

公 告 本

申請日期	90.2.12
案 號	90103025
類 別	Doc P/oo, 1/94

A4
C4

552335

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	超臨界液體中織材之染色方法
	英 文	Method for dyeing textile materials in a supercritical fluid
二、發明 人 創作	姓 名	1.威罕穆斯 J.T.范喬勒斯(VEUGELERS, Wilhelmus J.T.) 2.基爾菲渥利(WOERLEE, Geert Feye) 3.韓德瑞珪哲(GOOIJER, Hendrik) 4.簡威廉傑利森(GERRITSEN, Jan Willem)
	國 籍	1.-4.皆屬荷蘭
	住、居所	1.荷蘭凱瑟 5995 XA 克佛山農莊 8 號 2.荷蘭阿姆斯特丹 1019 RW 賈瓦卡德 192 號 3.荷蘭阿姆斯特丹 1055 PL 哈倫摩路 517 號 4.荷蘭威臣 6602 EP 艾佛拉度斯坪 6 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	史托布拉班有限公司 Stork Brabant B.V.
	國 籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭博斯密爾 5830 AA 溫迪寇佛街 43a 號
	代 表 人 姓 名	康奈利斯柏圖斯威罕穆斯柯狄克 Cornelis Bertus Wilhelmus KERKDI JK

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☒無主張優先權
荷蘭
2000 年 2 月 16 日 1014395 號

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（¹）

本發明係關於一種在超臨界或幾乎臨界流體中，以一種或更多種纖維反應性分散染料將織材染色之方法，此織材選自包括絲、羊毛、與纖維素、其組合、及其一或更多種與合成纖維之組合。

此型將羊毛及含羊毛織物染色之染色方法由文章 DWT Report 122(1999)之 "Wolle färben ohne Wasser.

Möglichkeiten und Grenzen überkritischer Fluide"得知。

在此文章中，其陳述以水修改超臨界二氧化碳，雖然增加習知羊毛染料在超臨界流體中之溶解度及大量增加染色性，亦在超過 100℃ 之染色溫度造成對纖維之損壞。

爲了提高染色速率，溫度增加爲希望的。纖維反應性分散染料並未遭遇溶解度(太)低之問題。其報告纖維反應性分散染料之最重要優點爲清洗牢度及磨擦牢度良好。

超臨界流體中之織材染色本質已由 E-A1-39 06 724 專利得知。在依照 DE-A1-39 06 724 專利之此已知方法中，使含一種或更多種染料之超臨界流體流至被處理之紡織基質上且通過，在此情形選擇流體型式作爲染色系統之函數，此系統由染料型式及織材型式決定。視情況地，選擇經修改極性(二極性)超臨界流體或其混合物用於極性染色系統，如水溶性反應性染料、酸染料、及鹼性染料。用於改變超臨界 CO₂ 之極性的修改劑之實例爲水，使得使用之染料在超臨界流體中較佳地溶解。非極性流體用於非極性染色系統，如分散染料系統。對於含非極性與極性纖維且因此使用不同型式之染料染色之織

五、發明說明 (2)

材，在 DE-A-39 06 724 專利中提議以多個步驟將這些材料染色，各步驟使用適合一型纖維之染色系統及超臨界流體。作為非極性超臨界流體之 CO₂ 對於使用分散染料將由合成纖維或聚酯與乙酸酯製造之織材染色產生良好之結果，其亦敘述於 DE-A1-43 32 219 專利。假設二氧化碳溶於織材之疏水性纖維中，如上述之聚酯與乙酸酯纖維，結果這些纖維膨脹(參考資料 EP-B1-0 222 207 專利，其中敘述此效應)，使得分散染料之吸取改良。然而，以上之技術不易以習知水溶性酸或反應性染料或分散染料用於親水性纖維，如羊毛、絲、與纖維素(棉、纖維素黏液)纖維。為了使得將含羊毛、絲、或纖維素之織材染色為可能的，如果希望組合成纖維，如聚醯胺纖維或聚酯纖維，因此在上述 DE-A1-43 32 219 專利中提議，在超臨界 CO₂ 中以分散染料染色之前，以疏水性處理劑("Ausrüstmittel")預先處理織材。此預先處理可藉由使織材接觸處理劑之水溶液，如必要則加熱，然後將預處理織材完全壓縮，及在使得疏水性處理劑硬化或與纖維交聯之條件下乾燥，而如分離步驟進行。使用處理劑之預先處理亦可在熱壓器中在超臨界 CO₂ 氣壓中直接進行。然而，已以此方式預先處理及染色之織材之清洗牢度及磨擦牢度比所需且可以習知酸或反應性染料(已溶於水)得到之牢度低。此缺點敘述於 DE-A1-44 22 707 專利。其附帶地指出酸與鹼染料不形成共價鍵，而是非常弱之離子鍵。在沖洗或清洗以此型染料染色之織物

五、發明說明 (3)

時，因染料對織物之不良固色而釋放污染。依照本申請案以下敘述之染色方法，對於在超臨界 CO₂ 中以纖維反應性分散染料將含纖維素基質染色，事先以含胺基之化合物修改基質，結果得到均勻及染色牢度之顏色，而且具有良好之清洗牢度與磨擦牢度。使用之纖維反應性分散染料為，其除了纖維反應性基不含任何使其溶於水中之基，纖維反應性基本身亦不包括使染料本身溶於水之基之染料。名詞"纖維反應性"一般指可與羥基(例如，纖維素)或與胺基及硫基(例如，羊毛與絲、如聚醯胺之合成聚合物)，及與經胺處理纖維素反應且形成共價鍵之分子部份。因此染料與纖維反應，使得在染料與纖維之間形成共價鍵。此型之纖維反應性分散染料可基於化學結構良好地固定於纖維素及聚酯材料。然而，染料在聚酯材料之固色乃基於染料對膨脹聚酯纖維之穿透，在染色程序結束時而消除膨脹時，染料本身機械地"固定"於纖維。在 DE-A1-44 22 707 專利之實例敘述之方法中，含棉織物依照由 EP-A1-0 546 476 專利得知之步驟預先處理然後乾燥，然後在其中安置染料與定量固態 CO₂ 之熱壓器中進行超臨界染色。

目前需要且發展大量由不同材料組成之織材，例如，純天然纖維材料，如 80%棉與 20%絲或羊毛加成，或此型天然纖維材料與合成纖維材料(如聚酯與聚醯胺)之組合。

因此已發現，對於在超臨界流體中將織材染色之方法

五、發明說明(4)

仍有改良及/或簡化之需求，特別是含天然纖維，特別是基於纖維素(棉、纖維素黏液)之組合織材。

本發明之目的為提供一種使用一或更多種纖維反應性分散染料，將廣泛範圍之材料(其含至少一種織材纖維素、羊毛、或絲)染色之相當簡單及不昂貴之方法，其生成可與以通常用於在水中染色之反應性染色得到相當或更佳之顏色牢度及清洗牢度。

依照本發明，關於此點，介紹部份敘述之型式之方法特徵為在染色時，流體之相對濕度在 10 至 100% 之範圍。

應了解，名詞超臨界流體表示其中壓力及/或溫度高於討論流體特徵之臨界壓力及/或臨界溫度之流體。可使用之超臨界流體之實例特別地包括 CO₂、N₂O、低碳烷屬烴(如乙烷與丙烷)及其混合物。實際上，爆炸限制及毒性值在流體之組成物中亦扮演重要之角色。

依照本發明之染色方法在超臨界或幾乎臨界條件下進行。其相對於 W0 97/1743 專利，其中揭示一種織物處理組成物對織材之應用的連續方法。其中如二極性水溶性 CI 染料之織物處理組成物溶於超臨界流體中，然而，此應用本身可在大氣條件下發生。

在進行依照本發明之方法時，應確定定量之水存在且保留在超臨界流體中，使得流體之相對濕度在 10% 至 100% 之間，100% 表示水在超臨界流體中之最大分子溶解度。如果流體之相對濕度低於 10%，則天然織材太乾，

五、發明說明 (5)

結果染料之吸取有待改良。甚至已發現，無水 CO₂ 可萃取一些原本存在於織物中之水份，使纖維較不接近染料，使得其無法染色或僅稍微染色。基於乾燥織物基質，這些用於各種織材之天然、正常水份含量約為：

羊毛	14.5 重量 %
棉	11.0 重量 %
纖維素黏液	13.5 重量 %
絲	10.5 重量 %
聚酯	0.5 重量 %
聚醯胺	4.0 重量 %

這些水份含量乃依照以下方程式基於乾燥織材之重量：

$$\text{水份含量 (\%)} = \frac{m_v - m_d}{m_d} 100\%,$$

其中 m_v 為濕潤或潮濕狀態之織材質量，及 m_d 為正常氣候條件下 ($T=20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 及 $\text{RH}=65\% \pm 2\%$) 之乾燥狀態之織材質量。

如果乾燥以流體之相對濕度超過 100% 進行，則系統中有自由水，其可在織材中 / 上造成環形成。甚至在織材上有 (極性) 液體膜，其使非極性染料之轉移為困難的。

在染色時流體維持在 10 至 100% 之相對濕度確定織材保持充分之濕潤，因此保持充分可獲取染料之吸取。此外，假設棉與水對染料固色形成比乾燥棉強之親核性試

五、發明說明(6)

劑。

如果要得到良好之清洗牢度與磨擦牢度，良好之染料固色為必要的。因此，藉一方面染料及另一方面纖維之反應性基之間之親核性反應發生固色，其需要反應水份且此反應造成染料共價地鍵結至織材之纖維。

將流體之相對濕度設定及維持在 10 至 100% 之範圍之方式並不重要。可能性包括將水注射至超臨界流體中，以水預先處理織材且藉，例如，分子篩或冷凝器之助萃取水。相對濕度可使用電容計測量。

相對氣體濕度有利地為 50 至 100%，更佳為 60% 之範圍，特別是約 75%。由染色及固色之觀點，已發現約 75% 之流體之相對濕度對於將棉與絲染色為有利的。由將羊毛及纖維素黏液染色之觀點，60 至 100% 範圍之流體之相對濕度為有利的，雖然由固色之觀點，約 75% 之相對濕度再度較佳 ($T=115^{\circ}\text{C}$ 及 $p=260\text{Pa}$)。

以 95 至 99% 之染料共價地鍵結，藉由本發明方法之助得到非常良好之絲與羊毛固色。

為了得到依照本發明所使用纖維反應性分散染料之方法以對纖維素織材之良好固色，修改纖維素之反應性基為有利的，例如上述公告 DE-A1-44 22 207 所述，基質在染色前修改。棉修改之較一般說明示於 R.B.M. Holweg 等人之 "Reactive cotton" (第 18 屆 IFATCC Congress 1999，哥本哈根，1999 年 9 月 8-10 日，第 58-64 頁)。對於此修改，使用所謂之胺化劑，其含與

五、發明說明(9)

水具有確定溶解染料之纖維獲取性之功能，使得纖維可吸取染料。

依本發明方法之染色裝置適合用於特定領域為已知的，並且敘述於如標題為 "Experience with the Uhde CO₂-dyeing plant on technical scale", Melliand International(3),1998。

可用於依照本發明方法之反應性分散染料可選自如 DE-A1-44 22 707、DE-A-20 08 811、US-A-3 974 160、US-A-5 498 267、US-A-4 969 951、CH-A-564 515 專利，及日本專利公告 JP-3-247 665、JP92/059 347、JP91/035 342、JP91/032585 與 JP91/032 587 專利提及之染料。

本發明亦關於一種在超臨界或幾乎臨界流體中將織材染色之裝置，其包括貯留被染色織材之壓力容器及將流體供應至壓力容器之工具，其中裝置亦具有調節流體之相對濕度之調節工具。在使用依照本發明之裝置時，流體之相對濕度藉由以適合之測量工具(例如使用電容計)測量實際相對濕度，及在偏離所需值之情形，加入水份或萃取水份而調節。因此，調節工具可包括自至超臨界流體供應水份之供應工具及/或萃取水份之工具。供應工具可直接連接至壓力容器，但是亦可連接超臨界流體之供應工具，此型供應工具包括如注射蒸氣之注射工具。冷凝器及分子篩材料床為自超臨界流體萃取水份之工具之實例，例如其可配置於超臨界流體之循環管線網路。

五、發明說明（¹⁰）

本案在以下參考以下之實例而解釋。在這些實例中，染色效率（固色之測量）藉由依照應用 ISO 標準 105-C06 在 95℃ 清洗而測定，及以使用水與丙酮之混合物（體積比 4:1；t=0.5 小時）之沸騰萃取測定。

實例 1(D-III)

重 21.5 克及具有約 11 重量 % 之天然水份含量之長方形鹼化棉片以脂族多胺 (Sandene) 於水中之 4.8 重量 % 混合物預先濕潤。自預先濕潤片去除水份，直到其重 43.0 克，將片折疊 3 次，使得其分成八等份，而且在直徑 12 公分及高度 45 公分之圓柱形高壓容器中懸掛在約 25 公分之高度。將粉碎之橘色反應性染料（得自 Ciba Geigy 公司）置於容器底部兩個過濾板之間，過濾器開口比粉末顆粒之尺寸小，使得染料僅可流經過濾器開口且以溶解形式接觸布。將容器密封，然後藉進料泵之助將 CO₂ 泵入容器中，一但達到 180 巴之壓力，將循環泵致動，使得超臨界流體以 110 公升/小時之流速經容器循環，在達到 210 巴之壓力時，CO₂ 之供應停止，CO₂ 之循環持續 2 小時。容器在外部加熱，結果壓力上升至 284 巴且溫度由 99℃ 上升至 116℃，平均壓力及溫度為 270 巴與 108℃。流體之平均相對濕度為 58%，而棉具有 8.8 重量 % 之水份含量。循環 CO₂ 首先接觸染料粉末，使得 CO₂ 載滿染料，然後接觸懸掛棉片，在此轉移染料。2 小時後，循環泵停止且去除 CO₂。片為非常橘色且均勻地染色。取片之一部份然後使用丙酮與水之混合物在此混合

五、發明說明 (11)

物之沸點接受萃取試驗，在萃取結束時，發現 80%之染料仍在片上。另一部份接受 95℃之清洗試驗，一但完成，發現 94%之染料仍存在於片上。這些試驗之結果顯示非常良好之染料固色。

在進行類似之試驗時，其中棉以含脂族多胺作為胺化劑及三聚氰胺作為輔助劑之水濕潤，然後在 70%之平均相對濕度，259 巴之平均壓力，及 112℃之平均溫度以反應性分散染料染色，得到 78%之固色程度(試驗 D-XI)，但是具有比實例 1 深之染色。

棉在染色前在 50℃之苛性鈉溶液中以脂族多胺處理，然後在沖洗未固色多胺之後，其依照以下之實例 2 以 1.3 重量%之三聚氰胺於水中濕潤時，得到固色程度之改良。

實例 2(D-X)

重 21.5 克之長方形鹼化棉片以 50℃含 9.1 重量%脂族多胺之 NaOH 的混合物預先濕潤。然後將棉片置於包括 98.7 重量%之水與 1.3 重量%之三聚氰胺之浴中。然後自己以此方式預先處理之棉片去除水，直到重量為 43.6 克。將此布懸掛在用於實例 1 之圓柱形容器中，並且重複實例中所述之其他步驟。平均壓力及溫度為 267 巴與 113℃，流體之平均相對濕度為 54%，棉之水份含量為 7.9 重量%。片為非常橘色且均勻地染色。取片之一部份然後使用丙酮與水之混合物在此混合物之沸點接受萃取試驗，在萃取結束時，發現 92%之染料仍存在於片

五、發明說明 (¹²)

上。另一部份接受 95℃ 之清洗試驗，在此試驗結束時，發現 96% 之染料仍存在於片上。這些試驗之結果顯示非常良好之染料固色 (平均 94%)。

在此試驗時，亦將已同樣地以脂族多胺處理之小片纖維素黏液、絲、羊毛、及聚酯染色 (亦參考實例 3)，而且各得到 93、94、99、與 93% 之平均固色值。

在以 5% 之低相對氣體濕度及 $T=110^{\circ}\text{C}$ 與 $p=263$ 巴重複此試驗時 (試驗 D-XIII)，預先處理棉僅以 36% 之固色程度非常輕微地染色。片亦同時處理，絲完全不染色，羊毛片以 81% 之固色程度非常輕微地染色，及聚酯以 91% 之固色程度良好地染色。

實例 3(D-I)

重 24.6 克之長方形乾燥、鹼化棉片以 98.8 重量 % 之水與 1.2 重量 % 之三聚氰胺混合物濕潤。此外，重 0.4 克之長方形絲片、重 0.3 克之針織羊毛片及重 0.3 克之聚酯片以前述水與三聚氰胺之混合物處理，將這三片置於預先處理棉片中。去除水之後，棉片重量為 47.3 克。然後全組以如實例 1 所述之相同方式染色。平均壓力為 272 巴，平均溫度為 112°C ，流體之平均相對濕度為 74%，而棉具有 12.3 重量 % 之水份百分比。在染色程序完成後，一部份之織物片使用丙酮與水之混合物在此混合物之沸點萃取。在此情形，在萃取後，發現絲上保留 95%，羊毛上保留 97%，聚酯上保留 97%，及棉上保留 34%。

四、中文發明摘要(發明之名稱：

超臨界液體中織材之染色方法)

於一種超臨界或幾乎臨界流體(如 CO₂)中，以一或更多種纖維反應性分散染料將織材染色之方法中，此織材選自包括絲、羊毛、與纖維素、其組合、及其一或更多種與合成纖維(如聚酯及/或聚醯胺)之組合，在染色時流體之相對濕度範圍為 10 至 100%。藉此法之助所染色之織材具有至少等於以傳統方式使用水溶性染料染色之同型織材之性質。亦揭示進行此染色方法之裝置。

英文發明摘要(發明之名稱：

Method for dyeing textile materials in a supercritical fluid)

In a method for dyeing textile material with one or more fibre-reactive disperse dyestuffs in a supercritical or almost critical fluid, such as CO₂, which textile material is selected from the group consisting of silk, wool and cellulose, combinations thereof and combinations of one or more thereof with synthetic fibres, such as polyester and/or polyamide, the relative humidity of the fluid is in the range from 10-100% during dyeing. Textile materials which have been dyed with the aid of this method have properties which are at least equal to those of textile materials of the same type which have been dyed in the traditional manner using water-soluble dyestuffs. A device for carrying out the dyeing method is also disclosed.

五、發明說明(7)

之反應且因此經共價鍵固定於纖維素纖維之胺基。爲了用於 CO_2 ，通常使用具有一級及/或二級胺基之胺化劑，纖維反應性分散染料之反應基可與之反應且形成共價鍵。此型試劑之實例爲得自 Clariant 公司之脂族多胺，其給予纖維素纖維二級胺基。這些胺化劑亦可爲小分子，如 US-A-1 779 970 專利所述。

嚴格言之，應了解對於如聚酯與聚醯胺纖維之合成纖維，如果存在於織材中，流體之相對濕度不必維持在 10 至 100% 之範圍，因爲超臨界流體溶於合成纖維，這些材料對染料已具有相當大之獲取性。已發現在使用依本發明之方法將聚酯染色時，對於染色或固色不會得到不可接受之負面結果。因此由天然纖維與合成纖維組成之織材亦可同時且在相同之條件下染色，特別是使用相同之流體及相同之染料。

對於纖維素，藉由使織材接受濕潤步驟，在染色前以水性濕潤劑預先濕潤織材，而有利地設定所需之流體之相對濕度。例如水性濕潤劑可爲水，如果需要，其中可加入添加劑。

例如，濕潤步驟可使用充填法(薄綢)進行，其中織材通過水性濕潤劑浴然後將材料擠壓直到達到所需之水份含量。

水性濕潤劑可含至少一種輔助劑。特別是濕潤劑可含一或更多種促進織材纖維對染料之獲取性的試劑，如較佳之三聚氰胺、脲、或硫二乙二醇。

五、發明說明(8)

另一種可考慮用於濕潤劑之輔助劑為反應促進輔助劑，其將反應性分散染料與織材之間之反應加速。這些輔助劑之實例特別地包括吡啶或銨鹽。這些反應促進劑經常含三級與四級胺基。上述胺化劑亦可加入濕潤劑。然後，依本發明之方法將織材染色。

基於被染色之織材選擇染色條件，溫度通常為 20 至 220℃，較佳為 90 至 150℃ 之範圍。在染色時施加之壓力應至少高到足以使流體在主要溫度為超臨界或幾乎臨界狀態。壓力通常為 5×10^6 至 5×10^7 Pa (50 至 500 巴)，更佳為 2×10^7 至 3×10^7 Pa (200 至 300 巴) 之範圍。至於非限制實例，可提及將棉染色為約 140℃ 之溫度及約 2.5×10^7 Pa (250 巴) 之壓力，而約 110℃ 之溫度及約 2.5×10^7 Pa (250 巴) 之壓力對羊毛較佳。

除了上述之充填法，濕潤亦可在實際染色程序之前進行，在此情形，織材已在使用之染色裝置之染色容器中。

在染色本身時亦可，例如藉由將水或蒸氣注射至循環流體中，如果需要，其中加入必要之添加劑，而設定水份含量。

在本文中應指出，對於極性染色系統加入水作為修改劑以增加超臨界流體之極性敘述於 DE-A-39 06 724 專利，結果極性染料在超臨界流體中之溶解度增加。然而，在依照本案之方法中，纖維反應性分散染色系統為極性。自由水存在於此型系統中。相對地，在本發明中

六、申請專利範圍

第 90103025 號「超臨界液體中織材之染色方法」專利案
(91 年 12 月修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種織材染色之方法，其在超臨界或幾乎臨界流體中使用一或多種纖維反應性分散染料此織材選自包括絲、羊毛、與纖維素、其組合、及其一或多種與合成纖維之組合，其中在染色時於超臨界或幾乎臨界條件下，將纖維反應性分散染料施用於織材，且在染色時流體的相對溼度範圍為 10 至 100%。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在染色時流體之相對濕度為 50 至 100%之範圍。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在染色時流體之相對濕度為約 75%。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中超臨界流體選自 CO_2 、 N_2O 、乙烷、丙烷或其混合物。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中藉由將水性濕潤劑加入超臨界流體而調節流體之相對濕度。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中藉由自超臨界流體萃取水份而調節流體之相對濕度。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在染色前，使用水性濕潤劑進行預先濕潤織材之濕潤步驟。
8. 如申請專利範圍第 5 或 7 項之方法，其中水性濕潤劑包括增加纖維對染料之獲取性之輔助劑。

六、申請專利範圍

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中輔助劑選自三聚氰胺、脲或硫二乙二醇。
10. 如申請專利範圍第 5 或 7 項之方法，其中水性濕潤劑包括促進反應性分散染料與織材之間之反應之反應促進輔助劑。
11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中反應促進輔助劑選自吡啶或鉍鹽。
12. 如申請專利範圍第 5 或 7 項之方法，其中水性濕潤劑包括胺化劑。
13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中染色在 20 至 220℃，較佳為 90 至 150℃之範圍之溫度進行。
14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中染色在 5×10^6 至 $5 \times 10^7 \text{Pa}$ (500 巴)，較佳為 2×10^7 至 $3 \times 10^7 \text{Pa}$ (200 至 300 巴)之範圍進行。
15. 一種在超臨界或幾乎臨界流體中將織材染色之裝置，其包括貯留被染色織材之壓力容器及將流體供應至壓力容器之工具，其特徵為此裝置對於調節流體之相對濕度亦提供調節工具。
16. 如申請專利範圍第 15 項之裝置，其中調節工具包括供應水份之供應工具。
17. 如申請專利範圍第 15 項之裝置，其中調節工具包括自超臨界流體萃取水份之工具。