

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) . Int. Cl.<sup>8</sup>

D06P 5/08 (2006.01)

(45) 공고일자

2006년02월07일

(11) 등록번호

10-0549708

(24) 등록일자

2006년01월31일

(21) 출원번호

10-2000-7006989

(65) 공개번호

10-2001-0033488

(22) 출원일자

2000년06월22일

(43) 공개일자

2001년04월25일

번역문 제출일자

2000년06월22일

(86) 국제출원번호

PCT/DK1998/000560

(87) 국제공개번호

WO 1999/34054

국제출원일자

1998년12월17일

국제공개일자

1999년07월08일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장

1526/97

1997년12월23일

덴마크(DK)

(73) 특허권자

노보자임스 에이/에스

덴마크 디케이-2880 박스바에르트 크록쇼이베이 36

바이어 아게

독일연방공화국, 데-51368 래버쿠젠

(72) 발명자

담허스튜레

덴마크디케이-2100코펜하겐외.에스티.티브이.리베게르가데43

보그트우베

독일디-40789몬헤임글레이르-발도프-슈트라세36

(74) 대리인

장용식

박종혁

심사관 : 이원재

## (54) 날염 또는 염색된 직물 또는 양으로부터 과잉의 염료를 제거하는 방법

### 요약

본 발명은 펴옥시다제 활성 또는 락카제 활성을 나타내는 효소들로 구성되는 군에서 선택된 최소 한가지의 효소, 산화제, 및 >N-OH 기를 함유하는 지방족, 고리지방족, 헤테로고리 또는 방향족 화합물로 구성되는 군에서 선택된 최소 한가지의 매개물, 특히 1-히드록시벤조트리아졸을 포함하는 행굼용액으로 처리하는 것을 포함하는 새로 제조된 날염 또는 염색된 직물 또는 양으로부터 과잉의 염료를 제거하는 방법을 제공한다.

### 색인어

염색, 날염, 염료, 직물, 양, 효소, 펴옥시다제, 락카제, 1-히드록시벤조트리아졸

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 새로 날염 또는 염색된 직물 또는 양으로부터 과잉의 염료를 제거하는 방법과 그 방법에 사용되는 시스템 및 조성물에 관한 것이다.

#### 배경기술

직물의 날염 및 염색은 직물의 섬유에 염료를 결합시키는 적절한 방법을 사용하여 염료를 직물에 적용함으로서 실시된다. 섬유에 결합되지 않은 과잉의 용해성 염료는 염색된 직물의 견뢰도를 확실하게 하고, 소비자에 의해 직물이 세탁되는 동안 원하지 않는 염료이동을 방지하기 위해, 염색 후에 제거되어야 한다.

일반적으로 다량의 물이 과잉의 염료를 완전하게 제거하기 위해 필요하다. 종래의 방법에서는 날염 또는 염색된 직물을 먼저 차가운 물로 행군 후, 재염색을 감소시키기 위해 폴리비닐피롤리돈(PVP) 같은 적절한 첨가제를 가하여 고온에서 세척한다. 공정은 만족할만한 양의 염료(및 중점제)가 제거될 때까지 반복된다. PVP는 직물을 행구는 동안 재염색을 감소시키기 위해 첨가될 수 있으나 이 화합물은 염료를 표백하지 않으며 비교적 비싸다. 더욱이 이러한 종래의 방법으로부터 방출되는 폐용액은 강한 색을 가지므로 그 처리에 있어 문제가 나타날 수 있는데, 이러한 문제는 PVP의 사용으로 감소되지 않는다.

WO 92/18687은 펴옥시다제 활성 또는 옥시다제 활성을 나타내는 효소와 적절한 O<sub>2</sub> 또는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 원 그리고 선택적으로 금속이온, 할로겐화이온, 또는 폐놀과 같은 유기화합물과 같은 추가의 산화성 물질을 함유하는 용액으로 처리함에 의해 날염 또는 염색된 직물로부터 과잉의 염료를 표백하는 방법을 개시하고 있다.

그러나 행굼용액에서 과잉의 염료를 표백하는데 필요한 그러한 추가의 물질의 농도는 염색된 직물 자체를 표백할 위험이 있다.

따라서 본 발명은 염색된 직물의 표백없이 과잉의 염료를 제거 또는 표백하는 방법의 제공을 목적으로 한다. 이것은

- 펴옥시다제 활성 또는 락카제 활성을 나타내는 효소들로 구성되는 군에서 선택된 최소 한가지의 효소,
- 산화제,
- >N-OH 기를 함유하는 지방족, 고리지방족, 헤�테로고리 또는 방향족 화합물로 구성되는 군에서 선택된 최소 한가지의 매개물, 그리고

- 선택적인 첨가제를 포함하는 헹굼용액으로 처리하는 것을 포함하는 새로 제조된 날염 또는 염색된 직물 또는 얀으로부터 과잉의 염료를 제거하는 방법에 의해 달성된다.

본 발명에 있어서 용어 '매개물'은 표백 성능을 향상시키는 추가의 산화성 물질을 의미한다.

매개물과 효소의 적절한 조합에 의해, 용액에서 염료를 표백하는 동안 염색된 직물의 표백을 피하는 것이 가능하며, 이로써 섬유 위에 부착된 표백되지 않은 염료의 양을 감소시킬 수 있고, 따라서 염색 또는 날염된 직물의 습식 견뢰도를 증가시킬 수 있다.

이 공정에 의해, 종래의 방법과 비교하여 헹굼단계의 수를 줄이고, 각 헹굼단계에서 헹굼수의 온도를 낮추는 것이 또한 가능하므로 에너지와 비용을 절약할 수 있다.

본 발명의 또 다른 목적은, 새로 제조된 날염 또는 염색된 직물 또는 얀으로부터 과잉의 염료를 제거하기 위한 시스템을 제공하는 것이다. 상기의 시스템은 다성분 시스템으로서, 페옥시다제 활성 또는 락카제 활성을 나타내는 효소들로 구성되는 군에서 선택된 최소 한가지의 효소, 산화제 및 >N-OH 기를 함유하는 지방족, 고리지방족, 헤테로고리 또는 방향족 화합물로 구성되는 군에서 선택된 최소 한가지의 매개물과 헹굼 첨가제 같은 선택적인 첨가제들을 포함한다.

시스템의 성분들은 선택된 특정한 효소와 매개물에 따라 용액, 슬러리 또는 과립으로서 조합된다.

본 발명의 또 다른 목적은, 새로 제조된 직물 또는 얀으로부터 과잉의 염료 또는 날염물감의 제거를 위한 다성분 시스템의 제조를 위해 상기 명시된 성분들의 사용을 제공함에 있다.

### **발명의 상세한 설명**

#### 직물 또는 얀

본 발명의 방법은 천연섬유, 합성섬유 및 그들의 혼합물 등 모든 종류의 직물 재료에 사용할 수 있다. 전형적인 예가 셀룰로스 섬유(면 및 아마), 변형된 셀룰로스 섬유(예를 들면, 아세테이트 및 트리아세테이트), 단백질 섬유(예를 들면, 울 및 실크), 폴리아미드 섬유(예를 들면, 나일론 6 및 6,6), 폴리에스테르 섬유(예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트) 및 아크릴 섬유이다.

본 발명의 방법은 염색된 얀, 편물직물, 또는 부직물 또는 염색 및/또는 날염된 직물로 만들어진 의류, 특히 서로 다른 색으로 된 재료로 만들어진 의류에도 적용될 수 있다.

#### 날염 방법

본 발명의 방법은 어떤 종류의 직물 날염 후에 과잉의 염료를 표백하는데 적합하다. 일반적으로 사용되는 기술의 예들은 로테이션 필름(Rotation film), 롤로(Rouleaux), 플래쉬 필름(Flash film), 트랜스퍼 필름(Transfer film) 장치 상에서 날염하는 것이다. 날염 후, 염료는 스티밍 또는 뜨거운 공기 처리에 의해 직물위에 고착된다.

#### 염색 방법

본 발명의 방법은 어떤 종류의 염색 후에 과잉의 염료를 표백하는데 적합하다. 예를 들어 직물의 염색은 농축된 염료 용액에 직물을 통과시키고, 다음에 미반응 염료를 헹궈내기 전에, 염료의 직물 기질과의 확산 및 반응을 위한 시간을 허용하도록 기밀 봉입물 내에 젖은 직물을 보관함으로써 수행된다. 다른 방법으로는, 헹굼 전에 직물의 후속 스티밍에 의해 염료를 고착시킬 수 있다.

공정은 반응성 염료와 같은 어떤 종류의 염료에도 적용된다.

#### 효소

페옥시다제 활성 또는 락카제 활성을 나타내는 효소들은 각각 과산화수소나 산소분자를 사용하여, 폐놀 및 방향족 아민 같은 여러가지 종류의 화합물을 산화시킬 수 있는 것들이다.

본 발명에 따르면, 효소의 농도는 행굼용액 ℥당 효소단백질 0.005~5mg, 바람직하게는 행굼용액 ℥당 효소단백질 0.02~2mg, 보다 바람직하게는 행굼용액 ℥당 효소단백질 0.05~1mg 이다. 이는 용액 비율에 따라, 치물 kg당 효소의 투여량으로 전환될 수 있다. 예를 들면, 10:1의 용액 비율에서 가장 바람직한 효소 투여량은 치물 kg당 효소 0.5~10mg 이다.

#### 퍼옥시다제 활성을 나타내는 효소

퍼옥시다제 활성을 나타내는 효소는, 효소 분류에 의해 포함되는 어떤 퍼옥시다제(EC 1.11.1.7) 또는 염화 퍼옥시다제와 같은 할로퍼옥시다제(EC 1.11.1.10) 또는 효소 활성을 나타내는 그들의 어느 일부분 또는 합성 또는 반합성 유도체들이다 (예를 들어 포르피린 고리 시스템 또는 마이크로퍼옥시다제, 예를 들어 US 4,077,768, EP 537 381, WO 91/05858 및 WO 92/16634 참조). 이러한 효소들은 미생물, 동물 및 식물 원으로부터 알려져 있다.

바람직하게는, 본 발명에 사용되는 퍼옥시다제는 식물(예를 들어 서양고추냉이 또는 대두 퍼옥시다제), 특히 대두 퍼옥시다제, 또는 균류(사상 균류 및 이스트를 포함하는) 또는 박테리아와 같은 미생물에 의해 생산 가능하다.

어떤 바람직한 균류는 *Hyphomycetes* 강, *Deuteromycotina* 아문에 속하는 균주를 포함한다. 예를 들면 *Fusarium*, *Humicola*, *Trichoderma*, *Myrothecium*, *Verticillium*, *Arthromyces*, *Caldariomyces*, *Ulocladium*, *Embellisia*, *Cladosporium* 또는 *Derschlera*, 특히 *Fusarium oxysporum*(DSM 2672), *Humicola insolens*, *Trichoderma resii*, *Myrothecium verrucana*(IFO 6113), *Verticillium alboatrum*, *Verticillium dahliae*, *Arthromyces ramosus*(FERM P-7754), *Caldariomyces fumago*, *Ulocladium chartarum*, *Embellisia alli* 또는 *Dreschlera halodes*이다.

다른 바람직한 균류는 *Basidiomycetes* 강, *Basidiomycotina* 아문에 속하는 균주를 포함한다. 예를 들면 *Coprinus*, *Phanerochaete*, *Coriolus* 또는 *Trametes*, 특히 *Coprinus cinereus* f. *microsporus*(IFO 8371), *Coprinus macrourhizus*, *Phanerochaete chrysosporium*(예를 들어 NA-12) 또는 *Trametes*(이전에 *Polyporus*로 불렸던 일부 종들이 *Trametes*로 재명명되었다), 예를 들면 *T. versicolor*(예를 들어 PR4 28-A)이다.

더 이상의 바람직한 균류는 *Mycoraceae* 강, *Zygomycotina* 아문에 속하는 균주를 포함한다. 예를 들면 *Rhizopus* 또는 *Mucor* 특히 *Mucor hiemalis*이다.

어떤 바람직한 박테리아는 *Actinomycetales* 목의 균주를 포함한다. 예를 들면 *Streptomyces sphaeroides*(ATCC 23965), *Streptomyces thermophilus*(IFO 12382) 또는 *Streptoverticillum verticillium* ssp. *verticillium*이다.

다른 바람직한 박테리아는 *Bacillus pumilus*(ATCC 12905), *Bacillus stearothermophilus*, *Rhodobacter sphaeroides*, *Rhodomomas palustri*, *Streptococcus lactis*, *Pseudomonas purociniae*(ATCC 15958) 또는 *Pseudomonas fluorescens*(NRRE B-11)를 포함한다.

더 이상의 바람직한 박테리아는 *Myxococcus*에 속하는 균주를 포함한다. 예를 들면 *M. virescens*이다.

퍼옥시다제는 퍼옥시다제의 발현을 허용하는 조건하에 배양배지에서, 퍼옥시다제를 코딩하는 DNA 서열의 발현을 허용하는 기능을 코딩하는 DNA 서열 뿐만 아니라 상기 퍼옥시다제를 코딩하는 DNA 서열을 지니는, 재조합 DNA 벡터로 형질전환된 숙주 세포를 배양하고, 배양물로부터 퍼옥시다제를 회수하는 것을 포함하는 방법에 의해 만들어질 수도 있다.

특히, 재조합되어 만들어진 퍼옥시다제는 *Coprinus sp.* 특히 WO 92/16634에 따르는 *C. macrourhizus* 또는 *C. cinereus*, 또는 그들의 변이체로부터 유도된 퍼옥시다제이다.

본 발명과 관련하여, 퍼옥시다제로서 작용하는 화합물은 시토크롬, 혜모글로빈 또는 퍼옥시다제 효소 및 그들의 합성 또는 반합성 유도체, 예를 들어 포르피린이나 프탈로시아닌의 철 착체와 그들의 유도체로부터 유도된 퍼옥시다제 활성 부분들을 포함한다.

#### 락카제 및 락카제 관련 효소

본 발명과 관련하여, 용어 '락카제 활성을 나타내는 효소'는 효소 분류에 의해 포함되는 어떤 락카제(EC 1.10.3.2), 효소 분류에 의해 포함되는 어떤 카테콜옥시다제(EC 1.10.3.1), 효소 분류에 의해 포함되는 어떤 빌리루빈옥시다제(EC 1.3.3.5) 또는 효소 분류에 의해 포함되는 어떤 모노페놀모노옥시게나제(EC 1.14.99.1)와 같은 락카제 및 락카제 관련 효소를 의미한다.

락카제는 미생물 및 식물 기원으로부터 알려져 있다. 미생물 락카제는 박테리아 또는 균류(사상 균류 및 이스트를 포함하는)로부터 유도될 수 있으며 적절한 예는 *Aspergillus*, *Neurospora*, 예를 들어, *N. crassa*, *Podospora*, *Botrytis*, *Collybia*, *Fomes*, *Lentinus*, *Pleurotus*, *Trametes*, 예를 들어, *T. villosa* 및 *T. versicolor*, *Rhizoctonia*, 예를 들어, *R. solani*, *Coprinus*, 예를 들어 *C. plicatilis* 및 *C. cinereus*, *Psatyrella*, *Myceliphthora*, 예를 들어 *M. thermophila*, *Schytalidium*, *Polyporus*, 예를 들어, *P. pinsitus*, *Phlebia*, 예를 들어, *P. radiata*(WO 92/01046), 또는 *Coriolus*, 예를 들어, *C. hirsutus*(JP 2-23885)의 균주로부터 유도된 락카제, 특히 *Fomes*, *Trametes*, *Rhizoctonia*, *Coprinus*, *Myceliphthora*, *Schytalidium*, 또는 *Polyporus*의 균주로부터 유도된 락카제를 포함한다.

락카제 또는 락카제 관련 효소는 더 나아가서 락카제의 발현을 허용하는 조건하에 배양배지에서, 락카제를 코딩하는 DNA 서열의 발현을 허용하는 기능을 코딩하는 DNA 서열 뿐만 아니라 상기 락카제를 코딩하는 DNA 서열을 지니는, 재조합 DNA 벡터로 형질전환된 숙주 세포를 배양하고, 배양물로부터 락카제를 회수하는 것을 포함하는 방법에 의해 만들어질 수도 있다.

### 산화제

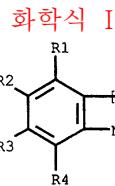
만약 산화 효소가 과산화수소 원을 필요로 한다면, 그 원은 과산화수소 또는 과산화수소의 인시튜 생성을 위한 과산화수소 선구물, 예를 들어 퍼카보네이트나 퍼보레이트, 트리옥소(퍼옥소)설페이트 또는  $\mu$ -퍼옥소-비스(트리옥소설페이트) 같은 퍼설페이트, 과산화수소-유레아 부가 화합물, 퍼옥시카르복실 산 또는 그들의 염, 과산화수소를 발생시키는 효소 시스템, 예를 들어 옥시다제 및 아미노산 옥시다제나 적합한 아미노산 같은 옥시다제를 위한 기질이다.

과산화수소는 공정의 처음에 또는 공정 동안에 예를 들어서, 0.01~50mM  $H_2O_2$ , 바람직하게는 0.1~5mM에 해당하는 농도로 첨가될 수 있다.

만약 산화 효소가 산소 분자를 필요로 한다면, 대기로부터 충분한 양의 산소 분자를 공급받을 수 있다. 그렇지 않다면 순수한  $O_2$  가 헹굼용액에 첨가되거나  $O_2$  발생 효소 시스템, 예를 들면 과산화수소 및 촉매 효소에 기초한 시스템이 가해질 수 있다.

### 매개물

본 발명에 따르면, >N-OH 기를 함유하는 지방족, 고리지방족, 헤테로고리 또는 방향족 화합물로 구성되는 군에서 선택된 최소 한가지의 매개물이 헹굼용액에 가해진다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 매개물은 화학식 I의 화합물이다.



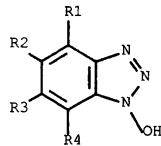
상기식에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 는 각각 수소, 할로젠, 히드록시, 포르밀, 카르복시 및 그들의 염과 에스테르, 아미노, 니트로,  $C_1-C_{12}$  알킬,  $C_1-C_6$  알콕시, 카르보닐( $C_1-C_{12}$  알킬), 아릴, 특히 페닐, 술포, 아미노술포닐, 카르바모일, 포스포노, 포스포노옥시 및 그들의 염과 에스테르로 구성되는 군에서 선택되며,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 는  $R^5$ 로 치환될 수 있고,  $R^5$ 는 수소, 할로젠, 히드록시, 포르밀, 카르복시 및 그들의 염과 에스테르, 아미노, 니트로,  $C_1-C_{12}$  알킬,  $C_1-C_6$  알콕시, 카르보닐( $C_1-C_{12}$  알킬), 아릴, 특히 페닐, 술포, 아미노술포닐, 카르바모일, 포스포노, 포스포노옥시 및 그들의 염과 에스테르를 나타내고,

[X]는  $(-N=N-)$ ,  $(-N=CR^6-)_m$ ,  $(-CR^6=N-)_m$ ,  $(-CR^7=CR^8-)_m$ 의 기를 나타내며,

m은 1 또는 2이다.

본 발명의 보다 바람직한 구체예에서, 매개물은 화학식 II의 화합물이다.

### 화학식 II



상기식에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 는 각각 수소, 할로겐, 히드록시, 포르밀, 카르복시 및 그들의 염과 에스테르, 아미노, 니트로,  $C_1-C_{12}$  알킬,  $C_1-C_6$  알콕시, 카르보닐( $C_1-C_{12}$  알킬), 아릴, 특히 폐닐, 술포, 아미노술포닐, 카르바모일, 포스포노, 포스포노옥시 및 그들의 염과 에스테르로 구성되는 군에서 선택되며,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 는  $R^5$ 로 치환될 수 있고,  $R^5$ 는 수소, 할로겐, 히드록시, 포르밀, 카르복시 및 그들의 염과 에스테르, 아미노, 니트로,  $C_1-C_{12}$  알킬,  $C_1-C_6$  알콕시, 카르보닐( $C_1-C_{12}$  알킬), 아릴, 특히 폐닐, 술포, 아미노술포닐, 카르바모일, 포스포노, 포스포노옥시 및 그들의 염과 에스테르를 나타낸다.

매개물은 또한 화학식 I 또는 화학식 II의 염이나 에스테르가 될 수도 있다.

보다 바람직한 매개물은 헤테로고리 화합물의 옥소유도체나 N-히드록시 유도체, 헤테로고리 화합물의 옥소- 및 포르밀-유도체의 옥심이고, 상기한 헤테로고리 화합물은 5-원 질소함유 헤테로고리, 특히 피롤, 피라졸 및 이미다졸과 그들의 수소 첨가 대응물(예를 들어 피롤리딘), 그리고 또한 1,2,4-트리아졸과 같은 트리아졸; 6-원 질소함유 헤테로고리, 특히 모노-, 디-, 및 트리아지난(피페리딘과 피페라진 같은), 몰풀린과 그들의 불포화 대응물(예를 들어 피리딘과 피리미딘); 하위 구조로 상술한 헤테로고리를 포함하는 축합된 헤테로고리, 예를 들어 인돌, 벤조티아졸, 퀴놀린 및 벤조아제핀이다.

이러한 종류의 화합물로부터 바람직한 매개물의 예는 피리딘 알독심, N-히드록시숙신이미드와 N-히드록시프탈이미드 같은 N-히드록시피롤리딘디온, 3,4-디히드로-3-히드록시벤조[1,2,3]트리아진-4-온, 포름알독심삼량체( $N,N',N''$ -트리히드록시-1,3,5-트리아지난); 비오루릭산(1,3-디아지난-2,4,5,6-테트론-5-옥심)이다.

본 발명에 적용되는 더 이상의 매개물은 벤조퀴논디옥심과 살리실알독심(2-히드록시벤즈알데히드옥심) 같은 방향족 화합물의 옥소- 및 포르밀- 유도체의 옥심, N-히드록시아미드 및 N-히드록시아세트아닐리드 같은 N-히드록시아닐리드를 포함한다.

바람직한 매개물은 1-히드록시벤조트리아졸, 1-히드록시벤조트리아졸 수화물, 1-히드록시벤조트리아졸 나트륨염, 1-히드록시벤조트리아졸 칼륨염, 1-히드록시벤조트리아졸 리튬염, 1-히드록시벤조트리아졸 암모늄염, 1-히드록시벤조트리아졸 칼슘염, 1-히드록시벤조트리아졸 마그네슘염, 1-히드록시벤조트리아졸-6-술폰산으로 구성되는 군으로부터 선택된다.

특히 바람직한 매개물은 1-히드록시벤조트리아졸이다.

상기 N-히드록시 화합물의 모든 종류는 필요할때마다 N-옥사이드 같은 토토며 형태도 포함하는 것으로 이해된다.

보통, 헹굼용액에서 매개물의 농도는  $0.1\mu M \sim 50mM$ , 바람직하게는  $1\mu M \sim 1mM$ , 보다 바람직하게는  $10\mu M \sim 0.5mM$ 이다.

### 첨가제

헹굼용액은 계면활성제 및/또는 수조절제 같은 첨가제를 포함할 수 있다.

### 다성분 시스템

상술한 과정을 수행하기 위해 다성분 시스템이 최소 한단계의 헹굼과정에서 헹굼용액에 가해진다.

상기의 다성분 시스템의 성분들은 각각 슬러리, 용액 또는 과립 같은 몇가지 제품 형태 중 하나가 될 수 있다.

본 발명의 한 가지 구체예는 두 성분이 효소와 매개물을 포함하는 공과립(co-granulate), 용액, 슬러리와 같은 표본 형태로 혼합된다.

공과립의 경우, 공과립은 최소 한가지의 효소와 매개물을 포함한다. 공과립의 다른 예는 최소 두 가지의 다른 효소와 선택적으로 최소 한가지의 매개물을 포함하는 과립이다.

더 이상의 구체예에서 시스템은 한 과립의 성분이 효소이고 다른 과립의 성분이 매개물인 과립의 혼합물이다.

본 발명에 따르면, 바람직한 다성분 시스템은 페옥시다제 활성 또는 락카제 활성을 나타내는 효소들로 구성된 군에서 선택된 최소 한가지의 효소와 선택적으로 산화제, 그리고 >N-OH 기를 함유하는 지방족, 고리지방족, 헤테로고리 또는 방향족 화합물로 구성된 군에서 선택된 최소 한가지의 매개물 그리고 헹굼첨가제와 같은 선택적인 첨가제를 포함한다.

페옥시다제 활성 또는 락카제 활성을 나타내는 효소들은 바람직하게는 상술한 바와 같다.

시스템은 산화제를 포함할 수 있으나, 효소가 락카제 활성을 나타내는 효소인 경우에는 보통 대기로부터의 산소분자가 충분하고 사용되는 시스템은 산화제를 포함하지 않을 것이다. 그러나 사용되는 효소가 산화제의 첨가를 필요로 할 때는 그들은 상술한 바와 같다.  $H_2O_2$  원이 산화제인 모든 경우에 있어서, 효소와 산화제는 사용하기 전에 혼합되지 않을 수도 있다.

매개물은 상술한 바와 같고, 바람직한 구체예에서 매개물은 헤테로고리 화합물의 옥소유도체나 N-히드록시 유도체 그리고 헤�테로고리 화합물의 옥소- 및 포르밀- 유도체의 옥심으로 구성되는 군으로부터 선택되고, 상기 헤�테로고리 화합물은 5-원 질소함유 헤�테로고리, 특히 피롤, 피라졸 및 이미다졸과 그들의 수소 첨가된 대응물(예를 들어 피롤리딘), 1,2,4-트리아졸과 같은 트리아졸; 6-원 질소함유 헤�테로고리, 특히 모노-, 디- 및 트리아지난(피페리딘과 피페라진 같은), 몰폴린과 그들의 불포화 대응물(예를 들어 피리딘과 피리미딘); 하위구조로 상술한 헤�테로고리를 포함하는 축합된 헤�테로고리, 예를 들어 인돌, 벤조티아졸, 퀴놀린 및 벤조아제핀을 포함한다.

이러한 종류의 화합물로부터 바람직한 매개물의 예는 피리딘알독심, N-히드록시숙신이미드와 N-히드록시프탈이미드 같은 N-히드록시피롤리딘디온, 3,4-디히드로-3-히드록시벤조[1,2,3]트리아진-4-온, 포름알독심삼량체( $N,N',N''$ -트리히드록시-1,3,5-트리아지난), 비오투릭산(1,3-디아지난-2,4,5,6-테트론-5-옥심)이다.

본 발명에 적용되는 더 이상의 매개물은 벤조퀴논 디옥심과 살리실알독심(2-히드록시벤즈알데히드옥심) 같은 방향족 화합물의 옥소- 및 포르밀- 유도체의 옥심, 그리고 N-히드록시아미드 및 N-히드록시아세트아닐리드 같은 N-히드록시아닐리드를 포함한다.

특히 바람직한 매개물은 1-히드록시벤조트리아졸이다.

상기 N-히드록시 화합물의 모든 종류는 필요할때마다 N-옥사이드 같은 토토머 형태도 포함하는 것으로 이해된다.

본 발명의 더 이상의 양태는 새로 제조된 직물 또는 양으로부터 과잉의 염료 또는 날염물감의 제거를 위한 다성분 시스템의 제조를 위해

- 페옥시다제 활성 또는 락카제 활성을 나타내는 효소들로 구성된 군에서 선택된 최소 한가지의 효소,
- 선택적인 산화제,
- >N-OH 기를 함유하는 지방족, 고리지방족, 헤�테로고리 또는 방향족 화합물로 구성되는 군에서 선택된 최소 한가지의 매개물, 그리고
- 선택적인 첨가제를 포함하는 성분들의 사용이다.

## 과정 조건

본 발명에 따라, 과잉의 염료의 제거는 행굼용액으로 2~6 회의 행굼단계, 더 바람직하게는 2~5 회의 행굼단계, 보다 더 바람직하게는 2~4 회의 행굼단계, 특히 3~4 회의 행굼단계로 행구는 것을 포함한다. 행굼단계의 총 횟수는 매개물과 퍼 옥시다제의 농도에 의존한다.

본 발명에 따라 정의된 다성분 시스템은 수행되는 어떤 단계에서도 사용될 수 있다. 그러나 마지막 행굼단계 중 한단계에서 첨가되거나, 특히 3번째 또는 4번째 행굼단계에서 첨가되는 것이 바람직하다.

공정은 배치방식 또는 연속방식으로 실시될 수 있다. 공정은 윈치(winch), 베크(beck), 제트 다이어(jet dyer), 오픈-위드(open-width) 세척기, J 또는 U 박스, 스티머(steamer), 또는 행굼 공정에 적합한 유용한 어떤 다른 장치에도 적용될 수 있다.

공정 조건은 사용되는 효소의 특성에 따라 선택되어야 한다. 상술한 다성분 시스템을 포함하는 행굼단계에서의 온도는 50°C~70°C 등과 같이 40°C~80°C의 범위가 바람직하며, pH는 6.5~9 와 같이 5.5~9.5의 범위가 전형적이다.

## 견뢰도

견뢰도(습식, 크록(crock), 광 등)는 본 분야에 알려진 다양한 방법으로 측정할 수 있다. 습식 견뢰도는 아래의 설명에 따라 측정된다. 문지름에 의해 색을 가진 물질의 표면으로부터 다른 표면으로 이동되는 색의 양을 결정하는 것인 크록(crocking)에 대한 색견뢰도는 AATCC 테스트 방법 8-1996에 따라 측정될 수 있다. 광에 대한 색견뢰도는 시험재료와 비교용 표준재료를 특정한 조건하의 광원에 동시에 노출시키는 것으로서, AATCC 테스트 방법 16-1993에 따라 측정될 수 있다.

## 습식 견뢰도

상술한 바와 같은 다성분 시스템은 용액에서 그것을 표백함에 의해 가용화된 과잉의 염료의 재부착을 방지하기 위해 행굼용액에 첨가된다.

습식 견뢰도 또는 수분 견뢰도는 이것이 성공적으로 달성된 정도를 반영한다.

본 발명에서 습식 견뢰도는 표준방법(DIN 54 006)에 의해 측정된다. 간단하게, 방법은 염색된 직물을 흠뻑 적시고 흰색 직물의 견본과 함께 압착하는 과정을 포함하며, 직물을 분리시켜 건조한 후에, 견본의 얼룩짐을 평가한다.

습식 견뢰도의 정도는 스케일로 나타내는데, 수가 높을수록 습식 견뢰도가 더 좋다. 1은 매우 낮은 습식 견뢰도를 의미하고, 5는 매우 높은 습식 견뢰도를 의미한다.

## 색의 측정 (실시예 5)

그리택-맥배드 칼라 아이 3100(Gretag-Macbeth Colour Eye 3100)를 색 공간좌표 L\*a\*b\*(CIELAB-시스템)의 변화를 사용하는 색도를 평가하기 위해 제조자의 지시에 따라 사용하였다.

L\*은 0~100의 스케일로 흰색/검은색의 변화로 주어지며, L\*의 감소는 검은색의 증가(흰색의 감소)를 의미하고 L\*의 증가는 흰색의 증가(검은색의 감소)를 의미한다.

a\*은 적색/녹색의 변화로 주어지며, a\*의 감소는 녹색의 증가(적색의 감소)를 의미하고 a\*의 증가는 적색의 증가(녹색의 감소)를 의미한다.

b\*은 청색/황색의 변화로 주어지며, b\*의 감소는 청색의 증가(황색의 감소)를 의미하고 b\*의 증가는 황색의 증가(청색의 감소)를 의미한다(WO 96/12846 NOVO 참조).

그리택-맥배드 칼라 아이 3100은 L\*a\*b\* 색 공간에서 조작하였다. 광원은 D65 표준 광이다. 평가에 사용되는 소프트웨어는 Optiview Quality Control 1.7c이었다. 관찰 각도는 10°이다. 기기는 맥배드 캘리브레이션 플레이트(Macbeth

calibration plate)(흰색)를 사용하여 보정하였다. 각각의 결과는 10회 측정한 평균으로 한다. 효소와 매개물 없이 행궈진 직물을 측정하고, 좌표 L\*a\*b\*를 계산하고 기준으로서 기록하였다. 그런 후에, 샘플의 좌표를 L\*a\*b\* 각각에 대해 상기의 기준 값으로부터 각 견본에 대한 측정치의 평균의 편차( $\Delta$ )로서 계산하였다.

본 발명은 다음 실시예로 더 자세하게 설명된다. 그러나 실시예로서 본 발명의 범위를 제한하려는 것은 아니다.

### 실시예

(실시예 1)

#### 면 직물의 반응성 염색과 이어서 효소 행굼 공정

면률로 된, 표백한 100% 면을 다음 조건 하에서 매티스 제트-다이어(Mathis jet-dyer)(실험실 규모 제트 염색기)로 염색하였다.

물 : 연수화된 물, 10ℓ/kg 직물

온도 : 50°C

염료 : 4 % LEVAFIX Scarlet E-2GA(Reactive red 123)

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 50 g/ℓ

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 4 g/ℓ

NaOH(32%) : 2 mL/ℓ

LEVEGAL RL : 1.0 g/ℓ (균염제)

ERKANTOL NR : 1.0 g/ℓ (습윤제)

PERSOFTAL L : 1.0 g/ℓ (주름 방지제)

RESPUMIT S : 1.0 g/ℓ (거품 방지제)

LEVAFIX Scarlett E-2GA는 DyStar사의 제품이다.

LEVEGAL RL, ERKANTOL NR, PERSOFTAL L 과 RESPUMIT S는 BAYER사의 제품이다.

염색 공정은 50°C에서 염료, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LEVEGAL RL, ERKANTOL NR, PERSOFTAL L 및 RESPUMIT S의 첨가에 의해 시작하고, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 시작 후 30분 후, NaOH는 시작 후 60분 후에 첨가하였다. 전체 공정 동안 온도는 50°C에 유지시켰다. NaOH를 첨가하고 60분 후, 염색 용액을 배출시킴으로서 염색 공정은 중지하고 행굼 공정을 시작하였다.

행굼 공정은 다음에 따라 실시하였다.

첫번째 행굼 단계 :

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

40°C에서 10분간 행굼

행굼 용액의 배출

두번째 헹굼 단계 :

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

10 ml/ℓ 아세트산 첨가(6% 수용액)

95℃에서 20분간 헹굼

헹굼 용액의 배출

세번째 헹굼 단계 :

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

5.0 ml/ℓ 인산칼륨 완충용액(1.0 M, pH=7.0) 첨가

60℃에서 40분간 헹굼

0.8 mg/ℓ 퍼옥시다제 SP502, 55 mg/ℓ(0.4 mM) HOBT, 39 mg/ℓ(0.4 mM) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(35% 수용액)의 첨가

60℃에서 10분간 헹굼

헹굼 용액의 배출

SP502는 노보 노르디스크 에이/에스(Novo Nordisk A/S)에 의해 공급된 재조합 *Coprinus cinereus* 퍼옥시다제의 액상 제제이었다. HOBT는 Sigma에 의해 공급된 1-히드록시벤조트리아졸이었다.

직물을 압착하고 건조시켰다. 습식 견뢰도를 DIN 54 006에 따라 결정하였다. 견뢰도는 3(인접한 면직물)으로 밝혀졌다.

(실시예 2)(비교예)

### 종래의 3 단계 헹굼 공정

염색 공정을 실시예 1에서 설명한 대로 실시하였다.

헹굼 단계는 다음에 따라 실시하였다.

첫번째 헹굼 단계 :

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

40℃에서 10분간 헹굼

헹굼 용액의 배출

두번째 헹굼 단계 :

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

95℃에서 20분간 헹굼

헹굼 용액의 배출

**세번째 헹굼 단계 :**

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

80°C에서 10분간 헹굼

헹굼 용액의 배출

직물을 압착하고 건조시켰다. 습식 견뢰도를 DIN 54 006에 따라 결정하였다. 견뢰도는 2(인접한 면직물)로 밝혀졌다.

(실시예 3)(비교예)

**종래의 4 단계 헹굼 과정**

염색 공정을 실시예 1에서 설명한 대로 실시하였다.

헹굼 단계는 다음에 따라 실시하였다.

**첫번째 헹굼 단계 :**

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

40°C에서 10분간 헹굼

헹굼 용액의 배출

**두번째 헹굼 단계 :**

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

70°C에서 10분간 헹굼

헹굼 용액의 배출

**세번째 헹굼 단계 :**

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

95°C에서 20분간 헹굼

헹굼 용액의 배출

**네번째 헹굼 단계 :**

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

40°C에서 10분간 헹굼

헹굼 용액의 배출

직물을 압착하고 건조하였다. 습식 견뢰도를 DIN 54 006에 따라 결정하였다. 견뢰도는 2내지 3(인접한 면직물)으로 밝혀졌다.

(실시예 4)(비교예)

종래의 6 단계 헹굼 과정

염색 공정을 실시예 1에서 설명한 대로 실시하였다.

헹굼 단계는 다음에 따라 실시하였다.

첫번째 헹굼 단계 :

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

40℃에서 10분간 헹굼

헹굼 용액의 배출

두번째 헹굼 단계 :

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

70℃에서 10분간 헹굼

헹굼 용액의 배출

세번째 헹굼 단계 :

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

70℃에서 10분간 헹굼

헹굼 용액의 배출

네번째 헹굼 단계 :

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

95℃에서 20분간 헹굼

헹굼 용액의 배출

다섯번째 헹굼 단계 :

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

70℃에서 10분간 헹굼

헹굼 용액의 배출

여섯번째 헹굼 단계 :

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

40℃에서 10분간 헹굼

## 헹굼 용액의 배출

직물을 압착하고 건조시켰다. 습식 견뢰도를 DIN 54 006에 따라 결정하였다. 견뢰도는 3(인접한 면직물)으로 밝혀졌다.

결론 : 습식 견뢰도 3(종래의 6 단계 헹굼 공정에 해당하는)이 본 발명에 따른 공정(실시예 1 참조)에 의해 얻어졌고, 이로써 헹굼단계의 실질적인 총 횟수를 줄일 수 있다(물, 에너지 및 공정 시간을 절약).

(실시예 5)

### 면 직물의 반응성 염색과 이어서 두 가지 다른 매개물을 사용한 효소 헹굼 공정

면직물로 된, 표백한 100% 면을 다음 조건 하에서 매티스 제트- 다이어로 염색하였다.

물 : 연수화된 물, 10ℓ/kg 직물

염료 : 1 % Remazol Yellow RR

1 % Remazol Red RR

1 % Remazol Blue RR

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 70 g/ℓ

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 5 g/ℓ

NaOH(32%) : 3 mℓ/ℓ

LEVEGAL RL : 1.0 g/ℓ (균염제)

ERKANTOL NR : 1.0 g/ℓ (습윤제)

PERSOFTAL L : 1.0 g/ℓ (주름 방지제)

Remazol Yellow RR, Remazol Red RR, Remazol Blue RR은 DyStar사의 제품이다.

LEVEGAL RL, ERKANTOL NR 과 PERSOFTAL L은 BAYER사의 제품이다.

염색 공정은 30°C에서 염료, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH(1mℓ/ℓ), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LEVEGAL RL, ERKANTOL NR 및 PERSOFTAL L의 첨가에 의해 시작하고, 염료를 시작 후 15분 후에 첨가하였다. 시작 후 30분간 온도는 20분 내에 50°C까지 증가한다. 온도가 50°C에 이른 후 30분 후, 남아있는 NaOH(2mℓ/ℓ)를 첨가하였다. NaOH(2mℓ/ℓ)를 첨가하고 45분 후, 염색 용액을 배출시킴으로서 염색 공정은 끝나고, 헹굼 공정을 시작하였다.

다음의 헹굼 공정은 각 매개물(1-히드록시벤조트리아졸(본 발명에 따르는) 및 메틸 시린게이트(비교예))에 대해 실시하였다.

첫번째 헹굼 단계 :

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

40°C에서 10분간 헹굼

헹굼 용액의 배출

두번째 행굼 단계 :

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

10 ml/l 아세트산 첨가(6% 수용액)

95℃에서 20분간 행굼

헹굼 용액의 배출

세번째 행굼 단계 :

신선한 연수화된 물의 첨가 ; 10ℓ/kg 직물

5.0 ml/l 인산칼륨 완충용액(1.0 M, pH=7.0) 첨가

60℃에서 40분간 행굼

0.8 mg/l 퍼옥시다제 SP502, 0.4 mM 매개물, 39 mg/l(0.4 mM) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(35% 수용액) 첨가

60℃에서 10분간 행굼

헹굼 용액의 배출

SP502는 노보 노르디스크 에이/에스에 의해 공급된 재조합 *Coprinus cinereus* 퍼옥시다제의 액상 제제이었다.

직물을 압착하고 건조시켰다. 색 측정을 상술한 색 측정 기기를 사용하여 실행하였다.

결과 :

매개물 : 1-히드록시벤조트리아졸

$\Delta L^* = 0.756$

$\Delta a^* = 0.045$

$\Delta b^* = 0.022$

매개물 : 메틸 시린게이트

$\Delta L^* = 3.142$

$\Delta a^* = 0.134$

$\Delta b^* = 0.834$

결론 : 메틸 시린게이트는 직물의 색도에 상당히 바람직하지 않은 영향을 미침을 알 수 있다. 0.834의 양의  $\Delta b^*$ 은 매우 강하고 만족스럽지 않은 황색의 증가를 나타내는 반면, 1-히드록시벤조트리아졸을 사용했을 경우에 측정되는 0.022의  $\Delta b^*$ 은 무시할만하고 보이지 않는다. 또한  $\Delta L^*$ 과  $\Delta a^*$ 도 비교예에서 처리했을 경우보다 본 발명에 따라 처리했을 경우에 상당히 더 작음을 알 수 있다.

(실시예 6)

## 수용성 염료의 효소 표백

시험된 염료는 Reactive Black 5(Remazol Black B), Reactive Red 198(Remazol Red RB), Reactive Blue 220 (Remazol Brilliant Blue BB), Reactive Blue 21(Remazol Turquoise Blue G), 및 Reactive Orange 107(Remazol Golden Yellow RNL)이며, 모두 DyStar사로부터 제공되었다. 모든 염료는 0.5mM 인산나트륨 완충용액(pH 7.0)에 녹였으며, 가시영역 내에서 최대 흡광도의 파장  $\lambda_{max}$ 에서 대략 0.4의 초기 흡광도를 나타내었다. 그런 후 용액을 HP 8453 다이오드 어레이 분광광도계의 항온 수정 셀에 두고, 효소 산화 시스템의 세가지 성분을 첨가하였다 (0.2mg/lCiP, 100 $\mu$ M HOBT, 200 $\mu$ M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). 그리고  $\lambda_{max}$ 에서 흡광도 ABS( $\lambda_{max}$ )를 시간에 걸쳐 모니터하였다. 5분까지의 표백 정도, 즉 5분에 걸친 ABS( $\lambda_{max}$ )의 감소 나누기 t=0에서의 ABS( $\lambda_{max}$ )는 아래에서 보여지는 바와 같으며, 세 가지의 온도에서 측정하였다.

### 5분 까지의 표백도 (%)

Reactive Black 5 ( $\lambda_{max}$ =596nm)

79(60°C) ; 82(70°C) ; 72(80°C)

Reactive Red 198 ( $\lambda_{max}$ =517nm)

97(°C) ; 100(°C) ; 88(°C)

Reactive Blue 220 ( $\lambda_{max}$ =608nm)

100(60°C) ; 98(70°C) ; 30(80°C)

Reactive Blue 21 ( $\lambda_{max}$ =663nm)

100(60°C) ; 88(70°C) ; 61(80°C)

Reactive Orange 107 ( $\lambda_{max}$ =408nm)

90(60°C) ; 67(70°C) ; 36(80°C)

이 실시예는 *Coprinus cinereus*(CiP) 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 조합된 본 발명에 따르는 바람직한 매개물 중의 하나인 HOBT(1-히드록시벤조트리아졸)가 일련의 반응성 염료들로 짧은 시간에 수용성 염료에 대한 높은 표백도를 제공함을 증명한다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

- 펴옥시다제 활성 또는 락카제 활성을 나타내는 효소들로 구성되는 군에서 선택된 최소 한가지의 효소,
- 산화제,
- 1 $\mu$ M~1mM의 농도로 행굼용액에 존재하며, >N-OH 기를 함유하는 지방족, 고리지방족, 헤테로고리 또는 방향족 화합물로 구성되는 군에서 선택된 최소 한가지의 매개물, 그리고
- 선택적인 첨가제를 포함하는 행굼용액으로 처리하는 것을 포함하는 새로 제조된 날염 또는 염색된 직물 또는 얀으로부터 과잉의 염료의 제거 방법.

#### 청구항 2.

제 1항에 있어서, 효소는 락카제(EC 1.10.3.2), 카테콜옥시다제(EC 1.10.3.1), 빌리루빈옥시다제(EC 1.3.3.5), 페옥시다제(EC 1.11.1.7) 또는 염화 페옥시다제(EC 1.11.1.10) 같은 할로페옥시다제 또는 효소 활성을 나타내는 그들로부터 유도된 어느 일부분이나 또는 합성 또는 반합성 유도체인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3.

제 2항에 있어서, 페옥시다제는 *Coprinus* 균주 또는 대두로부터 유도되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4.

제 2항에 있어서, 락카제는 *Fomes*, *Trametes*, *Rhizoctonia*, *Coprinus*, *Myceliophthora*, *Schytalidium*, 또는 *Polyporus*의 균주로부터 유도되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5.

전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 효소의 양이 행굼 용액 ℥당 효소단백질 0.005~5mg, 바람직하게는 행굼 용액 ℥당 효소 단백질 0.02~2mg, 보다 바람직하게는 행굼 용액 ℥당 효소 단백질 0.05~1mg 인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6.

전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 산화제는  $H_2O_2$  원인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 7.

제 6항에 있어서,  $H_2O_2$  원은 과산화수소, 퍼보레이트, 퍼카보네이트, 퍼설페이트, 페옥시카르복실 산 또는 그들의 염, 또는 과산화수소를 발생시킬 수 있는 효소 시스템인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 8.

제 7항에 있어서,  $H_2O_2$ 의 농도는 0.01~50mM, 바람직하게는 0.1~5mM 인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 9.

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 산화제는  $O_2$  원인 것을 특징으로 하는 방법.

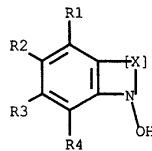
### 청구항 10.

제 9항에 있어서,  $O_2$  원은 공기, 순수한  $O_2$ ,  $O_2$  발생 효소 시스템인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 11.

전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 매개물이 화학식 I의 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

(화학식 I)



상기식에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 는 각각 수소, 할로겐, 히드록시, 포르밀, 카르복시 및 그들의 염과 에스테르, 아미노, 니트로,  $C_1-C_{12}$  알킬,  $C_1-C_6$  알콕시, 카르보닐( $C_1-C_{12}$  알킬), 아릴, 특히 폐닐, 술포, 아미노술포닐, 카르바모일, 포스포노, 포스포옥시 및 그들의 염과 에스테르로 구성되는 군에서 선택되며,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 는  $R^5$ 로 치환될 수 있고,  $R^5$ 는 수소, 할로겐, 히드록시, 포르밀, 카르복시 및 그들의 염과 에스테르, 아미노, 니트로,  $C_1-C_{12}$  알킬,  $C_1-C_6$  알콕시, 카르보닐( $C_1-C_{12}$  알킬), 아릴, 특히 폐닐, 술포, 아미노술포닐, 카르바모일, 포스포노, 포스포옥시 및 그들의 염과 에스테르를 나타내고,

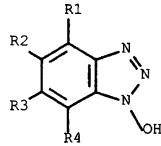
[X]는  $(-N=N-)$ ,  $(-N=CR^6-)_m$ ,  $(-CR^6=N-)_m$ ,  $(-CR^7=CR^8-)_m$ 의 기를 나타내며,

$m$ 은 1 또는 2이다.

## 청구항 12.

제 11항에 있어서, 매개물은 화학식 II의 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

(화학식 II)



상기식에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 는 제 11항에 정의된 대로이거나 그들의 염 또는 에스테르이다.

## 청구항 13.

제 12항에 있어서, 매개물은 1-히드록시벤조트리아졸인 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 14.

전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 행굼용액에서의 매개물의 농도는  $10\mu M \sim 0.5 mM$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 15.

전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 첨가제는 계면활성제 및/또는 수조절제인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 16.**

전술한 항 중 어느 한 항에 있어서, 염료 또는 날염물감은 반응성 염료인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 17.**

새로 제조된 날염 또는 염색된 직물 또는 얀으로부터 과잉의 염료를 제거하기 위한 시스템으로서,

- 퍼옥시다제 활성 또는 락카제 활성을 나타내는 효소로 구성되는 군에서 선택된 최소 한 가지의 효소,
- 선택적인 산화제,
- 다성분 시스템이 행굼용액에 용해될 때  $1\mu\text{M} \sim 1\text{mM}$ 의 농도로 존재하며, >N-OH 기를 함유하는 지방족, 고리지방족, 헤테로고리 또는 방향족 화합물로 구성되는 군에서 선택된 최소 한 가지의 매개물, 그리고
- 선택적인 첨가제를 포함하는 다성분 시스템인 것을 특징으로 하는 시스템.

**청구항 18.**

제 17항에 있어서, 효소는 락카제(EC 1.10.3.2), 카테콜옥시다제(EC 1.10.3.1), 빌리루빈옥시다제(EC 1.3.3.5), 퍼옥시다제(EC 1.11.1.7) 또는 염화퍼옥시다제(EC 1.11.1.10) 같은 할로퍼옥시다제 또는 효소 활성을 나타내는 그들로부터 유도된 어느 일부분 또는 합성 또는 반합성 유도체인 것을 특징으로 하는 시스템.

**청구항 19.**

제 18항에 있어서, 퍼옥시다제는 *Coprinus* 균주 또는 대두로부터 유도되는 것을 특징으로 하는 시스템.

**청구항 20.**

제 18항에 있어서, 락카제는 *Fomes*, *Trametes*, *Rhizoctonia*, *Coprinus*, *Myceliphthora*, *Schytalidium*, 또는 *Polyporus*의 균주로부터 유도되는 것을 특징으로 하는 시스템.

**청구항 21.**

제 17항 내지 제 20항 중 어느 한 항에 있어서, 산화제는  $\text{H}_2\text{O}_2$  원인 것을 특징으로 하는 시스템.

**청구항 22.**

제 21항에 있어서,  $\text{H}_2\text{O}_2$  원은 과산화수소, 퍼보레이트, 퍼카보네이트, 퍼설레이트, 퍼옥시카르복실 산 또는 그들의 염, 또는 과산화수소를 발생시킬 수 있는 효소 시스템인 것을 특징으로 하는 시스템.

**청구항 23.**

제 22항에 있어서,  $H_2O_2$  의 농도는 0.01~50mM, 바람직하게는 0.1~5mM 인 것을 특징으로 하는 시스템.

### 청구항 24.

제 17항 내지 제 20항 중 어느 한 항에 있어서, 산화제는  $O_2$  원인 것을 특징으로 하는 시스템.

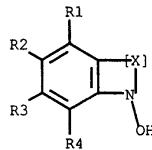
### 청구항 25.

제 24항에 있어서,  $O_2$  원은 공기, 순수한  $O_2$ ,  $O_2$  발생 효소 시스템인 것을 특징으로 하는 시스템.

### 청구항 26.

제 17항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서, 매개물은 화학식 I 의 화합물인 것을 특징으로 하는 시스템.

(화학식 I )



상기식에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4$  는 각각 수소, 할로겐, 히드록시, 포르밀, 카르복시 및 그들의 염과 에스테르, 아미노, 니트로,  $C_1-C_{12}$  알킬,  $C_1-C_6$  알콕시, 카르보닐( $C_1-C_{12}$  알킬), 아릴, 특히 폐닐, 술포, 아미노술포닐, 카르바모일, 포스포노, 포스포노옥시 및 그들의 염과 에스테르로 구성되는 군에서 선택되며,  $R^1, R^2, R^3, R^4$  는  $R^5$  로 치환될 수 있고,  $R^5$  는 수소, 할로겐, 히드록시, 포르밀, 카르복시 및 그들의 염과 에스테르, 아미노, 니트로,  $C_1-C_{12}$  알킬,  $C_1-C_6$  알콕시, 카르보닐( $C_1-C_{12}$  알킬), 아릴, 특히 폐닐, 술포, 아미노술포닐, 카르바모일, 포스포노, 포스포노옥시 및 그들의 염과 에스테르를 나타내고,

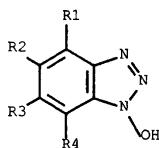
[X] 는  $(-N=N-)$ ,  $(-N=CR^6-)_m$ ,  $(-CR^6=N-)_m$ ,  $(-CR^7=CR^8-)_m$  의 기를 나타내며,

$m$  은 1 또는 2이다.

### 청구항 27.

제 26항에 있어서, 매개물은 화학식 II 의 화합물인 것을 특징으로 하는 시스템.

(화학식 II )



상기식에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4$  는 제 26항에 정의된 대로이거나 그들의 염 또는 에스테르이다.

### 청구항 28.

제 27항에 있어서, 매개물은 1-히드록시벤조트리아졸인 것을 특징으로 하는 시스템.

### 청구항 29.

제 17항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 한 성분은 효소 및 매개물을 포함하는 용액인 것을 특징으로 하는 시스템.

### 청구항 30.

제 17항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 한 성분은 효소 및 매개물을 포함하는 슬러리인 것을 특징으로 하는 시스템.

### 청구항 31.

제 17항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 한 성분은 효소 및 매개물을 포함하는 과립인 것을 특징으로 하는 시스템.

### 청구항 32.

제 17항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 한 성분은 효소를 포함하는 과립이고 다른 성분은 매개물을 포함하는 과립인 것을 특징으로 하는 시스템.

### 청구항 33.

- 페옥시다제 활성 또는 락카제 활성을 나타내는 효소들로 구성되는 군에서 선택된 최소 한 가지의 효소,
- 선택적인 산화제,
- >N-OH 기를 함유하는 지방족, 고리지방족, 헤테로고리 또는 방향족 화합물로 구성되는 군에서 선택된 최소 한 가지의 매개물, 그리고
- 선택적인 첨가제를 포함하는 성분들의 새로 제조된 적물이나 양으로부터 과잉의 염료 또는 날염물감의 제거를 위한 다른 성분 시스템의 제조를 위한 사용.