



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01813070.4

[43] 公开日 2003 年 9 月 17 日

[11] 公开号 CN 1443060A

[22] 申请日 2001.6.29 [21] 申请号 01813070.4

[30] 优先权

[32] 2000. 7. 21 [33] FR [31] 00/09620

[86] 国际申请 PCT/FR01/02091 2001. 6. 29

[87] 国际公布 WO02/07687 法 2002. 1. 31

[85] 进入国家阶段日期 2003. 1. 20

[71] 申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 G·朗 G·普洛斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 刘 玥

权利要求书 6 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 用于人角蛋白纤维脱色的基于酶的
组合物与脱色方法

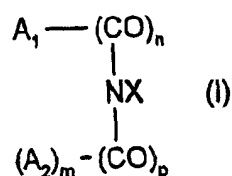
[57] 摘要

本发明的目的是一种用于预先用至少一种直接染料染色的人角蛋白纤维，特别是毛发的即用型脱色组合物，这种组合物含有至少一种有 4 电子氧化还原酶类的酶和至少一种酶介质，以及使用这种组合物的脱色方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、用于预先用至少一种直接染料染色的人角蛋白纤维，特别是毛发的脱色的即用型组合物，其特征在于这种组合物含有至少一种有 4 电子氧化还原酶类的酶和至少一种酶介质，所述组合物没有氧化显色碱。

2、根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于酶介质可以选自下式 (I) 化合物和它们的互变异构体形式：



式 中：

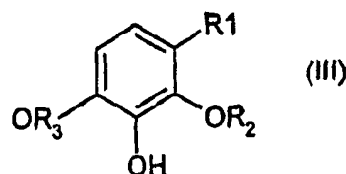
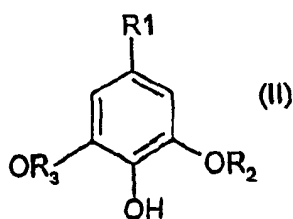
-A₁ 和 A₂，相同或不同，它们代表：

- a) 饱和或未饱和的，直链或支链的含有 1-30 个碳原子的脂族基，所述的脂族基可以被或未被一个或多个羟基、卤素、磺基、羧基、硝基或苯基取代；
- 15 b) 含有 1-4 个杂原子和 5-10 元环的杂环基，所述的杂环基可以被或未被一个或多个 C₁-C₄ 烷基、卤素、苯基、羟基或 C₇-C₁₀ 芳烷基取代；
- c) 含有 6-10 元环的芳族基，所述的芳族基可以被或未被一个或多个 C₁-C₄ 烷基、卤素、磺基、羧基、硝基、羟基或亚硝基取代；
- 20 NX 基团的氮原子可以与 A₁-(CO)_n 和 A₂-(CO)_p 基团构成有 5-18 元环的杂环，所述的杂环可以被或未被一个或多个 C₁-C₄ 烷基、羟基、苯基、卤素、磺基、羧基或硝基取代；
- X 代表 -OH、=O、=S、→O 或 →S；
- m、n 和 p 相同或不同，是等于 0 或 1 的整数。

25 3、根据权利要求 2 所述的组合物，其特征在于一种或多种式 (I) 酶介质选自羟胺、N,N-二丙基-羟胺、N,N-二异丙基-羟胺、苯基-羟胺、N-乙酰基-羟胺、1-苯基-1H-1,2,3-三唑-1-氧化物、2,4,5-三苯基-

2H-1, 2, 3-三唑-1-氧化物、1-羟基-苯并三唑、1-羟基苯并三唑磺酸、1-羟基-苯并咪唑、N-羟基-苯邻二甲酰亚胺、N-羟基-琥珀酰亚胺、喹啉-N-氧化物、异喹啉-N-氧化物、1-羟基-吡啶、紫尿酸、4-羟基-3-亚硝基-香豆素、1, 3-二甲基-5-亚硝基-巴比妥酸、1-亚硝基-2-萘酚、
5 2-亚硝基-1-萘酚-4-磺酸、2-亚硝基-1-萘酚、1-亚硝基-2-萘酚-3, 6-二磺酸和 2, 4-二亚硝基-1, 3-二羟基-苯。

4、根据权利要求1所述的组合物，其特征在于酶介质还可以选自下式(II)或(III)化合物：



10

式中：

R_1 代表 COR_4 、 $\text{CH}=\text{CHR}_4$ 、 $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHR}_4$ 、 $\text{CH}=\text{CHCOR}_4$ 、 SO_2R_4 、 POR_4R_5 基；

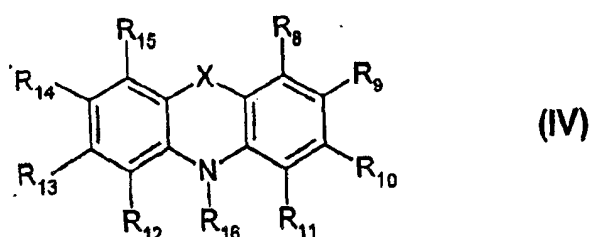
R_4 、 R_5 彼此各自代表氢原子、羟基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基或 NR_6R_7 基；
15

R_6 、 R_7 彼此各自代表氢原子、 C_1-C_5 烷基；

R_2 、 R_3 彼此各自代表 C_1-C_5 烷基。

5、根据权利要求4所述的组合物，其特征在于一种或多种式(II)或(III)酶介质选自乙酰丁香酮、丁香醛、丁香酸甲酯、丁香酸、丁香酸乙酯、丁香酸丁酯、丁香酸己酯、丁香酸辛酯或 3-(4-羟基-3, 5-二甲氧基苯基)-丙烯酸乙酯。
20

6、根据权利要求1所述的组合物，其特征在于酶介质选自下式(IV)化合物：



式中：

X 代表硫原子或氧原子；

5 R_8-R_{16} 彼此各自代表氢原子、卤素原子、羟基、甲酰基、羧基、羧基烷基、氨基甲酰基、磺基、磺烷基、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、烷基、烷氧基、羰基烷基、芳基烷基，这些基团可以被一个或多个 R_{17} 取代基取代；

10 R_{17} 代表卤素原子或羟基，甲酰基、羧基、羧基烷基、氨基甲酰基、磺基、磺烷基、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、烷基、氨基烷基、吡啶子基、哌嗪基、吡咯烷基、烷氧基，如果必要，这些基团本身可以被一个或多个 R_{17} 取代基取代；

R_8-R_{16} 取代基中的两个取代基可以与载有它们的碳原子一起构成饱和或未饱和环，这种环含有或没有有一个或多个杂原子，其可以被或未被一个或多个取代基 R_8 取代。

15 7、根据权利要求6所述的组合物，其特征在于一种或多种上式(IV)酶介质选自 10-甲基-吩噻嗪、10-吩噻嗪丙酸、N-羟基琥珀酰亚胺-10-吩噻嗪丙酸酯或盐、10-乙基-4-吩噻嗪甲酸、10-乙基吩噻嗪、10-丙基吩噻嗪、10-异丙基吩噻嗪、10-吩噻嗪丙酸甲酯、10-苯基-吩噻嗪、10-烯丙基-吩噻嗪、10-[3-(4-甲基-1-哌嗪基)丙基]-吩噻嗪、10-(2-吡咯烷基乙基)-吩噻嗪、氯丙嗪、2-氯-10-甲基-吩噻嗪、2-乙酰基-20 10-甲基-吩噻嗪、4-羧基-10-吩噻嗪、10-甲基-吩 嗪、10-乙基-吩 嗪、10-吩 嗪丙酸、4-羧基-10-吩 嗪丙酸。

8、根据权利要求1所述的组合物，其特征在于一种或多种酶介质选自 2,2'-连氨基双(3-烷基苯并噻唑啉-6-磺酸)盐。

25 9、根据上述权利要求中任一权利要求所述的组合物，其特征在于一种或多种酶介质是以这种组合物总重量计约 0.0001-5 重量%，更优选地 0.005-0.5 重量%。

10、根据上述权利要求中任一权利要求所述的组合物，其特征在于一种或多种 4 电子氧化-还原酶选自漆酶、酪氨酸酶、儿茶酚氧化酶和多酚氧化酶。

11、根据权利要求 10 所述的组合物，其特征在于一种或多种漆酶为植物源、动物源、真菌源(酵母、霉菌、真菌)或细菌源的漆酶，或这些漆酶还可以采用生物技术获得。

12、根据权利要求 11 所述的组合物，其特征在于这种漆酶是植物源的，并且选自存在于以下提取物中的漆酶：漆树科植物(Anacardiaceae)提取物；罗汉松属植物(Podocarpaceae)提取物；一种迷迭香属(Rosmarinus off.)提取物；马铃薯(Solanum tuberosum)提取物；鸢尾属植物(Iris sp.)提取物；咖啡属植物(Coffea sp.)提取物；一种胡萝卜属植物(Daucus carota)提取物；蔓性长春花(Vinca minor)提取物；鳄梨(Persea americana)提取物；长春花(Catharethus roseus)提取物；芭蕉属植物(Musa sp.)提取物；苹果(Malus pumila)提取物；银杏(Ginkgo biloba)提取物；松下兰(Monotropa hypopithys)(印度藤)提取物，七叶树属植物(Aesculus sp.)提取物；欧亚槭(Acer pseudoplatanus)提取物；桃树(prunus persica)提取物和一种黄连木属(Pistacia palaestina)提取物。

13、根据权利要求 11 所述的组合物，其特征在于所述漆酶是真菌源的或采用生物技术得到。

14、根据权利要求 13 所述的组合物，其特征在于其中漆酶选自由以下得到的漆酶：变色多孔菌(Polyporus versicolor)、Rhizoctonia praticola、Rhus vernicifera、小柱孢菌素(Scytalidium)、pinsitus 多孔菌(Polyporus pinsitus)、嗜温性菌丝疫霉菌(Myceliophthora thermophila)、茄属丝核菌(Rhizoctonia solani)、orizae 梨胞菌素(Pyricularia orizae)、变色栓菌(Trametes versicolor)、木蹄层孔菌(Fomes fomentarius)、嗜温性毛壳酶(Chaetomium thermophile)、粗糙链孢酶(Neurospora crassa)、Colorius versicol、灰色葡萄孢(Botrytis cinerea)、木质硬孔菌(Rigidoporus lignosus)、有害木层孔菌(Phellinus noxius)、ostreatus 侧耳菌(Pleurotus ostreatus)、构巢曲霉

(*Aspergillus nidulans*)、*anserina* 柄孢壳菌(*Podospora anserina*)、双孢蘑菇(*Agaricus bisporus*)、透明灵芝(*Ganoderma lucidum*)、苹果枯腐病霉(*Glomerella cingulata*)、辣乳菇(*Lactarius piperatus*)、*delica* 红菇(*Russula delica*)、
5 *Heterobasidion annosum*、陆生革菌(*Thelephora terrestris*)、芽枝状枝孢(*Cladosporium cladosporioides*)、*Cerrena unicolor*、毛革盖菌(*Coriolus hirsutus*)、*Ceriporiopsis subvermispora*、*Coprinus cinereus*、*Panaeolus papilionaceus*、*Panaeolus sphinctrinus*、群交裂褶菌(*Schizophyllum commune*)、*Dichomitius*
10 *squalens* 及其变种。

15 15、根据上述权利要求中任一权利要求所述的组合物，其特征在于有 4 电子的氧化-还原酶是以这种组合物总重量计约 0.01-20 重量%。

16、根据权利要求 15 所述的组合物，其特征在于有 4 电子氧化-
15 还原酶是以这种组合物总重量计 0.1-5 重量%。

17、根据权利要求 10-14 中任一权利要求所述的组合物，其特征在于一种或多种漆酶的量是每 100 克组合物为 0.5-200 Lacu。

18、根据上述权利要求中任一权利要求所述的组合物，其特征在于它的 pH 是 4-9。

20 19、根据上述权利要求中任一权利要求所述的组合物，其特征在于这种组合物还可以含有一种或多种添加剂，它们选自阴离子表面活性剂，阳离子表面活性剂，非离子表面活性剂，两性表面活性剂，两性离子表面活性剂或它们的混合物，阴离子、阳离子、非离子、两性、两性离子的聚合物或它们的混合物，无机或有机增稠剂，抗氧化剂，
25 与本发明使用的有 4 电子氧化还原酶不同的酶，渗透剂，多价螯合剂，香料，缓冲液，分散剂，改性或未改性的挥发性或非挥发性硅氧烷，成膜剂，神经酰胺，防腐剂，遮光剂。

20、根据权利要求 19 所述的组合物，其特征在于这种组合物还含有至少一种过氧化酶和/或有两电子的氧化还原酶以及它们的任选辅助因子。
30

21、预先用至少一种直接染料染色的角蛋白纤维，特别是毛发的脱色方法，其特征在于在室温至 80℃ 的施用温度下，往所述纤维施用

至少一种如权利要求 1-20 中限定的组合物，其时间足以使纤维的染色部分或全部降解。

22、根据权利要求 21 所述的方法，其特征在于施用温度是 35-50℃。

5 23、根据权利要求 21 或 22 所述的方法，其特征在于足够进行人角蛋白纤维脱色的时间一般是 1-60 分钟。

24、根据权利要求 23 所述的方法，其特征在于足够进行人角蛋白纤维脱色的时间是 5-30 分钟。

10 25、根据权利要求 21-24 中任一权利要求所述的方法，其特征在于一种或多种直接染料选自中性的、酸性的或阳离子的苯族含氮直接染料，中性的、酸性的或阳离子的偶氮直接染料，中性的、酸性的或阳离子的醌直接染料，特别地蒽醌直接染料，中性的、酸性的或阳离子的靛类染料、吡嗪直接染料，三芳基甲烷直接染料，吲哚胺直接染料和天然直接染料。

15 26、根据权利要求 25 所述的方法，其特征在于一种或多种直接染料选自中性的、酸性的或阳离子的苯族含氮直接染料，中性的或阳离子的偶氮直接染料，醌直接染料，特别地阳离子蒽醌直接染料以及吲哚胺直接染料。

20 27、根据权利要求 21-26 中任一权利要求所述的方法，其特征在于这种方法包括一个预备性的步骤，这个步骤是分开储存组合物(A)和组合物(B)，一方面，组合物(A)在适合脱色的介质中含有至少一种如权利要求 2-8 中任一权利要求所限定的酶介质，另一方面，组合物(B)在适合脱色的介质中含有至少一种有 4 电子氧化的还原酶类的酶，然后在使用时将它们混合起来，再把这种混合物施用到角蛋白纤维上。

25 28、用于用至少一种直接染料染色的角蛋白纤维，特别是毛发的脱色的有多个隔室的设备或“用具包”，其特征在于这些隔室中至少一个第一种隔室装如权利要求 27 限定的组合物(A)，至少一个第二种隔室装如权利要求 27 限定的组合物(B)。

用于人角蛋白纤维脱色的基于酶的组合物与脱色方法

本发明的目的是一种即用型组合物，这种组合物用于预先用直接染料染色的人角蛋白纤维脱色，特别是毛发的脱色，它含有至少一种具有 4 电子氧化-还原酶类的酶，和至少一种酶介质 (médiateur enzymatique)，以及使用这种组合物的脱色方法。

人们知道使用染色组合物染人角蛋白纤维，特别地毛发，这些组合物含有直接染料，例如中性的、酸性的或阳离子的苯族含氮直接染料，中性的、酸性的或阳离子的偶氮直接染料，中性的、酸性的或阳离子的酞直接染料，特别地蒽醌直接染料，中性的、酸性的或阳离子的靛类染料、吡嗪直接染料，三芳基甲烷直接染料，吡啶胺直接染料和天然直接染料。

发挥作用分子的种类可得到各种各样的颜色。

但是，由于不同的原因，例如希望部分或全部调节，使毛发因此具有细微差别，或希望除去这种染色，可能要希望部分或全部破坏固定在毛发上或毛发中的直接染料。

这种脱色可通过使用氧化剂或还原剂系统的方法进行。但是，这些不同系统的缺陷是改变角蛋白纤维，使这些纤维尤其变得更脆。

因此，真正需要在比较温和条件下进行脱色处理。

在专利申请 EP 1 062 938 中，在一种即用型组合物中使用具有 4 电子的氧化-还原酶类的酶作为氧化显色碱的氧化剂，这种组合物含有至少一种氧化显色碱，该组合物用于角蛋白纤维的氧化染色。

然而，本申请人现在非常令人惊奇地意外发现，使用含有至少一种具有 4 电子氧化-还原酶类的酶和至少一种酶介质的组合物，有可能部分或全部地使预先用直接染料染色的人角蛋白纤维，特别是毛发脱色。达到的脱色是有规律的，均匀的，不会使角蛋白纤维明显变坏。

这个发现构成本发明的基础。

因此，本发明的第一个目的是一种即用型组合物，这种组合物准备用于预先用至少一种直接染料染色的人角蛋白纤维，特别是毛发的脱色，其特征在于它含有至少一种具有 4 电子的氧化-还原酶类的酶和至少一种酶介质，所述组合物无氧化显色碱 (base d'oxydation)。

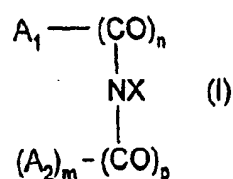
所述脱色可以是部分或全部的。

本发明还有一个目的是用于预先用至少一种直接染料染色的人角蛋白纤维，特别是毛发脱色的脱色方法，该方法使用用于如上述脱色的即用型组合物。

- 5 关于酶介质，应当理解是能提高所述具有 4 电子的氧化-还原酶的酶活性的任何化合物。

关于即用型的组合物，在本发明的意义上应当理解是用于例如施用在角蛋白纤维上的组合物，即这种组合物在使用原样储存或由临时混合两种或多种组合物得到，例如一种含有至少一种具有 4 电子氧化-
10 还原酶的组合物和含有至少一种酶介质的另一种组合物。

根据本发明，酶介质可以选自下式 (I) 化合物，它们可能的互变异构体形式：



- 15 式中：

-A₁ 和 A₂，相同或不同，它们代表：

- a) 饱和或未饱和的，直链或支链的含有 1-30 个碳原子的脂族基，所述的脂族基可以被或未被一个或多个羟基、卤素、磺基 (sulfo)、羧基、硝基或苯基取代；
20 b) 含有 1-4 个杂原子和 5-10 元环的杂环基，所述的杂环基可以或未被一个或多个 C₁-C₄ 烷基、卤素、苯基、羟基或 C₇-C₁₀ 芳烷基取代；
c) 含有 6-10 元环的芳族基，所述的芳族基可以被或未被一个或多个 C₁-C₄ 烷基、卤素、磺基、羧基、硝基、羟基或亚硝基取代；

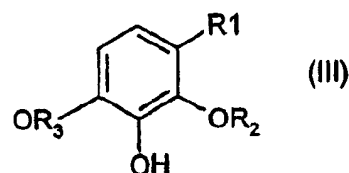
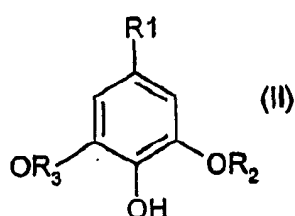
NX 基团的氮原子可以与 A₁-(CO)_n 和 A₂-(CO)_p 基团构成有 5-18 元
25 环的杂环，所述的杂环可以被或未被一个或多个 C₁-C₄ 烷基、羟基、苯基、卤素、磺基、羧基或硝基取代；

- X 代表 -OH、=O、=S、→O 或 →S；

- m、n 和 p 相同或不同，是等于 0 或 1 的整数。

在上述式(I)酶介质中, 特别可以列举羟胺、N,N-二丙基-羟胺、N,N-二异丙基-羟胺、苯基-羟胺、N-乙酰基-羟胺、1-苯基-1H-1,2,3-三唑-1-氧化物、2,4,5-三苯基-2H-1,2,3-三唑-1-氧化物、1-羟基-苯并三唑、1-羟基苯并三唑磺酸、1-羟基-苯并咪唑、N-羟基-苯邻二甲酰亚胺、N-羟基-琥珀酰亚胺、喹啉-N-氧化物、异喹啉-N-氧化物、1-羟基-吡啶、紫尿酸、4-羟基-3-亚硝基-香豆素、1,3-二甲基-5-亚硝基-巴比妥酸、1-亚硝基-2-萘酚、2-亚硝基-1-萘酚-4-磺酸、2-亚硝基-1-萘酚、1-亚硝基-2-萘酚-3,6-二磺酸和 2,4-二亚硝基-1,3-二羟基-苯。

10 根据本发明, 酶介质还可以选自下式(II)或(III)化合物:



式中:

R_1 代表 COR_4 、 $CH=CHR_4$ 、 $CH=CH-CH=CHR_4$ 、 $CH=CHCOR_4$ 、 SO_2R_4 、 POR_4R_5 基;

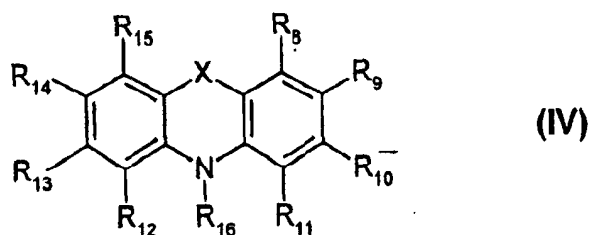
15 R_4 、 R_5 彼此各自代表氢原子、羟基、 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基或 NR_6R_7 基;

R_6 、 R_7 彼此各自代表氢原子、 C_1-C_5 烷基;

R_2 、 R_3 彼此各自代表 C_1-C_5 烷基。

20 在式(II)或(III)的酶介质中, 特别可以列举乙酰丁香酮、丁香醛、丁香酸甲酯、丁香酸、丁香酸乙酯、丁香酸丁酯、丁香酸己酯、丁香酸辛酯或 3-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-丙烯酸乙酯。

根据本发明, 酶介质还可以选自下式(IV)化合物:



式中:

X 代表硫原子或氧原子;

- 5 R_8-R_{16} 彼此各自代表氢原子、卤素原子、羟基、甲酰基、羧基、羧基烷基、氨基甲酰基、磺基、磺烷基 (sulfoalkyle)、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、烷基、烷氧基、羰基烷基、芳基烷基, 这些基团可以被一个或多个 R_{17} 取代基取代;

- 10 R_{17} 代表卤素原子或羟基, 甲酰基、羧基、羧基烷基、氨基甲酰基、磺基、磺烷基、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、烷基、氨基烷基、吡啶子基、哌嗪基、吡咯烷基、烷氧基, 如果必要, 这些基团本身可以被一个或多个 R_{17} 取代基取代;

- 15 R_8-R_{16} 中两个取代基可以与载有它们的碳原子一起构成饱和或未饱和环, 这种环含有或没有有一个或多个杂原子, 而杂原子可以被或未被一个或多个取代基 R_8 取代。

- 20 在上述式 (IV) 的酶介质中, 特别可以列举 10-甲基-吩噻嗪、10-吩噻嗪丙酸、N-羟基琥珀酰亚胺-10-吩噻嗪丙酸酯、10-乙基-4-吩噻嗪甲酸、10-乙基吩噻嗪、10-丙基吩噻嗪、10-异丙基吩噻嗪、10-吩噻嗪丙酸甲酯、10-苯基-吩噻嗪、10-烯丙基-吩噻嗪、10-[3-(4-甲基-1-哌嗪基) 丙基]-吩噻嗪、10-(2-吡咯烷基乙基)-吩噻嗪、氯丙嗪、2-氯-10-甲基-吩噻嗪、2-乙酰基-10-甲基-吩噻嗪、4-羧基-10-吩噻嗪、10-甲基-吩噻嗪、10-乙基-吩噻嗪、10-吩噻嗪丙酸、4-羧基-10-吩噻嗪丙酸。

- 25 作为酶介质还可以使用 2, 2'-连氨基双 (3-烷基苯并噻唑啉-6-磺酸), 例如 2, 2'-连氨基双 (3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸) 二铵盐。

本发明组合物中使用的一种或多种酶介质优选地是以这种组合物总重量计约 0.0001-5 重量%, 更优选地 0.005-0.5 重量%。

本发明组合物中使用的一种或多种 4 电子氧化-还原酶特别地可以选自漆酶、酪氨酸酶、儿茶酚氧化酶和多酚氧化酶。

根据本发明一种特别优选的实施方式，一种或多种 4 电子氧化-还原酶选自漆酶。

- 5 这些漆酶尤其选自植物源、动物源、真菌源(酵母、霉菌、真菌)或细菌源的漆酶，这些源微生物可以是单细胞的或多细胞的。这些漆酶还可以采用生物技术获得。

在本发明可使用的植物源漆酶中，可以列举植物在进行叶绿素合成时所产生的漆酶，例如专利申请 FR-A-2 694 018 中所指出的。

- 10 可以特别列举在漆树提取物中存在的漆酶，例如像 *Magnifera indica*、*Schinus moll* 或 *Pleiogynium timoriense* 提取物，在如下提取物中存在的漆酶：罗汉松属植物 (*Podocarpacées*) 提取物；一种迷迭香属 (*Rosmarinus off.*) 提取物；马铃薯 (*Solanum tuberosum*) 提取物；鸢尾属植物 (*Iris sp.*) 提取物；咖啡属植物 (*Coffea sp.*)
15 提取物；一种胡萝卜属植物 (*Daucus carota*) 提取物；蔓性长春花 (*Vinca minor*) 提取物；鳄梨 (*Persea americana*) 提取物；长春花 (*Catharethus roseus*) 提取物；芭蕉属植物 (*Musa sp.*) 提取物；苹果 (*Malus pumila*) 提取物；银杏 (*Gingko biloba*) 提取物；松下兰 (*Monotropa hypopithys*) (*supcepin*) 提取物，七叶树属植物
20 (*Aesculus sp.*) 提取物；欧亚槭 (*Acer pseudoplatanus*) 提取物；桃树 (*prunus persica*) 提取物和一种黄连木属 (*Pistacia palaestina*) 提取物。

- 在根据本发明可使用的，任选地采用生物技术得到的真菌源漆酶中，可以列举一种或多种来自变色多孔菌 (*Polyporus versicolor*)、
25 *praticola* 丝核菌 (*Rhizoctonia praticola*) 和 *Rhus vernicifera* 的漆酶，例如在专利申请 FR-A-2 112 549 和 EP-A-504 005 中描述的漆酶；在专利申请 W095/07988、W095/33836、W095/33837、W096/00290、W097/19998 和 W097/19999 中描述的漆酶，其内容构成本发明的完整部分，例如像来自小柱孢菌素 (*Scytalidium*)、*pinsitus*
30 多孔菌 (*Polyporus pinsitus*)、嗜温性菌丝疫霉菌 (*Myceliophthora thermophila*)、茄属丝核菌 (*Rhizoctonia solani*)、*orizae* 梨胞菌素 (*Pyricularia orizae*) 及其变体的漆酶。还可以列举来自下述的漆酶：变色栓菌 (*Trametes versicolor*)、木蹄层孔菌 (*Fomes*

可使用的直接染料优选地选自中性的、酸性的或阳离子的苯族含氮直接染料，中性的、酸性的或阳离子的偶氮直接染料，中性的、酸性的或阳离子的酞直接染料，特别地蒽醌直接染料，中性的、酸性的或阳离子的靛类染料、吡嗪直接染料，三芳基甲烷直接染料，吲哚胺直接染料和天然直接染料。

在苯族含氮直接染料中，可以非限制性地列出下述化合物：

- 1,4-二氨基-2-硝基苯
- 1-氨基-2-硝基-4-(β -羟基乙基氨基)苯
- 1-氨基-2-硝基-4-双(β -羟基乙基)-氨基苯
- 10 - 1,4-双(β -羟基乙基氨基)-2-硝基-苯
- 1- β -羟基乙基氨基-2-硝基-4-双-(β -羟基乙基氨基)-苯
- 1- β -羟基乙基氨基-2-硝基-4-氨基-苯
- 1- β -羟基乙基氨基-2-硝基-4-(乙基)(β -羟基乙基)-氨基苯
- 1-氨基-3-甲基-4- β -羟基乙基氨基-6-硝基-苯
- 15 - 1-氨基-2-硝基-4- β -羟基乙基氨基-5-氯-苯
- 1,2-二氨基-4-硝基-苯
- 1-氨基-2- β -羟基乙基氨基-5-硝基-苯
- 1,2-双-(β -羟基乙基氨基)-4-硝基-苯
- 1-氨基-2-[三-(羟基甲基)-甲基氨基]-5-硝基-苯
- 20 - 1-羟基-2-氨基-5-硝基-苯
- 1-羟基-2-氨基-4-硝基-苯
- 1-羟基-3-硝基-4-氨基-苯
- 1-羟基-2-氨基-4,6-二硝基-苯
- 1- β -羟基乙氧基-2- β -羟基乙基氨基-5-硝基-苯
- 25 - 1-甲氧基-2- β -羟基乙基氨基-5-硝基-苯
- 1- β -羟基乙氧基-3-甲基氨基-4-硝基苯
- 1- β , γ -二羟基丙氧基-3-甲基氨基-4-硝基苯
- 1- β -羟基乙基氨基-4- β , γ -二羟基丙氧基-2-硝基苯
- 1- β , γ -二羟基丙基氨基-4-三氟甲基-2-硝基苯
- 30 - 1- β -羟基乙基氨基-4-三氟甲基-2-硝基苯
- 1- β -羟基乙基氨基-3-甲基-2-硝基苯
- 1- β -氨基乙基氨基-5-甲氧基-2-硝基苯

fomentarius)、嗜温性毛壳酶(*Chaetomium thermophile*)、粗糙链孢酶(*Neurospora crassa*)、*Colorius versicol*、灰色葡萄孢(*Botrytis cinerea*)、木质硬孔菌(*Rigidoporus lignosus*)、有害木层孔菌(*Phellinus noxius*)、*ostreatus* 侧耳菌(*Pleurotus ostreatus*)、构巢曲霉(*Aspergillus nidulans*)、*anserina* 柄孢壳菌(*Podospora anserina*)、双孢蘑菇(*Agaricus bisporus*)、透明灵芝(*Ganoderma lucidum*)、苹果枯腐病霉(*Glomerella cingulata*)、辣乳菇(*Lactarius piperatus*)、*delica* 红菇(*Russula delica*)、*Heterobasidion annosum*、陆生革菌(*Thelephora terrestris*)、芽枝状枝孢(*Cladosporium cladosporioides*)、*Cerrena unicolor*、毛革盖菌(*Coriolus hirsutus*)、*Ceriporiopsis subvermispora*、*Coprinus cinereus*、*Panaeolus papilionaceus*、*Panaeolus sphinctrinus*、群交裂褶菌(*Schizophyllum commune*)、*Dichomitius squalens* 及其变种。

15 更优选地，选择采用生物技术获得的真菌源的漆酶。

根据本发明使用的，并且具有选自它们底物的丁香醛连氮的漆酶酶活性可以用在需氧条件下氧化丁香醛连氮进行定义。Lacu 单位相应于在 pH5.5 与温度 30℃ 下，每分钟催化转化 1 毫摩尔丁香醛连氮的酶量。U 单位相应于在 pH6.5 与温度 30℃ 下，使用丁香醛连氮作为底物，在波长 530 纳米处，每分钟产生 $\Delta(\text{delta})$ 吸收 0.001 的酶量。本发明使用的漆酶的酶活性还可以采用氧化对亚苯基二胺定义。ulac 单位相应于在 pH5 与温度 30℃ 下，使用对亚苯基二胺作为底物(64 毫摩尔)，在波长 496.5 纳米处，每分钟产生 Δ 吸收 0.001 的酶量。

根据本发明，优选使用 ulac 单位测定酶活性。

25 一般地，本发明的一种或多种有 4 电子氧化-还原酶优选地是以这种组合物总重量计约 0.01-20 重量%，更优选地 0.1-5 重量%。

特别地，使用一种或多种漆酶时，在本发明组合物中一种或多种漆酶的量应随使用的一种或多种漆酶的性质而变。优选地，一种或多种漆酶的量是每 100 克组合物为约 0.5-200Lacu(约 10000- 4×10^6 U 单位或约 20- 2×10^6 ulac 单位)。

30 根据本发明方法可以脱色的人角蛋白纤维是用至少一种直接染料染色的。

- 1-羟基-2-氯-6-乙基氨基-4-硝基-苯
- 1-羟基-2-氯-6-氨基-4-硝基-苯
- 1-羟基-6-[双-(β -羟基乙基)-氨基]-3-硝基-苯
- 1- β -羟基乙基氨基-2-硝基-苯
- 5 - 1-羟基-4- β -羟基乙基氨基-3-硝基-苯。

在偶氮直接染料中，可以列举在专利申请 W095/15144、W095/01772 和 EP-714954 中描述的阳离子偶氮染料，其内容构成本发明的完整部分。

还可以列举偶氮直接染料，在 COLOUR INDEX INTERNATIONAL 第 10 3 版中描述的下述染料：

- 分散红 17、酸性黄 9、酸性黑 1、碱性红 22、碱性红 76、碱性黄 57、碱性褐 16、酸性黄 36、酸性橙 7、酸性红 33、酸性红 35、碱性褐 17、酸性黄 23、酸性橙 24、分散黑 9。

还可以列举 1-(4'-氨基二苯基偶氮)-2-甲基-4-[双-(β -羟基乙基)氨基]-苯和 4-羟基-3-(2-甲氧基苯基偶氮)-1-萘磺双。

在酞直接染料中，可以列举下述染料：

- 分散红 15、溶剂紫 13、酸性紫 43、分散紫 1、分散紫 4、分散蓝 1、分散紫 8、分散蓝 3、分散红 11、酸性蓝 62、分散蓝 7、碱性蓝 22、分散紫 15、碱性蓝 99，

20 以及下述化合物：

- 1-N-甲基吗啉丙基氨基-4-羟基-蒽醌
- 1-氨基丙基氨基-4-甲基氨基-蒽醌
- 1-氨基丙基氨基蒽醌
- 5- β -羟基乙基-1,4-二氨基-蒽醌
- 25 - 2-氨基乙基氨基蒽醌
- 1,4-双-(β , γ -二羟基丙基氨基)-蒽醌。

在吡嗪直接染料中，可以列举下述化合物，例如碱性蓝 17 和碱性红 2。

在三芳基甲烷染料中，可以列举下述化合物：

- 30 - 碱性绿 1、酸性蓝 9、碱性紫 3、碱性紫 14、碱性蓝 7、酸性紫 49、碱性蓝 26、酸性蓝 7。

在吡啶胺染料中，可以列举下述化合物：

-2- β -羟基乙基氨基-5-[双-(4'-羟基乙基)-氨基)-苯胺基-1,4-苯并醌;

-2- β -羟基乙基氨基-5-(2'-甲氧基-4'-氨基)-苯胺基-1,4-苯并醌;

5 -3-N-(2'-氯-4'-羟基)-苯基-乙酰基氨基-6-甲氧基-1,4-苯并醌亚胺;

-3-N-(3'-氯-4'-甲基氨基)-苯基-脲基-6-甲基-1,4-苯并醌亚胺;

10 -3-[4'-N-(乙基, 氨基甲酰甲基)-氨基)-苯基-脲基-6-甲基-1,4-苯并醌亚胺;

在天然直接染料中, 可以列举 Lawson、胡桃醌、茜素、Purpurine、carminique 酸、kermesique 酸、purpurogalline、原儿茶醛 (protocatechaldehyde) 靛蓝、靛红、姜黄色素、spinulosine、芹菜定。还可以使用含有这些天然染料的提取物或煎剂, 特别是以指甲花为基础的糊剂或提取物。

15 还更优选地, 本发明的脱色方法可用于已用中性的、酸性的或阳离子的苯族含氮直接染料, 中性的或阳离子的偶氮直接染料, 醌直接染料, 特别地阳离子蒽醌直接染料, 吲哚胺直接染料染色的毛发全部或部分脱色。

20 根据本发明, 准备用于脱色的组合物其脱色合适介质一般是由水或由水与至少一种使这些化合物溶解的有机溶剂的混合物组成, 而这些化合物不会充分溶于水中。作为有机溶剂, 例如可以列举 C₁-C₄ 链醇, 例如乙醇和异丙醇、乙二醇、乙二醇类和乙二醇的醚类, 如 2-丁氧基乙醇、丙二醇、丙二醇单甲醚、二甘醇单乙醚和单甲醚, 以及芳族醇,

25 如苄醇或苯氧基乙醇, 类似的产品以及它们的混合物。
这些溶剂的比例可以优选地是以准备用于脱色的组合物总重量计 1-40 重量%, 更优选地 5-30 重量%。

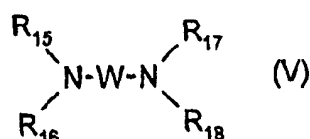
根据本发明, 选择用于脱色的即用型组合物的 pH, 以便使得有 4 电子的氧化-还原酶的酶活性是足够的。其 pH 一般是约 3-11, 优选地约 4-9。可以使用在角蛋白纤维染色时通常使用的酸化剂或碱化剂, 将其 pH 调节到所希望的值。

30 在酸化剂中, 作为实例可以列举无机酸或有机酸, 例如盐酸、正

磷酸、硫酸、羧酸，像醋酸、酒石酸、柠檬酸、乳酸、磺酸。

在碱化剂中，作为实例可以列举氨水、碱金属碳酸盐、链烷醇胺，例如单、二和三乙醇胺，2-甲基-2-氨基-1-丙醇，以及它们的衍生物，氢氧化钠和氢氧化钾和下式(V)化合物：

5



式中 W 是被羟基或 C₁-C₄ 烷基任选取代的亚丙基残基；R₁₅、R₁₆、R₁₇ 和 R₁₈ 相同或不同，代表氢原子，C₁-C₄ 烷基或羟基 C₁-C₄ 烷基。

根据本发明，用于脱色的即用型组合物还可以含有在毛发脱色组合物中通常使用的各种添加剂，例如阴离子表面活性剂，阳离子表面活性剂，非离子表面活性剂，两性表面活性剂，两性离子表面活性剂或它们的混合物，阴离子、阳离子、非离子、两性、两性离子的聚合物或它们的混合物，无机或有机增稠剂，抗氧化剂，与本发明使用的有 4 电子氧化还原酶不同的酶，例如像过氧化酶和/或有两电子的氧化还原酶与它们任选辅助因子，渗透剂，多价螯合剂，香料，缓冲液，分散剂，调节剂，例如像改性或未改性的挥发性或非挥发性硅氧烷，成膜剂，神经酰胺，防腐剂，遮光剂。

当然本技术领域的技术人员应选择这种或这些任选的补充化合物，以便本发明用于脱色的即用型组合物的固有有利性能不会被一种或多种所期望的添加剂所改变，或基本不改变。

本发明准备用于脱色的组合物可以有各种不同的形式，例如呈液体、乳、任选增压的凝胶形式，或呈适合实施人角蛋白纤维，特别是毛发脱色的任何其它形式。在使用前，在组合物原样储存的情况下，这种组合物没有气态氧，以避免一种或多种介质的任何过早降解。

根据这种脱色方法，在室温至 80℃ 的施用温度下，往这些纤维施用至少一种如前面定义的用于脱色的即用型组合物，其时间足以使人角蛋白纤维的直接染色部分或全部降解。优选地，这些纤维然后漂洗，或任选地用香波洗涤，再干燥。

施用温度优选地是室温至 60℃，更优选地 35-50℃。

足够进行人角蛋白纤维脱色的时间一般是 1-60 分钟，更确切地 5-30 分钟。

根据一种本发明的特别实施方式，这种方法包括一个预备性的步骤，这个步骤是分开储存组合物(A)和组合物(B)，一方面，组合物(A)
5 在适合脱色的介质中含有至少一种如前面定义的介质，另一方面，组合物(B)在适合脱色的介质中含有至少一种有 4 电子氧化还原酶类的酶，然后在使用时将它们混合起来，再把这种混合物施用在角蛋白纤维上。

本发明的另一个目的是一种本发明脱色用的有多个隔室的设备或
10 “用具包”，或任何其它有多个隔室的包装系统，这些隔室中至少一个第一种隔室装如前面定义的组合物(A)，至少一个第二种隔室装如前面定义的组合物(B)。这些设备可以配备一种能将所需要的混合物送到毛发上的工具，例如在本申请人的专利 FR-2 586 913 中描述的工具。

下面实施例用来说明本发明，而不限其保护范围。

15 实施例：

制备下述用于脱色的即用型组合物(含量以克表示)：

组成		
1-羟基-苯并三唑[式(III)酶介质]		0.1
SIGMA 公司销售的来自 <i>Rhus vernicifera</i> 的漆酶, 180 单位/毫克		1.8
脱色载体(*)		(*)
软化水 适量至		100

(*)：脱色载体：

- AQUALON 公司以商品名 NATROSOL 250 HHR®销售的羟基乙基纤维
20 素 1.0 克
- 96° 乙醇 20.0 克
- 2-甲基-2-氨基-丙醇-1 适量 pH9.5

多缙有 90% 白发的自然灰色毛发预先已用 0.5% 2-硝基-对苯二
胺在水(90)和乙醇(10)混合物中的溶液染色，然后在温度 30℃ 下施用
上述准备用于脱色的组合物达 30 分钟。这些毛发然后漂洗，用标准香
25 波洗涤，然后干燥。

开始的红色色调这时显著减弱。