

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 8 月 18 日 (18.08.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/127352 A1

- (51) 国际专利分类号:
D06M 15/00 (2006.01) *D06M 13/477* (2006.01)
D06M 13/463 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/072848
- (22) 国际申请日: 2015 年 2 月 12 日 (12.02.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 深圳大学 (SHENZHEN UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。
- (72) 发明人: 陈仕国 (CHEN, Shiguo); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。袁玲君 (YUAN, Lingjun); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。朱兴利 (ZHU, Xingli); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。陈少军 (CHEN, Shaojun); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。戈早川 (GE, Zaochuan); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。
- (74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENT CO., LTD.); 中国

广东省广州天河区体育西路 191 号中石化大厦 B 塔 3912 室, Guangdong 510620 (CN)。

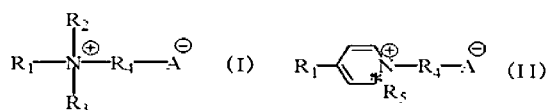
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: DURABLY ANTIBACTERIAL ANTIFOULING TEXTILE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种持久抗菌防污纺织品及其制备方法



(57) Abstract: Provided are a durably antibacterial antifouling textile and preparation method thereof. The textile has an isocyanate betaine-type antibacterial antifouling compound thereon as represented by a general formula (I) or (II). The textile has durable antibacterial activity, washability and good hydrophilia.

(57) 摘要: 提供一种持久抗菌防污纺织品及其制备方法。所述纺织品上附有通式(I)或(II)的异氰酸酯甜菜碱型抗菌防污化合物。该纺织品具有持久的抗菌活性、耐洗性以及很强的亲水性。

WO 2016/127352 A1

一种持久抗菌防污纺织品及其制备方法

技术领域

- [1] 本发明涉及一种纺织品及其制备方法，更具体地，涉及一种持久抗菌防污纺织品及其制备方法。

背景技术

- [2] 纺织品能吸收人体分泌的汗液、皮脂等排出物，在温度和湿度合适的环境下，寄居在纺织品上的微生物可大量繁殖，分解人体分泌物，产生氨等带有异味的物质，或在织物上生成菌斑，以致在穿着或应用过程中，对人体产生不适或不良影响，使纺织品产生霉变、脆化甚至变质。随着社会的发展和人们生活水平的提高，产生了新的市场需求，消费者希望纺织品具有抗菌功能，以满足文明舒适的生活需要。在纺织品中，天然纤维比合成纤维吸湿排汗性能好且穿着舒适，人们的内衣、袜子、毛巾、床单等贴身衣物绝大部分采用天然纤维材料，所以天然纤维材料成为抗菌织物的主流产品。抗菌织物是指在不改变织物本身感官或物理化学性状(如强度、吸水性、手感、色差)的前提下，运用各种抗菌剂对织物进行抗菌加工，不仅使纤维材料本身能抵抗微生物分解变质，也能使附着在织物上的微生物丧失活力或不过度繁殖，提高了纺织品的品质和消费者的生活质量，使抗菌织物也进入了家庭消费品行列。
- [3] 目前市场上的抗菌制品，基本上是采用三种方法产生：一是先将抗菌剂加入纺丝材料中制成抗菌纤维，然后制成各种抗菌纺织品。该法抗菌效果持久，耐洗性好，但是技术含量高，难度大，涉及领域广，对抗菌剂要求高；常用来生产合成类纤维类产品。二是在织物印染后整理过程中加入抗菌剂（常被称为抗菌整理剂），然后制成各种抗菌纺织品。该法加工处理较为简单，而耐洗性及抗菌效果持久性较差。三是先将抗菌剂加入到纺丝材料中制成抗菌纤维，再在织物印染后整理过程中加入抗菌整理剂，然后制成各种抗菌纺织品，这种方法仅在具有高抗菌性能要求的特殊产品中使用，限制了使用范围。

发明内容

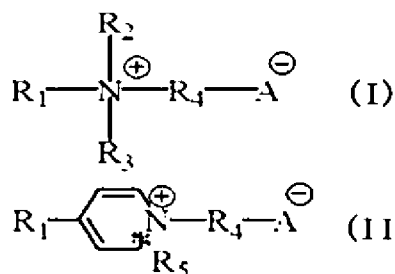
[4]

[5] 本发明所要解决的技术问题是，为了克服现有技术中纺织品抗菌效果持久性差的问题，提供一种新颖的持久抗菌防污纺织品。该纺织品具有高效的抗菌效果，且具有很强的耐洗性以及抗菌效果持久；此外，该纺织品的制备方法简单，适合于大规模推广应用。

[6] 本发明所要解决的上述技术问题通过以下技术方案予以实现：

[7] 一种持久抗菌防污纺织品，附有含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物，所述的含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物具有通式（I）或（II）所述的结构：

[8]



[9] 其中， R_1 代表 OCN-L-NHCOO-R' 或代表 OCN-L-NHCONH-R' ； OCN-L 为二异氰酸酯化合物与羟基或氨基反应后留下的残基； $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_m$ ，其中 m 大于或等于 1 的正整数；或 $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_y$ 其中 n 为大于或等于 1 的正整数， y 为大于或等于 1 的正整数；或 $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_m\text{Ar}$ 其中 m 为大于或等于 1 的正整数；或 $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_y\text{Ar}$ 其中 n 为大于或等于 1 的正整数， y 为大于或等于 1 的正整数；其中 Ar 为芳基；

[10] R_2 代表是 $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$ ，其中 p 为 1-17 之间任意一个整数（可以为 1，2，3，4，5，6，7，8，9，10，11，12，13，14，15，16 或 17）；

[11] R_3 代表是 $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$ ，其中 p 为 1-17 之间任意一个整数（可以为 1，2，3，4，5，6，7，8，9，10，11，12，13，14，15，16 或 17）；

[12] R_4 代表是 $-(\text{CH}_2)_q$ ，其中 q 为大于或等于 1 的正整数；

[13] R_5 代表是吡啶环上的单取代或多取代基，选自 $-\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ， $-\text{F}$ ， $-\text{Cl}$ ， $-\text{Br}$ ， $-\text{OMe}$ ， $-\text{CN}$ 或 $-\text{NO}_2$ ；

[14] A 代表 $-\text{COO}$ ，或 $-\text{SO}_3$ 。

[15] 上述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物具有反应性官能团 - 异氰酸酯，其可以与

纺织品界面发生化学键合作用，从而赋予附有含端异氰酸酯基的甜菜碱的纺织品持久的抗菌活性以及很强的亲水性。

- [16] 优选地， $R' = -(CH_2)_m$ ，其中 m 为 1-17 之间任意一个整数；或 $R' = -(CH_2)_nO(CH_2)_y$ 其中 n 为 1-17 之间任意一个整数（可以为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 或 17）， y 为 1-17 之间任意一个整数（可以为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 或 17）；或 $R' = -(CH_2)_mAr$ 其中 m 为 1-17 之间任意一个整数（可以为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 或 17）；或 $R' = -(CH_2)_nO(CH_2)_yAr$ 其中 n 为 1-17 之间任意一个整数（可以为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 或 17）， y 为 1-17 之间任意一个整数（可以为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 或 17）；其中 Ar 为芳基；
- [17] R_2 代表是 $-(CH_2)_pCH_3$ ，其中 p 为 1-6 之间任意一个整数；
- [18] R_3 代表是 $-(CH_2)_pCH_3$ ，其中 p 为 1-6 之间任意一个整数；
- [19] R_4 代表是 $-(CH_2)_q$ ，其中 q 为 1-17 之间任意一个整数。
- [20] 最优选地， $R' = -(CH_2)_m$ ，其中 m 为 1-6 之间任意一个整数；或 $R' = -(CH_2)_nO(CH_2)_y$ 其中 n 为 1-6 之间任意一个整数， y 为 1-6 之间任意一个整数；或 $R' = -(CH_2)_mAr$ 其中 m 为 1-6 之间任意一个整数；或 $R' = -(CH_2)_nO(CH_2)_yAr$ 其中 n 为 1-6 之间任意一个整数， y 为 1-6 之间任意一个整数；其中 Ar 为芳基；
- [21] R_4 代表是 $-(CH_2)_q$ ，其中 q 为 1-6 之间任意一个整数。
- [22] 优选地，所述的二异氰酸酯化合物为异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、四甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、对苯基二异氰酸酯、二亚甲基苯基二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯或二环己基甲烷二异氰酸酯。
- [23] 所述的持久抗菌防污纺织品的制备方法，包含如下步骤：
- [24] S1. 将纺织品置于含有含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的抗菌整理液中浸渍 10s ~ 360min；或在纺织品上刷涂或喷涂含有含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的抗

菌整理液；

[25] S2. 将经 S1. 处理的纺织品晾干或烘干；

[26] S3. 将经 S2. 所得样品清洗后定型，再干燥得成品。

[27] 优选地，S1. 中纺织品在含有含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的抗菌整理液中浸渍 10 ~ 120min。

[28] 所述的刷涂是在纺织品上均匀或非均匀涂抹抗菌整理液，该抗菌整理液涂抹用量可以根据实际生产的需要而灵活调整；所述的喷涂是在纺织品上均匀或非均匀喷洒抗菌整理液，该抗菌整理液喷洒用量可以根据实际生产的需要而灵活调整。

[29] 优选地，经 S2. 处理后的纺织品还可再次置于抗菌整理液中浸渍 10s ~ 360min，再晾干或烘干，然后清洗定型干燥得成品；或经 S2. 处理后的纺织品上还可再次刷涂或喷涂抗菌整理液，再晾干或烘干，然后清洗定型干燥得成品。

[30] 优选地，所述的烘干是将纺织品在低于 120 °C 条件下干燥。

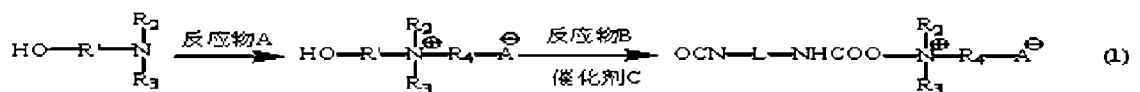
[31] 优选地所述的抗菌整理液含有如下重量百分比的组分：

[32] 含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物：0.5 ~ 20%

[33] 溶剂：80 ~ 99.5%；

[34] 优选地，所述的溶剂为乙酸乙酯，乙酸丁酯，氯仿，二氯甲烷，四氢呋喃，丙酮，丁酮，乙醇，正丙醇，正丁醇，二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺、二甲基亚砷中的一种或几种的混合。

[35] 上述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的合成路线（1）及其制备方法：



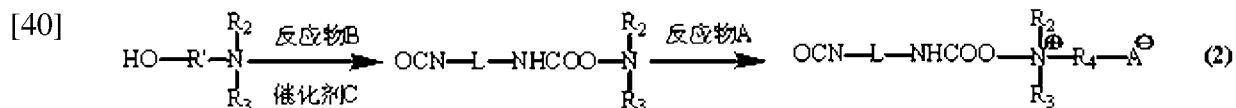
（1）将含端羟基的叔胺与反应物 A 在搅拌下、在温度 10 ~ 80 °C 的环境中持续反应 1 ~ 48h，得白色的沉淀物质；

[36] （2）将上述白色沉淀物质过滤或离心分离纯化，得中间产物含端羟基的甜菜碱化合物；

[37] （3）将上述制取的含端羟基甜菜碱与反应物 B 在搅拌和催化剂 C 存在下、在温度 10 ~ 80 °C 的环境中持续反应 1 ~ 48h，得白色的沉淀物质；

[38] 将上述白色沉淀物质过滤或离心分离纯化，得含端异氰酸酯基的甜菜碱抗菌防污化合物，即制得目标产物。

[39] 上述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的合成路线（2）及其制备方法：

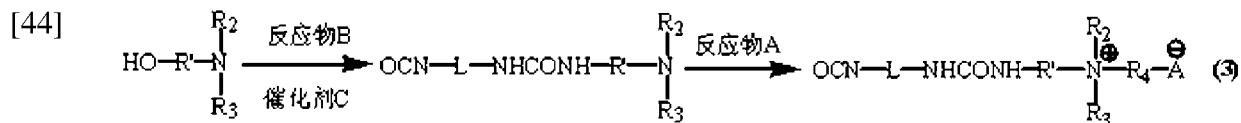


（1）取反应物 B，并在搅拌下滴加端羟基的叔胺，在温度 10~90℃ 和催化剂 C 存在下进行加成反应，反应时长 0.5~48h，即得含端异氰酸酯基的叔胺。优选反应时间 1h，2h，4h，6h，8h，10h，24h，48h。

[41] （2）将上述含端异氰酸酯基的叔胺与反应物 A 在搅拌下、在温度 10~80℃ 的环境中持续反应 1~48h，得白色的沉淀物质，优选反应时间 1h，2h，3h，4h，6h，10h，24h，48h。

[42] （3）将上述白色沉淀物质过滤或离心分离纯化，得含端异氰酸酯基的甜菜碱抗菌防污化合物，即制得目标产物。

[43] 上述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的合成路线（3）及其制备方法：

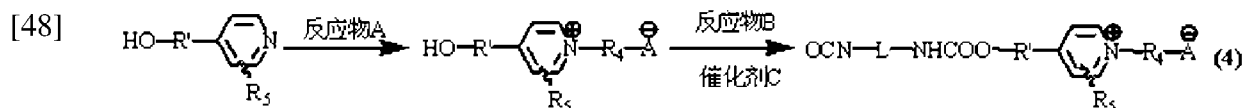


（1）取反应物 B，并在搅拌下滴加端氨基的叔胺，在温度 10~90℃ 下进行加成反应，反应时长 0.5~48h，即得含端异氰酸酯基的叔胺。优选反应时间 1h，2h，4h，6h，8h，10h，24h，48h。

[45] （2）将上述含端异氰酸酯基的叔胺与反应物 A 在搅拌下、在温度 10~80℃ 的环境中持续反应 1~48h，得白色的沉淀物质，优选反应时间 1h，2h，3h，4h，6h，10h，24h，48h。

[46] （3）将上述白色沉淀物质过滤或离心分离纯化，得含端异氰酸酯基的甜菜碱抗菌防污化合物，即制得目标产物。

[47] 上述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的合成路线（4）及其制备方法：



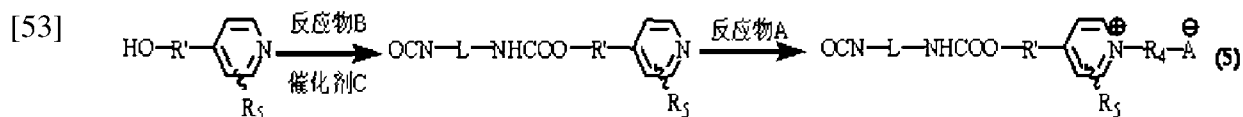
(1) 将含端羟基的叔胺与反应物 A 在搅拌下、在温度 10 ~ 80 °C 的环境中持续反应 1 ~ 48h, 得白色的沉淀物质;

[49] (2) 将上述白色沉淀物质过滤或离心分离纯化, 得中间产物含端羟基的甜菜碱碱化合物。

[50] (3) 将上述制取的含端羟基甜菜碱与反应物 B 在搅拌和催化剂 C 存在下、在温度 10 ~ 80 °C 的环境中持续反应 1 ~ 48h, 得白色的沉淀物质;

[51] (4) 将上述白色沉淀物质过滤或离心分离纯化, 得含端异氰酸酯基的甜菜碱抗菌防污化合物, 即制得目标产物。

[52] 上述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的合成路线 (5) 及其制备方法:

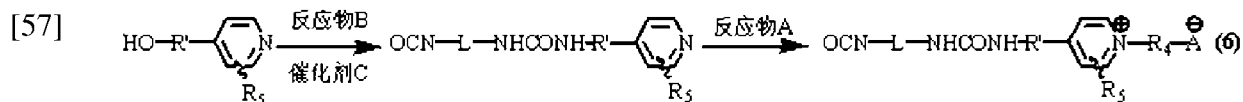


(1) 取反应物 B, 并在搅拌下滴加端羟基的叔胺, 在温度 10~90 °C 和催化剂 C 存在下进行加成反应, 反应时长 0.5~48h, 即得含端异氰酸酯基的叔胺。优选反应时间 1h, 2h, 4h, 6h, 8h, 10h, 24h, 48h。

[54] (2) 将上述含端异氰酸酯基的叔胺与反应物 A 在搅拌下、在温度 10 ~ 80 °C 的环境中持续反应 1 ~ 48h, 得白色的沉淀物质, 优选反应时间 1h, 2h, 3h, 4h, 6h, 10h, 24h, 48h。

[55] (3) 将上述白色沉淀物质过滤或离心分离纯化, 得含端异氰酸酯基的甜菜碱抗菌防污化合物, 即制得目标产物。

[56] 上述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的合成路线 (6) 及其制备方法:



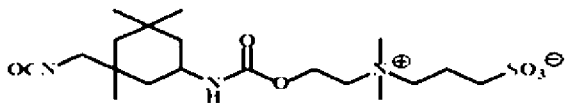
(1) 取反应物 B, 并在搅拌下滴加端氨基的叔胺, 在温度 10~90 °C 下进行加成反应, 反应时长 0.5~48h, 即得含端异氰酸酯基的叔胺。优选反应时间 1h, 2h, 4h, 6h, 8h, 10h, 24h, 48h。

[58] (2) 将上述含端异氰酸酯基的叔胺与反应物 A 在搅拌下、在温度 10 ~ 80 °C 的环境中持续反应 1 ~ 48h, 得白色的沉淀物质, 优选反应时间 1h, 2h, 3h, 4h, 6h, 10h, 24h, 48h。

- [59] (3) 将上述白色沉淀物质过滤或离心分离纯化, 得含端异氰酸酯基的甜菜碱抗菌防污化合物, 即制得目标产物。
- [60] 合成路线 (1) ~ (6) 中反应物 A 是选自丙磺酸内酯、丁磺酸内酯、 β -丙酸内酯、 $X(CH_2)_vSO_3^-$ 、或 $X(CH_2)_vCO_2^-$ 中的一种, 其中 X 是 Br、Cl 或 I, v 为大于或等于 1 的正整数。
- [61] 合成路线 (1) ~ (6) 中反应物 B 为二异氰酸酯化合物, 选自异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、1, 5-萘二异氰酸酯、四甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、对苯基二异氰酸酯、二亚甲基苯基二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯中的一种或多种。
- [62] 有益效果: (1) 本发明将具有反应性官能团 - 异氰酸酯的含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物与纺织品进行化学键合, 将含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物牢固的键合在纺织品表面, 使之具有持久的抗菌活性、耐洗性以及很强的亲水性;
- (2) 本发明技术安全实用, 由于抗菌剂为可固定化的非溶出性抗菌剂, 不会破坏人体皮肤的常驻菌群 (保护人体免受有害微生物侵袭的屏障); (3) 制备方法简单, 易于操作和控制, 适合于工业化生产。

具体实施方式

- [63] 以下结合具体实施例来进一步解释本发明, 但实施例对本发明不做任何形式的限定。
- [64] 实施例 1 持久抗菌防污纺织品的制备
- [65] S1. 将纺织品置于含有含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的抗菌整理液中浸渍 10min;
- [66] S2. 将经 S1. 处理的纺织品在 120 °C 下烘干;
- [67] S3. 将经 S2. 所得样品清洗后定型, 再干燥得持久抗菌防污纺织品。
- [68] 所述的抗菌整理液含有如下重量百分比的组分:
- [69] 含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物: 20%; 乙醇: 80%;
- [70] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的结构式为:
- [71]



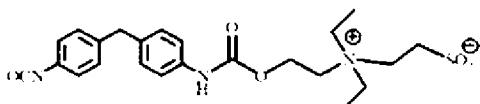
- [72] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的制备方法为：称取 44.6g 异佛尔酮二异氰酸酯【IPDI】加入到带有机机械搅拌圆底烧瓶里，加入 0.2ml 的二丁基二月桂酸锡催化剂后，在搅拌和 30 °C 温度下用滴液漏斗缓慢滴加 17.8g 二甲基乙醇胺【HO CH₂CH₂N(CH₃)₂】，滴加完毕后继续反应 1h，并在此温度下继续搅拌反应 12h，然后滴加丙磺酸内酯【



，以下简称 1,3-PS】 24.4g（溶于 400mL 无水 THF 中），滴加完毕后继续反应 1h，得白色的沉淀，离心分离数次纯化，得本实施例所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物。

- [73] 实施例 2 持久抗菌防污纺织品的制备
- [74] S1. 将纺织品置于含有含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的抗菌整理液中浸渍 30min；
- [75] S2. 将经 S1. 处理的纺织品在 100 °C 下烘干；
- [76] S3. 将经 S2. 所得样品清洗后定型，再干燥得持久抗菌防污纺织品。
- [77] 所述的抗菌整理液含有如下重量百分比的组分：
- [78] 含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物： 15%；乙醇： 85%；
- [79] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的结构式为：

[80]



- [81] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的制备方法为：
- [82] 称取 44.6g 二苯甲烷二异氰酸酯（MDI）【MDI】加入到带有机机械搅拌圆底烧瓶里，加入 0.2ml 的二丁基二月桂酸锡催化剂后，在搅拌和 30 °C 温度下用滴液漏斗缓慢滴加 20.6g 二乙基乙醇胺【HO CH₂CH₂N(CH₂CH₃)₂】，滴加完毕后继续反应 1h，并在此温度下继续搅拌反应 12h，然后滴加丙磺酸内酯【



，以下简称 1,3-PS】 24.4g（溶于 400mL 无水 THF 中），滴加完毕后继续反应 1h，得白色的沉淀，离心分离数次纯化，得本实施例所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物。

[83] 实施例 3 持久抗菌防污纺织品的制备

[84] S1. 将纺织品置于含有含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的抗菌整理液中浸渍 60min；

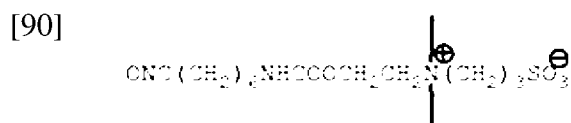
[85] S2. 将经 S1. 处理的纺织品在 80 °C 下烘干；

[86] S3. 将经 S2. 所得样品清洗后定型，再干燥得持久抗菌防污纺织品。

[87] 所述的抗菌整理液含有如下重量百分比的组分：

[88] 含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物： 10%；乙醇： 90%；

[89] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的结构式为：



[91] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的制备方法为：

[92] 称取 44.6g 六亚甲基二异氰酸酯【HDI】加入到带有机机械搅拌圆底烧瓶里，加入 0.2ml 的辛酸亚锡催化剂后，在搅拌和 30 °C 温度下用滴液漏斗缓慢滴加 17.8g N,N- 二甲基乙醇胺【HOCH₂CH₂N(CH₃)₂】，滴加完毕后继续反应 1h，并在此温度下继续搅拌反应 12h，并向滤液中滴加 93.2 氯乙酸钠【ClCH₂CO₂Na】（溶于 400mL 无水 THF 中），20 °C 温度下反应 24h，得白色的沉淀，离心分离数次纯化，得本实施例所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物。

[93] 实施例 4 持久抗菌防污纺织品的制备

[94] S1. 将纺织品置于含有含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的抗菌整理液中浸渍 120min；

[95] S2. 将经 S1. 处理的纺织品在 60 °C 下烘干；

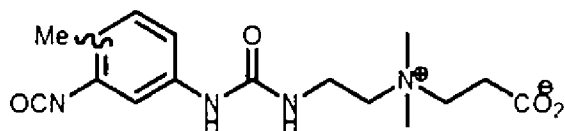
[96] S3. 将经 S2. 所得样品清洗后定型，再干燥得持久抗菌防污纺织品。

[97] 所述的抗菌整理液含有如下重量百分比的组分：

[98] 含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物: 5% ; 乙醇: 95% ;

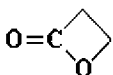
[99] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的结构式为:

[100]



[101] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的制备方法为:

[102] 称取 44.6g 2,6- 甲苯二异氰酸酯【TDI】加入到带有机机械搅拌圆底烧瓶里, 加入 0.2ml 的二月桂酸二丁基锡催化剂后, 在搅拌和 30 °C 温度下用滴液漏斗缓慢滴加 17.8g 二甲基乙醇胺【HO CH₂CH₂N(CH₃)₂】, 滴加完毕后继续反应 1h , 并在此温度下继续搅拌反应 12h , 并向滤液中滴加 14.4g 的 β- 丙内酯【



】(溶解于 400mL 丁酮中), 40 °C 温度下继续反应 6h , 得白色的沉淀, 离心分离数次纯化, 得本实施例所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物。

[103] 实施例 5 持久抗菌防污纺织品的制备

[104] S1. 将纺织品置于含有含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的抗菌整理液中浸渍 360min ;

[105] S2. 将经 S1. 处理的纺织品在 100 °C 下烘干;

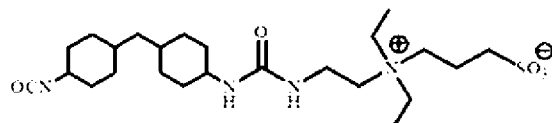
[106] S3. 将经 S2. 所得样品清洗后定型, 再干燥得持久抗菌防污纺织品。

[107] 所述的抗菌整理液含有如下重量百分比的组分:

[108] 含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物: 0.5% ; 乙醇: 99.5% ;

[109] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的结构式为:

[110]



[111] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的制备方法为:

[112] 称取 44.6g 二环己基甲烷二异氰酸酯【HMDI】加入到带有机机械搅拌圆底烧瓶里, 加入 0.2ml 的二月桂酸二丁基锡催化剂后, 在搅拌和 30 °C 温度下用滴液漏斗缓慢滴加 17.8g N,N- 二甲基乙二胺【H₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂】, 滴加完毕后继

续反应 1h，并在此温度下继续搅拌反应 12h，然后滴加丙磺酸内酯【



，以下简称 1,3-PS】 24.4g（溶于 400mL 无水 THF 中），滴加完毕后继续反应 1h，得白色的沉淀，离心分离数次纯化，得本实施例所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物。

[113] 实施例 6 持久抗菌防污纺织品的制备

[114] S1. 将纺织品置于含有含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的抗菌整理液中浸渍 5min；

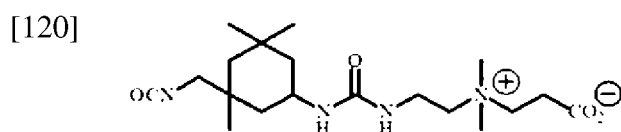
[115] S2. 将经 S1. 处理的纺织品在 100 °C 下烘干；

[116] S3. 将经 S2. 所得样品清洗后定型，再干燥得持久抗菌防污纺织品。

[117] 所述的抗菌整理液含有如下重量百分比的组分：

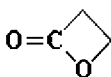
[118] 含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物： 20%；乙醇： 80%；

[119] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的结构式为：



[121] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的制备方法为：

[122] 称取 44.6g 佛尔酮二异氰酸酯【IPDI】加入到带有机机械搅拌圆底烧瓶里，加入 0.2ml 的二丁基二月桂酸锡催化剂后，在搅拌和 30 °C 温度下用滴液漏斗缓慢滴加 17.8g N,N- 二甲基乙二胺【H₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂】，滴加完毕后继续反应 1h，并在此温度下继续搅拌反应 12h，并向滤液中滴加 14.4g 的 β- 丙内酯【



】（溶解于 400mL 丁酮中），40 °C 温度下继续反应 6h，得白色的沉淀，离心分离数次纯化，得含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物。

[123] 实施例 7 持久抗菌防污纺织品的制备

[124] S1. 将抗菌整理液采用刷涂的方式涂覆于待处理纺织品上；

[125] S2. 将经 S1. 处理的纺织品在 80 °C 下烘干；

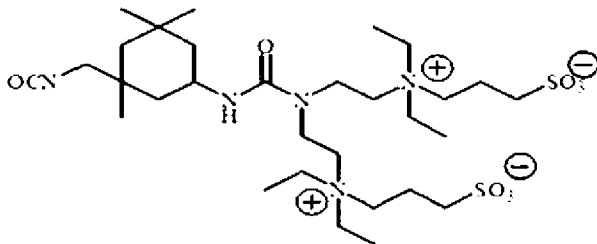
[126] S3. 将经 S2. 所得样品清洗后定型, 再干燥得持久抗菌防污纺织品。

[127] 所述的抗菌整理液含有如下重量百分比的组分:

[128] 含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物: 20% ; 乙醇: 80% ;

[129] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的结构式为:

[130]



[131] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的制备方法为:

[132] 称取 44.6g 异佛尔酮二异氰酸酯【IPDI】加入到带有机机械搅拌圆底烧瓶里, 加入 0.2ml 的二月桂酸二丁基锡催化剂后, 在搅拌和 30 °C 温度下用滴液漏斗缓慢滴加 37.4g 3,3'- 亚胺基双 (N,N- 二甲基丙胺) 【 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 】, 滴加完毕后继续反应 1h , 并在此温度下继续搅拌反应 12h , 然后滴加丙磺酸内酯【



, 以下简称 1,3 -PS】 48.8g (溶于 400mL 无水 THF 中) , 滴加完毕后继续反应 1h , 得白色的沉淀, 离心分离数次纯化, 得含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物。

[133] 实施例 8 持久抗菌防污纺织品的制备

[134] S1. 将抗菌整理液采用刷涂的方式涂覆于待处理纺织品上;

[135] S2. 将经 S1. 处理的纺织品在 60 °C 下烘干;

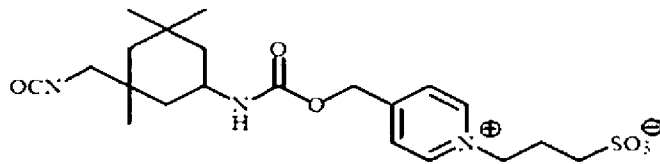
[136] S3. 将经 S2. 所得样品清洗后定型, 再干燥得持久抗菌防污纺织品。

[137] 所述的抗菌整理液含有如下重量百分比的组分:

[138] 含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物: 15% ; 乙醇: 85% ;

[139] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的结构式为:

[140]



[141] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的制备方法为：

[142] 称取 44.6g 异佛尔酮二异氰酸酯【IPDI】加入到带有机机械搅拌圆底烧瓶里，加入 0.2ml 的二月桂酸二丁基锡催化剂后，在搅拌和 30 °C 温度下用滴液漏斗缓慢滴加 21.8g 4- 羟甲基吡啶，滴加完毕后继续反应 1h，并在此温度下继续搅拌反应 12h，然后滴加丙磺酸内酯【



，以下简称 1,3-PS】 24.4g（溶于 400mL 无水 THF 中），滴加完毕后继续反应 1h，得白色的沉淀，离心分离数次纯化，得含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物。

[143] 实施例 9 持久抗菌防污纺织品的制备

[144] S1. 将抗菌整理液抗菌整理液采用喷涂的方式涂覆于待处理棉纺织品上，纺织品微湿；

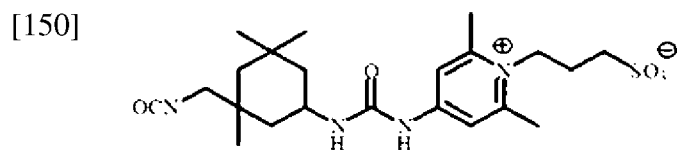
[145] S2. 将经 S1. 处理的纺织品在室温下自然晾干；

[146] S3. 将经 S2. 所得样品清洗后定型，再干燥得持久抗菌防污纺织品。

[147] 所述的抗菌整理液含有如下重量百分比的组分：

[148] 含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物： 20% ； 乙醇： 80% ；

[149] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的结构式为：



[151] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的制备方法为：

[152] 称取 44.6g 异佛尔酮二异氰酸酯【IPDI】加入到带有机机械搅拌圆底烧瓶里，加入 0.2ml 的辛酸亚锡催化剂后，在搅拌和 30 °C 温度下用滴液漏斗缓慢滴加 24.4g 2,6- 二甲基 -4- 氨基吡啶，滴加完毕后继续反应 1h，并在此温度下继续搅

拌反应 12h，然后滴加丙磺酸内酯【



，以下简称 1,3-PS】 24.4g（溶于 400mL 无水 THF 中），滴加完毕后继续反应 1h，得白色的沉淀，离心分离数次纯化，得含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物。

[153] 实施例 10 持久抗菌防污纺织品的制备

[154] S1. 将抗菌整理液抗菌整理液采用喷涂的方式涂覆于待处理棉纺织品上，纺织品微湿；

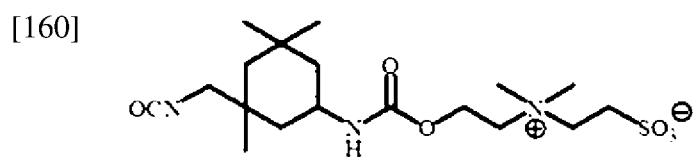
[155] S2. 将经 S1. 处理的纺织品在室温下自然晾干；

[156] S3. 将经 S2. 所得样品清洗后定型，再干燥得持久抗菌防污纺织品。

[157] 所述的抗菌整理液含有如下重量百分比的组分：

[158] 含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物： 25%；乙醇： 75%；

[159] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的结构式为：



[161] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的制备方法为：

[162] 称取 44.6g 异佛尔酮二异氰酸酯【IPDI】加入到带有机机械搅拌圆底烧瓶里，加入 0.2ml 的二丁基二月桂酸锡催化剂后，在搅拌和 30 °C 温度下用滴液漏斗缓慢滴加 17.8g 二甲基乙醇胺【HO CH₂CH₂N(CH₃)₂】，滴加完毕后继续反应 1h，并在此温度下继续搅拌反应 12h，然后滴加 2- 溴乙磺酸钠 42.2g（溶于 400mL 无水 THF 中），滴加完毕后继续反应 1h，得白色的沉淀，离心分离数次纯化，得含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物。

[163] 实施例 11 持久抗菌防污纺织品的制备

[164] S1. 将抗菌整理液抗菌整理液采用喷涂的方式涂覆于待处理棉纺织品上，纺织品微湿；

[165] S2. 将经 S1. 处理的纺织品在室温下自然晾干；

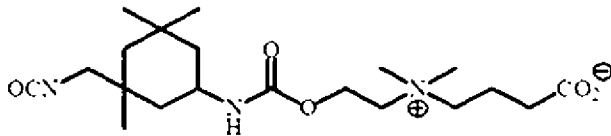
[166] S3. 将经 S2. 所得样品清洗后定型，再干燥得持久抗菌防污纺织品。

[167] 所述的抗菌整理液含有如下重量百分比的组分：

[168] 含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物： 25% ； 乙醇： 75% ；

[169] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的结构式为：

[170]



[171] 所述含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的制备方法为：

[172] 称取 44.6g 异佛尔酮二异氰酸酯【IPDI】加入到带有机机械搅拌圆底烧瓶里，加入 0.2ml 的二丁基二月桂酸锡催化剂后，在搅拌和 30 °C 温度下用滴液漏斗缓慢滴加 17.8g 二甲基乙醇胺【HO CH₂CH₂N(CH₃)₂】，滴加完毕后继续反应 1h，并在此温度下继续搅拌反应 12h，然后滴加 4- 溴丁酸钠 37.4g（溶于 400mL 无水 THF 中），滴加完毕后继续反应 1h，得白色的沉淀，离心分离数次纯化，得含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物。

[173] 根据行业标准 FZ/T 73023-2006 的要求及按照其中规定的方法测试本发明纺织品（实施例 1~11 制备得到的纺织品）的抗菌性能。根据国标 GB/T 995-1997 中的要求及其中规定的方法测试本发明纺织品（实施例 1~11 制备得到的持久抗菌防污纺织品）的含水量。根据国标 GB/T 3923.1-1997 中的要求及其中规定的方法测试本发明纺织品（实施例 1~11 制备得到的持久抗菌防污纺织品）的力学性能。根据行业标准 FZ/T01071-2008 中的要求及其中规定的方法测试本发明纺织品（实施例 1~11 制备得到的持久抗菌防污纺织品）的亲水性。根据国标 GB/T12704.2-2009 中的要求及其中规定的方法测试本发明纺织品（实施例 1~11 制备得到的持久抗菌防污纺织品）的透湿性。

[174] 测试结果见表 1 和表 2。测试结果表明，本发明制备得到的持久抗菌防污纺织品各项指标符合纺织品行业标准或国家标准，部分指标甚至远远优于纺织品行业标准或国家标准。如本发明制备得到的持久抗菌防污纺织品其抗菌性能远远超过其行业标准的规定，在纺织品洗涤 50 次时，其对金黄色葡萄球菌（S.aureus）、大肠杆菌（E.coli）和白色念珠菌（C.albicans）的抑菌率为 98%

左右，远远高于行业标准。且在纺织品洗涤 100 次时，其对金黄色葡萄球菌（*S.aureus*）、大肠杆菌（*E.coli*）和白色念珠菌（*C.albicans*）的抑菌率为 94% 左右。这说明本发明制备得到的持久抗菌防污纺织品具有持久的抗菌活性和耐洗性。

[175] 表 1 抗菌纺织品的抗菌性和含水率

[176]

测试条件		抗菌性能(FZ T 73023-2006)			GB T 995-1997
实例	洗涤次数	<i>S.aureus</i>	<i>E.coli</i>	<i>C.albicans</i>	含水率
实施例 1	50	97.91	97.69	95.74	8.6
	100	95.16	94.99	93.01	8.3
实施例 2	50	97.58	97.38	93.49	8.5
	100	95.25	95.30	92.12	8.4
实施例 3	50	97.90	97.43	95.36	8.9
	100	95.61	94.93	92.47	8.5
实施例 4	50	97.75	97.14	96.33	9.0
	100	95.61	95.60	93.11	8.5
实施例 5	50	97.00	96.37	94.99	8.7
	100	94.63	93.60	91.52	8.2
实施例 6	50	97.21	96.17	95.00	8.9
	100	95.32	94.30	92.32	8.4
实施例 7	50	98.86	97.62	96.49	9.8
	100	96.98	95.86	94.33	9.2
实施例 8	50	97.36	96.73	95.46	8.6
	100	95.68	94.10	91.78	8.1
实施例 9	50	97.42	96.78	96.06	8.8
	100	95.08	94.19	92.30	8.3
实施例 10	50	97.72	97.48	96.31	8.9
	100	95.21	95.08	93.16	8.6
实施例 11	50	97.61	97.13	96.43	8.8
	100	95.44	94.30	92.73	8.5

[177] * 注 :*S.aureus*: ATCC 6538 *E.coli*:8099 *C.albicans* : ATCC 10231

[178] 表 2 抗菌纺织品的力学性能、亲水性和透湿性

[179]

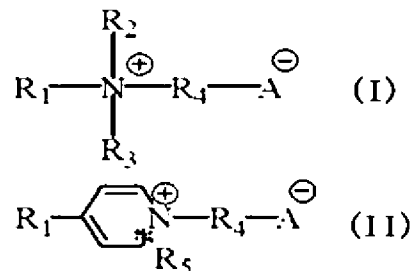
测试依据		GB 13923.1-1997				FZ/T01071-2008		GB/T12704.2-2009
测试项目		机械强度(N)		机械伸长率(%)		吸水率(质量, mm)		透湿性(g/m ² ·h)
		纵向	横向	纵向	横向	0.5h	24h	
实施例1	空白布	265.00	586.20	67.98	32.87	65.00	110.00	188.27
	抗皱布	232.08	605.44	72.29	35.02	119.00	224.00	189.21
实施例2	空白布	265.00	586.20	67.98	32.87	65.00	110.00	188.27
	抗皱布	312.05	630.36	68.00	36.74	136.01	244.00	186.28
实施例3	空白布	265.00	586.20	67.98	32.87	65.00	110.00	188.27
	抗皱布	329.05	651.26	68.02	37.44	128.16	222.00	186.79
实施例4	空白布	265.00	586.20	67.98	32.87	65.00	110.00	188.27
	抗皱布	327.09	651.31	66.25	37.81	152.44	271.0	186.71
实施例5	空白布	265.00	586.20	67.98	32.87	65.00	110.00	188.27
	抗皱布	321.03	661.49	67.15	37.33	136.25	251.01	186.34
实施例6	空白布	265.00	586.20	67.98	32.87	65.00	110.00	188.27
	抗皱布	337.23	659.79	68.45	38.31	137.01	238.00	187.35
实施例7	空白布	265.00	586.20	67.98	32.87	65.00	110.00	188.27
	抗皱布	321.64	662.43	64.98	37.99	139.84	263.00	187.82
实施例8	空白布	265.00	586.20	67.98	32.87	65.00	110.00	188.27
	抗皱布	352.03	661.47	63.79	36.91	136.04	263.00	186.87
实施例9	空白布	265.00	586.20	67.98	32.87	65.00	110.00	188.27
	抗皱布	312.02	629.41	67.02	36.98	137.63	263.00	187.41
实施例10	空白布	265.00	586.20	67.98	32.87	65.00	110.00	188.27
10	抗皱布	352.31	621.42	64.17	38.36	145.21	232.00	187.35
实施例11	空白布	265.00	586.20	67.98	32.87	65.00	110.00	188.27
11	抗皱布	316.02	621.41	63.09	36.90	139.42	244.07	186.32

[180] *注：亲水性测试的环境湿度为 50%，温度为 23℃。

权利要求书

[权利要求 1]

一种持久抗菌防污纺织品，其特征在于，所述的抗菌防污纺织品上附有含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物，所述的含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物具有通式（I）或（II）所述的结构：



其中， R_1 代表 OCN-L-NHCOO-R' 或代表 OCN-L-NHCONH-R' ； OCN-L 为二异氰酸酯化合物与羟基或氨基反应后留下的残基； $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_m$ ，其中 m 大于或等于 1 的正整数；或 $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_n \text{O}(\text{CH}_2)_y$ 其中 n 为大于或等于 1 的正整数， y 为大于或等于 1 的正整数；或 $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_m \text{Ar}$ 其中 m 为大于或等于 1 的正整数；或 $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_n \text{O}(\text{CH}_2)_y \text{Ar}$ 其中 n 为大于或等于 1 的正整数， y 为大于或等于 1 的正整数；其中 Ar 为芳基；

R_2 代表是 $-(\text{CH}_2)_p \text{CH}_3$ ，其中 p 为 1-17 之间任意一个整数；

R_3 代表是 $-(\text{CH}_2)_p \text{CH}_3$ ，其中 p 为 1-17 之间任意一个整数；

R_4 代表是 $-(\text{CH}_2)_q$ ，其中 q 为大于或等于 1 的正整数；

R_5 代表是吡啶环上的单取代或多取代基，选自 $-\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ， $-\text{F}$ ， $-\text{Cl}$ ， $-\text{Br}$ ， $-\text{OMe}$ ， $-\text{CN}$ 或 $-\text{NO}_2$ ；

A 代表 $-\text{COO}$ ，或 $-\text{SO}_3$ 。

[权利要求 2]

根据权利要求 1 所述的持久抗菌防污纺织品，其特征在于， $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_m$ ，其中 m 为 1-17 之间任意一个整数；或 $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_n \text{O}(\text{CH}_2)_y$ 其中 n 为 1-17 之间任意一个整数， y 为 1-17 之间任意一个整数；或 $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_m \text{Ar}$ 其中 m 为 1-17 之间任意一个整数；或 $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_n \text{O}(\text{CH}_2)_y \text{Ar}$ 其中 n 为 1-17 之间任意一个整数， y 为 1-17 之间任意一个整数；其中 Ar 为芳基；

R_2 代表是 $-(CH_2)_pCH_3$ ，其中 p 为 1-6 之间任意一个整数；

R_3 代表是 $-(CH_2)_pCH_3$ ，其中 p 为 1-6 之间任意一个整数；

R_4 代表是 $-(CH_2)_q$ ，其中 q 为 1-17 之间任意一个整数。

[权利要求 3] 根据权利要求 2 所述的持久抗菌防污纺织品，其特征在于， $R' = -(CH_2)_m$ ，其中 m 为 1-6 之间任意一个整数；或 $R' = -(CH_2)_nO(CH_2)_y$ ，其中 n 为 1-6 之间任意一个整数， y 为 1-6 之间任意一个整数；或 $R' = -(CH_2)_mAr$ 其中 m 为 1-6 之间任意一个整数；或 $R' = -(CH_2)_nO(CH_2)_yAr$ 其中 n 为 1-6 之间任意一个整数， y 为 1-6 之间任意一个整数；其中 Ar 为芳基；

R_4 代表是 $-(CH_2)_q$ ，其中 q 为 1-6 之间任意一个整数。

[权利要求 4] 根据权利要求 1 所述的持久抗菌防污纺织品，其特征在于，所述的二异氰酸酯化合物为异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、四甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、对苯基二异氰酸酯、二亚甲基苯基二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯或二环己基甲烷二异氰酸酯。

[权利要求 5] 权利要求 1 所述的持久抗菌防污纺织品的制备方法，其特征在于，包含如下步骤：

S1. 将纺织品置于含有含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的抗菌整理液中浸渍 10s~360min；或在纺织品上刷涂或喷涂含有含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的抗菌整理液；

S2. 将经 S1. 处理的纺织品晾干或烘干；

S3. 将经 S2. 所得样品清洗后定型，再干燥得成品。

[权利要求 6] 根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，S1. 中纺织品在含有含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物的抗菌整理液中浸渍 10~120min。

[权利要求 7] 根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，经 S2. 处理后的纺织品还可再次置于抗菌整理液中浸渍 10s~360min，再晾干或烘干，然后清洗定型干燥得成品；或经 S2. 处理后的纺织品上还可再次

刷涂或喷涂抗菌整理液，再晾干或烘干，然后清洗定型干燥得成品。

[权利要求 8] 根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，所述的烘干是将纺织品在低于120℃条件下干燥。

[权利要求 9] 根据权利要求2~5任一项所述的制备方法，其特征在于，所述的抗菌整理液含有如下重量百分比的组分：

含端异氰酸酯基的甜菜碱化合物：0.5~20%

溶剂：80~99.5%。

[权利要求 10] 根据权利要求9所述的制备方法，其特征在于，所述的溶剂为乙酸乙酯，乙酸丁酯，氯仿，二氯甲烷，四氢呋喃，丙酮，丁酮，乙醇，正丙醇，正丁醇，二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺、二甲基亚砷中的一种或几种的混合。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/072848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06M 15/00 (2006.01) i; D06M 13/463 (2006.01) i; D06M 13/477 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI, CAPLUS (STN), REGISTRY (STN): CHEN, Shiguo; ZHU, Xingli; CHEN, Yuxiang; CHEN, Shaojun; GE, Zaochuan; YANG, Haiming; SHENZHEN UNIVERSITY, antifouling, antibacter?, lycine, betaine, isocyanate, textile

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101760963 A (SHENZHEN UNIVERSITY), 30 June 2010 (30.06.2010), the whole document	1-10
A	JP 2012031400 A (FUJIFILM CORP.), 16 February 2012 (16.02.2012), the whole document	1-10
A	JP 2012048224 A (FUJIFILM CORP.), 08 March 2012 (08.03.2012), the whole document	1-10
A	YE, S.H. et al.; "Nonthrombogenic, Biodegradable Elastomeric Polyurethanes with Variable SU1fobetaine Content", ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, vol. 6, no. 24, 21 November 2014 (21.11.2014), pages 22796-22806	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 October 2015 (19.10.2015)	Date of mailing of the international search report 29 October 2015 (29.10.2015)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer KANG, Lei Telephone No.: (86-10) 61648356

International application No.
PCT/CN2015/072848

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/072848

A. 主题的分类

D06M 15/00(2006.01)i; D06M 13/463(2006.01)i; D06M 13/477(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

D06M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, EPDOC, WPI, CAPLUS(STN), REGISTRY(STN); 陈仕国, 朱兴利, 陈予想, 陈少军, 戈早川, 杨海明, 深圳大学, 抗菌, 防污, 甜菜碱, 甜菜素, 异氰酸酯, 纺织品, antibacter?, lycine, betaine, isocyanate, textile

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 101760963 A (深圳大学) 2010年 6月 30日 (2010 - 06 - 30) 全文	1-10
A	JP 2012031400 A (FUJIFILM CORP) 2012年 2月 16日 (2012 - 02 - 16) 全文	1-10
A	JP 2012048224 A (FUJIFILM CORP) 2012年 3月 8日 (2012 - 03 - 08) 全文	1-10
A	YE SangHo等. "Nonthrombogenic, Biodegradable Elastomeric Polyurethanes with Variable Sulfobetaine Content" "ACS Applied Materials & Interfaces, 第6卷, 第24期, 2014年 11月 21日 (2014 - 11 - 21), 第22796-22806页	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2015年 10月 19日

国际检索报告邮寄日期

2015年 10月 29日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

康蕾

电话号码 (86-10)61648356

国际申请号	PCT/CN2015/072848
-------	-------------------

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101760963	A	2010年 6月 30日	CN	101760963	B	2011年 11月 23日
JP	2012031400	A	2012年 2月 16日	JP	5690671	B2	2015年 3月 25日
JP	2012048224	A	2012年 3月 8日	JP	5740234	B2	2015年 6月 24日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)