

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94115042.9

[51]Int.Cl⁶

D06M 16/00

[43]公开日 1996 年 5 月 8 日

[22]申请日 94.8.5

[71]申请人 J·B·尼尔森

地址 丹麦赫勒鲁普

[72]发明人 J·B·尼尔森

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 黄革生

权利要求书 5 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 使纤维色密度产生局部变化的方法

[57]摘要

一种改进已染色的纤维表面的色密度产生局部变化的方法。该法包括在含有二价或三价阳离子和螯合剂的含水母液中用纤维素分解酶处理已染色的纤维。阳离子与螯合剂的摩尔比为 1:0.1~50。

权 利 要 求 书

1. 一种改进已染色的纤维表面的色密度产生局部变化的方法，该法包括在含有二价或三价阳离子和螯合剂的含水母液中用纤维素分解酶处理已染色的纤维，阳离子与螯合剂的摩尔比为 $1 : 0.1 \sim 50$ 。

2. 根据权利要求1的方法，其中纤维素分解酶是霉菌的或细菌的纤维素酶。

3. 根据权利要求2的方法，其中纤维素酶为酸性纤维素酶。

4. 根据权利要求3的方法，其中酸性纤维素酶是由木霉属、耙霉属、梭状芽孢杆菌属或 *Thermocellum* sp. 的菌株得到的。

5. 根据权利要求2的方法，其中纤维素酶是中性或碱性纤维素酶。

6. 根据权利要求5的方法，其中纤维素酶是由腐质霉属、镰孢霉属、杆菌属、纤维单胞菌属、假单胞菌属、毁丝霉属或 *Phanerochaete* sp. 的菌株得到。

7. 根据权利要求3的方法，其中螯合剂是可溶的，并在酸性、中性或碱性 pH 值下能与二价或三价阳离子形成络合物的螯合剂。

8. 根据权利要求7的方法，其中螯合剂选自氨基酸；羟氨基酸；羟基羧酸；磷酸酯、二聚磷酸酯、三聚磷酸酯、更高的聚磷酸酯、焦磷酸酯；沸石；聚羧酸；碳水化合物（包括多糖）；羟基吡咯烷酮；含有邻苯二酚基的有机化合物；含有羟基的有机化合物；硅酸盐；或聚羟基磺酸盐。

9. 根据权利要求8的方法, 其中螯合剂是氨基羧酸, 选自EDTA (乙二胺四乙酸)、DTPA (二乙三胺五乙酸)、NTA (次氨基三乙酸)、CDTA (反1, 2-二氨基环己烷-N, N, N', N'-四乙酸)、EGTA (乙二醇-O, O'-双(2-氨基乙基)-N, N, N', N'-四乙酸)或TTHA (三乙四胺-N, N, N', N'-六乙酸)。

10. 根据权利要求8的方法, 其中螯合剂是羟基氨基羧酸, 选自HEDTA (羟乙二胺三乙酸)、DEG / DHEG (二羟乙基甘氨酸)或HEIDA (N-(2-羟乙基)-亚氨基二乙酸)。

11. 根据权利要求8的方法, 其中螯合剂是羟基羧酸, 选自葡萄糖酸、柠檬酸、酒石酸、草酸、二甘醇酸或葡庚酸。

12. 根据权利要求8的方法, 其中螯合剂是聚氨基膦酸酯或聚羟基膦酸酯或聚膦酸酯, 选自PBTC (膦基丁烷三乙酸)、ATMP (氨基三(亚甲基膦酸))、DTPMP (二乙三胺五(亚甲基膦酸))、EDTMP (乙二胺四(亚甲基膦酸))、HDTMP (羟乙基-乙二胺三(亚甲基膦酸))、HEDP (羟基乙烷二膦酸)或HMDTMP (亚己基二胺四(亚甲基膦酸))。

13. 根据权利要求8的方法, 其中螯合剂是聚羧酸(或聚羧酸的混合物), 选自肪族羧酸均聚物和共聚物的水溶性盐(脂族羧酸如马来酸、衣康酸、中康酸、富马酸、乌头酸、柠康酸和甲基丙二酸); 羧甲氧基丙二酸盐、羧甲氧基琥珀酸盐、顺-环己烷六羧酸盐、顺-环戊烷四羧酸盐、间苯三酚三磺酸盐; 聚缩醛羧酸盐。

14. 根据权利要求13的方法, 其中聚羧酸选聚丙烯酸酯、聚马来酸酯、马来酸-甲基乙烯基醚共聚物、马来酸-丙烯酸共聚物、

马来酸-烯烃共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚氧甲基羧酸酯、聚(0-羟基-丙烯酸酯)、聚[(3-氧甲基)-己-1,3,5-三羧基)、聚-[(4-甲氧基)-丁-1,2-二羧酸酯)、聚-(丁-1,2-二羧酸酯)、聚(乙烯基甲基醚-马来酸酐),分子量20000~80000,羧甲氧基丙二酸酯、羧甲氧基琥珀酸酯或1,2,3,4-环戊烷-四羧酸。

15. 根据权利要求1~14中任何一项的方法,其中母液还含有缓冲剂。

16. 根据权利要求15的方法,其中缓冲剂是磷酸盐、硼酸盐、柠檬酸盐、醋酸盐、己二酸盐、三乙醇胺、一乙醇胺、二乙醇胺、碳酸盐(特别是碱金属盐或碱土金属盐,特别是碳酸钠或碳酸钾,或铵盐和盐酸盐)、二胺(特别是二氨基乙烷)、咪唑或氨基酸缓冲剂。

17. 根据权利要求1~16中任何一项的方法,其中母液还含有分散剂。

18. 根据权利要求17的方法,其中分散剂选自非离子型、阴离子型、阳离子型、两性或两性离子表面活性剂。

19. 根据权利要求18的方法,其中分散剂选自羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、烷基芳基磺酸盐、长链醇硫酸盐(伯烷基和仲烷基硫酸盐)、磺酸化的烯烃、硫酸化的单酸甘油酯、硫酸化的醚、磺基琥珀酸盐、磺酸化的甲基醚、烷基磺酸盐、磷酸酯、烷基羟乙磺酸酯、酰基肌氨酸酐、烷基牛磺酸酐、含氟表面活性剂、脂肪醇和烷基苯酚缩合物、脂肪酸缩合物、环氧乙烷与胺的缩合物、环氧乙烷与酰胺的缩合物、嵌段聚合物(与环氧乙烷或环氧丙烷缩合的聚乙二醇、聚丙二醇、乙二胺)、蔗糖酯、脱水山梨醇酯、烷基酰胺、氧化脂肪胺、

乙氧化的单胺、乙氧化的二胺、乙氧化的聚胺、乙氧化的胺聚合物及其混合物。

20. 根据权利要求1~19中任何一项的方法，其中纤维是纤维素纤维。

21. 根据权利要求20的方法，其中纤维是粗斜棉布。

22. 根据权利要求20的方法，其中纤维用瓮染料、直接染料、硫化染料或活性染料染色。

23. 根据权利要求1的方法，其中二价或三价阳离子与螯合剂的摩尔比为1 : 0.1~10，特别是1 : 0.2~5。

24. 一种改进已染色的纤维表面的色密度产生局部变化的方法，该法包括在含有小于20毫克/升 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的母液中用纤维素分解酶处理已染色的纤维。

25. 根据权利要求24的方法，其中纤维素分解酶是霉菌纤维素酶。

26. 根据权利要求25的方法，其中纤维素酶是酸性纤维素酶。

27. 根据权利要求26的方法，其中酸性纤维素酶是由木霉属、耙霉属、梭状芽孢杆菌属或*Thermocellum* sp.的菌株得到的。

28. 根据权利要求25的方法，其中纤维素酶是中性或碱性纤维素酶。

29. 根据权利要求28的方法，其中纤维素酶是由腐质霉属、镰孢霉属、杆菌属、纤维单胞菌属、假单胞菌属、毁丝霉属或*Phanerochaete* sp.的菌株得到。

30. 根据权利要求24~29中任何一项的方法，其中母液还含有缓冲剂。

3 1. 根据权利要求 3 0 的方法, 其中缓冲剂是磷酸盐、硼酸盐、柠檬酸盐、醋酸盐、己二酸盐、三乙醇胺、一乙醇胺、二乙醇胺、碳酸盐(特别是碱金属盐或碱土金属盐, 特别是碳酸钠或碳酸钾, 或铵盐和盐酸盐), 二胺(特别是二氨基乙烷)、咪唑或氨基酸缓冲剂。

3 2. 根据权利要求 2 4 ~ 3 1 中任何一项的方法, 其中母液还含有分散剂。

3 3. 根据权利要求 3 2 的方法, 其中分散剂选自非离子型、阴离子型、阳离子型、两性或两性离子表面活性剂。

3 4. 根据权利要求 3 3 的方法, 其中分散剂选自羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、烷基芳基磺酸盐、长链醇硫酸盐(伯烷基和仲烷基硫酸盐)、磺酸化的烯烃、硫酸化的单酸甘油酯、硫酸化的醚、磺基琥珀酸盐、磺酸化的甲基醚、烷烃磺酸盐、磷酸酯、烷基羟乙磺酸酯、酰基肌氨酸酐、烷基牛磺酸酐、含氟表面活性剂、脂肪醇和烷基苯酚缩合物、脂肪酸缩合物、环氧乙烷与胺的缩合物、环氧乙烷与酰胺的缩合物、嵌段聚合物(与环氧乙烷或环氧丙烷缩合的聚乙二醇、聚丙二醇、乙二胺)、蔗糖酯、脱水山梨醇酯、烷基酰胺、氧化脂肪胺、乙氧化的单胺、乙氧化的二胺、乙氧化的聚胺、乙氧化的胺聚合物及其混合物。

3 5. 根据权利要求 2 4 ~ 3 4 中任何一项的方法, 其中纤维是纤维素纤维。

3 6. 根据权利要求 3 5 的方法, 其中纤维是粗斜棉布。

3 7. 根据权利要求 3 5 的方法, 其中纤维用瓮染料、直接染料、硫染料或活性染料染色。

使纤维色密度产生局部变化的方法

本发明涉及使已染色的纤维的颜色产生局部变化的方法。通过在浮石存在下洗涤含纤维素的纤维或由这样的纤维制成的服装使纤维的颜色达到所希望的局部变浅的方法是使已染色的纤维特别是含纤维素的纤维产生“砂洗”外观（颜色局部磨蚀）的最常用的方法。浮石用于这一目的有这样一个缺点：处理后必须从纤维或服装中洗去浮石颗粒，以及浮石的碎块和颗粒会引起用于本法的机器明显磨损。还有，处理大量的浮石也可能是一个问题。

所以又提出了其他一些使纤维产生“砂洗”外观的方法。例如，已提出各种酶特别是纤维素分解酶用于这一目的，或单独使用（U S 4832864）或与比在常规方法中所需的浮石要少的浮石一起使用。

本发明是建立在这一惊人发现的基础上：有可能通过将螯合添加到含有钙离子和其他二价或三价阳离子的母液中来提高纤维素分解酶的能力，以在已染色的纤维中产生局部的颜色变化，或者通过在软水中进行这一方法。

因此，本发明涉及一种提高已染色的纤维表面的色密度产生局部变化的方法，该法包括在含有二价或三价阳离子和螯合剂（摩尔比为 1 : 0.1 ~ 50）的含水母液中用纤维素分解酶处理已染色的纤维。

另一方面，本发明涉及一种改进已染色的纤维表面的颜色密度产生局部变化的方法，该法包括在含有小于 20 毫克/升 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}

的含水母液中用纤维素分解酶处理已染色的纤维。

在本文中，想用术语“提高局部的变化”来说明纤维的较浅和较深的区域之间的差别要比用如 US 4832864 中描述的酶法处理的纤维更明显。业已发现，在已知用于产生局部颜色变化的酶“砂洗”法中，至少有一部分（虽然不是全部）从纤维上洗下来的染料又重新沉积在纤维上，以致在纤维上较深色泽和较浅色泽之间的差别有时变得模糊（这一现象被熟悉本技术领域的技术人员称为反面染斑）。令人惊奇地发现，通过减少纤维在其中处理的母液中的游离钙或其他二价或三价阳离子的数量（例如通过将螯合剂加到含钙的水中或使用软水），就可明显减少染料的重新沉积。

在洗涤母液中存在的二价或三价阳离子可为碱土金属离子，特别是 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 。根据本发明，二价或三价离子与螯合剂之间的摩尔比取决于螯合剂的性质。但是，目前优选的二价或三价阳离子（如 Ca^{2+} ）与螯合剂的比为 $1 : 0.1 \sim 10$ ，更优选 $1 : 0.2 \sim 5$ 。

纤维：

本发明的方法最适用于含纤维素的纤维，如棉花、粘胶纤维、人造丝、苧麻、亚麻、或它们的混合物，或者这些纤维中的任何一种与合成纤维的混合物。特别是，该纤维是粗斜棉布。纤维可用瓮染料如靛、直接染料如直接红 185、硫化染料如硫化绿 6 或活性染料固定到纤维表面的粘合剂上进行染色。在本法的一个最优选的实施方案中，纤维是用靛染色的粗斜棉布，包括由它制造的服装产品。

纤维素分解酶

用于本发明的方法的纤维素分解酶可为以前提出用于这一目的的任何一种纤维素酶（例如 US 4832864 中描述的）。因此，纤维素

分解酶可为霉菌的或细菌的纤维素酶。根据本发明，业已发现，酸性纤维素酶和中性或碱性纤维素酶都可以使用。（但是，螯合剂的选择取决于所用纤维素酶的类型）。适用的酸性纤维素酶的例子是由木霉属、耙菌属、梭状芽胞菌属或 *Thermocellum* SP. 的菌株得到的酸性纤维素酶。适用的中性或碱性纤维素酶的例子是由腐质霉属、镰孢霉属、杆菌属、纤维单胞菌属、假单胞菌属、毁丝霉属或 *Phanerochaete* SP. 的菌株得到的中性或碱性纤维素酶。现在优选的纤维素酶是由 *Humicola insolens* 得到的 43 KD 内葡聚糖酶（例如在 WO 91/17243 中描述的）。

螯合剂

根据本发明，螯合剂可为一种可溶的和在酸性、中性或碱性 pH 值下能与二价或三价阳离子（如钙）形成络合物的螯合剂。如上所述，螯合剂的选择取决于在本法中所用的纤维素酶。例如，如果含有酸性纤维素酶，螯合剂应作为一种可溶的并在酸性 pH 值下能与二价或三价阳离子形成络合物的螯合物。另一方面，如果纤维素酶为中性或碱性纤维素酶，那么螯合剂应作为一种可溶的并在中性或碱性 pH 值下能与二价或三价阳离子形成络合物的螯合剂。

该螯合剂宜选自氨基酸；羧氨基酸；羟基羧酸；磷酸盐；二聚磷酸盐；三聚磷酸盐；更高的聚磷酸盐；焦磷酸盐；沸石；羧酸；碳水化合物（包括多糖）；羟基吡咯烷酮；含邻苯二酚基的有机化合物；含羟基的有机化合物；硅酸盐；或聚羟基磺酸盐。

当螯合剂为氨基酸时，宜选自 EDTA（乙二胺四乙酸）、DTPA（二乙三胺五乙酸）、NTA（次氨基三乙酸）、CDTA（反-1, 2-二氨基环己烷-N, N, N', N'-四乙酸）、EGTA（乙二醇-

O, O' - 双(2-氨基乙基) - N, N, N', N' - 四乙酸) 或 TTHA (三並乙基四胺 - N, N, N', N' - 六乙酸)。

当螯合剂为羟基羧酸时, 它宜选自 HEDTA (羟基乙二胺四乙酸)、DEG / DHEG (二羟乙基甘氨酸), 或 HEIDA (N - (2-羟乙基) - 亚氨基二乙酸)。

当螯合剂为羟基羧酸时, 它宜选自葡萄糖酸、柠檬酸、酒石酸、草酸、二甘醇酸或葡庚酸。

当螯合剂为聚氨基膦酸酯或聚羟基膦酸酯或聚酸酯时, 它宜选自 PBTC (膦基丁烷三乙酸)、ATMP (氨基三(亚甲基膦酸))、DTPMP (二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸))、EDTMP (乙二胺四(亚甲基膦酸))、HDTMP (羟乙基乙二胺三(亚甲基膦酸))、HEDP (羟基乙烷二膦酸) 或 HWDTMP (己二胺四(亚甲基膦酸))。

当螯合剂为聚羧酸(或聚羧酸的混合物)时, 它宜选自脂族羧酸均聚物或共聚物的水溶性盐(脂族羧酸如马来酸、衣康酸、中康酸、富马酸、乌头酸、柠檬酸和甲基丙二酸); 羧甲氧基丙二酸盐; 羧甲氧基琥珀酸盐、顺 - 环己烷六羧酸盐、顺 - 环戊烷四羧酸盐、间苯三酚三磺酸盐; 聚缩醛羧酸盐。

适用的聚羧酸可选自聚丙烯酸酯、聚马来酸酯、马来酸 - 甲基乙烯基醚共聚物、马来酸 - 丙烯酸共聚物、马来酸 - 烯炔共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚氧甲基羧酸酯、聚 - (O - 羟基 - 丙烯酸酯)、聚[(3-羟甲基) - 己 - 1, 3, 5 - 三羧基]、聚[(3-氧甲基) - 己 - 1, 3, 5 - 三羧基]、聚[(4-甲氧基) - 丁 - 1, 2 - 二羧酸酯]、聚(丁 - 1, 2 - 二羧酸酯)、聚(乙烯基甲基醚 - 马来酸酐), 分子量 20000 ~ 80000, 羧甲氧基丙二酸酯、羧甲氧基

琥珀酸酯或 1, 2, 3, 4 - 环戊烷 - 四羧酸。

缓冲剂

用实验已经确定，在本发明的方法中，当洗涤母液还含有缓冲剂时，可得到特别好的结果。

该缓冲剂宜为磷酸盐、硼酸盐、柠檬酸盐、醋酸盐、己二酸盐、三乙醇胺、一乙醇胺、二乙醇胺、碳酸盐（特别是碱金属或碱土金属盐，特别是碳酸钠或碳酸钾，或铵盐和盐酸盐）、二胺（特别是二氨基乙烷）、咪唑或氨基酸缓冲剂。

分散剂

同样，用实验已经确定，在本发明的方法中，当洗涤母液还含有分散剂时，可得到特别好的结果。

该分散剂宜选自非离子型、阴离子型、阳离子型、两性或两性离子表面活性剂。更具体地说，分散剂可选自羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、烷基芳基磺酸盐、长链醇的硫酸盐（伯烷基和仲烷基硫酸盐）、磺酸化的烯烃、硫酸化的单酸甘油酯、硫酸化的醚、磺基琥珀酸盐、磺酸化的甲基醚、烷烃磺酸盐、磷酸酯、烷基羟乙磺酸酯、酰基肌氨酸酐、烷基牛磺酸酐、含氟表面活性剂、脂肪醇和烷基苯酚缩合物、脂肪酸缩合物、环氧乙烷与胺的缩合物、环氧乙烷与酰胺的缩合物、嵌段聚合物（与环氧乙烷或环氧丙烷缩合的聚乙二醇、聚丙二醇、乙二胺）、蔗糖酯、脱水山梨醇酯、烷基酰胺、氧化脂肪胺、乙氧化单胺、乙氧化二胺、醇乙氧化物及其混合物。

用以下的实施例更进一步详细说明本发明。

实施例 1

在三个不同的 Ca^{2+} 含量和不同的 EDTA 浓度下测定用 H、

insolens 43 KD 纤维素酶制剂处理的粗斜棉布纤维的反面染斑。
在所有的试验中都使用耐洗涤验机。五个试验中的每一个中，在所有
20 个烧杯中都使用 Ca^{2+} 浓度保持不变。

20 毫克/升(两个相同的试验)

100 毫克/升(两个试验，不同的 EDTA / Ca^{2+} 比)

200 毫克/升(一个试验)

这些试验在以下条件下进行：

温度： 55 °C

时间： 120 分钟

纤维： 5.0 克纱框粗斜棉布，2 块 100 % 棉白色麻绸布样
(约 7 × 7 厘米)

机械作用： 1 个大橡胶球

酶： SP 492; Humicola insolens 43 KD 内葡聚糖
酶(参见 WO 91 / 17243)，约 0.46 克/烧杯(约
100 ECU* / 烧杯)

液体： 150 毫升

制备 20 毫克 Ca^{2+} / 毫升(为 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和 0.6 M EDTA
(钠盐，pH 值为 7) 的标准溶液，並用于所有的试验。

将为得到所希望的 Ca^{2+} 与 EDTA 的摩尔比计算出的 Ca^{2+} 和
EDTA 溶液的数量用滴管吸取到玻璃烧杯中，並將蒸馏水加入达到
500 毫升，随后混合。将混合物加热到 55 - 60 °C 20 ~ 30 分钟。
然后冷却到 30 °C 以下。在加酶(1.5 毫升酶 / 500 毫升)后，用
1 N NaOH 溶液或 1 N HCl 溶液将 pH 值调节到 6.9 ~ 7.1。

在每一烧杯中称出该混合物 150 。将烧杯放置在耐洗试验机

中，並进行 120 分钟试验。

将白色纤维在蒸馏水中彻底漂洗。不同烧杯的纤维分开漂洗。用厄利福光度计测量白色纤维的减退 (remission)。

结果示于图 1。从图 1 可得出，反面染斑与 Ca^{2+} 的浓度有关。 Ca^{2+} 浓度增加使反面染斑增加。EDTA 的加入使反面染斑下降。在 Ca^{2+} 与 EDTA 摩尔比为 1 : 2 ~ 4 下，反面染斑最小 (PH 值为 7)。

(* 用羧甲基纤维素 (CMC) 溶液用酶在以下条件下培育后的粘度下降来确定内葡聚糖酶的活性。

制备在 0.1 M 三羟甲基氨基甲烷缓冲液中含有 3.5 克/升 CMC (赫尔克里 LFD) 的基质溶液 (PH 值 9.0)。将要分析的酶样溶于相同的缓冲液中。

将 10 毫升基质溶液和 0.5 毫升酶溶液混合，並转移到粘度计 (如 Haake VT 181, NV 传感器, 181 转/分)，恒温在 40 °C。

混合后尽可能快的取粘度读数，並在 30 分钟后再次取粘度读数。在这样的条件下使粘度下降一半需用酶的数量规定为 1 ECU。)

1/1

有 SP492 的反面染斑 25—200 毫克钙

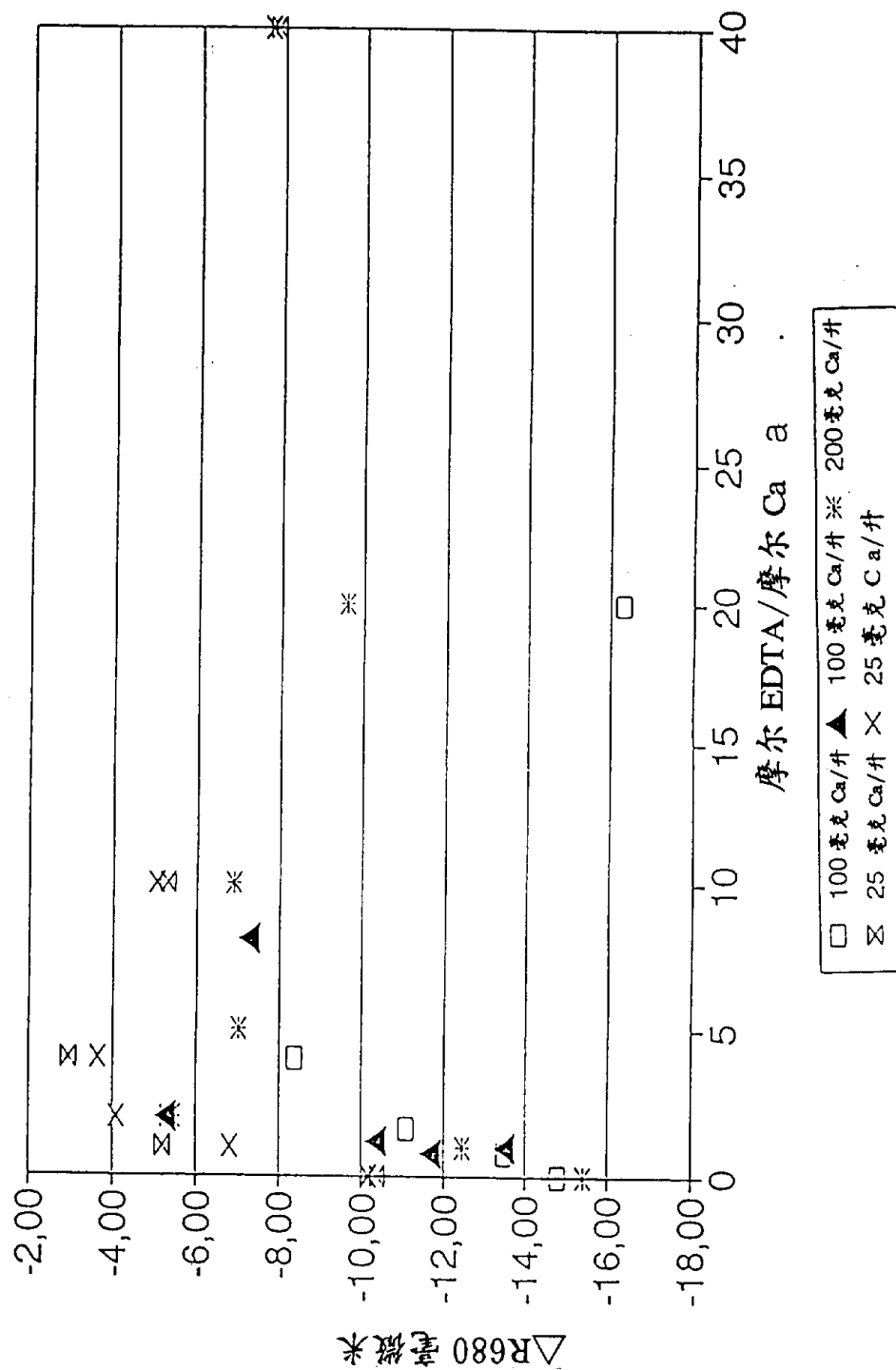


图 1