



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105506978 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 20

(21) 申请号 201511015759. 8

(22) 申请日 2015. 12. 30

(71) 申请人 江阴市长泾花园毛纺织有限公司

地址 214400 江苏省无锡市江阴市长泾镇花园村

(72) 发明人 赵军伟 林红

(51) Int. Cl.

*D06M 13/352*(2006. 01)

*D06M 13/358*(2006. 01)

*D06M 16/00*(2006. 01)

*D06M 11/54*(2006. 01)

*D06M 11/82*(2006. 01)

*D06M 13/50*(2006. 01)

*D06M 11/76*(2006. 01)

*D06M 13/342*(2006. 01)

*D06M 101/10*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种羊毛纱线的酶促防缩丝光处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种羊毛纱线的酶促防缩丝光处理方法,包括毛条预处理、氯化剥鳞剂、还原、酶解和柔软防缩等步骤。本发明将离子液体预处理和氯化-酶促丝光处理相结合,通过采用离子液体预处理羊毛毛条,对羊毛纤维的鳞片进行部分地剥除,破坏游离氯与水生成的次氯酸向纤维内部扩散的壁垒,提高羊毛纤维的亲水性,次氯酸快速渗透有助于加速羊毛纤维鳞片层的剥除。

1. 一种羊毛纱线的酶促防缩丝光处理方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1:将针梳开松处理后的羊毛毛条置于离子液体与乙酸乙酯的混合溶液中,并置于-5℃以下的低温条件下处理10~30min;

S2:将离子液体混合溶液升温至70~80℃保温0.5~2h,将毛条轧干取出,轧干;

S3:将S2所得羊毛毛条置于pH值为3.5~4.5的渗透剂水溶液中,向水溶液中加入含氯剥鳞剂,常温下反应10~20min,然后将羊毛毛条导出;

S4:将S3所得羊毛毛条导入还原处理液中,升温至33~38℃,保温反应1~1.5h,然后升温至80~90℃保温10~20min;

S5:将S4所得羊毛毛条置于含蛋白酶和肽酶的水解处理液中,42~50℃浸泡20~30min后,用洗涤液洗涤并脱水,重复洗涤脱水操作2~3次;

S6:柔软防缩,将S5所得羊毛置于含防缩剂和柔软剂的水溶液中清洗、烘干、再次针梳处理,得丝光防缩处理后的羊毛毛条。

2. 根据权利要求1所述的羊毛纱线的酶促防缩丝光处理方法,其特征在于,所述S1中的低温条件为-15~-5℃。

3. 根据权利要求1所述的羊毛纱线的酶促防缩丝光处理方法,其特征在于,所述离子液体为选自1-异丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体、1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的羊毛纱线的酶促防缩丝光处理方法,其特征在于,还原处理液的主要组成为L-酪氨酸、辣根过氧化物酶、pH值调节剂、还原剂和水;还原处理液的pH值为7~9.5;水解处理液的pH值为6~8。

5. 根据权利要求4所述的羊毛纱线的酶促防缩丝光处理方法,其特征在于,pH值调节剂为缓冲对,所述缓冲对为选自硼酸-硼砂缓冲对、甘氨酸-氢氧化钠缓冲对和碳酸钠-碳酸氢钠缓冲对中的一种。

6. 根据权利要求4所述的羊毛纱线的酶促防缩丝光处理方法,其特征在于,还原处理液中L-酪氨酸的重量百分比为5~10%。

7. 根据权利要求4所述的羊毛纱线的酶促防缩丝光处理方法,其特征在于,辣根过氧化物酶的用量与L-酪氨酸重量之比为(3~7.5) $\mu$ Kat/1g。

8. 根据权利要求1所述的羊毛纱线的酶促防缩丝光处理方法,其特征在于,剥鳞剂为缓释处理的二氯异氰尿酸钠;二氯异氰尿酸钠的用量为羊毛毛条中羊毛含量的0.5~1.5%。

9. 根据权利要求1所述的羊毛纱线的酶促防缩丝光处理方法,其特征在于,所述还原剂为亚硫酸钠或焦亚硫酸钠,还原剂的含量为羊毛毛条中羊毛含量的5~8%。

10. 根据权利要求1所述的羊毛纱线的酶促防缩丝光处理方法,其特征在于,肽酶的使用量与羊毛毛条中羊毛含量之比为12~20 $\mu$ Kat/1g。

## 一种羊毛纱线的酶促防缩丝光处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及毛条技术领域,具体涉及一种羊毛纱线的酶促防缩丝光处理方法。

### 背景技术

[0002] 鳞片层是羊毛纤维特有的结构,它使羊毛具有特殊的光泽和缩绒性能,同时也导致羊毛染色困难、洗涤时形态稳定性差和穿着时的刺痒感。鳞片层是由角质化的扁平状细胞通过细胞膜复合物。羊毛的丝光原理就是采用适当的物理、化学的方法对羊毛的鳞片进行柔化降解,使羊毛的鳞片受到损伤,部分或完全剥除,从而改善羊毛纤维的表面形状,使其具有羊绒般的手感与光泽。现有技术中物理的方法有树脂增量法,化学方法常用细化减量法。目前针对羊毛毛条常用的方法为细化减量法。减量法包括氯化法、氧化法和蛋白酶减量法。氯化法需要产生大量的水洗液,而蛋白酶法的酶活性需要严格的反应条件,改进的技术方案采用氯化法和蛋白酶法相结合的氯酶法,该方法释氯剂使用量少,且产生的水洗液较少。CN101519838中公开了一种羊毛防缩丝光处理方法,其主要包括氯化、还原、生物酶处理、柔软防缩处理四步骤。上述丝光羊毛工艺中,由于氯化处理后羊毛纤维仍残留少量的氯,这种残留氯会继续和羊毛中的酪氨酸残基化合物发生缓慢氧化反应,引起羊毛泛黄,强力损伤等问题,还原处理可以消除游离氯,但还原剂也会与决定羊毛颜色的酪氨酸残基发生反应,进而使羊毛黄变,黄变现象在羊毛染浅色时会使丝光羊毛毛条泛黄。现有技术中可以通过选用双氧水氧化法避免上述现象还有采用低温等离子处理的方式轰击羊毛表面,使鳞片层疏松,,但是双氧水氧化法和等离子处理均不可避免的会对羊毛纤维的表面造成损伤,最终导致羊毛纤维强力的损伤。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于克服现有技术中存在的缺陷,提供一种氯化的羊毛纱线的酶促防缩丝光处理方法。

[0004] 为实现上述技术效果,本发明的技术方案为:一种羊毛纱线的酶促防缩丝光处理方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1:将针梳开松处理后的羊毛毛条置于离子液体与乙酸乙酯的混合溶液中,并置于-5℃以下的低温条件下处理10~30min;

S2:将离子液体混合溶液升温至70~80℃保温0.5~2h,将毛条轧干取出,轧干;

S3:将S2所得羊毛毛条置于pH值为3.5~4.5的渗透剂水溶液中,向水溶液中加入含氯剥鳞剂,常温下反应10~20min,然后将羊毛毛条导出;

S4:将S3所得羊毛毛条导入还原处理液中,升温至33~38℃,保温反应1~1.5h,然后升温至80~90℃保温10~20min;

S5:将S4所得羊毛毛条置于含蛋白酶和肽酶的水解处理液中,42~50℃浸泡20~30min后,用洗涤液洗涤并脱水,重复洗涤脱水操作2~3次;

S6:柔软防缩,将S5所得羊毛置于含防缩剂和柔软剂的水溶液中清洗、烘干、再次针梳

处理,得丝光防缩处理后的羊毛毛条。

[0005] 采用乙酸乙酯稀释离子液体,并且可以调节离子液体的表面张力,低温条件下羊毛纤维表面鳞片间的空气收缩,引导离子液体溶液深入羊毛纤维中,有效地对羊毛表层的鳞片层进行部分地剥除,离子液体经轧制随羊毛毛条带入渗透剂水溶液中,可大幅提高羊毛表面的亲水性,增加游离氯分散至羊毛表面的鳞片处的速率;离子液体的预处理可以减少含氯剥鳞剂的使用量,减少后续步骤中还原剂的用量,有助于使丝光羊毛处理工序更环保。离子液体的预处理部分溶解羊毛鳞片层,与直接采用氯化剥鳞相比,羊毛毛条的黄变更小。

[0006] 优选的技术方案为,所述S1中的低温条件为 $-15\sim-5^{\circ}\text{C}$ 。冷冻处理后的羊毛内部孔隙中的水分转化为固态,将羊毛内部孔隙撑大,可是羊毛纤维微观状态更饱满,同时还可促进离子液体深入上述孔径中,有助于离子液体对羊毛表层的鳞片层更有效的剥除;但是,温度过低会影响羊毛纤维的强力,面料机械强度下降明显。

[0007] 优选的技术方案为,所述离子液体为选自1-异丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体、1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中的至少一种。甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体的偏酸性,且酸性较弱,可对羊毛表层的鳞片层进行部分地剥除,同时减少对于剥除鳞片层后羊毛纤维的进一步损伤。

[0008] 优选的技术方案为,还原处理液的主要组成为L-酪氨酸、辣根过氧化物酶、pH值调节剂、还原剂和水;还原处理液的pH值为 $7\sim 9.5$ ;水解处理液的pH值为 $6\sim 8$ 。

[0009] 含氯的二氯异氰尿酸盐氧化水解使羊毛鳞片层中的二硫键和肽键断裂,多余的游离氯分散于处理液中,羊毛表面经氯化处理后生成的络氨酸残基,在剥鳞和还原处理之间增加S4,络氨酸在辣根过氧化物酶的催化作用下与羊毛毛条表面的络氨酸残基交联反应,形成二络氨酸键或异二络氨酸键,对络氨酸残基形成保护作用,阻止氯化剥鳞后残留的氯和羊毛表面的络氨酸残基发生氧化反应,同时,还原剂与游离氯反应生成稳定的氯离子,第三步中采用蛋白酶对经氯化处理后的肽链催化水解,二络氨酸键或异二络氨酸键水解。利用络氨酸交联形成二聚体保护羊毛表面影响颜色的酪氨酸残基,与现有技术中的氯酶法获得的丝光羊毛相比,黄变小,羊毛的手感和颜色好。

[0010] 为了保证酶促反应体系的pH值相对稳定,优选的技术方案为,pH值调节剂为缓冲对,所述缓冲对为选自硼酸-硼砂缓冲对、甘氨酸-氢氧化钠缓冲对和碳酸钠-碳酸氢钠缓冲对中的一种。

[0011] 优选的技术方案为,还原处理液中L-酪氨酸的重量百分比为 $5\sim 10\%$ 。辣根过氧化物酶不仅能够催化羊毛表面的酪氨酸残基与游离的酪氨酸发生交联反应,也可以促使游离的酪氨酸交联,因此还原处理液中的酪氨酸需过量。

[0012] 为了进一步优化辣根过氧化物酶的催化活性,加快酪氨酸交联的反应速度,使处理液中的氯保持游离的零价态与还原剂发生氧化还原反应,优选的技术方案为,辣根过氧化物酶的用量与L-酪氨酸重量之比为 $(3\sim 7.5)\mu\text{Kat}/\text{lg}$ 。

[0013] 优选的技术方案为,剥鳞剂为缓释处理的二氯异氰尿酸钠。剥鳞剂的用量需要根据具体物质与水反应生成次氯酸的量决定。优选的技术方案可以选择缓蚀处理后的剥鳞剂。

[0014] 优选的技术方案为,所述还原剂为亚硫酸钠或焦亚硫酸钠,还原剂的含量为羊毛

毛条中羊毛含量的5~8%。

[0015] 优选的技术方案为, 肽酶的使用量与羊毛毛条中羊毛含量之比为12~20 $\mu$ Kat/1g。肽酶使用量过大会促使羊毛表面的蛋白质肽链上的氨基酸水解, 进一步损伤羊毛纤维表面, 不利于形成手感爽滑的羊毛毛条表面。

[0016] 本发明的优点和有益效果在于:

本发明将离子液体预处理和氯化-酶促丝光处理相结合, 通过采用离子液体预处理羊毛毛条, 对羊毛纤维的鳞片进行部分地剥除, 破坏游离氯与水生成的次氯酸向纤维内部扩散的壁垒, 提高羊毛纤维的亲水性, 次氯酸快速渗透有助于加速羊毛纤维鳞片层的剥除;

与现有技术中未预处理的方法相比, 本发明中的氯化剥鳞剂使用量更少, 离子液体的还可以重复利用, 离子液体随羊毛毛条带入渗透剂水溶液中, 由于离子液体的表面张力小于水, 因此还可以减少渗透剂的使用量, 因此丝光工序生产操作更环保, 所得羊毛产品黄变小, 手感爽滑。

### 具体实施方式

[0017] 下面结合实施例, 对本发明的具体实施方式作进一步描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本发明的技术方案, 而不能以此来限制本发明的保护范围。

[0018] 实施例1:

实施例1(简称S1, 下述实施例相同)的羊毛纱线的酶促防缩丝光处理方法包括如下步骤:

S1: 将针梳开松处理后的羊毛毛条置于离子液体与乙酸乙酯的混合溶液中, 并置于-5 $^{\circ}$ C以下的低温条件下处理10min;

S2: 将离子液体混合溶液升温至70 $^{\circ}$ C保温0.5h, 将毛条轧干取出, 轧干; 离子液体为1-烯丙基-3-甲基咪唑醋酸盐;

S3: 将S2所得羊毛毛条置于pH值为3.5的渗透剂水溶液中, 向水溶液中加入含氯剥鳞剂, 常温下反应10min, 然后将羊毛毛条导出; 剥鳞剂为缓释处理的二氯异氰尿酸钠; 二氯异氰尿酸钠的用量为羊毛毛条中羊毛含量的2%。

[0019] S4: 将S3所得羊毛毛条导入还原处理液中, 升温至33 $^{\circ}$ C, 保温反应1h, 然后升温至80 $^{\circ}$ C保温10min;

S5: 将S4所得羊毛毛条置于含蛋白酶和肽酶的水解处理液中, 42 $^{\circ}$ C浸泡20min后, 用洗涤剂洗涤并脱水, 重复洗涤脱水操作2次; 水解处理液的pH值为6。

[0020] S6: 柔软防缩, 将S5所得羊毛置于含防缩剂和柔软剂的水溶液中清洗、烘干、再次针梳处理, 得丝光防缩处理后的羊毛毛条。

[0021] 还原处理液的组成为还原剂和水, 还原剂亚硫酸钠的含量为羊毛毛条中羊毛含量的5%; 还原处理液的pH值为7, pH值调节剂为硼酸-硼砂缓冲对。

[0022] 实施例2

实施例2与实施例1的区别在于:

S1: 将针梳开松处理后的羊毛毛条置于离子液体与乙酸乙酯的混合溶液中, 并置于-15 $^{\circ}$ C以下的低温条件下处理30min; 离子液体与乙酸乙酯的混合溶液中离子液体的重量百分比为40~60%, 本实施例中为40%。

[0023] S2:将离子液体混合溶液升温至80℃保温2h,将毛条轧干取出,轧干;离子液体为1-异丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体;

S3:将S2所得羊毛毛条置于pH值为4.5的渗透剂水溶液中,向水溶液中加入含氯剥鳞剂,常温下反应20min,然后将羊毛毛条导出;剥鳞剂为缓释处理的二氯异氰脲酸钠;二氯异氰脲酸钠的用量为羊毛毛条中羊毛含量的1.5%。

[0024] S4:将S3所得羊毛毛条导入还原处理液中,升温至38℃,保温反应1.5h,然后升温至90℃保温20min;

S5:将S4所得羊毛毛条置于含蛋白酶和肽酶的水解处理液中,50℃浸泡30min后,用洗涤液洗涤并脱水,重复洗涤脱水操作3次;

S6:柔软防缩,将S5所得羊毛置于含防缩剂和柔软剂的水溶液中清洗、烘干、再次针梳处理,得丝光防缩处理后的羊毛毛条。

[0025] 还原处理液的主要组成为L-酪氨酸、辣根过氧化物酶、pH值调节剂、还原剂和水;还原处理液的pH值为9.5,pH值调节剂为碳酸钠-碳酸氢钠缓冲对;还原处理液中L-酪氨酸的重量百分比为5%;辣根过氧化物酶的用量与L-酪氨酸重量之比为3 $\mu$ Kat/1g;水解处理液的pH值为8;还原剂焦亚硫酸钠的含量为羊毛毛条中羊毛含量的5%;肽酶的使用量与羊毛毛条中羊毛含量之比为12 $\mu$ Kat/1g。

#### [0026] 实施例3

实施例3与实施例1的区别在于:

S1:将针梳开松处理后的羊毛毛条置于离子液体与乙酸乙酯的混合溶液中,并置于-10℃以下的低温条件下处理20min;离子液体为1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体,离子液体与乙酸乙酯的混合溶液中离子液体的重量百分比为60%。

[0027] S2:将离子液体混合溶液升温至75℃保温1.2h,将毛条轧干取出,轧干;

S3:将S2所得羊毛毛条置于pH值为4的渗透剂水溶液中,向水溶液中加入含氯剥鳞剂,常温下反应15min,然后将羊毛毛条导出;剥鳞剂为缓释处理的二氯异氰脲酸钠;二氯异氰脲酸钠的用量为羊毛毛条中羊毛含量的1%。

[0028] S4:将S3所得羊毛毛条导入还原处理液中,升温至15℃,保温反应1.2h,然后升温至85℃保温15min;

S5:将S4所得羊毛毛条置于含蛋白酶和肽酶的水解处理液中,42~50℃浸泡20~30min后,用洗涤液洗涤并脱水,重复洗涤脱水操作3次;

S6:柔软防缩,将S5所得羊毛置于含防缩剂和柔软剂的水溶液中清洗、烘干、再次针梳处理,得丝光防缩处理后的羊毛毛条。

[0029] 还原处理液的pH值为7.7,pH值调节剂为甘氨酸-氢氧化钠缓冲对;还原处理液中L-酪氨酸的重量百分比为10%;水解处理液的pH值为7;辣根过氧化物酶的用量与L-酪氨酸重量之比为7.5 $\mu$ Kat/1g;还原剂焦亚硫酸钠的含量为羊毛毛条中羊毛含量的8%;肽酶的使用量与羊毛毛条中羊毛含量之比为20 $\mu$ Kat/1g

#### 实施例4

实施例4中选用1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体,离子液体与乙酸乙酯的混合溶液中离子液体的重量百分比为50%;还原处理液中L-酪氨酸的重量百分比为7.5%;辣根过氧化物酶的用量与L-酪氨酸重量之比为5 $\mu$ Kat/1g;还原剂焦亚硫酸钠的含量为羊毛毛条中

羊毛含量的7.5%；肽酶的使用量与羊毛毛条中羊毛含量之比为16 $\mu$ Kat/lg。

[0030] 对比例

对比例(表中对应D)不对羊毛毛条进行预处理,其他处理工艺参数同实施例4; 实施例和对比例试样检测:

- 1、采用羊毛百度测试仪对羊毛毛条的白度进行检测;
- 2、采用羊毛毛条手感仪对羊毛毛条的手感进行检测(I~V级,I级柔软度最优);
- 3、随机抽取10根羊毛织物中的羊毛纤维,采用电子单纤维强力机对其强力进行检测,取平均值。

[0031] 试样检测值见下表:

检测对象	白度	羊毛纤维拉伸强力 (cN)	手感
S1	77.01	9.85	III
S2	81.58	10.03	II
S3	84.07	10.26	I
S4	82.30	10.05	I
D	78.23	12.30	IV

通过显微镜观察纤维的饱满度和表面损伤程度,对比例的羊毛纤维表面还有少量鳞片未剥离,主要原因在于氯化剥鳞剂的使用量过小,实施例1-4的羊毛表面鳞片剥离较彻底。

[0032] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明技术原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。