM to 1 mM, and
optionally additives. A system for removing
excess dye from print or colored textiles or
yarn and composition for preparation thereof
are likewise provided. EFFECT: enabled
removal of excess dye without bleaching
operation. 27 cl, 6 ex

Текст описания в факсимильном виде (см. графическую часть).

Формула изобретения:

1. Способ удаления избыточного красителя с свежеизготовленных набивных или окрашенных ткани или пряжи, включающий обработку раствором для полоскания, включающим по меньшей мере один фермент, выбранный из группы, состоящей из ферментов, проявляющих пероксидазную или лакказную активность, в концентрации от 0,005 до 5 мг белка фермента на 1 л раствора для полоскания, окислитель и медиатор, в качестве которого используют 1-гидроксibenзтриазол, при этом указанный медиатор присутствует в растворе для полоскания в концентрации от 1 мкМ до 1 мМ, и, необязательно, добавки.

2. Способ по п.1, в котором ферментом является лакказа (ЕС 1.10.3.2), катехолоксидаза (ЕС 1.10.3.1), билирубиноксидаза (ЕС 1.3.3.5), пероксидаза (ЕС 1.11.1.7) или галопероксидаза, такая, как хлоридпероксидаза (ЕС 1.11.1.10), или любой полученный из них фрагмент, проявляющий ферментную активность, или их синтетические или полусинтетические производные.

3. Способ по п.2, в котором пероксидазу получают из штамма *Coprinus* или из сои.

4. Способ по п.2, в котором лакказу получают из штаммов *Fomes*, *Trametes*, *Rhizoctonia*, *Coprinus*, *Myceliophthora*, *Schytalidium* или *Polyporus*.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором количество фермента составляет предпочтительно от 0,02 до 2 мг белка фермента на 1 л раствора для полоскания, более предпочтительно от 0,05 до 1 мг белка фермента на 1 л раствора для полоскания.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором окислителем является источник H_2O_2 .

7. Способ по п.6, в котором источником H_2O_2 является перекись водорода, перборат, перкарбонат, персульфат, пероксикарбоновая кислота или ее соль, или ферментная система, способная генерировать перекись водорода.

8. Способ по п.7, в котором концентрация H_2O_2 составляет от 0,01 до 50 мМ, предпочтительно от 0,1 до 5 мМ.

9. Способ по любому из пп.1-5, в котором окислителем является источник O_2 .

10. Способ по п.9, в котором источником O_2 является воздух, чистый O_2 или ферментная система, генерирующая O_2 .

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором концентрация медиатора в растворе для полоскания составляет от 10 мкМ до 0,5 мМ.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором добавками являются поверхностно-активные вещества и/или средства для кондиционирования воды.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором красителем или набивкой является реактивный краситель.

14. Система для удаления избыточного красителя со свежеизготовленной набивной или окрашенной ткани или пряжи, которая представляет собой многокомпонентную

систему, включающую - по меньшей мере один фермент, выбранный из группы, состоящей из ферментов, проявляющих пероксидазную или лакказную активность, в концентрации от 0,005 до 5 мг белка фермента на 1 л раствора для полоскания; необязательно, окислитель, и медиатор, в качестве которого используют 1-гидроксibenзтриазол, при этом указанный медиатор присутствует при концентрации от 1 мкМ до 1 мМ, когда указанная многокомпонентная система растворена в растворе для полоскания, и, необязательно, добавки.

15. Система по п.14, в которой ферментом является лакказа (ЕС 1.10.3.2), катехолоксидаза (ЕС 1.10.3.1), билирубиноксидаза (ЕС 1.3.3.5), пероксидаза (ЕС 1.11.1.7) или галопероксидаза, такая, как хлоридпероксидаза (ЕС 1.11.1.10), или любой полученный из них фрагмент, проявляющий ферментную активность, или их синтетические или полусинтетические производные.

16. Система по п.15, в которой пероксидазу получают из штамма *Coprinus* или из сои.

17. Система по п.15, в которой лакказу получают из штаммов *Fomes*, *Trametes*, *Rhizoctonia*, *Coprinus*, *Myceliophthora*, *Schytalidium* или *Polyporus*.

18. Система по любому из пп.14-17, в которой окислителем является источник H_2O_2 .

19. Система по п.18, в которой источником H_2O_2 является перекись водорода, перборат, перкарбонат, персульфат, пероксикарбоновая кислота или ее соль, или ферментная система, способная генерировать перекись водорода.

20. Система по п.19, в которой концентрация H_2O_2 составляет от 0,01 до 50 мМ, предпочтительно от 0,1 до 5 мМ.

21. Система по любому из пп.14-17, в которой окислителем является источник O_2 .

22. Система по п.21, в которой источником O_2 является воздух, чистый O_2 или ферментная система, генерирующая O_2 .

23. Система по любому из пп.14-22, в которой одним компонентом является раствор, включающий фермент (ферменты) и медиатор (медиаторы).

24. Система по любому из пп.14-22, в которой одним компонентом является суспензия, включающая фермент (ферменты) и медиатор (медиаторы).

25. Система по любому из пп.14-22, в которой одним компонентом является гранулят, включающий фермент (ферменты) и медиатор (медиаторы).

26. Система по любому из пп.14-22, в которой одним компонентом является гранулят, включающий фермент (ферменты), а другим компонентом является гранулят, включающий медиатор (медиаторы).

27. Компонент для приготовления многокомпонентной системы для удаления избыточного красителя со свежеприготовленной набивной или окрашенной ткани или пряжи, включающий по меньшей мере один фермент, выбранный из группы, состоящей из ферментов, проявляющих пероксидазную или лакказную активность, в концентрации 0,005-5 мг белка фермента на 1 л раствора для полоскания;

необязательно, окислитель, и медиатор, в качестве которого используют

1-гидроксibenзтриазол, и, необязательно, добавки.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-4-

RU 2 2 2 0 2 4 3 C 2

RU ? 2 2 0 2 4 3 C 2

Настоящее изобретение относится к новому способу удаления избыточного красителя со свежеизготовленной набивной или окрашенной ткани или пряжи, а также к системе и составу для применения по этому способу.

Обоснование изобретения

Набивка и крашение текстильных материалов проводят путем нанесения красителя на текстиль любым способом, подходящим для связывания красителя с волокнами текстильных материалов. Избыточный растворимый краситель, не связанный с волокнами, должен быть удален после крашения, чтобы улучшить прочность окрашенных текстильных материалов и предотвратить нежелательный переход краски во время стирки тканей покупателем.

Обычно для полного удаления избыточного красителя требуется большое количество воды. По известному способу набивную или окрашенную ткань вначале полощут холодной водой, а затем стирают при высокой температуре с добавлением подходящей добавки для уменьшения повторного загрязнения, подобной поливинилпирролидону (ПВП). Процесс повторяют до тех пор, пока не будет достигнуто удовлетворительное удаление красителя (и загустителей). ПВП можно добавлять для снижения повторного загрязнения во время полоскания, но это соединение не отбеливает краску и является относительно дорогим. Кроме

того, отходящий раствор обычного процесса имеет тенденцию быть сильно окрашенным, и могут возникнуть сложности с его обезвреживанием, которые не уменьшаются при использовании ПВП.

В WO 92/18687 описан способ отбеливания избыточного красителя с набивной или окрашенной ткани путем обработки раствором, содержащим фермент, проявляющий пероксидазную или оксидазную активность, источник O_2 или H_2O_2 , в зависимости от того, что применяется, и, необязательно, добавочный окисляющийся субстрат, такой как ион металла, ион галида или органическое соединение, такое как фенол.

Однако концентрации таких дополнительных субстратов, необходимые для ферментативного отбеливания избыточного красителя в растворе для полоскания, могут создать опасность отбеливания самих окрашенных тканей.

Соответственно, цель настоящего изобретения - предложить способ удаления или отбеливания избыточного красителя без отбеливания окрашенной ткани. Эта цель достигается путем применения способа удаления избыточного красителя со свежеизготовленных набивной или окрашенной ткани или пряжи, включающего обработку раствором для полоскания, включающим:

- по меньшей мере один фермент, выбранный из группы, состоящей из ферментов, проявляющих пероксидазную или лактазную активность, в концентрации от 0,005 до 5 мг белка фермента на 1 литр раствора для полоскания;
- необязательно окислитель, и
- медиатор, в качестве которого используют 1-

гидроксibenзтриазол, при этом указанный медиатор присутствует в растворе для полоскания в концентрации от 1 мкМ до 1 мМ, и

- необязательно, добавки.

В настоящем изобретении термин "медиатор" означает дополнительное, способное к окислению вещество, улучшающее отбеливание.

При подходящем сочетании медиатора и фермента возможно избежать отбеливания окрашенной ткани при отбеливании красителей в растворе, понижая тем самым количество неотбеленного красителя, осажденного на волокнах и увеличивая таким образом влагопрочность окрашенной или набивной ткани.

По данному способу можно, кроме того, уменьшить число стадий полоскания и температуру воды для полоскания на стадиях полоскания по сравнению с обычными способами, экономя тем самым энергию и затраты.

Другим предметом настоящего изобретения является система для удаления избыточного красителя со свежеизготовленной набивной или окрашенной ткани или пряжи, которая представляет собой многокомпонентную систему, включающую по меньшей мере один фермент, выбранный из группы, состоящей из ферментов, проявляющих пероксидазную или лакказную активность, в концентрации от 0,005 до 5 мг белка фермента на 1 литр раствора для полоскания; необязательно окислитель, и медиатор, в качестве которого используют 1-гидроксibenзтриазол, и необязательно, добавки, такие как вспомогательные вещества для полоскания.

Компоненты системы могут быть объединены в виде раствора, суспензии или гранулятов, в зависимости от конкретно выбранных ферментов и медиаторов.

Еще одним предметом настоящего изобретения является компонент для приготовления многокомпонентной системы для удаления избыточного красителя со свежеприготовленной набивной или окрашенной ткани или пряжи, включающий по меньшей мере один фермент, выбранный из группы, состоящей из ферментов, проявляющих пероксидазную или лактазную активность, в концентрации от 0,005 до 5 мг белка фермента на 1 литр раствора для полоскания; необязательно окислитель, и медиатор, в качестве которого используют 1-гидроксибензтриазол, и необязательно, добавки.

Подробное описание изобретения

Ткань или пряжа

Способ по изобретению применим для всех типов текстильных материалов, как из натуральных, так и из синтетических волокон, а также из их смесей. Типичными примерами являются целлюлозные волокна (хлопок и лен), модифицированные целлюлозные волокна (например, ацетат и триацетат), белковые волокна (например, шерсть и шелк), полиамидные волокна (например, нейлон 6 и 6,6), полиэфирные волокна (например, полиэтилентерефталат) и акриловые волокна.

Способ по изобретению может быть применен к окрашенной пряже для вязания, тканым или нетканым материалам или к одежде, изготовленной из окрашенной и/или набивной ткани, в особенности к одежде, изготовленной из разноцветного материала.

Способ набивки

Способ по изобретению применим для отбеливания избыточного красителя после любого вида набивки ткани. Примерами обычно применяемых технологий являются набивка на устройствах Rotation film, Rhouleaux, Flash film или Transfer film. После набивки краску закрепляют на ткани путем, например, продувки паром или обработки горячим воздухом.

Способ крашения

Способ по изобретению применим для отбеливания избыточного красителя после любого вида крашения ткани. Крашение тканей проводят, например, путем пропускания ткани через концентрированный раствор красителя с последующей выдержкой влажной ткани в паронепроницаемой камере для того, чтобы дать время для диффузии и реакции красителя с тканью, на которую наносится краситель, перед отполаскиванием непрореагировавшего красителя. По другому способу краситель может быть закреплен последующей продувкой паром ткани перед полосканием.

Способ применим для красителей любого типа, таких как реактивные красители.

Фермент

Ферментами, проявляющими пероксидазную активность или лакказную активность, являются те, которые при применении перекиси водорода или молекулярного кислорода способны к оки-

слению различных соединений, таких как фенолы и ароматические амины.

Согласно изобретению концентрация фермента составляет от 0,005 до 5 мг белка фермента на литр раствора для полоскания, предпочтительно от 0,02 до 2 мг белка фермента на литр раствора для полоскания, более предпочтительно от 0,05 до 1 мг белка фермента на литр раствора для полоскания. В соответствии с модулем отделочной ванны это можно перевести в дозировку фермента на килограмм ткани, например при модуле ванны 10:1 наиболее предпочтительная дозировка фермента составляет от 0,5 до 10 мг фермента на килограмм текстильной ткани.

Ферменты, проявляющие пероксидазную активность

Ферментом, проявляющим пероксидазную активность, может быть любой фермент, входящий в классификацию ферментов (ЕС 1.11.1.7), или галопероксидаза, такая как хлоридпероксидаза (ЕС 1.11.1.10), или любой их фрагмент, или их синтетические или полусинтетические производные, проявляющие ферментную активность (например, системы порфиринового кольца или микророксидазы, см., например, патент США 4077768, ЕР 537381, WO 91/05858 и WO 92/16634). Известны такие ферменты микробного, растительного и животного происхождения.

Пероксидаза, применяемая по способу изобретения, предпочтительно является произведенной растениями (например, пероксидаза хрена или сои), в частности пероксидазой сои,

или микроорганизмами, такими как грибы (включая волокнистые грибы и дрожжи) или бактерии.

Некоторые предпочтительные грибы включают штаммы, принадлежащие подразделу *Deuteromycotina*, класс *Hyphomycetes*, например *Fusarium*, *Humicola*, *Trichoderma*, *Myrothecium*, *Verticillium*, *Arthromyces*, *Caldariomyces*, *Ulocladium*, *Embellisia*, *Cladosporium* или *Dreschlera*, в особенности, *Fusarium oxysporum* (DSM 2672), *Humicola insolens*, *Trichoderma reesei*, *Myrothecium verrucana* (IFO 6113), *Verticillium albo-atrum*, *Verticillium dahliae*, *Arthromyces ramosus* (FERM P-7754), *Caldariomyces fumago*, *Ulocladium chartarum*, *Embellisia alli* или *Dreschlera halodes*.

Другие предпочтительные грибы включают штаммы, принадлежащие подразделу *Basidiomycotina*, класс *Basidiomycetes*, например, *Coprinus*, *Phanerochaete*, *Coriolus* или *Trametes*, в частности, *Coprinus cinereus* f. *microsporus* (IFO 8371), *Coprinus macrorhizus*, *Phanerochaete chrysosporium* (например, NA-12) или *Trametes* (некоторые классы, ранее называемые *Polyporus*, были переименованы в *Trametes*), например, *T. versicolor* (например, PR4 28-a).

Еще одни предпочтительные грибы включают штаммы, принадлежащие подразделу *Zygomycotina*, класс *Myroraceae*, например, *Rhizopus* или *Mucor*, в частности, *Mucor hiemalis*.

Некоторые предпочтительные бактерии включают *Streptomyces spheroides* (ATTC 23965), *Streptomyces thermoviolaceus*

(IFO 12382) или *Streptoverticillum verticillium ssp. verticillium*.

Другие предпочтительные бактерии включают *Bacillus pumilus* (ATTC 12905), *Bacillus stearothermophilus*, *Rhodobacter sphaeroides*, *Rhodomonas palustri*, *Streptococcus lactis*, *Pseudomonas purrocinia* (ATTC 15958) или *Pseudomonas fluorescens* (NRRL B-11).

Еще одни предпочтительные бактерии включают штаммы, принадлежащие к *Мухосoccus*, например, *M. virescens*.

Кроме того, пероксидаза может быть пероксидазой, произведенной по способу, включающему культивирование клетки-хозяина, трансформированной рекомбинантным вектором ДНК, который несет последовательность ДНК, кодирующую указанную пероксидазу, а также последовательности ДНК, кодирующие функции, позволяющие экспрессию последовательности ДНК, кодирующей пероксидазу, в культуральной среде при условиях, позволяющих экспрессию пероксидазы, и извлечение пероксидазы из культуры.

В частности, рекомбинантно произведенной пероксидазой является пероксидаза, полученная из *Coprinus sp.*, в частности, *C. macrorhizus* или *C. cinereus* по WO 92/16634, или ее вариант.

В контексте данного изобретения соединения с пероксидазным действием включают пероксидазно активные фрагменты, полученные из цитохром, гемоглобина или пероксидазных фер-

ментов, и их синтетические или полусинтетические производные, например порфириновые комплексы железа или фталоцианина и их производные.

Лакцаза и родственные лакцазе ферменты

В контексте данного изобретения термин "ферменты, проявляющие лакказную активность" означает лакказы и родственные лакцазе ферменты, такие как любая лакцаза, включенная в классификацию ферментов (ЕС 1.10.3.2), любая катехолоксидаза, включенная в классификацию ферментов (ЕС 1.10.3.1), любая билирубиноксидаза, включенная в классификацию ферментов (ЕС 1.3.3.5), пероксидаза (ЕС 1.11.1.7) или любая монофенол-монооксигеназа, включенная в классификацию ферментов (ЕС 1.14.99.1).

Известны лакказы микробного и растительного происхождения. Микробные лакказы могут быть получены из бактерий или грибов (включая волокнистые грибы и дрожжи) и подходящие примеры включают лакказу, полученную из штамма *Aspergillus*, *Neurospora*, например *N.crassa*, *Podospora*, *Botrytis*, *Collybia*, *Fomes*, *Lentinus*, *Pleurotus*, *Trametes*, например *T.villosa* и *T.versicolor*, *Rhizoctonia*, например *R.solani*, *Coprinus*, например *C.plicatilis* и *C.cinereus*, *Psatyrella*, *Myceliophthora*, например *M.thermophila*, *Schytalidium*, *Polyporos*, например *P.pinsitus*, *Phlebia*, например *P.radiata* (WO 92/01046), или *Coriolus*, например *C.hirsutus* (JP 2-238885), в особенности лакцаза, полученная из штаммов *Fomes*, *Trametes*,

Rhizoctonia, *Coprinus*, *Myceliophthora*, *Schytalidium* или *Poly-*
porus.

Лакказа или родственный лакказе фермент могут быть, кроме того, ферментом, произведенным по способу, включающему культивирование клетки-хозяина, трансформированной рекомбинантным вектором ДНК, который несет последовательность ДНК, кодирующую указанную лакказу, а также последовательности ДНК, кодирующие функции, позволяющие экспрессию последовательности ДНК, кодирующей лакказу, в культуральной среде при условиях, позволяющих экспрессию лакказы, и извлечение лакказы из культуры.

Окислитель

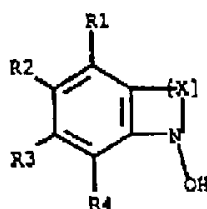
Если окисляющий фермент требует источник перекиси водорода, источником перекиси водорода может быть перекись водорода или предшественник перекиси водорода для получения перекиси водорода *in situ*, например перкарбонат или перборат, персульфат, такой как триоксо(пероксо)сульфат или μ -пероксо-бис(триоксосульфат), соединение присоединения перекись водорода-мочевина, пероксикарбоновая кислота или ее соль, или производящая перекись водорода ферментная система, например оксидаза и субстрат для оксидазы, например, аминокислотная оксидаза и подходящая аминокислота.

Перекись водорода можно добавлять в начале или во время процесса, например, в концентрации, соответствующей 0,01-50 мМ H_2O_2 , предпочтительно от 0,1 до 5 мМ.

Если окисляющий фермент нуждается в молекулярном кислороде, молекулярный кислород атмосферы обычно должен присутствовать в достаточном количестве. По другому способу можно вводить чистый O_2 в раствор для полоскания, или можно добавить ферментную систему, генерирующую O_2 , например систему, основанную на перекиси водорода и каталазе.

Медиатор

Согласно изобретению к раствору для полоскания добавляют по меньшей мере один медиатор, выбранный из группы, состоящей из алифатических, циклоалифатических, гетероциклических или ароматических соединений, содержащих группу $>N-OH$. В предпочтительном осуществлении изобретения медиатор представляет соединение общей формулы I:



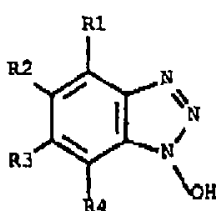
где R^1 , R^2 , R^3 , R^4 по отдельности выбирают из группы, состоящей из водорода, галогена, гидроксигруппы, формила, карбокси и их солей и сложных эфиров, амино, нитро, C_1-C_{12} алкила, C_1-C_6 алкокси, карбонил(C_1-C_{12} алкила), арила, в частности фенила, сульфо, аминосульфонил, карбамоила, фосфоно, фосфоноокси и их солей и сложных эфиров, где R^1 , R^2 , R^3 , R^4 могут быть замещены R^5 , где R^5 представляет водород, галоген, гидроксигруппу, формил, карбокси и их соли и сложные эфиры, амино, нитро,

C₁-C₁₂ алкил, C₁-C₆ алкокси, карбонил(C₁-C₁₂ алкил), арил, в частности фенил, сульфо, аминосульфони́л, карбамоил, фосфоно, фосфоноокси и их соли и сложные эфиры,

[X] представляет группу из $(-N=N-)$, $(-N=CR^6=)$ _m, $(-CR^6=N-)$ _m, $(-CR^7=CR^8-)$ _m,

и m представляет 1 или 2.

В более предпочтительном осуществлении изобретения медиатор представляет соединение общей формулы II:



где R¹, R², R³, R⁴ по отдельности выбирают из группы, состоящей из водорода, галогена, гидроксигруппы, формила, карбокси и их солей и сложных эфиров, амина, нитро, C₁-C₁₂ алкила, C₁-C₆ алкокси, карбонил(C₁-C₁₂ алкила), арила, в частности фенила, сульфо, аминосульфони́ла, карбамоила, фосфоно, фосфоноокси и их солей и сложных эфиров, где R¹, R², R³, R⁴ могут быть замещены R⁵, где R⁵ представляет водород, галоген, гидроксигруппу, формил, карбокси и их соли и сложные эфиры, амина, нитро, C₁-C₁₂ алкил, C₁-C₆ алкокси, карбонил(C₁-C₁₂ алкил), арил, в частности фенил, сульфо, аминосульфони́л, карбамоил, фосфоно, фосфоноокси и их соли и сложные эфиры.

Медиатор также может быть солью или сложным эфиром соединения формулы I или II.

Другими предпочтительными медиаторами являются оксопроизводные и N-гидроксипроизводные гетероциклических соединений и оксимы оксо- и формил-производных гетероциклических соединений, где указанные гетероциклические соединения включают пятичленные азотосодержащие гетероциклы, в частности, пиррол, пиразол и имидазол и их гидрированные противочасти (например, пирролидин), а также триазолы, такие как 1,2,4-триазол; шестичленные азотосодержащие гетероциклы, в частности моно-, ди- и триазинаны (такие как пиперидин и пиперазин), морфолин и его ненасыщенные противочасти (например, пиридин и пиримидин); и конденсированные гетероциклы, содержащие вышеуказанные гетероциклы в качестве подструктур, например индол, бензотиазол, хинолин и бензоазепин.

Примерами предпочтительных медиаторов из этих классов соединений являются альдоксимы пиридина, N-гидроксипирролидиндионы, такие как N-гидроксисукцинимид и N-гидроксифталимид; 3,4-дигидро-3-гидроксibenzo[1,2,3]триазин-4-он; тример формальдоксима (N,N',N''-тригидрокси-1,3,5-триазинана); и (1,3-диазинан-2,4,5,6-тетрон-5-оксим) виолуриевой кислоты.

Еще дополнительно медиаторы, которые могут применяться по изобретению, включают оксимы оксо- и формил-производных ароматических соединений, такие как диоксим бензохинона и салицилальдоксим (оксим 2-гидроксibenzalдегида), и N-гидроксиамиды и N-гидроксианилиды, такие как N-гидроксиацетиланилид.

Предпочтительные медиаторы выбирают из группы, состоящей из 1-гидроксибензотриазола; гидрата 1-гидроксибензотриазола; натриевой соли 1-гидроксибензотриазола; калиевой соли 1-гидроксибензотриазола; литиевой соли 1-гидроксибензотриазола; аммонийной соли 1-гидроксибензотриазола; кальциевой соли 1-гидроксибензотриазола; магниевой соли 1-гидроксибензотриазола и 1-гидроксибензотриазолсульфониевой кислоты.

Особо предпочтительным медиатором является 1-гидроксибензотриазол.

Понятно, что все указания на N-гидроксисоединения выше включают таутомерные формы, такие как N-оксиды, когда это релевантно.

Обычно концентрация медиатора в растворе для полоскания составляет от 0,1 мкМ до 50 мМ, предпочтительно, от 1 мкМ до 1 мМ, более предпочтительно от 10 мкМ до 0,5 мМ.

Добавки

Раствор для полоскания может содержать дополнительные добавки, такие как поверхностно-активные вещества и/или агенты для кондиционирования воды.

Многокомпонентная система

Для осуществления вышеописанного способа к раствору для полоскания по меньшей мере на одной из стадий полоскания добавляют многокомпонентную систему.

Компоненты многокомпонентной системы могут независимо находиться в одной из нескольких продуктовых форм, таких как

суспензия, раствор или гранулят.

В одном осуществлении изобретения два компонента смешаны в одинаковой форме в виде согранулята, раствора или суспензии, включающих фермент и медиатор.

В случае согранулятов согранулят может включать по меньшей мере один фермент и по меньшей мере один медиатор. Другим примером согранулята является гранулят, включающий по меньшей мере два разных фермента и, необязательно, по меньшей мере один медиатор.

В другом осуществлении система является смесью гранулятов, в которой компонент (компоненты) в одном грануляте представляет (представляют) собой фермент (ферменты), а компонент (компоненты) в другом грануляте представляет (представляют) собой медиатор (медиаторы).

Согласно настоящему изобретению предпочтительная многокомпонентная система включает по меньшей мере один фермент, выбранный из группы, состоящей из ферментов, проявляющих пероксидазную или лакказную активность, необязательно окислитель, и по меньшей мере один медиатор, выбранный из группы, состоящей из алифатических, циклоалифатических, гетероциклических или ароматических соединений, содержащих группу >N-OH, как описано выше, и, необязательно, добавки, такие как добавки для полоскания.

Ферментами, проявляющими пероксидазную активность или лакказную активность предпочтительно являются ферменты, опи-

санные выше.

Система может включать окислитель, но в случаях, когда фермент является ферментом, проявляющим лактазную активность, обычно достаточно молекулярного кислорода из атмосферы, и система не включает окислитель. Однако, когда используемые ферменты требуют добавления окислителя, окислителями являются вещества, описанные выше. Во всех случаях, где окислителем является источник H_2O_2 , фермент и окислитель могут не смешиваться перед употреблением.

Медиатором являются вещества, описанные выше; в предпочтительном осуществлении медиатор выбирают из группы, состоящей из оксопроизводных и N-гидроксипроизводных гетероциклических соединений и оксимов оксо- и формил-производных гетероциклических соединений, где указанные гетероциклические соединения включают пятичленные азотосодержащие гетероциклы, в частности пиррол, пиразол и имидазол, и их гидрированные противочасти (например пирролидин), а также триазолы, такие как 1,2,4-триазол; шестичленные азотосодержащие гетероциклы, в частности моно-, ди- и триазинаны (такие как пиперидин и пиперазин), морфолин и его ненасыщенные противочасти (например, пиридин и пиримидин); и конденсированные гетероциклы, содержащие вышеуказанные гетероциклы в качестве подструктур, например индол, бензотиазол, хинолин и бензоазепин.

Примерами предпочтительных медиаторов из этих классов

соединений являются альдоксимы пиридина, N-гидроксипирролидиндионы, такие как N-гидроксисукцинимид и N-гидроксифталимид; 3,4-дигидро-3-гидроксибензо[1,2,3]триазин-4-он; тример формальдоксима (N,N',N''-тригидрокси-1,3,5-триазинана); и (1,3-диазинан-2,4,5,6-тетрон-5-оксим) виолуриевой кислоты.

Другие еще медиаторы, которые могут применяться по изобретению, включают оксимы оксо- и формил-производных ароматических соединений, такие как диоксим бензохинона и салицилальдоксим (оксим 2-гидроксибензальдегида), и N-гидроксиамиды и N-гидроксианилиды, такие как N-гидроксиацетиланилид.

Особо предпочтительным медиатором является 1-гидроксибензотриазол.

Понятно, что все указания на N-гидроксисоединения выше включают таутомерные формы, такие как N-оксиды, когда это релевантно.

Другим предметом настоящего изобретения является применение компонентов, включающих

- по меньшей мере один фермент, выбранный из группы, состоящей из ферментов, проявляющих пероксидазную или лактазную активность,

- по выбору окислитель, и

- по меньшей мере один медиатор, выбранный из группы, состоящей из алифатических, циклоалифатических, гетероциклических или ароматических соединений, содержащих группу >N-OH, и

- необязательно, добавки,

для приготовления многокомпонентной системы для удаления избыточного красителя или набивки со свежеизготовленной набивной или окрашенной ткани или пряжи.

Условия процесса

Удаление избыточного красителя по изобретению может включать полоскание раствором для полоскания в 2-6 стадий полоскания, более предпочтительно в 2-5 стадий полоскания, еще более предпочтительно в 2-4 стадии полоскания, в частности в 3-4 стадии полоскания. Число стадий полоскания зависит от концентрации медиатора и концентрации пероксидазы.

Многокомпонентная система, определенная выше по данному изобретению, может быть использована на любой из проводимых стадий полоскания, однако ее предпочтительно вводят на одной из последних стадий полоскания, предпочтительно на третьей или четвертой стадии полоскания.

Способ может осуществляться периодически или непрерывно. Способ может быть осуществлен в барабане, чане, брызгальной красильной машине, в стиральной машине с фронтальной загрузкой, в J- или U-боксе, в отпаривателе, или в любом другом оборудовании, применяемом обычно для процесса полоскания.

Условия процесса могут быть выбраны в соответствии с характеристиками рассматриваемого фермента. Температура на стадии полоскания, включающей описанную выше многокомпонен-

тную систему, предпочтительно меняется от 40°C до 80°C, так как от 50°C до 70°C, и pH обычно находится в интервале 5,5-9,5, например, 6,5-9,0.

Прочность

Прочность (влагопрочность, прочность окраски к трению, прочность к свету и т.д.) может быть измерена различными методами, известными из практики. Влагопрочность может быть измерена в соответствии с тем, как описано ниже. Прочность краски к истиранию, которая предназначена для определения количества краски, переходящей с поверхности окрашенного материала на другие поверхности при трении, может быть измерена по AATCC Test Method 8-1996. Прочность краски к свету, в которой образцы испытываемой материи и согласованный стандарт (стандарты) для сравнения одновременно экспонируют под источником света при определенных условиях, может быть определена согласно AATCC Test Method 16-1993.

Влагопрочность

Многокомпонентную систему, как она определена выше, добавляют к раствору для полоскания для того, чтобы предотвратить повторное отложение солюбилизированного избыточного красителя при отбеливании его в растворе.

Влагопрочность или прочность к воде отражает степень, до которой это может быть успешно достигнуто.

По настоящему изобретению влагопрочность определяют стандартным методом (DIN 54 006). Коротко говоря, метод

включает замачивание окрашенной ткани и отжим ее вместе с лоскутами белой ткани. После раздельной сушки тканей оценивают линьку лоскутов.

Степень влагопрочности показывается шкалой, где чем выше число, тем больше прочность. 1 означает очень низкую влагопрочность, тогда как 5 означает очень высокую влагопрочность.

Измерение окраски (пример 5)

Для оценки хроматичности применяли Gretag-Macbeth Colour Eye 3100 в соответствии с инструкцией производителя, используя изменение в пространстве цветовых координат $L^*a^*b^*$ (система CIELAB), где, как обычно:

L^* определяет изменение белое/черное в шкале от 0 до 100, и снижение L^* означает усиление черного цвета (ослабление белого цвета), а увеличение L^* означает усиление белого цвета (ослабление черного цвета).

a^* определяет изменение красное/зеленое, и снижение a^* означает усиление зеленого цвета (ослабление красного цвета), а увеличение a^* означает усиление красного цвета (ослабление зеленого цвета).

b^* определяет изменение синий/желтый, и снижение b^* означает усиление синего цвета (ослабление желтого цвета), а увеличение b^* означает усиление желтого цвета (ослабление синего цвета) (см. WO 96/12846 NOVO).

Gretag-Macbeth Colour Eye 3100 работал в цветовом прос-

странстве $L^*a^*b^*$. Источником света был стандартный свет D65. Для оценки использовали программу Optiview Quality Control 1.7с. Угол наблюдения 10° . Прибор калибровали по калибровочной пластине Macbeth (белая). Каждый результат являлся средним из 10 измерений. Оценивали ткань, прошедшую полоскание без фермента и медиатора, рассчитывали координаты $L^*a^*b^*$ и использовали их в качестве стандарта. Затем рассчитывали координаты $L^*a^*b^*$ для каждого образца и определяли разность (Δ) среднего из измерений для каждого образца со стандартной величиной.

Далее настоящее изобретение поясняется на следующих примерах, которые никоим образом не предназначены для ограничения предмета изобретения по формуле изобретения.

ПРИМЕР 1. Реактивное крашение хлопковой ткани с последующим полосканием по ферментативному способу

Трикотажный отбеленный 100% хлопок окрашивали в брызгальной красильной машине Mathis (лабораторная брызгальная красильная машина) при следующих условиях:

Вода:	умягченная вода, 10 л/кг ткани
Температура:	50°C
Краситель:	4% LEVAFIX алый Е-2GA (реактивный красный 123)
Na_2SO_4	50 г/л
Na_2CO_3	4 г/л
NaOH (32%)	2 мл/л
LEVEGAL RL:	1,0 г/л (выравнивающий агент)

ERKANTOL NR: 1,0 г/л (смачивающий агент)
PERSOFTAL L: 1,0 г/л (предотвращающий сминание агент)
RESPUMIT S: 1,0 г/л (антивспениватель)

LEVAFIX алый E-2GA произведен DyStar.

LEVEGAL RL, ERKANTOL NR, PERSOFTAL L и RESPUMIT S являются продуктами фирмы Bayer.

Процесс крашения начинали при 50°C путем ввода красителя, Na₂SO₄, LEVEGAL RL, ERKANTOL NR, PERSOFTAL L и RESPUMIT S. Добавляли Na₂CO₃ спустя 30 минут после начала процесса, и NaOH спустя 60 минут после начала процесса. Во время всего процесса поддерживали температуру 50°C. Процесс крашения прекращали спустя 60 минут после добавления NaOH путем слива красильного раствора, после чего начинали процесс полоскания.

Процесс полоскания проводили следующим образом:

Первая стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Полоскание 10 минут при 40°C.

Слив раствора для полоскания.

Вторая стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Добавление 10 мл/л уксусной кислоты (6% раствор в воде).

Полоскание 20 минут при 95°C.

Слив раствора для полоскания.

Третья стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Добавление 5,0 мл/л калийфосфатного буфера (1,0 М, рН=7,0).

Полоскание 40 минут при 60°C.

Добавление 0,8 мг/л пероксидазы SP502, 55 мг/л (0,4 мм) ГОБТ и 39 мг/л (0,4 мм) H₂O₂ (35% раствор в воде)

Полоскание 10 минут при 60°C.

Слив раствора для полоскания.

SP502 представляет собой жидкий препарат рекомбинантной пероксидазы *Coprinus cinereus*, полученной от Novo Nordisk A/S (произведена в соответствии с WO 92/16634). ГОБТ представляет собой 1-гидроксibenзотриазол от Sigma.

Ткань отжимали и сушили. Владопрочность определяли по DIN 54 006. Была определена степень прочности 3 (в контакте с фабричным хлопком).

ПРИМЕР 2 (сравнительный)

Обычный трехстадийный процесс полоскания

Процесс крашения проводили как описано в примере 1.

Процесс полоскания проводили следующим образом:

Первая стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Полоскание 10 минут при 40°C.

Слив раствора для полоскания.

Вторая стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Полоскание 20 минут при 95°C.

Слив раствора для полоскания.

Третья стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Полоскание 10 минут при 80°C.

Слив раствора для полоскания.

Ткань отжимали и сушили. Владопрочность определяли по DIN 54 006. Была определена степень прочности 2 (в контакте с фабричным хлопком).

ПРИМЕР 3 (сравнительный)

Обычный четырехстадийный процесс полоскания

Процесс крашения проводили как описано в примере 1.

Процесс полоскания проводили следующим образом:

Первая стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Полоскание 10 минут при 40°C.

Слив раствора для полоскания.

Вторая стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Полоскание 10 минут при 70°C.

Слив раствора для полоскания.

Третья стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Полоскание 20 минут при 95°C.

Слив раствора для полоскания.

Четвертая стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Полоскание 10 минут при 40°C.

Слив раствора для полоскания.

Ткань отжимали и сушили. Влагопрочность определяли по DIN 54 006. Была определена степень прочности 2-3 (в контакте с фабричным хлопком).

Пример 4 (сравнительный)

Обычный шестистадийный процесс полоскания

Процесс крашения проводили как описано в примере 1.

Процесс полоскания проводили следующим образом:

Первая стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Полоскание 10 минут при 40°C.

Слив раствора для полоскания.

Вторая стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Полоскание 10 минут при 70°C.

Слив раствора для полоскания.

Третья стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Полоскание 10 минут при 70°C.

Слив раствора для полоскания.

Четвертая стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Полоскание 20 минут при 95°C.

Слив раствора для полоскания.

Пятая стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Полоскание 10 минут при 70°C.

Слив раствора для полоскания.

Шестая стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Полоскание 10 минут при 40°C.

Слив раствора для полоскания.

Ткань отжимали и сушили. Владопрочность определяли по DIN 54 006. Была определена степень прочности 3 (в контакте с фабричным хлопком).

Заключение: Владопрочность 3 (соответствующая обычному 6-стадийному процессу полоскания) была также получена по способу по изобретению (см. пример 1), благодаря чему можно избежать значительного числа стадий полоскания (экономия энергии и времени процесса).

**ПРИМЕР 5. Реактивное крашение хлопковой ткани
с последующим полосканием по ферментативному
способу с использованием двух различных
медиаторов**

Трикотажный отбеленный 100% хлопок окрашивали в брызгальной красильной машине Mathis (лабораторная брызгальная кра

сильная машина) при следующих условиях:

Вода:	умягченная вода, 10 л/кг ткани
Краситель:	1% Remazol Yellow RR 1% Remazol Red RR 1% Remazol Blue RR
Na ₂ SO ₄	70 г/л
Na ₂ CO ₃	5 г/л
NaOH (32% в воде)	2 мл/л
LEVEGAL RL:	1,0 г/л (выравнивающий агент)
ERKANTOL NR:	1,0 г/л (смачивающий агент)
PERSOFTAL L:	1,0 г/л (предотвращающий сминание агент)

Remazol Yellow RR, Remazol Red RR и Remazol Blue RR произведены DyStar.

LEVEGAL RL, ERKANTOL NR, PERSOFTAL L и RESPUMIT S являются продуктами фирмы Bayer.

Процесс крашения начинали при 30°C путем ввода Na₂CO₃, NaOH (1 мл/л), Na₂SO₄, LEVEGAL RL, ERKANTOL NR, PERSOFTAL L. Красители добавляли спустя 15 минут после начала процесса. Спустя 30 минут после начала процесса температуру поднимали до 50°C за 20 минут. Спустя 30 минут после достижения 50°C добавляли оставшуюся NaOH (2 мл/л). Спустя 45 минут после добавления NaOH (2 мл/л) процесс крашения прекращали путем слива красильного раствора, после чего начинали процесс полоскания.

Следующий процесс полоскания проводили для каждого медиатора - 1-гидроксibenзотриазола (по изобретению) и метил-сирингата (сравнение):

Первая стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Полоскание 10 минут при 40°C.

Слив раствора для полоскания.

Вторая стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Добавление 10 мл/л уксусной кислоты (6% раствор в воде).

Полоскание 20 минут при 95°C.

Слив раствора для полоскания.

Третья стадия полоскания:

Добавление свежей умягченной воды; 10 л/кг ткани.

Добавление 5,0 мл/л калийфосфатного буфера (1,0М, pH=7,0).

Полоскание 40 минут при 60°C.

Добавление 0,8 мг/л пероксидазы SP502, 0,4 мМ медиатора и 39 мг/л (0,4 мМ) H₂O₂ (35% раствор в воде)

Полоскание 10 минут при 60°C.

Слив раствора для полоскания.

SP502 представляет собой жидкий препарат рекомбинантной пероксидазы *Coprinus cinereus*, полученной от Novo Nordisk A/S.

Ткань отжимали и сушили. Измерения окраски проводили, используя прибор для измерения окраски (Gretag-Macbeth Colour Eye 3100), как описано выше.

Результаты:

Медиатор: 1-гидроксибензотриазол

$$\Delta L^* = 0,756$$

$$\Delta a^* = 0,045$$

$$\Delta b^* = 0,022$$

Медиатор: метилсирингат

$$\Delta L^* = 3,142$$

$$\Delta a^* = 0,134$$

$$\Delta b^* = 0,834$$

Закключение: Можно видеть, что метилсирингат оказывает значительное и нежелательное влияние на хроматичность ткани. Положительная величина $\Delta b^* = 0,834$ показывает очень сильное и неприемлемое усиление желтого цвета, тогда как $\Delta b^* = 0,022$, которая определена для 1-гидроксibenзотриазола, является пренебрежимо малой и незаметной. Видно также, что величины ΔL^* и Δa^* при обработке по изобретению существенно меньше чем при сравнительной обработке.

ПРИМЕР 6. ферментативное отбеливание растворимых красителей

Испытуемыми красителями являлись реактивный черный 5 (Remazol Black B), реактивный красный 198 (Remazol Red 198), реактивный синий 220 (Remazol Brilliant Blue BB), реактивный синий 21 (Remazol Turquoise Blue G) и реактивный оранжевый 107 (Remazol Golden Yellow RNL), все от Dystar. Все красители растворяли в 0,5 мМ натрий-фосфатном буфере (pH 7,0) до начального поглощения примерно 0,4 на длине волны λ_{max} максимального поглощения в видимой области. Затем растворы помещали в термостатированной кварцевой ячейке в спектро-

фотометр с диодной решеткой HP 8453, добавляли три компонента ферментной окислительной системы (CiP до 0,2 мг/л, ГОБТ до 100 мкМ, перекись водорода до 200 мкМ) и регистрировали во времени поглощение ABS ($\lambda_{\max}$) при $\lambda_{\max}$. Степень отбеливания на 5 мин, т.е. понижение ABS ($\lambda_{\max}$) за 5 минут, деленное на ABS ($\lambda_{\max}$) на момент $t=0$, определенная при трех температурах, показана ниже.

Степень отбеливания на 5 мин (%) :

Реактивный черный 5 ($\lambda_{\max} = 596$ нм) :

79 (60°C); 82 (70°C); 72 (80°C);

Реактивный красный 198 ($\lambda_{\max} = 517$ нм) :

97 (60°C); 98 (70°C); 88 (80°C);

Реактивный синий 220 ($\lambda_{\max} = 608$ нм) :

100 (60°C); 98 (70°C); 30 (80°C);

Реактивный синий 21 ($\lambda_{\max} = 663$ нм) :

100 (60°C); 88 (70°C); 61 (80°C);

Реактивный оранжевый 107 ($\lambda_{\max} = 408$ нм) :

90 (60°C); 67 (70°C); 36 (80°C).

Этот пример показывает, что один из предпочтительных медиаторов по изобретению, ГОБТ (1-гидроксibenзотриазол), в сочетании с пероксидазой *Coprinus cinereus* (CiP) и перекисью водорода обеспечивает высокие степени отбеливания растворимых красителей за короткое время среди реактивных красителей.