

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

A61K 7/13

A61K 7/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98809262. X

[43]公开日 2000 年 10 月 18 日

[11]公开号 CN 1270506A

[22]申请日 1998.9.18 [21]申请号 98809262. X

[30]优先权

[32]1997.9.19 [33]DK [31]1077/1997

[32]1998.2.5 [33]DK [31]0165/1998

[86]国际申请 PCT/DK98/00406 1998.9.18

[87]国际公布 WO99/15137 英 1999.4.1

[85]进入国家阶段日期 2000.3.17

[71]申请人 诺沃挪第克公司

地址 丹麦鲍斯韦

[72]发明人 N·H·索兰森

[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 李 瑛

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 用于染色角蛋白纤维的酶促泡沫组合物

[57]摘要

本发明涉及适于给角蛋白纤维(如头发、毛皮、生皮或羊毛)染色的酶促泡沫组合物,该组合物包含:1)至少一种氧化酶,典型地作为一种选自漆酶和相关酶、氧化酶和过氧化物酶的氧化还原酶;2)至少一种如选自皂类和阴离子、非离子、兼性和两性表面活性剂的起泡剂;3)至少一种如选自二胺、氨基苯酚和苯酚的染料前体;和可选择地 4)至少一种如选自间芳香二胺、间氨基苯酚和多酚的改性剂。本发明也涉及利用泡沫组合物给角蛋白纤维染色的方法,和泡沫组合物在角蛋白纤维染色方面的用途。本发明的泡沫组合物提供了一种改善的均匀染色效果。

ISSN 1000-4274

权利要求书

1. 一种适于给角蛋白纤维染色的组合物，该组合物包含 1) 至少一种氧化酶，2) 至少一种起泡剂，3) 至少一种染料前体和可选择地 4) 至少一种改性剂。

2. 权利要求 1 的组合物，其中的氧化酶是选自漆酶和相关酶、氧化酶和过氧化物酶的氧化还原酶。

3. 权利要求 2 的组合物，其中的氧化酶是漆酶。

4. 权利要求 3 的组合物，其中的漆酶得自真菌。

5. 权利要求 4 的组合物，其中的漆酶得自多孔菌属菌种的菌株，尤其是菌株筛孔多孔菌或变色多孔菌，毁丝霉属菌种的菌株，尤其是嗜热毁丝霉，丝核菌属菌种的菌株，尤其是 *Rh. praticola* 或立枯丝核菌，或 *Scytalidium* 的菌株，尤其是 *S. thermophilium*，*Pyricularia* 菌种的菌株，尤其是 *P. oryzae*，或得自 *Collybia*，层孔菌属，香菇属，侧耳属，曲霉属，链孢霉属，柄孢壳属，射脉菌属，如射脉菌，革盖菌属菌种，如毛革盖菌，葡萄孢属，或鬼伞属菌种的菌株。

6. 权利要求 1-5 之任一的组合物，其中的起泡剂选自皂类和阴离子、非离子、兼性和两性表面活性剂。

7. 权利要求 6 的组合物，该组合物包含至少一种选自十二烷基硫酸钠和十二烷基醚硫酸钠的起泡剂。

8. 上述权利要求之任一的组合物，该组合物包含至少一种选自芳香二胺、氨基苯酚、苯酚、氨基萘和萘酚的染料前体。

9. 上述权利要求之任一的组合物，该组合物包含至少一种选自间二胺、间氨基苯酚和多酚的改性剂。

10. 一种给角蛋白纤维染色的方法，该方法包括在足以使染料前体氧化为有色化合物的条件下使纤维与包含下列物质的泡沫组合物接触一定的时间：1) 至少一种氧化酶，2) 至少一种起泡剂，3) 至少一种染料前体和可选择地 4) 至少一种改性剂。

11. 权利要求 10 的方法，其中染色在 3.0-9.0、优选为 4.0-8.5、尤其是 6.0-8.0 的 pH 范围内进行。

12. 权利要求 10 或 11 的方法，其中的泡沫组合物如权利要求 2-9 之任一所限定。

13. 泡沫组合物在角蛋白纤维，尤其是头发、毛皮、生皮或羊毛的氧化染色方面的用途，其中所说的组合物包含 1) 至少一种氧化酶，2) 至少一种起泡剂，3) 至少一种染料前体和可选择地 4) 至少一种改性剂。

14. 按照权利要求 13 的用途，其中的泡沫组合物如权利要求 2-9 之任一所限定。

说 明 书

用于染色角蛋白纤维的酶促泡沫组合物

发明领域

本发明涉及用来漂白或染色角蛋白纤维(如头发、毛皮、生皮和羊毛)的酶促泡沫组合物,用于染色这样的纤维的方法,和包含氧化酶和起泡剂的组合物在染色头发和其它角蛋白纤维方面的用途。

发明背景

人们常常染发以覆盖随年龄增长而出现的灰色头发。此外,在最近几十年,在西方国家,纯粹美容目的的染发已变得越来越普遍,即将头发染成与自然色不同的颜色以获得所需的“外貌”。

总的来说,当今的市售染发组合物主要可以分成三大类:

- 暂时性染发剂,
- 半永久性染发剂, 和
- 永久性氧化染发剂。

暂时性染发剂只是计划在短时间内改变头发自然色,并且常常通过沉积染料于头发表面而起作用。这样的染发剂易于用普通的洗发剂除去。

当利用半永久性染发剂时,所染成的颜色可以经受住5次或更多次的洗发剂洗涤。利用对头发角蛋白具有高亲和性的染料可以实现这一目的,并且该染料可以渗透入毛干内部。

永久性染发剂具有极强的抗日光、洗发剂和其它头发处理剂的抗性,并且只需当新头发长出时大约一个月重染一次。就这些染色系统来说,染料直接在头发内部和头发表面形成。少量芳香染料前体(如对苯二胺和邻氨基苯酚)渗透到头发深层,其中的染料前体被氧化剂氧化形成有色的高分子化合物。这些有色的化合物大于染料前体并且不能自头发中洗去。

通过在染发组合物中包含称为改性剂(或成色剂)的化合物,可以获得许多头发色彩。儿茶酚和间苯二酚是这样的改性剂的例子。

传统上, H_2O_2 (过氧化氢)用作为氧化剂(染发助剂),但也用作为漂白剂。包含 H_2O_2 的染色组合物常常因 H_2O_2 的漂白作用而被称为“调淡染料”。

然而,在染料组合物中使用 H_2O_2 有一些缺点,如 H_2O_2 伤害头发。此外,氧化染色常常要求高 pH 值(一般为大约 pH 9-10),这一高 pH 值也对头发造成伤害并且刺激头皮。所以,不提倡过于频繁地用包含 H_2O_2 的染料组合物染发。

为了克服使用 H_2O_2 的缺点,建议利用氧化酶来替代 H_2O_2 。

美国专利 3,251,742(Revlon)描述了通过染料原位形成给人的头发染色的方法。在基本上中性的 pH 值(pH 7-8.5)下,利用氧化酶来进行颜色形成反应。文中提出以漆酶、酪氨酸酶、多酚酶和儿茶酚酶(catecholases)作为合适的氧化酶。

EP 专利 0504005 (Perma S. A.)涉及了不需存在 H_2O_2 的、用于染发的组合物。该组合物包含能够在缓冲液中催化聚合染料和染料前体(如固色剂和成色剂)形成的酶,其中组合物的 pH 值为 6.5-8,该酶在这一 pH 值范围内具有最佳活性。*Rhizoctonia praticola* 漆酶和 *Rhus vernicifera* 漆酶具有 6.5-8 的最佳 pH 值,并可以按照这一专利用来形成聚合染料。

然而,当利用这样的氧化酶染色角蛋白纤维(如人发)时,问题随之出现,即其中氧成为酶促反应的限制因子,因为反应进行得较快,尤其是对于漆酶来说。这一情况尤其出现在具有较高粘性的组合物中,如发胶和摩丝。其结果是,反应在位于头发/空气界面的头发部分上广泛地进行,因为界面上的漆酶已经自空气中获得了足够的氧气供应。相反地,在这一界面之下(即空气和头皮之间)的头发的主要部分没有获取在耗尽存在于反应介质中的氧气之后进行酶促氧化所需的足够的氧气,因此反应进行得较为缓慢(或者最终完全停止),并且相比于表面头发纤维来说,这一部分头发染色得相对较少。

因此，当利用染发的氧化酶时，需要在全部头发上获得比现存染发组合物(含有氧化酶)更为均匀和更为快速的染色效果。

发明概述

本发明的目的是提供漂白或染色头发和其它角蛋白纤维的改善的酶基组合物，尤其是提供可能通过利用氧化酶获得优点(如减少的头发伤害，而同时产生改善的均匀性染发效果)的组合物。

现已令人诧异地发现：包含氧化酶和起泡剂的染发组合物产生改善的均匀性染色效果，尤其是使远离空气界面的头发部分的染色效果得到改善。本发明的这种泡沫组合物用来向否则将很快遭受氧气供应不足境况的头发部分提供酶促氧化过程所需的氧气，从而确保氧化可以在全部头发上均匀地进行。其结果是，获得了更均匀的染发效果，即减少了不同头发区域的头发颜色强度的变化。

因此，第一方面，本发明涉及适于给角蛋白纤维染色的酶促泡沫组合物，该组合物包含 1) 至少一种氧化酶，2) 至少一种起泡剂，3) 至少一种染料前体和可选择地 4) 至少一种改性剂。

本发明的第二方面涉及给角蛋白纤维染色的方法，该方法包含在足以使染料前体氧化成有色化合物的条件下使纤维与酶促泡沫组合物接触一段时间。

本发明的另一方面涉及酶促泡沫组合物在角蛋白纤维(尤其是头发、毛皮、生皮或羊毛)的氧化染色方面的用途。

附图的简要描述

图 1 显示用本发明的泡沫配方染色时在颜色均匀性方面的效果(参见实施例 1)。第一和第二个柱显示包含泡沫 SDS-甜菜碱-pPD-漆酶的染色组合物的偏离系数(CV)(以 ΔL^* 和 ΔE^* 确定);第三和第四个柱显示包含泡沫 SDS-pPDP-漆酶的染色组合物的 CV;第五和第六个柱(参考)显示包含 pPD-漆酶-水的染色组合物的 CV。

图 2 显示利用本发明的泡沫配方染色时在颜色均匀性方面的效果

(参见实施例 1)。第一个柱显示包含泡沫 SDS-甜菜碱-oAP-漆酶的染色组合物的偏离系数(CV)(以 ΔL^* 和 ΔE^* 确定);第二个柱显示包含泡沫 SDS-OAP-漆酶的染色组合物的 CV;第三个柱(参考)显示包含 oAP-漆酶-水的染色组合物的 CV。

图 3 显示利用酪氨酸酶作为氧化酶的染发效果。

发明详述

包含 1)至少一种氧化酶和 2)至少一种起泡剂的本发明组合物尤其是适于染色角蛋白纤维(如头发、毛皮、生皮或羊毛)的组合物。对于角蛋白纤维染色,本发明组合物还包含 3)至少一种染料前体和可选择地 4)至少一种改性剂。组合物的优选用途是作为人染发的永久性染料。

氧化酶是氧化还原酶,即按照国际生物化学和分子生物学协会(IUBMB)的建议书(1992)分类的酶分类号为 E. C. 1(氧化还原酶)的、催化氧化还原反应的酶。

在氧化还原酶组中,通过作用于作为受体的氧(O_2)和/或过氧化物来催化底物(电子或氢供体)的氧化反应的酶是优选的。这样的酶包括在包含氧化酶的酶类别中分类的酶包括 E. C. 1. 1. 3, E. C. 1. 2. 3, E. C. 1. 3. 3, E. C. 1. 4. 3, E. C. 1. 5. 3, E. C. 1. 7. 3, E. C. 1. 8. 3 和 E. C. 1. 9. 3, 分类号为 E. C. 1. 10. 3 的漆酶和相关酶,以及分类号为 E. C. 1. 11 的过氧化物酶。

按照本发明,三类氧化还原酶尤其值得考虑:

a)漆酶或相关酶,其作用于分子氧并产生水(H_2O)而无需过氧化物(如 H_2O_2);

b)氧化酶,其作用于分子氧(O_2)并产生过氧化物(H_2O_2); 和

c)过氧化物酶,其作用于过氧化物(如 H_2O_2)并产生水(H_2O)。

此外,还考虑包含一种以上的得自单一组或不同组的酶(属于三类酶)的组别的酶系统。在本说明书中,虽然为简单起见常常提到单一酶,但是应该理解说明书一般适用于多种酶的如此组合。此外,虽然

一般按照与染发有关的优选方面来描述本发明，但是应该理解说明书一般适用于可用于染色其它类型角蛋白纤维的本发明的泡沫组合物。

尤其优选的酶是漆酶和相关酶，术语“漆酶和相关酶”包括酶分类号 E. C. 1. 10. 3. 2 (漆酶) 所包含的酶和 E. C. 1. 10. 3. 1 所包含的儿茶酚氧化酶，酶分类号 E. C. 1. 3. 3. 5 所包含的胆红素氧化酶和酶分类号 E. C. 1. 14. 99. 1 所包含的一元酚一氧合酶。漆酶是催化苯酚和芳香胺氧化的含有多铜的酶。漆酶介导的氧化自合适的酚底物中产生芳氧基中间体产物；如此产生的中间体的最终偶合提供了二聚、寡聚和聚合反应产物的组合。某些反应产物可以用来形成适于染发的染料。

漆酶可以得自微生物(如真菌或细菌)或植物。优选地，所利用的漆酶得自真菌。更优选地，它得自多孔菌属菌种的菌株(尤其是菌株筛孔多孔菌或变色多孔菌)，毁丝霉属菌种的菌株(如嗜热毁丝霉)，丝核菌属菌种的菌株(尤其是菌株 *Rh. praticola* 或立枯丝核菌)，*Pyricularia* 菌种的菌株(尤其是 *P. oryzae*) 或 *Scytalidium* 的菌株(如 *S. thermophilium*)。漆酶也可以得自植物，如盐肤木属树种(如 *Rhus vernicifera*)。

在本发明的具体实施方案中，氧化还原酶是漆酶，如多孔菌属菌种漆酶，尤其是在 WO 96/00290 中描述的筛孔多孔菌漆酶(也称为绒毛栓菌漆酶)(得自 Novo Nordisk 生物技术公司)，或毁丝霉属菌种漆酶，尤其是在 WO 95/33836 中描述的嗜热毁丝霉漆酶(得自 Novo Nordisk 生物技术公司)。

此外，漆酶可以是 *Scytalidium* sp. 的漆酶，如在 WO 95/33837 和 WO 97/19998(得自 Novo Nordisk 生物技术公司)(其内容与本文一并参考)中描述的 *S. thermophilium* 的漆酶，或 *Pyricularia* sp. 的漆酶(如可以以商品名 SIGMA No. L5510 购自 SIGMA 的 *Pyricularia oryzae* 的漆酶)，或鬼伞属菌种的漆酶(如灰盖鬼伞的漆酶，尤其是灰盖鬼伞 IFO 30116 的漆酶)，或丝核菌属菌种的漆酶，如立枯丝核菌的漆酶，尤其是在 WO 95/07988 中描述的、最佳 pH 范围为 6.0-8.5

的中性立枯丝核菌的漆酶(得自 Novo Nordisk A/S)。

漆酶也可以得自真菌,如金钱菌属,层孔菌属,香菇属,侧耳属,曲霉属,壶菌属,柄孢壳属,射脉菌属(如射脉菌(WO 92/01046)),革盖菌属菌种(如毛革盖菌(JP 2-238885))或葡萄孢属。

胆红素氧化酶可以优选得自漆斑菌属菌种菌株,如疣孢漆斑菌。

产生过氧化物(H_2O_2)的氧化酶典型地与过氧化物酶组合使用,以除去或至少减少所产生的过氧化物。

合适的氧化酶包括葡萄糖氧化酶(E. C. 1. 1. 3. 4)、己糖氧化酶(E. C. 1. 1. 3. 5), L-氨基酸氧化酶(E. C. 1. 4. 3. 2)、木糖醇氧化酶、半乳糖氧化酶(E. C. 1. 1. 3. 9),吡喃糖氧化酶(E. C. 1. 1. 3. 10)和醇氧化酶(E. C. 1. 1. 3. 13)。

如果利用 L-氨基酸氧化酶,那么它可以得自木霉属菌种,如 *Trichoderma harzianum*,如在 WO 94/25574 中描述的 L-氨基酸氧化酶(得自 Novo Nordisk A/S),或绿色木霉。

合适的葡萄糖氧化酶可以得自曲霉属菌种,如黑曲霉的菌株,或得自枝孢属菌种的菌株,尤其是 *Cladosporium oxysporum*。

得自红色海草角叉菜(一般称为爱兰苔)(Sullivan 和 Ikawa, (1973), 生物化学与生物物理学学报, 309, p. 11-22; Ikawa, (1982), 酶学方法论, 89, 碳水化合物代谢 D 部分, 145-149)的己糖氧化酶氧化广谱碳水化合物,如 D-葡萄糖、D-半乳糖、麦芽糖、纤维二糖、乳糖、D-葡萄糖 6 磷酸酯、D-甘露糖、2-脱氧-D-葡萄糖、2-脱氧-D-半乳糖酶、D-果糖、D-葡萄糖醛酸和 D-木糖。

起泡剂可以以单一试剂形式或两或多种试剂结合的形式存在。起泡剂典型地选自皂类和阴离子、阳离子、非离子、兼性、糖表面活性剂和/或两性表面活性剂及其混合物。起泡剂可以以占最终组合物重量的 0.1%-15%, 优选为 0.2-13%, 更优选为 0.25-10%, 如 0.5-8% 的量存在。适于用作为起泡剂的阴离子表面活性剂的例子是皂类,如碱或乙醇胺、异丙醇 2-甲基-2-氨基-1, 3-丙二醇脂肪酸盐(如月桂酸盐、肉豆蔻酸盐、棕榈酸盐、硬脂酸盐、异硬脂酸盐、山萘酸盐、油酸盐、

亚油酸盐等)形式的皂类; 脂肪醇醚硫酸盐, 如十二烷基醚硫酸钠; 脂肪醇硫酸盐, 如十二烷基硫酸钠(SLS 和 SDS); 磺基丁二酸盐, 如磺基丁二酸二辛基钠; α -烯属磺酸酯; 烷基酰胺醚硫酸盐; 脂肪酸缩合产物: 烷基醚磷酸盐和单酸甘油酯硫酸盐。适于用作为起泡剂的非离子表面活性剂的例子尤其是常常用作为泡沫稳定剂、增稠剂和助促进剂的非离子脂肪酸和脂肪胺, 如脂肪酸链烷醇酰胺和二链烷醇酰胺和脂肪酸链烷醇酰胺聚乙二醇醚和脂肪胺氧化物。适于与阴离子表面活性剂结合使用作为起泡剂的兼性表面活性剂的例子是烷基甜菜碱、烷基咪唑啉鎓甜菜碱、烷基磺基甜菜碱、酰氨基烷基甜菜碱、N-烷基- β -氨基丙酸酯等。

糖表面活性剂形式的起泡剂的例子包括(a)烷基和/或链烯基寡糖苷和/或(b)脂肪酸-N-烷基多羟基烷基酰胺。

烷基-和/或链烯基寡糖苷(a)可以具有通式(I):



其中 $R^1=C_{4-22}$ 烷基和/或链烯基, G=具有 5 或 6 个碳原子的糖残基, 和 $p=1-10$ 。

脂肪酸-N-烷基多羟基烷基酰胺(b)可以具有通式:



其中 $R^2CO=C_{6-22}$ 脂肪族酰基残基, $R^3=H$ 、具有 1-4 个碳原子的烷基或羟烷基, 和 $[Z]=$ 具有 3-12 个碳原子和 3-10 个 OH 基的直链或支链多羟基烷基残基。

它也包括 a) 通式为 $R^1-O-[G]_p$ 的烷基和链烯基寡糖苷, 和 b) C_{12-22} 第二 2, 3-烷基硫酸酯的碱和/或碱土金属盐, 其中 $R^1=C_{4-22}$ 烷基和/或链烯基; G=具有 5 或 6 个碳原子的糖残基, 和 $p=1-10$ 。(I): (II) 的重量比优选为 1:99-99:1。

也包括脂肪酸-N-烷基多羟基烷基酰胺; 和蔗糖酯、脱水山梨糖醇酯和/或聚山梨酸酯的糖表面活性剂。

糖表面活性剂也可以包含 10-40% (重量) 的通式为 $R^1-O-[G]_p$ 的烷基和/或链烯基寡糖苷, 10-40% (重量) 的通式为 $R^2-O-(G)_p$ 的烷基

和/或链烯基寡糖苷, 和 80-20% (重量) 的通式为 $R^3-(OCH_2CH_2)_nO-SO_3M$ 的烷基醚硫酸盐, 其中 $R^1=C_{8-11}$ 烷基或链烯基; (G)=葡萄糖基; $p=1-10$, 优选为 1-3; $R^2=C_{12-22}$ 烷基或链烯基; $R^3=C_{6-22}$ 烷基或链烯基; M=碱或碱土金属, 或铵或链烷醇铵离子, 优选为 Na 或 Mg; 和 $n=1-20$, 优选为 2-7。优选地, R^2 和 R^3 独立地是 C_{12-14} 烷基。

糖表面活性剂的另一例子是聚丙三醇脂肪酸酯聚氧亚烷基醚 $R R^1 R^2 R^3 N^+-CH(Y)-CH_2-O-CH_2-C(CH_3)_2-C(OH)(H)-C(=O)-NH-CH_2-CH_2-OH X-(I)$, 其中 R、 R^1 、 $R^2=C_{1-24}$ 烷基或 C_{8-24} 链烯基; $R^3=C_{1-18}$ 亚烷基; X=单价有机或无机阴离子; 和 Y=OH 或 H。

糖表面活性剂也可以包括 (A) 1-5% (重量) 的脂肪醇聚乙二醇醚, 1-5% 的格尔伯特醇和 1-5% 的多元醇偏酯, (B) 1-5% 的阴离子聚合物, (C) 15-30% 的脂肪醇聚乙二醇醚硫酸酯, (D) 15-30% 的烷基寡糖苷: 和通式为 $R^1CO-N(R^2)-Z$ 的脂肪酸-N-烷基多羟基烷基酰胺的硫酸化产物, 其中 $R^1CO=C_{6-22}$ 脂肪族酰基; $R^2=H$ 、 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 羟烷基; Z=包含 3-10 个羟基的 C_{3-12} 多羟基烷基。

糖表面活性剂也可以选自通式 (I) 的烷基寡糖苷和通式 (II) 的羧酸 N-多羟基烷基酰胺:



其中 R^1 =可选择地羟基化的 C_{1-8} 烷基; G=具有 5 或 6 个碳原子的糖残基; $p=1-10$; $R^2CO=C_{1-8}$ 脂肪族酰基; $R^3=H$ 、 C_{1-8} 烷基或 C_{1-8} 羟烷基; Z=包含 3-10 个 OH 基团的 C_{3-12} 多羟基烷基。

优选的起泡剂的例子是 SDS (十二烷基硫酸钠)、十二烷基醚硫酸钠和皂类。

也需要加入起稳定剂、助促进剂和增稠剂作用的其它添加剂, 例如一或多种选自以下物质的化合物: 脂肪酸链烷醇酰胺、二链烷醇酰胺或脂肪链烷醇酰胺、聚乙二醇醚 (如乙氧基化月桂酸一乙醇酰胺) 或脂肪胺氧化物 (如烷基二甲基氨氧化物)。

本发明的组合物还可以包括能够使泡沫稳定的水溶性聚合物作为

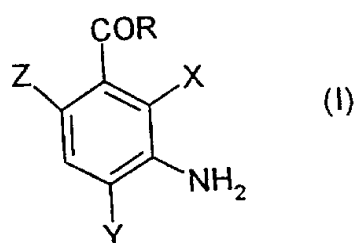
稳定剂，例如一或多种纤维素衍生物如阳离子化的纤维素、羟乙基纤维素、羟甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素，兼性树脂，乙烯基乙醚顺丁烯二酸酯聚合物，聚乙烯基吡咯烷酮和丙烯酸树脂链烷醇胺。

为了给角蛋白纤维(如头发)染色，本发明的染色组合物也包含至少一种染料前体，该前体通过氧化酶转变为有色化合物(即染料)。如果不加以限制，染料前体可以是属于三个主要化学家族的芳香化合物：芳香二胺，氨基苯酚(或氨基萘酚)和苯酚。靛红衍生物染料前体的例子可在 DE 4, 314, 317-A1 中找到。此外，许多吲哚或二氢吲哚衍生物染料前体公开在 WO 94/00100 中。这些文件中所提到的染料前体与本文一并参考。

合适的染料前体的例子包括得自包括下列物质的组中的化合物：对苯二胺(pPD)，对甲代苯二胺，氯代对苯二胺，对氨基苯酚，邻氨基苯酚，3, 4-二氨基甲苯，2, 5-二氨基甲苯，2-甲基-1, 4-二氨基苯，4-甲基-邻苯二胺，2-甲氧基-对苯二胺，2-氯代-1, 4-二氨基苯，4-氨基二苯胺，1-氨基-4-β-甲氧基乙氨基苯，1-氨基-4-双-(β-羟乙基)-氨基苯，1, 3-二氨基苯，2-甲基-1, 3-二氨基苯，2, 4-二氨基甲苯，2, 6-二氨基吡啶，1-羟基-2-氨基苯，1-羟基-3-氨基苯，1-甲基-2-羟基-4-氨基苯，1-甲基-2-羟基-4-β-羟乙基氨基苯，1-羟基-4-氨基苯，1-羟基-4-甲基氨基苯，1-甲氧基-2, 4-二氨基苯，1-乙氧基-2, 3-二氨基苯，1-β-羟基乙氧基-2, 4-二氨基苯，3, 4-二氨基-苯酰肼，3, 5-二氨基-苯酰肼，3-羟基酪胺和儿茶素；吩嗪，如 4, 7-吩嗪二羧酸，2, 7-吩嗪二羧酸，2-吩嗪羧酸，2, 7-二氨基吩嗪，2, 8-二氨基吩嗪，2, 7-二氨基-3, 8-二甲氧基吩嗪，2, 7-二氨基-3-甲氧基吩嗪，2, 7-二氨基-3-甲氧基吩嗪，3-二甲基-2, 8-吩嗪二胺，2, 2'-[(8-氨基-7-甲基-2-吩嗪基)氨基]-乙醇，2, 2'-[(8-氨基-7-甲氧基-2-吩嗪基)氨基]-乙醇，2, 2'-[(8-氨基-7-氯代-2-吩嗪基)亚氨基]二-乙醇，2-[(8-氨基-7-甲基-2-吩嗪基)氨基]-乙醇，2, 2'-[(8-氨基-2-吩嗪基)亚氨基]二-乙醇，3-氨基-7-(二甲氨基)-2, 8-二甲基-5-苯基-氯化物，9-(二乙氨基)-苯并[a]吩嗪

-1, 5-二醇, N-[8-(二乙氨基)-2-吩嗪基]-甲磺酰胺, N-(8-甲氧基-2-吩嗪基)-甲磺酰胺, N, N, N', N'-四甲基-2, 7-吩嗪二胺, 3, 7-二甲基-2-吩嗪胺; 对氨基苯甲酸, 如对氨基苯甲酸乙酯, 对氨基苯甲酸甘油酯, 对氨基苯甲酸异丁基酯, 对二甲基氨基苯甲酸氨基酯, 对二甲基氨基苯甲酸辛酯, 对二乙氧基氨基苯甲酸氨基酯, 对二丙氧基氨基苯甲酸乙酯; 乙酰水杨酸, 和靛红衍生物, 如 2, 3-二氨基苯甲酸。

其它染料前体的例子包括通式 1 的氨基苯甲酸化合物



其中 R 是氨基、单或二取代的氨基或 OR', 其中 R' 是 H、烷基、链烯基、炔基、卤烷基、硝基、苯甲基、苯基或取代的苯基, X、Y 和 Z 之每一个可以独立地是氢、烷基、链烯基、炔基、卤烷基、硝基、苯甲基、苯基、取代的苯基、氨基、羟基或巯基, 条件是 X, Y 和 Z 基团中至少一个是氨基或其盐。其中 R' 是甲基、乙基或异丙基酯的化合物是优选的。

在一个实施方案中, 氧化还原酶将染料前体直接氧化为有色化合物。染料前体可以单独地或与其它染料前体结合使用。

然而, 一般认为: 当利用二胺或氨基苯酚作为染料前体时, 在共聚反应中的至少一种中间体必须是邻或对二胺或氨基苯酚。这样的例子描述在美国专利 3, 251, 742 (Revlon) 中, 其内容与本文一并参考。

可选择地, 本发明的染色组合物(尤其是染发组合物)也包含由此可以获得许多色彩的改性剂(成色剂)。改性剂通常用于染发组合物中, 因为对于大多数人来说, 在没有改性剂的情况下由染发组合物产

生的颜色通常是不可接受的。

改性剂典型地是间芳香二胺、间氨基苯酚、多酚、氨基萘或萘酚。改性剂(成色剂)在存在氧化酶的情况下与染料前体反应,并将其转化为有色化合物。改性剂(成色剂)的例子包括间苯二胺、2,4-二氨基茴香醚、1-羟基萘(α -萘酚)、1,4-二羟基苯(对苯二酚)、1,5-二羟基萘、1,2-二羟基苯(焦儿茶酚)、1,3-二羟基苯(间苯二酚)、1,3-二羟基-2-甲基苯、1,3-二羟基-4-氯苯(4-氯间苯二酚)、1,2,3-三羟基苯、1,2,4-三羟基苯、1,2,4-三羟基-5-甲基苯和1,2,4-三羟基甲苯。

按照本发明的组合物还可以包含通常用于染发组合物和其它化妆品中的添加剂和赋形剂,如湿润剂、油类、增稠剂、抗氧化剂、缓冲剂、防腐剂、香料、着色剂等。

第二方面,本发明涉及利用上述组合物给角蛋白纤维(尤其是头发、毛皮、生皮和羊毛)染色的方法。可以利用一或多种染料前体并可选择地与一或多种改性剂结合来实施该染色方法。为这一目的用于本发明组合物中的染料前体和其它成分的量与通常的商用量一致。典型地在或接近室温(优选地在所使用酶的最适温度左右)和在3.0-9.0(优选为4.0-8.5,尤其是6.0-8.0)pH范围内进行染发。合适的染料前体和可选择的改性剂如上所述。

虽然预期本发明方法典型地将利用作为泡沫(包含氧化酶、起泡剂、染料前体和可选择的改性剂)施用于头发或其它纤维上的单一预混合的组合物来进行,以便获得最均匀的效果,但也预期该方法可以另外通过混合两或多种单独组合物和/或成分来进行,以便产生包含所有必要成分的所需泡沫组合物。

本发明以下列非限定性实施例来进一步说明。

材料和方法

除特别说明外,所用材料和方法如下。

材料

头发:

6" De Meo 纯天然白发 (De Meo Brothers Inc., USA)

酶:

得自描述在 WO 95/33837 中的嗜热毁丝霉的漆酶 (来自 Novo Nordisk 生物技术公司), 剂量为每 ml 反应液 0.1 mg 酶。

染料前体:

所用的染料前体选自下列物质:

对苯二胺 (pPD)

邻氨基苯酚 (oAP)

缓冲液:

0.1 M 硼酸盐缓冲液, pH 7.0, 具有 60 ppm Ca^{++}

分析仪器:

Minolta CR200 色度计

日光灯管: 1000 LUX (D65)

方法

制备泡沫组合物

利用泡沫分配器或掺合器制备泡沫, 在生产期间通过搅拌来轻轻混合泡沫组合物, 以避免在该阶段形成泡沫。利用下列配方:

“最小类型”

SDS	0.4%
染料前体	0.5%
缓冲液	高达 100%

以每 ml 染料溶液 0.1 mg 酶蛋白的量在配方中加入酶。

“简单类型 A”

SDS	2.0%
-----	------

磷酸甜菜碱	2.0%
染料前体	0.5%
缓冲液	高达 100%

以每 ml 染料溶液 0.1 mg 酶蛋白的量在配方中加入酶。

对照: “蒸馏水”

因为泡沫只能以每 g 头发约 2.5 g 的最大量使用, 所以对照中的前体浓度减少 50%:

染料前体	0.25%
缓冲液	高达 100%

以每 ml 染料溶液 0.1 mg 酶蛋白的量在配方中加入酶。

将总量为 5 ml 的对照染料溶液加入到头发中(蒸馏水)。

头发颜色评价

利用参数 L^* (“0”=黑色, “100”=白色)、 a^* (“-”=绿色, “+”=红色) 和 b^* (“-”=蓝色, “+”=黄色) 在 Minolta CR200 色度计上测定头发束的定量颜色。

ΔL^* 、 Δa^* 和 Δb^* 是 L^* 、 a^* 和 b^* 分别与未处理的头发的 L^* 、 a^* 和 b^* 比较的 Δ 值 (例如 $\Delta L^* = L^*_{\text{样品}} - L^*_{\text{未处理的头发}}$)。

ΔE^* 由式 $\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$ 计算, 并且表示总的定量颜色变化。

实施例

实施例 1

配制成泡沫的包含漆酶的染发组合物

将 1 g 头发束挂在倾斜的金属板上, 用泡沫配方(按上述方法制备)进行染色。将泡沫状的染料溶液揉进头发束中, 而将对照溶液倾倒在 150 ml 玻璃烧杯中的头发束上。在每一头发束上施用 1-2 g 染料配方。在 30°C 下染色 30 分钟, 每种配方使用两束头发。在施用染料配方之

后，将头发束悬挂在标本架上，并在染色期间将其放置在加热橱中。留下对照不动。在染色之后，漂洗和洗涤头发束一次，然后干燥之。

利用上述两种泡沫配方用两种不同的染料前体染色的结果显示在图 1 和图 2 中。

图 1 显示用包含前体 pPD 的泡沫配方进行染色对颜色均匀性的效果。分别在两束头发上试验上述两种泡沫配方，在自头发梢到头发根之各处测量每束头发 12 次之后，以 ΔE^* 和 ΔL^* 的“CV”（偏离系数）来表示染色均匀性。

图 1 清楚地显示：用泡沫配方染色的头发束的颜色均匀性较好。它们的 CV 大大低于用“蒸馏水”对照溶液染色的头发束。

在图 2 中可看到同样的效果，其中染料前体是 oAP。在这一试验中，每种配方只有一束头发，并且泡沫也改善了颜色均匀性。

实施例 2

配制成泡沫的包含酪氨酸酶的染发组合物

材料

头发：	De Meo 纯天然白发，1 g 头发束。
酶：	得自 Sigma 的酪氨酸酶。 浓度：0.9 mg e. p/ml 配方 (e. p=活性酶蛋白)
染料前体：	对苯二胺 (PPD) 或对甲苯-二胺 (PTD) 浓度：0.1 % 配方
缓冲液：	0.1 M 硼酸盐缓冲液，pH 7.0，具有 60 ppm Ca^{++}
泡沫配方：	每 ml 配方 0.02 g MiniRisk™ 香波 MiniRisk™ 包含 15% SDS

方法

- 1) 在搅拌下用 15 分钟将前体溶于 0.1M 硼酸盐缓冲液中。
- 2) 轻轻混合 MiniRisk™、0.1M 硼酸盐缓冲液和酶。
- 3) 然后在配方中加入前体并轻轻混合。
- 4) 利用泡沫分配器制备配方泡沫。

- 5) 通过将泡沫揉进头发中，以每 g 头发大约 2.5 g 的最大量施用泡沫。
- 6) 在 30℃ 下将头发束在金属板上悬挂 30 分钟，以便染色。
- 7) 在 30 分钟之后，漂洗头发 3 分钟，用 MiniRisk™ 香波洗涤 15 秒，然后再次漂洗并风干一夜。
- 8) 在头发干燥之后，利用 Minolta 色度计测定头发颜色，未处理的头发束用作为对照。

结果显示在图 3 中，其中可以看到：当与作为染料前体的 PPD 或 PTD 结合时，用酪氨酸酶可获得头发染色。虽然 PPD 的 ΔE 值有点高于 PTD 的 ΔE 值，但是它仍然属于可接受的水平，尤其是根据一般不将酪氨酸酶视为适于头发着色目的的酶这一事实考虑。因此这一例子显示：当按照本发明使用时，用酪氨酸酶可以获得可接受的染发效果。

染色均匀性
PPD

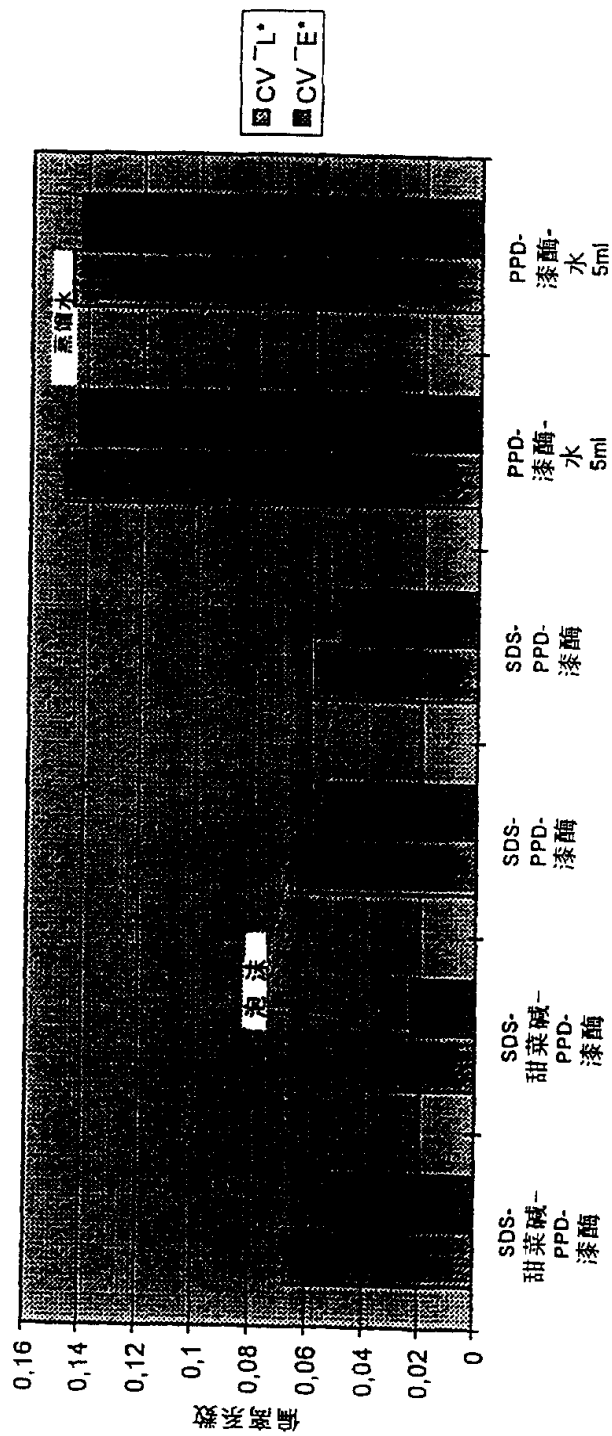


图1

染色均匀性
OAP

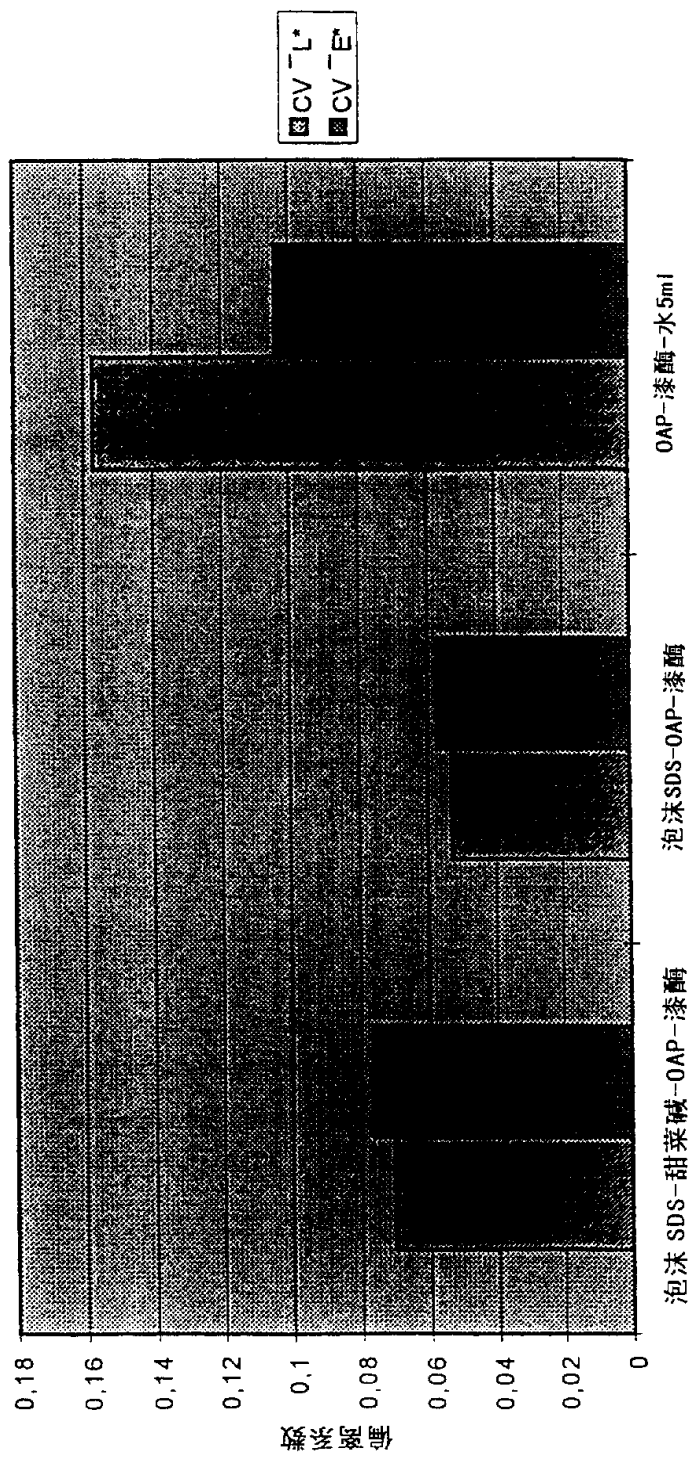
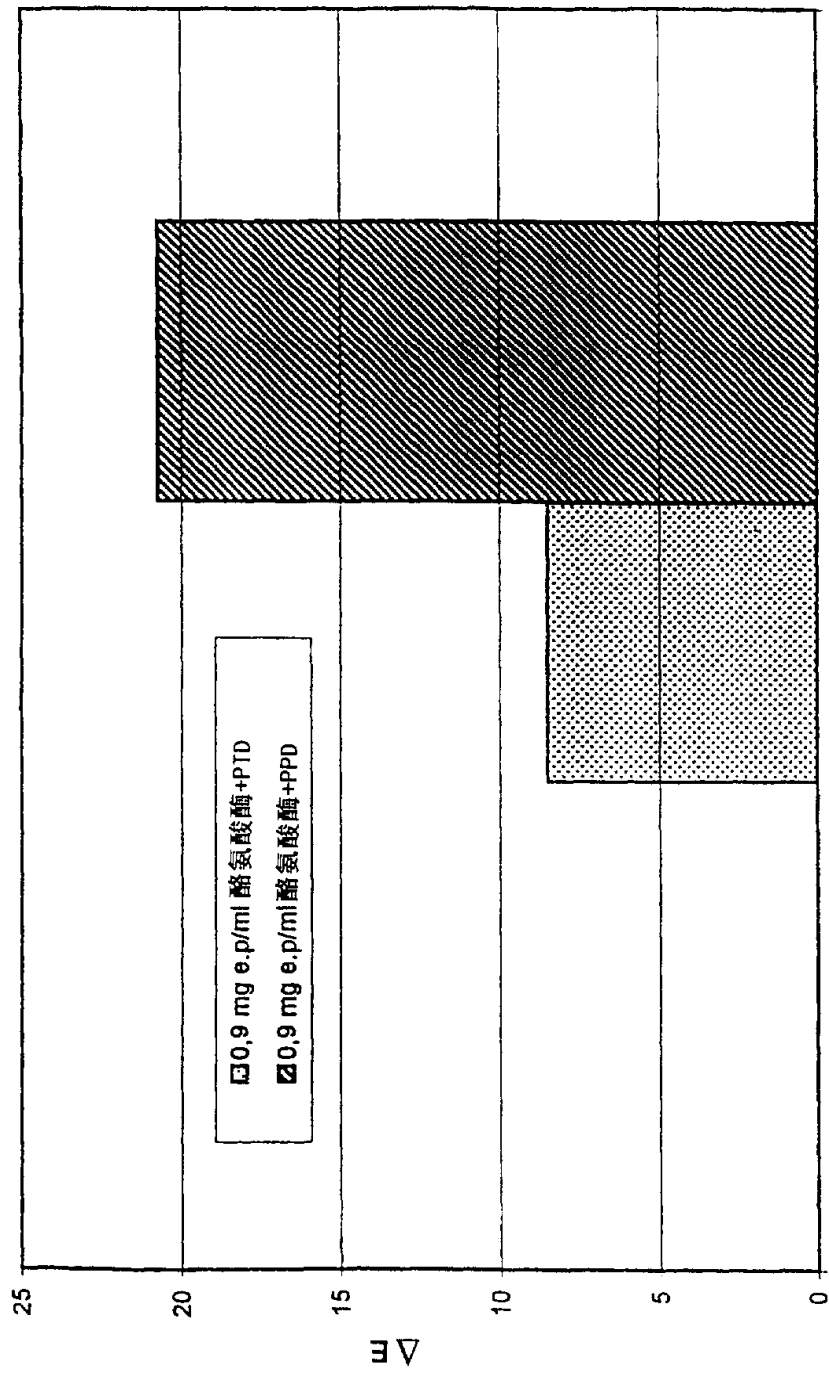


图 2



染料组合物
1
图3