

公 告 本

85年12月26日 修正
補充

申請日期	84.6.1
案 號	84105538
類 別	D01C3/00, B01J31/02

A4
C4

317576

317576

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	改良角質蛋白纖維的方法
	英 文	Method of Modifying Keratin Fiber
二、發明 創作人	姓 名	北條博史
	國 籍	日 本
	住、居所	日本愛知縣江南市飛高町夫見添105
三、申請人	姓 名 (名稱)	北條博史
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本愛知縣江南市飛高町夫見添105
	代 表 人 姓 名	

裝
訂
線

317576

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期：1995.4.4 案號：7-78633，☐有 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明之背景

工業領域

本發明係關於改良角蛋白纖維或動物纖維，一般為羊毛，其方法的改進。本發明的方法使用非氨基的氧化劑，而能夠從毛鱗（外層細胞）去除角質層，此氧化劑較不影響環境。

技藝狀態

毛氈為羊毛的缺點，其會產生形變，因為角蛋白纖維固有的角質層細胞，其角質層和非角質蛋白層具有不同的吸水能力，造成不同的膨脹程度。不同的改良方法已嘗試用來去除表層細胞。然而傳統的方法容易傷害纖維本體。

發明家建立一種剝除羊毛鱗的方法，為一種防皺的高級羊毛技術，其利用過渡金屬的催化效應並已經發表（日本專利應用 No.62-19540）。此方法包括，將動物纖維浸入過渡金屬離子的水溶液中，故金屬離子可被暴露在纖維表面的親水部份（即表層細胞與接近上述部份的親水性蛋白質部份之連接處）所吸收，將纖維以高濃度氧化劑水溶液處理，產生由金屬-蛋白質複合物所催化的催化性氧化分解，因此將表層細胞破壞並由內剝離。

發明家從一些和其他共同發明者的研究更發現，由此獲得的親水防縮羊毛可做為人皮膚傷口用的繃帶材料，且此技術也已揭示（日本專利揭示 No.04-82561）。

發明家在上述研究中發現改良羊毛和未處理的羊毛之

五、發明說明(2)

間，存在著不同的抗菌效果。接著的研究結果，我已經揭示此事實，羊毛接受處理，包括去除角蛋白或羊毛纖維表層細胞最外層的外表皮，而露出親水性非角質蛋白的內角皮，可具有不同有用的性質，如抗菌活性且這些性質是持久的。此發明也已揭示（日本專利應用 No.05-283698）。

改良角蛋白纖維的傳統方法使用氧化劑氮化合物如次氯酸鈉，因其具有強氧化作用可溶解角蛋白纖維。使用此種氧化劑，不可避免地造成氮物流至廢水，由於對吸收性有機鹵化物的排放物限制其為了阻止地球上二氧化碳的形成，未來將禁止使用氮化物。

因此需用可買得的非氮基氧化劑進行角質蛋白纖維的改良，非氮基氧化劑被認為對環境是無害的，如過氧化氫或過氧化物。

然而此種氧化劑的氧化能力較差，其程度適於漂白羊毛但並不足以去除毛鱗。事實上，用非氮基氧化劑處理毛氈需要很長的處理時間，而使羊毛纖維受到嚴重傷害，且防縮效果並不令人滿意。

因此此技術實際的狀況為，可用洗衣機洗的產品在樹脂處理的幫助下仍難以產生。此外在含氮防縮處理中，環氧氮丙烷聚醯胺樹脂用作遮蓋劑，此化合物並非適合的。

用作氧化反應催化劑的的過渡金屬，如上述是以水浴離子狀態來使用。一般在可使金屬離子化的酸性條件下，

五、發明說明(3)

將角蛋白纖維浸於過渡金屬水溶液中。親水性非角質蛋白或內角層膨脹，且膨脹的蛋白質吸收過渡金屬離子，因此催化劑將分佈於纖維中。根據此技術，氧化分解發生在整個內角層，且雖然達到毛鱗的去除，但纖維亦將受損。想要的氧化分解是位在角蛋白層之下，其緊鄰毛鱗的角質蛋白層，而非角質蛋白部份，由於其實際與纖維內部接合，仍保持原狀。

發明家嘗試在催化劑分佈時，對角蛋白纖維施以機械力，而得到較佳的結果。在角蛋白纖維表層細胞的角蛋白部份是相當堅固，而非角蛋白部份相當柔軟，因此對纖維施以強大的機械力時，明顯的扭曲發生在緊鄰角質蛋白部份的非角質蛋白部份，其程度會削弱非角蛋白部份而使其損壞。如此的狀況使得這些部份吸收的金屬離子濃度較其他部份高。因此，氧化集中在緊鄰角質蛋白部份的非角質蛋白部份以除去角蛋白層。

然而進一步的研究顯示，若過渡金屬離子被蛋白質吸收，其催化效果並非如此強烈。特別是，角質層的非角質蛋白含有許多易與過渡金屬離子形成鉗合複合物的陰離子基團，而減弱催化效果。因此使用可買得的非氨基氧化劑，其氧化力較弱而難以去除角蛋白層。進一步的問題為存在一事實，即殘餘在纖維中的高濃度過渡金屬離子很難去除。殘餘的金屬不僅不希望存在於後續處理步驟中如染色，同時也不利於纖維產品的使用。

五、發明說明()

本發明之概要

本發明之目標在於提供一改良上述角蛋白纖維的方法，其使用的非氨基氧化劑可達到至少與氨基氧化劑相同的效果，其可保留如非角蛋白部份的作用部份，且此法中當作催化劑的過渡金屬離子，不會繼續殘留在改良的纖維產品中。

本發明改良角蛋白纖維的方法，其特徵在於如下的作用順序：

a) 過渡金屬鹽類浸漬步驟，包括對角蛋白纖維施以機械力，在過渡金屬水溶液中，藉著減少水份，改變 pH 值或加入其他非過渡金屬的金屬離子，使沈澱較易發生。由於角質層細胞的角蛋白層和非角蛋白層不同的機械性質，而使連接角蛋白層內部的角蛋白層底部結構削弱並毀壞，並將過渡金屬鹽類溶液導入角蛋白層底部；

b) 催化劑形成步驟，包括減少過渡金屬鹽類溶液的水份，改變 pH 值或加入其他不同金屬鹽離子，使在角蛋白層底部的氧化反應催化劑，沈澱並分佈；且

c) 角蛋白層去除步驟，包括在過渡金屬的催化效應下，氧化劑與角蛋白纖維反應，使角蛋白層底部迅速反應，因此角蛋白層可自角蛋白層底部去除，非角蛋白層可因此而露出。

較佳具體實例的詳細說明

名詞 "角蛋白纖維" 意指陸生動物的體毛，包括如

五、發明說明 ()

羊，駱馬，羊駝的毛，甚至人類毛髮等的動物纖維。纖維的形式可任意決定，包括如原纖，紗線，針織織物，平織物和非編織織物。名詞過渡金屬鹽類的“沈澱”用在包括，金屬鹽類的金屬氫氧化物形式的沈澱，甚至為金屬還原態形式的沈澱。

作為過渡金屬鹽類，可使用水溶性鹽類的金屬選擇自 Cu, Fe, Ni, Co, Mn, Cr 和 Zn。雖然這些鹽類電解質的水溶液微弱酸或弱鹼溶液，但加入鹼或酸可使溶液的 pH 值達到快發生沈澱的數值，使其接著可避免離子和非角蛋白配位體的複合發生。Fe 已經被限制用作過渡金屬催化劑，因為若其仍留在纖維中，無法用在染色步驟。然而如本發明所述，在改良纖維中只殘餘稀少的 Fe，因此鐵的使用並無關係。在溶液中過渡金屬鹽類的適合濃度的範圍從數十至一百，而金屬離子的濃度為數十 ppm。

幫助過渡金屬鹽類沈澱的典型方法為 pH 值的改變。系統中水份的減少，在系統中不同於非過渡金屬的金屬離子的加入亦為有效。這些方法可單獨或結合兩個或更多來使用。水份的減少除了包括水溶液系統中水絕對量的減少，還包括加入高濃度強電解質中性鹽類，以減少可與過渡金屬鹽類結合的自由水份。結合使用 Cu^{++} 至 Fe^{++} 不同離子的加入之實例敘述於後面的例子中。因為游離趨勢的不同， Cu^{++} 從 Fe^{++} 接受電子，並以金屬的形式沈澱。另一方面，在水中由於氧的溶解，使 Fe^{++} 自

五、發明說明 ()

身氧化成 Fe^{+++} 而易以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 從水中沈澱。

催化劑形成步驟最好在高濃度強電解質中性鹽類存在下進行，以抑制非角質蛋白部份的膨脹。此點對於幫助過渡金屬鹽類的沈澱有所幫助。因為強電解質中性鹽類的金屬，較當作催化劑的過渡金屬有較強的游離趨勢。常用的鹽類為鈉或鉀的無機酸鹽類，例如氯化鈉和硫酸鈉。因為加入強電解質中性鹽類的目的為剝奪過渡金屬離子的結合水，故加入的鹽類需要為飽和或近乎飽和的濃度才有效。

施予角蛋白纖維的機械力可為如彎曲和扭轉的不同形式。典型的機械力為彎曲 20% 或更高，較佳約為 30%，然後放鬆，重複上述步驟。

過渡金屬鹽類的水溶液可以為懸浮或乳化的形式，其為分散在有機溶液的水溶液液滴。這些應用實例可以降低電鍍溶液的比例。分散或乳化可利用適合的表面活性劑來達成。

氧化劑可為選自下列各物的一或更多個化合物，包括單過硫酸或其相關鹽類，二過硫酸或其相關鹽類，過硫酸氫鹽，過甲酸，和過醋酸或其相關鹽類。這些化合物在 pH 值 7.5-10.5 之間的鹼性水溶液中分解，並具有強氧化力。若一起使用過氧化氫和酸性氧化劑，將可得到良好的結果。

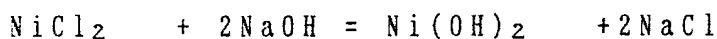
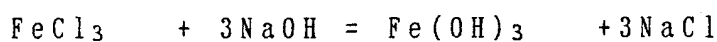
在 (a) 步驟，應用機械力在過渡金屬鹽類水溶液中的角蛋白纖維，藉上述的任一方法可幫助鹽類的沈澱，使

五、發明說明()

的鹽類水溶液集中在角質蛋白層底部的非角質蛋白。此階段水份的減少，造成超過溶解度限制的過渡金屬鹽類之沈澱。如此的條件不止可藉著纖維達到某種程度乾燥來達到，亦可藉著加入高濃度強電解質中性鹽類來達成。

強電解質中性鹽類亦可剝奪角質層細胞結合的水份並可抑制細胞因水份而膨脹。角蛋白纖維內的非角蛋白形成網狀組織與角質細胞接合，這些部份載水溶液系統中膨脹，其作用類似水份通道，藉此通道過渡金屬鹽類擴散至內部，因此即使是纖維的內部亦發生氧化分解。若抑制膨脹，則過渡金屬無法擴散至內部（此處並不希望鹽類的侵入）則侵入內部的金屬鹽類份量降低。

用於本發明的過渡金屬鹽類，當溶解於水溶液時，會形成與水複合的離子，使 pH 值在酸性範圍。若迫使 pH 值為鹼性範圍，則金屬會以氫氧化物沈澱。如下述反應：



使用稀釋溶液的實驗具有下述結果。

過渡金屬鹽類 濃度 (ppm) 溶液的 pH 值 沈澱發生時的 pH 值*

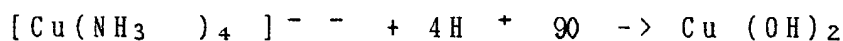
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50.9	5.86	6.09
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	49.4	6.80	8.01
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	49.5	6.60	7.92

五、發明說明 ()

ZnSO ₄ .7H ₂ O	45.5	6.33	7.05
MnSO ₄	40.4	6.30	8.90

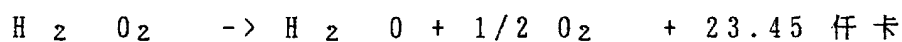
*一滴滴加入 NaOH 稀釋溶液，明顯沈澱發生時的 pH 值。

另一方面，過渡金屬複合物在鹼性溶液中形成水溶液，如四胺化銅 (II)，四胺化鋅 (II) 其或氫氧態，當酸加入降低 pH 值至中性範圍，會形成氫氧化物。如，反應：



利用此種反應以產生過渡金屬氫氧化物的沈澱，當 pH 值的輕微改變或少量酸或鹼的加入，使得位在上述提及的角蛋白層底部，可能形成非複合物型態的催化劑。

在可幫助氧化劑分解的弱鹼條件下，當催化劑以非複合物形式局部存在時，應用氧化劑可使在角蛋白層底部的氧化劑，較其他部位更激烈地分解。如果使用過氧化氫，則使用 1 莫耳 H₂ O₂ 可產生 1/2 莫耳氧氣，同時產生相當的熱量。



1 莫耳氣體在 0 °C 常壓下約 22.4 升。34g 的 H₂ O₂ 生成 11.2 升的氧氣，造成體積迅速膨脹 330 倍。反應產生的熱加速氧化劑的分解和氣體的擴張。一般認為角蛋白層的剝落並自纖維去除，主要是因為擴張氣體的壓力。在角蛋白層底部，以鹽類或氫氧化物形式存在過渡金屬被

五、發明說明()

氧化，再次形成可溶離子溶解在反應媒介並留在纖維中。即使殘留量很小，金屬成份可藉酸處理迅速去除，因此不會繼續留在纖維中。故非角質蛋白不會被分解。因此如本發明所述改良纖維的方法，特別適用於利用抗菌活性作為傷口包紮材料的改良纖維。

如本發明所述，改良以羊毛為代表的角蛋白纖維的方法，可自毛鱗剝除角蛋白部份而不傷害羊毛的非角蛋白，此法使用非氯基氧化劑，所得到的高防縮效果，和使用傳統氧化劑所得到的效果一樣。

因此，可避免在染色步驟，因使用氯化合物而排放有機氯化合物至廢水，並可使用無害的試劑。此法減輕環境的負荷並提供無金屬殘餘的改良纖維。

改良纖維的表面具有強烈抗菌效果。此效果非常有用使得改良纖維可用在不同方面，如衣物和寢具。

實例 1

準備含有 40ppm Cu^{++} 離子的硫酸亞銅溶液。(以下實例所使用水，為通過工業用離子交換裝置 pH6.3 的軟水。) 溶液的 pH 值為 5.6，而 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在 pH 值 6.1 時沈澱。加入 NaHCO_3 水溶液至上面準備的溶液以調整 pH 值到 5.8。

產於澳洲的美麗諾羊毛 (平均細度： $21.6 \mu\text{m}$) 纖維束 (30g/m) 浸於 20℃ 硫酸亞銅，於 4 分鐘內對反應槽中的纖維施以 20% 的拉伸 6 次。加入 NaHCO_3 水

五、發明說明()

溶液使最後 pH 值增加到 7.3，纖維以吸收除濕機去水調整水份至 60%。

買來的 30% 過氧化氫水溶液（濃度 35%）加入氫氧化鈉容易調整 pH 值到 9.0，加熱至 65℃。經上述步驟處理的薄片浸入此溫熱溶液 3 分鐘。可看到激烈地起泡且銅溶入反應槽變成棕色。羊毛纖維散在溶液中，並可見防水的角蛋白部份自纖維上脫落。

上述經氧化處理的羊毛纖維束浸於 5g/l 偏氫硫酸鈉水溶液以抑制氧化劑的效果。接著浸於酸性反應槽將 pH 值調整到 5.0，再將此羊毛纖維束漂洗並上 0.6%owf 的紡織油，然後除水乾燥。

經處理的纖維束以傳統精梳機繞成 3/48N 的紗線，紗線捲成一束，並用噴射式絞紗染色機以反應染料染成海軍藍。然後染色的紗線織成男用毛衣。以 JIS L0217-103 定義的實用重複性清洗測試測試毛衣 20 次，並測量空氣收縮百分比。獲得的數值在 3% 之內，可證明此處理的高防縮效果。上述處理的反應槽可以用低反應溶液比並重複使用。廢水的棄置並無特別的問題，因為反應液中的銅可藉沈澱輕易除去。

傳統染色常先預洗羊毛，但在上述實例中並不需要。此點似乎因為纖維表面為親水性，且在染色期間的紡織油可輕易去除。此外，並不需要經常在染色槽中加入中性鹽類，且染色溶液保持沸騰狀態的時間可縮短至 20 分鐘，

五、發明說明 ()

此較傳統染色所需正常時間的 $1/3$ 要少。在深色鉻染料的羊毛快速染色已經常使用。然而，經上述處理的羊毛，可使用在反應基不含氮的棉用反應性染料來染色，此種美麗的顏色較染色的棉布深 2-3 倍。關於染色步驟，本發明的方法可減輕對環境的傷害。

上述男用毛衣再用金黃色葡萄球菌以細菌數目計算法做抗菌培養測試，此方法為纖維製品衛生處理會議所建立。即使經過 10 次重複清洗，菌數的差異較之標準白棉布為 3.4，其具有經過特殊藥劑處理的產品相同的抗菌效果。

實例 2

準備含有 47ppm Ni^{++} 離子的乙酸鎳溶液，且知在溶液中加入鹼當 pH 值達到 8.0 時 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 會沈澱。產於塔斯梅尼亞的美麗諾羊毛（平均細度： $19.0\mu\text{m}$ ）以毛線紡紗機繞成 3/60N 的紗線，而紗線織成的織物用作男用衣物的材料。重量百分之 5.0 的硫酸鈉，加入上述乙酸鎳溶液，且織物浸於 25°C 混和物中，且如實例 1 般進行，在 4 分鐘內施以 20% 的拉伸 6 次。纖維自反應槽中取出，去水調整水份至 70%。

3% 過一氫硫酸的水溶液（註冊商標 "Oxon"），含有約 50ppm 的活性氧，加入氫氧化鈉溶液調整 pH 值到 9.0，溶液加熱至 30°C 。上述的織物浸入此溶液。約 2 分鐘後，纖維發展於溶液中且沈澱，而纖維表面成為親水

五、發明說明 ()

性。

織物自溶液中取出並漂洗，然後浸於 5g/l 偏氫硫酸鈉水溶液以抑制氧化劑的效果。殘留於織物的鹼於酸性反應槽將 pH 值調整到 5.0，且織物經漂洗並乾燥。

改良的羊毛織物以 JIS L1902 Hallo 方法測試，上述的抗菌效果以細菌數目計算法及抗霉菌試驗做測試。改良羊毛具有的抗菌活性不只對金黃色葡萄球菌而且對某些其他的細菌，如肺炎球菌，大腸菌，綠膿桿菌，和韋耳熙氏梭菌，且抗菌值與用抗菌劑處理的羊毛織物相同。此外，改良羊毛對大範圍霉菌（如蝸狀毛菌和髮黴菌）的抗霉性。而在改良染色和其他性質上，如同實例 1 的產品亦受到重視。

實例 3

準備含有 48ppm Co^{++} 離子的氯化鈷溶液，將 NaHCO_3 加入溶液中，將 pH 值由最初 6.6 調整至 7.2。產於澳洲的美麗諾羊毛（平均細度：18.6 μm ）纖維束（25g/m）浸於 20℃ 上述溶液中，於 4 分鐘內對纖維束施以 20% 的拉伸 6 次。於施以拉伸時，加入 NaHCO_3 使溶液最後的 pH 值增加到 8.2。經過吸水除濕後，羊毛纖維束以輸出功率 100 千瓦的高頻乾燥機乾燥至水份為 25%owf。

經上述處理並乾燥的羊毛纖維束浸於混有氧化劑的反應液中，氧化劑的製法為加入 2 份重量的單過硫酸到 98

五、發明說明()

份重量的過氧化氫 (H_2O_2 35%)，用滾輪軋布機將水份調整至 40%。

經氧化處理的羊毛纖維束，在 $40^\circ C$ 浸於預先調整 pH 值到 10.3 的 $NaHCO_3$ 水溶液。水溶液經短時間起泡且反應液混濁變白，羊毛纖維變成親水性且散在溶液中。如此顯示角質層細胞的防水角蛋白鱗片脫落。

羊毛纖維以含有 5g/l 偏氫連二亞硫酸鈉的反應液處理，反應液已用蘇打灰處理以抑制氧化劑的效果。將此羊毛纖維束漂洗並上 0.6%owf 的紡織油，然後除水乾燥。

由此得到的纖維束繞成 2/27N 的毛紗，紗線再織成 26G 普通布料。織物在清洗 5 次以後仍具有 1.6 百分比的空氣收縮性質，此為 IWS, TM-31 所定義。而強度與伸縮度比其他類似羊毛產品為佳。

實例 4

產於澳洲的美麗諾羊毛 (平均細度: $19.6\mu m$) 纖維束 (25g/m) 在 $25^\circ C$ 浸於硫酸亞銅和硫酸亞鐵銨的水溶液，其含有 Cu^{++} 40ppm 和 Fe^{++} 100ppm。如實例 1 進行，於 4 分鐘內對反應槽中的纖維施以 20% 的拉伸 6 次，且在施予機械力時，加入少量氫氧化鈉溶液於反應液。羊毛藉吸收除水將水份調整至 50%。

99 份重量的過氧化氫 (H_2O_2 35%) 和 2 份重量的單過硫酸混合液，用滾輪軋布機加入羊毛重量的 75%，使氧化劑溶液可滲入纖維束中。然後纖維束在 $40^\circ C$ 浸

五、發明說明()

於 3% 的無水碳酸鈉溶液 2 分鐘。激烈的起泡發生後，可見銅和鐵溶解。然後纖維浸於含有 3% 偏氫硫化鈉的反應液中，以抑制氧化反應。

用顯微鏡觀察纖維，可確知角質層的角蛋白完全去除。

實例 5

40% 的喀什米爾和 60% 市場購得的羊毛混紡成 2/24N 的羊毛紗，用織襪機織成無縫的圓筒，織成物在 20 °C 浸於含有 100ppm Mn^{++} 離子的氯化錳水溶液，於 4 分鐘內對反應槽中的纖維施以 20% 的拉伸 6 次，且在施予機械力時，逐漸加入氫氧化鈉溶液於反應液，最後將 pH 值調整至 8.5。最後纖維去水將水份調整至 40%，加入 90% 纖維重量的過氧化氫溶液 (35%)，靜置使溶液可滲入紗線中。然後紗線在 45 °C 浸於 2% 的碳酸鈉溶液 3 分鐘，由於過氧化氫的分解，迅速地起泡發生後，反應液變成淺棕色。此點似乎因為錳的溶解。然後纖維浸於含有 3% 偏氫硫化鈉和 6% 無水碳酸鈉的反應液中，以抑制氧化反應。酸性條件下，於氫硫化鈉反應液進行還原，接著漂洗並去水-乾燥以完成全部反應。

用顯微鏡觀察纖維，可確知角質層的角蛋白完全去除且達到所要的改良。

紗線拆開並鬆成一束，接著以傳統的方法加以染色，再以平織機織成毛衣。此種編織 - 鬆開的方法可用在羊

五、發明說明()

毛紗線的防縮處理，即使是短纖，故此法可用在可機器洗的羊毛織物上。

實例 6

產於澳洲 100% 美麗諾羊毛的 2/72N 羊毛紗，用圓型針織機織成做內衣的平針(線圈)組織。織成物以聚酯纖維網包住，在鼓式溶劑處理器反應。使用溶液的製備為，含有 40ppmFe⁺⁺ 離子的亞鐵硫酸水溶液與月桂酸山梨糖醇酐分散於有機溶劑中(每 1 升的溶劑含有 0.05cc 的水溶液)。旋轉鼓輪 5 分鐘以施予織物機械力。在旋轉鼓輪時，加入小量高級酒精的乙醇鈉，使纖維可吸收氫氧化鐵。接著將纖維去水並與溶劑分離。

織物仍在網中，送至另一個鼓式機器進行水洗，然後在鼓輪中，3% (活性氧的濃度約為 50ppm) 過一氫硫酸的水溶液(註冊商標 "Oxon")，加入氫氧化鈉溶液調整 pH 值到 9.0，溶液加熱至 30℃。旋轉鼓輪 3 分鐘。棕色的鐵化合物溶於反應液中且反應液變成白濁。此表示防水的角質蛋白部份脫落。

鼓輪於 5g/l 偏氫硫酸鈉和 10g/l 無水碳酸鈉水溶液中繼續旋轉 2 分鐘，以抑制氧化反應。羊毛織物於溫水中漂洗，接著加入稀醋酸中和，然後漂洗，去水並乾燥以完成整個過程。

作為內衣的織物，在清洗測試 20 分鐘後，只改變毛氈收縮的百分之 5 空氣收縮或更少。此點顯示使用的方

五、發明說明 ()

法在產品上是一致的。在處理前，羊毛織物穿著時固有的癢感由於改良而消失，此點顯示角質已經完全地處理並改良，可適合作為內衣的材料。而纖維仍具有良好的彈性。

實例 6 的方對法現成羊毛製品的防縮處理相當有用。

實例 7

產於澳洲細度 $19.6\mu m$ 的美麗諾羊毛纖維束，以傳統蒸餾水脆取法處理，萃取物測其 pH 值為 5.4，酸性。

氨水加入含有 Cu^{++} 51ppm 的硫酸亞銅水溶液，造成藍白色的 $Cu(OH)_2$ 沈澱，直到最後沈澱再次溶解形成深藍色的四胺亞銅 (II) 複合離子，在如此製備 Cu^{++} 複合離子水溶液中，上述羊毛纖維束具有酸性性質，於 3 分鐘內對羊毛纖維束施以 20% 的拉伸 6 次。且在施予機械力時，加入少量醋酸於反應液以降低 pH 值到 7.5，以產生 $Cu(OH)_2$ 沈澱。纖維束除水將水份調整至 40wt.%。加入重量為羊毛 250% 的 30% 過氧化氫 (35%)，接著立刻將纖維束在 $70^\circ C$ 浸於 pH 值 9.5 的碳酸鈉溶液。激烈的起泡發生，反應液變混濁再轉成棕色，此似乎顯示角質層的去除。

在偏氫連二亞硫酸鈉的水溶液如實例 1 進行氧化反應的抑制。將纖維束以溫水漂洗，然後除水乾燥。羊毛纖維束繞成 2/27N 的毛紗，紗線再織成 26G 普通布料。在顯微鏡觀察或是清洗測試，織物測得的空氣收縮百分比皆

五、發明說明 ()

為 3% 或更少。此結果如同實例 1 所測量的一樣好。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

綑

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

改良角質蛋白纖維的方法

一種改良以羊毛為代表的角蛋白纖維的改良方法之揭示。在過渡金屬鹽類水溶液的存在下，對角蛋白纖維施以機械力，以減弱並毀壞毛鱗（表層細胞）的角質層底部結構，使得過渡金屬可以高濃度進入角質層底部。接著角蛋白纖維浸於含有如過氧化氫和單過硫酸氧化劑的反應液中。氧化劑藉著過渡金屬的催化效應而分解。主要由於來自角質層分解放出的氧氣的壓力，角蛋白纖維的毛鱗剝落。因此，其可能只去除角蛋白纖維但不碰到及傷害非角質蛋白，可得到不含金屬殘餘的改良纖維。不用傳統的氯化合物作為氧化劑，即可達到高度防縮效果。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

Method of Modifying Keratin Fiber

An improved method of modifying keratin fiber represented by wool is disclosed. Mechanical force is applied to keratin fiber in the presence of an aqueous solution of a transition metal salt to weaken and destroy the structure of the parts under the keratin layers in scales (surface cells) so that the transition metal may be introduced in the under-keratin layers locally at high a concentration. Then, the keratin fiber is immersed in a bath containing oxidizing agents such as hydrogen peroxide and monopersulfuric acid. The oxidizing agents are decomposed by catalytic effect of the transition metal. Mainly due to pressure of oxygen gas evolved by the decomposition keratin layers, which are scales on the keratin fiber, are peeled off. Thus, it is possible to remove only the keratin parts, which are not agreeable to the touch, without damaging the non-keratin protein, and to provide modified fiber which substantially contains no remaining metal. High shrink proof effect may be achieved without using the conventional chlorine compounds as the oxidizing agents.

六、申請專利範圍

1. 一種改良角質蛋白纖維的方法，包括下列步驟：

a) 過渡金屬鹽類浸漬步驟，包括對角蛋白纖維施以機械力，在過渡金屬水溶液中，藉著減少水份，改變 pH 值或加入其他非過渡金屬的金屬離子，使沈澱較易發生。由於角質層細胞的角蛋白層和非角蛋白層不同的機械性質，而使連接角蛋白層內部的角蛋白層底部結構削弱並毀壞，並將過渡金屬鹽類溶液導入角蛋白層底部；

b) 催化劑形成步驟，包括減少過渡金屬鹽類溶液的水份，改變 pH 值或加入其他不同金屬鹽離子，使在角蛋白層底部的氧化反應催化劑，沈澱並分佈；且

c) 角蛋白層去除步驟，包括在過渡金屬的催化效應下，氧化劑與角蛋白纖維反應，使角蛋白層底部迅速反應，因此角蛋白層可自角蛋白層底部去除，非角蛋白層可因此而露出。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中角蛋白纖維為羊毛。

3. 根據申請專利範圍第 1 項的改良方法，其中過渡金屬至少選擇自 Cu, Fe, Ni, Co, Mn, Cr 和 Zn 中的一項。

4. 根據申請專利範圍第 1 項的改良方法，其中氧化劑至少選自下列各物中的一項，包括單過硫酸或其相關鹽類，二過硫酸或其相關鹽類，過硫酸氫鹽，過甲酸，和過醋酸或其相關鹽類。

六、申請專利範圍

5. 根據申請專利範圍第 4 項的改良方法，其中氧化反應在 pH 值 7.5-10.5 之間的鹼性水溶液中進行。

6. 根據申請專利範圍第 4 項的改良方法，其中使用過氧化氫和氧化酸兩者為氧化劑。

7. 根據申請專利範圍第 1 項的改良方法，其中催化劑形成步驟在高濃度強電解質中性鹽類存在下進行，以抑制非角質蛋白部份的膨脹。

8. 根據申請專利範圍第 7 項的改良方法，其中一種無機酸的鈉鹽或鉀鹽，作為強電解質中性鹽類，其濃度需為飽和或近乎飽和。

9. 根據申請專利範圍第 1 項的改良方法，其中過渡金屬鹽類的水溶液以分散在有機溶劑的水溶液液滴的形式使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙