

(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
2020 年 11 月 19 日 (19.11.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/228808 A1

(51) 国际专利分类号:
D06M 13/224 (2006.01) *D06M 101/06* (2006.01)
D06M 13/513 (2006.01) *D06M 101/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/090431

(22) 国际申请日: 2020 年 5 月 15 日 (15.05.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910411303.5 2019 年 5 月 16 日 (16.05.2019) CN

(71) 申请人: 北京化工大学(BEIJING UNIVERSITY OF
CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京
市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。

(72) 发明人: 王兴(WANG, Xing); 中国北京市朝阳区
北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。

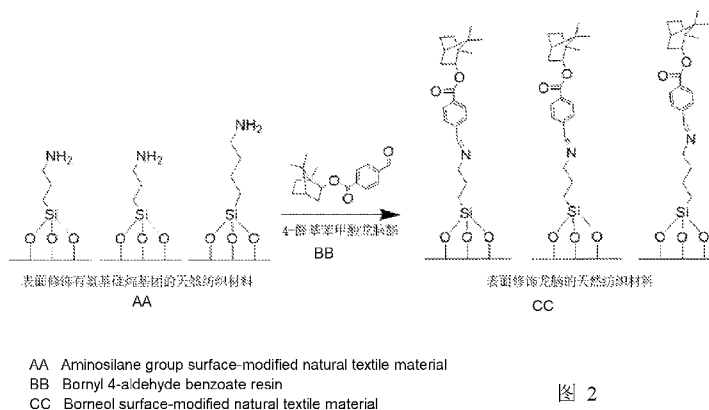
(74) 代理人: 北京睿邦知识产权代理事务所
(普通合伙) (RUIBANG & PARTNERS); 中国
北京市东城区夕照寺街 4 号东玖大厦 B
座 409 室, Beijing 100061 (CN)。

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) **Title:** BORNEOL SURFACE-MODIFIED ANTIMICROBIAL NATURAL TEXTILE MATERIAL, AND PREPARATION
METHOD AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料及其制备方法与应用



(57) **Abstract:** The present invention relates to a borneol surface-modified antimicrobial natural textile material, using a new antimicrobial strategy of surface stereochemistry, obtained by means of a natural textile material coupled to aminosiloxane and a borneol 4-aldehyde benzoate derivative, reaction conditions of a preparation process being mild, and the preparation technique being simple. The antimicrobial natural textile material is a non-release type antimicrobial textile material, and will not release bactericide to kill a microorganism, instead affecting microorganism adhesion by means of a material surface stereochemical structure, which can ensure safety of use, will not stimulate and sensitize skin, and will not harm natural skin flora; in addition, the present material has good anti-adhesion functionality for both bacteria and fungi, capable of effectively inhibiting bacterial and fungal adhesion in the long term, and the structure is stable and washable. The present antimicrobial natural textile material is a safe, stable and environmental new antimicrobial natural textile product, which may be wide used in the medical, hygiene, environmental and clothing industries.

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))。

(57) 摘要：本发明涉及一种表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料是利用表面立体化学的新抗菌策略，通过氨基硅氧烷偶联的天然纺织材料和4-醛基苯甲酸龙脑衍生物制得，其制备过程中的反应条件温和，制备工艺简单。该抗菌天然纺织材料是一种非释放型抗菌纺织材料，不会释放杀菌剂来杀灭微生物，而是通过材料表面立体化学结构影响微生物的黏附，且能保证使用安全性，不会引起皮肤刺激致敏性，不会破坏皮肤自有菌群；同时，该材料对细菌和真菌都有很好地抗黏附作用，能有效长久地抑制细菌和真菌的黏附，结构稳定耐水洗。该抗菌天然纺织材料是一种安全、稳定、环保的新型抗菌天然纺织品，可广泛应用于医疗、卫生、环保和服装等产业。

表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料及其制备方法与应用

5 本申请要求享有 2019 年 05 月 16 日提交的名称为“表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料及其制备方法与应用”的中国专利申请 CN201910411303.5 的优先权，其全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

10 本发明属于生物抗菌材料领域，涉及一种表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料及其制备方法与应用。

背景技术

15 天然纺织品广泛应用于人们的日常生活中，比如服装、床单、口罩、白服和医用纱布等，但同时也为有害微生物的生长繁殖和传播提供了温床和媒介，在使用过程中严重威胁着人类的健康。随着科技的进步和人们卫生安全意识的提高，人们对纺织品的抗菌性能也提出了更高的要求。因此，如何满足在不影响纺织品外观和安全使用的前提下赋予其高效持久的抗菌功能成为如今学术界和产业界共同关注的研究热点。

20 现有的抗菌纺织品制备方法主要有两种：一种是将抗菌剂加入到纺织原料中制成抗菌纤维，然后再纺织成各种抗菌织物产品。该方法抗菌效果更持久，耐洗性好，但是加工工艺难度大，对抗菌剂要求高；另一种是在纺织品印染后整理过程中加入抗菌剂，制成各种抗菌纺织品。该方法相对加工工艺较简单，但也存在着抗菌效果持久性差，耐洗性较差的问题。现有的抗菌剂主要包括抗生素类，金属及其盐类，季氨盐类和卤胺类等。但也都存在抗菌效果不持久，耐洗性较差的问题，同时也存在着抗菌剂释放引起毒性，皮肤刺激性和耐药性的风险。因此发展新型更稳定，高效和安全的抗菌纺织品制备方法具有重要意义。

25

发明内容

30 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术中存在的问题，提供一种表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料，该材料能长久有效地抑制细菌和真菌的黏附，结构稳定而耐水洗，且对皮肤无刺激性、无毒性，也不会导致耐药性。

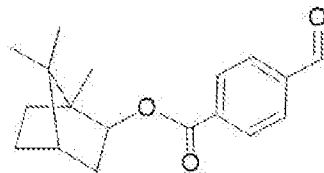
 本发明还提供了一种上述抗菌天然纺织材料的制备方法，该方法利用表面立

体化学的新抗菌策略，反应条件温和，制备方法简单，可广泛应用于医疗、卫生、环保和服装等产业。

为此，本发明第一方面提供了一种表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料，其通过氨基硅氧烷偶联的天然纺织材料和 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物构成。

根据本发明，所述 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物的构型包括 D-龙脑、L-龙脑和 Iso-龙脑中的一种或几种。

在本发明的一些实施例中，所述 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物的分子结构式如式 (I) 所示：



(I)。

本发明中，所述氨基硅氧烷包括 3-氨基丙基三乙氧基硅氧烷，3-氨基丙基三甲氧基硅氧烷和 4-氨基丁基三乙氧基硅氧烷中的一种或几种；任选地，在表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料中，通过席夫碱反应将 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物修饰到氨基硅氧烷偶联的天然纺织材料表面。

根据本发明，抗菌天然纺织材料能够抑制或阻止微生物粘附于其表面。

在本发明的一些实施例中，所述微生物包括细菌和/或真菌。

在本发明的一些实施例中，所述天然纺织材料包括棉纤维材料、棉纤维纺织品材料、麻纤维材料、麻纤维纺织品材料、竹纤维材料和竹纤维纺织品材料中的一种或几种。

本发明第二方面提供了一种表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料的制备方法，其包括：

步骤 B，将天然纺织材料置于氨基硅氧烷整理液中进行浸泡处理，然后取出，加热，洗涤，晾干，得到表面修饰有氨基硅烷基团的天然纺织材料；

步骤 C，将表面修饰有氨基硅烷基团的天然纺织材料置于 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物整理液中进行浸泡处理，然后洗涤、晾干，制得表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料。

根据本发明方法，所述氨基硅氧烷整理液由氨基硅氧烷溶于第 I 有机溶剂形成。

在本发明的一些实施例中，所述第 I 有机溶剂包括甲苯和/或丙酮。

本发明中，所述氨基硅氧烷包括 3-氨基丙基三乙氧基硅烷，3-氨基丙基三甲氧基硅烷和 4-氨基丁基三乙氧基硅烷中的一种或几种。

5 在本发明的一些实施例中，所述氨基硅氧烷整理液中氨基硅氧烷的含量为 5vol%-15vol%。

根据本发明方法，所述 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物整理液由 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物溶于第 II 有机溶剂形成。

在本发明的一些实施例中，所述第 II 有机溶剂包括乙醇，甲醇和丙酮中的一种或几种。

10 本发明中，所述 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物的构型包括 D-龙脑、L-龙脑和 Iso-龙脑中的一种或几种。

在本发明的一些实施例中，所述 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物整理液中 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物的含量为 0.01-0.05 g/mL。

根据本发明方法，在步骤 B 中，所述浸泡处理的温度为室温。

15 在本发明的一些实施例中，在步骤 B 中，所述浸泡处理的时间为 10-60 min。

在本发明的一些实施例中，在步骤 B 中，所述加热的温度为 50-100 °C。

在本发明的一些实施例中，在步骤 B 中，所述加热的时间为 0.5-3 h。

根据本发明方法，在步骤 C 中，所述浸泡处理的温度为室温。

在本发明的一些实施例中，在步骤 C 中，所述浸泡处理的时间为 1-3 h。

20

本发明第三方面提供了如本发明第一方面所述的表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料或如本发明第二方面所述的方法制备的表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料在制备抗菌天然纺织产品中的应用。

25 在本发明的一些实施例中，所述天然纺织材料包括棉纤维材料、棉纤维纺织品材料、麻纤维材料、麻纤维纺织品材料、竹纤维材料和竹纤维纺织品材料中的一种或几种。

30 本发明所提供的表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料是先通过氨基硅氧烷修饰天然纺织材料，使其表面暴露活性氨基，再将 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物通过与表面氨基的席夫碱反应进行修饰。这可以理解为将 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物修饰到氨基硅烷修饰的天然纺织材料表面，使天然纺织材料能够有效抑制细菌和真菌的黏附，从而实现天然纺织材料抗菌保护的目的。

本发明所提供的表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料是利用表面立体化学的

新抗菌策略制得的一种新型的抗菌天然纺织材料，制备方法中的席夫碱反应条件温和，制备工艺简单。

本发明所提供的表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料是一种非释放型抗菌纺织材料，不会释放杀菌剂来杀灭微生物，而是通过材料表面立体化学结构影响微生物的黏附，且能保证使用安全性，不会引起皮肤刺激致敏性，不会破坏皮肤自有菌群；同时，该材料对细菌和真菌都有很好地抗黏附作用，能有效长久地抑制细菌和真菌的黏附，结构稳定而耐水洗，其抗细菌黏附率大于 95%，抗真菌持久性长于 30 天，且耐 50 次机械水洗。因此，本发明所提供的表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料是一种安全、稳定、环保的新型抗菌天然纺织品，可广泛应用于医疗、卫生、环保和服装等产业。

附图说明

下面结合附图来对本发明作进一步详细说明：

图 1 为制备表面修饰有氨基硅烷基团的天然纺织材料的反应过程示意图。

图 2 为制备如式 (II) 和 (IV) 所示的表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料的反应过程示意图。

图 3 为制备所述 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物的反应过程示意图。

图 4 为对照组（空白棉织物）和实验组（龙脑修饰后棉织物）的表面黏附细菌数量的平板计数结果对比图。

图 5 为对照组（空白棉织物和氨基硅氧烷修饰后棉织物）和实验组（龙脑修饰后棉织物）宏观抗真菌黏附效果图（培养 30 天）。

图 6 为经过对照组（空白棉织物）和实验组（龙脑修饰棉织物）作用后的兔子背部皮肤图片。

图 7 为经过 50 次循环水洗后龙脑修饰棉织物抗真菌黏附效果图(培养 30 天)。

上述图 4-7 中的图片均为普通相机拍摄。

具体实施方式

为使本发明容易理解，下面将详细说明本发明。但在详细描述本发明前，应当理解本发明不限于描述的具体实施方式。还应当理解，本文中使用的术语仅为了描述具体实施方式，而并不表示限制性的。

在提供了数值范围的情况下，应当理解所述范围的上限和下限和所述规定范围中的任何其他规定或居间数值之间的每个居间数值均涵盖在本发明内。这些较小范围的上限和下限可以独立包括在较小的范围中，并且也涵盖在本发明内，服

从规定范围中任何明确排除的限度。在规定的范围包含一个或两个限度的情况下，排除那些包括的限度之任一或两者的范围也包含在本发明中。

5 除非另有定义，本文中使用的所有术语与本发明所属领域的普通技术人员的通常理解具有相同的意义。虽然与本文中描述的方法和材料类似或等同的任何方法和材料也可以在本发明的实施或测试中使用，但是现在描述了优选的方法和材料。

I. 术语

10 本发明中所述用语“纺织材料”是指纤维及纤维制品，包括纤维、纱线、织物及其复合物等。

本发明中所述用语“纺织品”是指纤维制品，纺织纤维经过加工织造而成的一种产品，包括织物（例如布料、编织物等）及其与纤维和/或纱线的复合物等。

15 本发明中所述用语“煮练”是利用烧碱和其他煮练剂与果胶质、蜡状物质、含氮物质、棉籽壳等发生化学降解反应或乳化作用、膨化作用等，经水洗后使杂质从织物上退除。

本发明中所用“水”一词，在没有特别指定的情况下，是指去离子水、超纯水或蒸馏水。

本发明所述用语“任选的”或“任选地”是指选择性加入成分，亦指可以加入，也可以不加入。

20 本发明中所述用语“白服”是指医护人员工作服。

本发明中所述用语“室温”是指室内一般温度，为 20-25℃。

本发明中所述用语“浴比”（liquor ratio），也称为液比，是指对纺织材料进行预处理的过程中，纺织材料与预处理溶液的重量比。

25 在解释或说明本发明要素时，冠词“一”，“一个”，“该”和“所述”旨在表示存在一个或多个要素。用语“包括”，“含有”，“包含”和“具有”是指包括性的，意味着可以存在除所列出的元素之外的附加元素。

30 本文所述用语“约”，“大约”，“基本上”和“主要”，当与组分，浓度，温度或其它物理或化学性质或特性的范围结合使用时，覆盖可能存在于属性或特性的范围的上限和/或下限中的变化，包括例如由舍入，测量方法或其他统计变化导致的变化。如本文所述，与量，重量等相关的数值，被定义的“约”是每个特定值的所有数值加或减 1%。例如，用语“约 10%”应理解为“9%至 11%”。

II. 实施方案

如前所述，现有的抗菌纺织品的制备方法中，有的是将抗菌剂加入到纺织原料中制成抗菌纤维，然后再纺织成各种抗菌织物产品，该方法加工工艺难度大，对抗菌剂要求高；有的是在纺织品印染后整理过程中加入抗菌剂，制成各种抗菌纺织品。该方法存在着抗菌效果持久性差，耐洗性较差的问题。而现有的抗菌剂

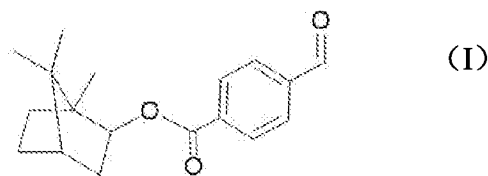
5 则都存在抗菌效果不持久，耐洗性较差的问题，同时也存在着抗菌剂释放引起毒性，皮肤刺激性和耐药性的风险。鉴于此，本发明人对抗菌天然纺织材料进行了大量的研究。

本发明人研究发现，利用表面立体化学的新抗菌策略，通过氨基硅氧烷偶联的天然纺织材料和 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物可以制备一种抗菌天然纺织材料，该

10 材料是一种非释放型抗菌纺织材料，不会释放杀菌剂来杀灭微生物，而是通过材料表面立体化学结构影响微生物的黏附，不会引起皮肤刺激致敏性，不会破坏皮肤自有菌群；该材料能长久有效地抑制细菌和真菌的黏附，结构稳定而耐水洗，且无毒性，也不会导致耐药性。本发明正是基于上述发现做出的。

15 因此，本发明第一方面所涉及的表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料是通过氨基硅氧烷偶联的天然纺织材料和 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物构成。

本发明中，所述 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物是由 4-醛基苯甲酸和龙脑通过酯键结合而成的 4-醛基苯甲酸龙脑酯，其分子结构式如式 (I) 所示：



且构成 4-醛基苯甲酸龙脑酯的龙脑的结构包括 D-龙脑、L-龙脑和 Iso-龙脑。

25 本领域技术人员应该了解的是，本发明中的表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料是利用氨基硅氧烷作为偶联剂，通过水解缩合接枝到表面具有羟基的天然纺织材料表面，赋予其表面氨基，再通过席夫碱反应将 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物修饰到带氨基的纺织材料表面，制备成的抗菌天然纺织材料还具有如下特点：

(1) 本发明中用于构成抗菌天然纺织材料的所述 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物的

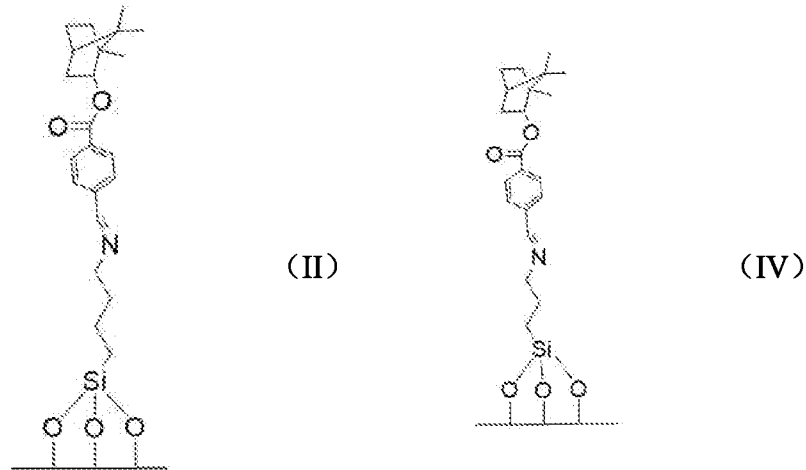
30 构型包括 D-龙脑、L-龙脑和 Iso-龙脑中的一种或几种。

(2) 本发明中用于构成抗菌天然纺织材料的所述氨基硅氧烷包括 3-氨基丙基三乙氧基硅氧烷，3-氨基丙基三甲氧基硅氧烷和 4-氨基丁基三乙氧基硅氧烷中的一种或几种。

(3) 在表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料中, 通过席夫碱反应将 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物修饰到氨基硅氧烷偶联的天然纺织材料表面。

在本发明的一些具体实施例中, 例如, 所述抗菌天然纺织材料的分子结构如式 (II) 所示:

5



15 在本发明的另一些具体实施例中, 例如, 所述抗菌天然纺织材料的分子结构如式 (IV) 所示。

本领域技术人员应该了解的是, 式 (II) 和 (IV) 所示的抗菌天然纺织材料仅为便于理解而提供的一个具体实例, 本发明中抗菌天然纺织材料的结构式并不仅限于此。

20 本发明中, 抗菌天然纺织材料能够抑制或阻止微生物粘附于其表面; 所述微生物包括细菌和/或真菌, 包括但不限于大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、曲霉和毛霉中的一种或几种。

25 在本发明的一些实施例中, 所述天然纺织材料包括棉纤维材料、棉纤维纺织品材料、麻纤维材料、麻纤维纺织品材料、竹纤维材料和竹纤维纺织品材料中的一种或几种。

30 本发明第二方面所涉及的表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料的制备方法, 包括先通过氨基硅氧烷修饰的天然纺织材料使其表面暴露活性氨基, 再将 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物通过与表面氨基的席夫碱反应进行修饰, 得到表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料, 具体制备方法包括:

步骤 B, 将天然纺织材料置于氨基硅氧烷整理液中进行浸泡处理, 然后取出, 加热, 洗涤, 晾干, 得到表面修饰有氨基硅烷基团的天然纺织材料;

步骤 C, 将表面修饰有氨基硅烷基团的天然纺织材料置于 4-醛基苯甲酸龙脑

衍生物整理液中进行浸泡处理，然后洗涤、晾干，制得表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料。

上述步骤 B 中：

5 (1) 所述氨基硅氧烷整理液由氨基硅氧烷溶于第 I 有机溶剂形成。其中，所述第 I 有机溶剂包括甲苯和/或丙酮；所述氨基硅氧烷包括 3-氨基丙基三乙氧基硅烷，3-氨基丙基三甲氧基硅烷和 4-氨基丁基三乙氧基硅烷中的一种或几种。

(2) 在本发明的一些实施例中，所述氨基硅氧烷整理液中氨基硅氧烷的含量为 5vol%-15vol%。

(3) 所述浸泡处理的温度为室温；所述浸泡处理的时间为 10-60 min。

10 (4) 所述加热的温度为 50-100 °C；所述加热的时间为 0.5-3 h。

上述步骤 C 中：

15 (1) 所述 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物整理液由 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物溶于第 II 有机溶剂形成。其中，所述第 II 有机溶剂包括乙醇，甲醇和丙酮中的一种或几种；所述 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物的构型包括 D-龙脑、L-龙脑和 Iso-龙脑中的一种或几种。

(2) 所述 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物整理液中 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物的含量为 0.01-0.05 g/mL。

(3) 所述浸泡处理的温度为室温；所述浸泡处理的时间为 1-3 h。

20 在本发明的一些优选的实施例中，在步骤 B 中，将经过预处理的天然纺织材料置于氨基硅氧烷整理液中进行浸泡处理，然后取出，加热，洗涤，晾干，得到表面修饰有氨基硅烷基团的天然纺织材料；

25 在本发明的一些进一步优选的实施例中，本发明上述表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料的制备方法还包括对于天然纺织材料的预处理的步骤。本发明中对于天然纺织材料的预处理方法没有特别的限制，可以采用本领域中常规的天然纺织材料的预处理方法，只要能够去除天然纺织材料表面胶质、蜡状物质、油脂等杂质，增强其亲水性，使其表面裸露大量羟基即可。例如，可以采用浸酸处理和/或煮练处理对天然纺织材料进行预处理。

例如，在一些例子中，采用煮布锅通过煮练对棉纺纤维进行预处理，其包括：

30 (1) 煮练处理：浴比约为 1: (5-10)，以烧碱为煮练剂，在 100-130°C 条件下，对棉纺织品煮练 2-5h，煮练剂的浓度为 5-10g/L；

(2) 清洗：煮练后通过酸洗（在 1-2g/L 的硫酸溶液中酸洗 2-10min）和水洗将棉纺织品清洗至中性来将其清洗干净。

又例如，在另一些例子中，通过浸酸处理和煮练处理对竹纤维进行预处理，其包括：

(1) 浸酸处理：浴比约为 1:(20-35)，80-85℃ 条件下，以浓度为 1.0-1.5g/L 的硫酸溶液对竹纤维纺织品浸洗 30-50min，浸洗后要用清水将竹纤维清洗至中性来将其清洗干净；

(2) 煮练处理，浴比约为 1:(15-30)，以烧碱为煮练剂，在 85-95℃ 条件下，对竹纤维纺织品煮练 1-2h 进行预处理，煮练剂浓度为 5-10 g/L；

(3) 清洗：煮练后通过酸洗（在 1-2g/L 的硫酸溶液中酸洗 2-10min）和水洗将竹纤维纺织品清洗至中性来将其清洗干净。

再例如，在又一些例子中，通过浸酸处理和二次煮练处理对苧麻纤维纺织品进行预处理，其包括：

(1) 浸酸处理：浴比约为 1:(10-15)，50-60℃ 条件下，以浓度为 1.0-2.0g/L 的硫酸溶液对苧麻纤维纺织品浸洗 1-2h，浸洗后要用清水将苧麻纤维纺织品清洗至中性来将其清洗干净。

(2) 第一次煮练处理，浴比约为 1:(10-15)，以烧碱为煮练剂，在 100-130℃ 条件下，对苧麻纤维纺织品煮练 1-2h，煮练剂浓度为 10 g/L 水。

(3) 清洗：煮练后通过酸洗（在 1-2g/L 的硫酸溶液中酸洗 2-10min）和水洗将竹纤维纺织品清洗至中性来将其清洗干净，脱水。

(4) 第二次煮练处理：浴比约为 1:(5-10)，以烧碱为煮练剂，在 120-140℃ 条件下，对苧麻纤维纺织品煮练 1-2h，煮练剂浓度为 1g/L 水；

(5) 清洗：煮练后通过酸洗（在 1-2g/L 的硫酸溶液中酸洗 2-10min）和水洗将竹纤维纺织品清洗至中性来将其清洗干净。

在本发明的一些具体实施例中，例如，步骤 B 中制备表面修饰有氨基硅烷基团的天然纺织材料的反应过程示意图如图 1 所示。

在本发明的另一些具体实施例中，例如，步骤 C 中，制备本发明的表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料的反应过程示意图如图 2 所示。

本领域技术人员应该了解的是，图 1 中所示出的步骤 B 中制备表面修饰有氨基硅烷基团的天然纺织材料的反应过程，以及图 2 中所示出的制备如式 (II) 和式 (IV) 所示的表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料的反应过程以及式 (II) 和式 (IV) 所示的表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料仅为本发明人为便于理解而提供的具体实例，本发明中表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料的结构式及其反应过程并不仅限于此。

在本发明的一些进一步具体的实施例中，本发明的抗菌天然纺织材料的典型的制备过程如下：

5 (1) 制备表面修饰有氨基硅烷基团的天然纺织材料：首先将预处理过的天然纺织材料浸泡在浓度为 5vol%-15vol% 的氨基硅氧烷整理液中 10-60 min，然后取出在 50-100 °C 条件下加热 0.5-2 h 以促进共价键的形成，最后彻底洗掉过量氨基硅氧烷，晾干，得到表面修饰有氨基硅烷基团的天然纺织材料。

10 (2) 制备表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料：将步骤 (1) 得到的表面修饰有氨基硅烷基团的天然纺织材料浸泡在浓度为 0.01-0.05 g/mL 的 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物整理液中，在室温条件下浸泡 1-3 h。最后彻底洗涤掉过量未结合的 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物，晾干，得到表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料。

在本发明的优选实施方式中所述的氨基硅氧烷包括 3-氨基丙基三乙氧基硅烷，3-氨基丙基三甲氧基硅烷和 4-氨基丁基三乙氧基硅烷。

15 在本发明的优选实施方式中所述的氨基硅氧烷整理液所用溶剂包括甲苯和丙酮。

在本发明的优选实施方式中所述的 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物整理液所用溶剂包括乙醇，甲醇和丙酮。

20 本发明中制备所述 4-醛基苯甲酸龙脑酯的反应示意图如图 3 所示。具体制备方法如下：

25 在一些实施例中，称取 1.6 mmol 4-醛基苯甲酸于反应瓶中，加入 30 mL 的二氯甲烷提供的溶剂环境。然后，向其中依次加入 0.2 mmol 4-二甲氨基吡啶(DMAP) 和 2.0 mmol 二环己基碳二亚胺(DCC)，完全溶解后，将 1 mmol 龙脑加入到上述体系中，室温条件下持续反应 12 h，停止反应后收集粗产物，粗产物依次经过减压抽滤、石油醚沉降，最后通过柱层析和真空干燥等后处理步骤后得到目标产物 4-醛基苯甲酸龙脑酯，其产率 95%。该反应具有条件温和、操作简单的优点。

图 3 所示的反应中，所述龙脑包括 D-龙脑、L-龙脑和 Iso-龙脑中的一种或几种。

30 本发明第三方面所涉及的如本发明第一方面所述的表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料或如本发明第二方面所述的方法制备的表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料在制备抗菌天然纺织产品中的应用。

在本发明的一些实施例中，所述天然纺织材料包括棉纤维材料、棉纤维纺织

品材料、麻纤维材料、麻纤维纺织品材料、竹纤维材料和竹纤维纺织品材料中的一种或几种。

本发明中，抗菌天然纺织材料能够抑制或阻止微生物粘附于其表面；所述微生物包括细菌和/或真菌，包括但不限于大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、曲霉和毛霉中的一种或几种。

本发明中的抑菌或抗菌试验方法如下：

抗真菌实验（本试验方法参考了中华人民共和国国家标准 GB/T24346-2009《纺织品 防霉性能的评价》）：将空白天然纺织材料（例如，棉织物）、氨基硅氧烷修饰后天然纺织材料（例如，棉织物）和龙脑修饰后天然纺织材料（例如，棉织物）剪成直径为 15.0 ± 0.1 mm 的圆形样品，经紫外光照灭菌 20 min 后，平贴在麦芽提取物琼脂培养基上。然后，将 10 μ L 真菌菌液 [真菌孢子液，含有孢子 $(1-5) \times 10^8$ 个/mL] 滴在中心，在相对湿度 $85\% \pm 5\%$ ，30 $^{\circ}$ C 下进行恒温恒湿培养，观察并用相机记录不同时间材料周围真菌的生长情况。防霉效果评价标准见表 1，其中，霉菌在对照样品表面的覆盖面积大于 60%（即防霉效果达到 4 级），空白试验样品表面肉眼观查不到霉菌生长时，该试验被判定为有效，否则试验无效。

表 1 防霉效果评价标准

长霉情况	防霉等级
在放大镜下无明显长霉	0
霉菌生长稀少或局部生长，在样品表面的覆盖面积小于 10%	1
霉菌在样品表面的覆盖面积小于 30%（10%-30%）	2
霉菌在样品表面的覆盖面积为小于 60%（30%-60%）	3
霉菌在样品表面的覆盖面积达到或超过 60%	4

上述抗真菌实验中所谓“真菌菌液”实际是“真菌孢子液”，该抗真菌实验是参考中华人民共和国国家标准 GB/T24346-2009《纺织品 防霉性能的评价》，并结合本发明中待测样本的抗菌机理进行了适当调整和修正，因此更适合于对本发明中的待测样本进行抗真菌检测。

抗细菌实验（本试验方法参考了国家标准 GB/T20944.2-2007《纺织品 抗菌性能评价 第 2 部分：吸收法》对应于国际标准草案 ISO/DIS 20743:2005《纺织品--抗菌整理产品抗菌活性的测定》中的吸收法）：将空白天然纺织材料（例如，

棉织物)和龙脑修饰后天然纺织材料(例如,棉织物)浸入 $(1-3) \times 10^7 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的细菌菌液,在 $37 \pm 2^\circ \text{C}$ 下作用4 h。然后用无菌生理盐水冲洗三次,洗掉物理吸附的菌后,通过超声波清洗掉牢固黏附在材料表面上的菌,并将其分散到无菌生理盐水中形成分散液。最后,取100 μL 分散液在营养琼脂培养基上涂布,在

5 $37 \pm 2^\circ \text{C}$ 下培养24 h,进行平板菌落计数,按式(III)计算抗细菌黏附率:

$$R(\%) = [(A-B)/A] \times 100\% \quad (\text{III})$$

式(III)中:

R—试样的抗细菌黏附率;

A—空白天然纺织材料(例如,棉织物)与菌液作用4 h后表面细菌黏附数量(CFU/mL);

10

B—龙脑修饰后天然纺织材料(例如,棉织物)与菌液作用4 h后表面细菌黏附数量(CFU/mL)。

上述抗细菌实验是参考中华人民共和国国家标准 GB/T20944.2-2007《纺织品抗菌性能评价 第2部分:吸收法》,并结合本发明中待测样本的抗菌机理进行了适当调整和修正,因此更适合于对本发明中的待测样本进行抗细菌检测。

15

III. 实施例

以下通过具体实施例对于本发明进行具体说明。下文所述实验方法,如无特殊说明,均为实验室常规方法。下文所述实验材料,原料或组分,如无特别说明,均可由商业途径或常规方法获得。

20

棉纺织品的预处理:

采用煮布锅通过煮练对棉纺织品进行预处理,浴比约为1:10,以烧碱为煮练剂,在 100°C 条件下,对棉纺织品煮练2 h进行预处理,煮练剂的浓度为5 g/L水,煮练后通过酸洗(1g/L的硫酸溶液中酸洗5min)和水洗将棉纺织品清洗至中性来将其清洗干净,获得预处理过的棉纺织品。

25

竹纤维纺织品的预处理:

(1) 浸酸处理:浴比约为1:30, 80°C 条件下,以浓度为1.5g/L的硫酸溶液对竹纤维纺织品浸洗40min,浸洗后要用清水将竹纤维清洗至中性来将其清洗干净;

30

(2) 煮练处理,浴比约为1:30,以烧碱为煮练剂,在 90°C 条件下,对竹纤维纺织品煮练1h进行预处理,煮练剂浓度为10 g/L;

(3) 清洗：煮练后通过酸洗（1.5g/L 的硫酸溶液中酸洗 10min）和水洗将竹纤维纺织品清洗至中性来将其清洗干净，获得预处理过的竹纤维纺织品。

麻纤维纺织品的预处理：

5 (1) 浸酸处理：浴比约为 1:10，60°C 条件下，以浓度为 1.0 g/L 的硫酸溶液对苧麻纤维纺织品浸洗 1h，浸洗后要用清水将苧麻纤维纺织品清洗至中性来将其清洗干净。

(2) 第一次煮练处理，浴比约为 1:15，以烧碱为煮练剂，在 110°C 条件下，对苧麻纤维纺织品煮练 1h，煮练剂浓度为 10 g/L 水。

10 (3) 清洗：煮练后通过酸洗（1g/L 的硫酸溶液中酸洗 5min）和水洗将竹纤维纺织品清洗至中性来将其清洗干净，脱水。

(4) 第二次煮练处理：浴比约为 1:10，以烧碱为煮练剂，在 130°C 条件下，对苧麻纤维纺织品煮练 1h，煮练剂浓度为 1g/L 水；

15 (5) 清洗：煮练后通过酸洗（1g/L 的硫酸溶液中酸洗 5min）和水洗将竹纤维纺织品清洗至中性来将其清洗干净。

抗真菌实验或抗细菌实验用菌种包括：

20 黑曲霉 (*Aspergillus niger*) (ATCC 16404)；毛霉 (*Mucor racemosus*) (ATCC 22365)；大肠杆菌 (*Escherichia coli*) (ATCC 25922)；金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*) (ATCC 25923)，其中所述用语“ATCC”是指美国典型培养物保藏中心 (*American Type Culture Collection*)。上述所有菌种均购置于中国工业微生物菌种保藏管理中心，各菌种分别单独作为实验菌种对天然纺织品进行抗真菌实验或抗细菌实验。

25 抗真菌实验中所使用的麦芽提取物（麦芽汁）琼脂培养基，抗细菌实验中用于细菌计数的营养琼脂培养基，以及用于配制细菌菌液的 TSB 培养基（胰酪大豆胨液体培养基）均购于北京奥博星生物技术有限责任公司。

30 本发明中皮肤刺激和致敏实验所用兔子，购自北京维通利华实验动物技术有限公司。购入后隔离饲养，1 只/笼。动物房内保持恒温、恒湿条件（温度 20-25°C，湿度 60%±10%）。实验开始前，动物在动物房适应性饲养 3 天，自由饮水进食。在实验过程中，兔子接受的所有实验操作均符合实验动物伦理学要求，遵守国家、北京化工大学生物医学伦理委员会和中日友好医院实验动物福利伦理委员会颁

布的条例，并获得北京化工大学生物医学伦理委员会和中日友好医院实验动物福利伦理委员会的批准。

实施例 1:

在室温条件下，将预处理过的棉纺织品浸泡在浓度为 10vol% 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的丙酮溶液中 10 min，然后取出在 50 °C 条件下加热 2 h 以促进共价键的形成，最后用丙酮彻底洗掉过量氨基硅烷，晾干，得到氨基硅烷修饰的棉纺织品。然后将其浸泡在浓度为 0.02 g/mL 的 D-龙脑衍生物的乙醇溶液中，在室温条件下浸泡 1 h。最后用乙醇彻底洗涤掉过量未结合的龙脑衍生物，晾干，得到龙脑修饰的棉纺织品。

采用大肠杆菌（ATCC 25922）、金黄色葡萄球菌（ATCC 25923）、黑曲霉（ATCC 16404）、毛霉（ATCC 22365）分别单独作为实验菌种对本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品进行抗真菌实验或抗细菌实验。结果表明，本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品的抗细菌黏附率大于 90%；防霉等级 1 级，抗真菌作用大于 25 天。

实施例 2:

在室温条件下，将预处理过的棉纺织品浸泡在浓度为 10vol% 的 3-氨基丙基三甲氧基硅烷的丙酮溶液中 10 min，然后取出在 60 °C 条件下加热 2 h 以促进共价键的形成，最后用丙酮彻底洗掉过量氨基硅烷，晾干，得到氨基硅烷修饰的棉纺织品。然后将其浸泡在浓度为 0.02 g/mL 的 L-龙脑衍生物的乙醇溶液中，在室温条件下浸泡 2 h。最后用乙醇彻底洗涤掉过量未结合的龙脑衍生物，晾干，得到龙脑修饰的棉纺织品。

采用大肠杆菌（ATCC 25922）、金黄色葡萄球菌（ATCC 25923）、黑曲霉（ATCC 16404）、毛霉（ATCC 22365）分别单独作为实验菌种对本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品进行抗真菌实验或抗细菌实验。结果表明，本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品的抗细菌黏附率大于 90%；防霉等级 1 级，抗真菌作用大于 25 天。

实施例 3:

在室温条件下，将预处理过的棉纺织品浸泡在浓度为 5vol% 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的甲苯溶液中 20 min，然后取出在 70 °C 条件下加热 1 h 以促进共价键的形成，最后用甲苯彻底洗掉过量氨基硅烷，晾干，得到氨基硅烷修饰的棉纺

织品。然后将其浸泡在浓度为 0.01 g/mL 的 D-龙脑衍生物的甲醇溶液中，在室温条件下浸泡 2 h。最后用甲醇彻底洗涤掉过量未结合的龙脑衍生物，晾干，得到龙脑修饰的棉纺织品。

5 采用大肠杆菌（ATCC 25922）、金黄色葡萄球菌（ATCC 25923）、黑曲霉（ATCC 16404）、毛霉（ATCC 22365）分别单独作为实验菌种对本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品进行抗真菌实验或抗细菌实验。结果表明，本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品的抗细菌黏附率大于 90%；防霉等级 1 级，抗真菌作用大于 25 天。

10 实施例 4:

在室温条件下，将预处理过的棉纺织品浸泡在浓度为 5vol% 的 3-氨基丙基三甲氧基硅烷的甲苯溶液中 20 min，然后取出在 80 °C 条件下加热 1 h 以促进共价键的形成，最后用甲苯彻底洗掉过量氨基硅烷，晾干，得到氨基硅烷修饰的棉纺织品。然后将其浸泡在浓度为 0.01 g/mL 的 L-龙脑衍生物的甲醇溶液中，在室温条件下浸泡 2 h。最后用甲醇彻底洗涤掉过量未结合的龙脑衍生物，晾干，得到龙脑修饰的棉纺织品。

15 采用大肠杆菌（ATCC 25922）、金黄色葡萄球菌（ATCC 25923）、黑曲霉（ATCC 16404）、毛霉（ATCC 22365）分别单独作为实验菌种对本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品进行抗真菌实验或抗细菌实验。结果表明，本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品的抗细菌黏附率大于 90%；防霉等级 1 级，抗真菌作用大于 25 天。

实施例 5:

25 在室温条件下，将预处理过的棉纺织品浸泡在浓度为 15vol% 的 4-氨基丁基三乙氧基硅烷的丙酮溶液中 30 min，然后取出在 100 °C 条件下加热 0.5 h 以促进共价键的形成，最后用丙酮彻底洗掉过量氨基硅烷，晾干，得到氨基硅烷修饰的棉纺织品。然后将其浸泡在浓度为 0.05 g/mL 的 Iso-龙脑衍生物的丙酮溶液中，在室温条件下浸泡 3 h。最后用丙酮彻底洗涤掉过量未结合的龙脑衍生物，晾干，得到龙脑修饰的棉纺织品。

30 采用大肠杆菌（ATCC 25922）、金黄色葡萄球菌（ATCC 25923）、黑曲霉（ATCC 16404）、毛霉（ATCC 22365）分别单独作为实验菌种对本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品进行抗真菌实验或抗细菌实验。结果表明，本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品的抗细菌黏附率大于 95%，例如图 4 中所示出的对照组（空

白棉织物)和实验组(龙脑修饰后棉织物)的表面黏附细菌(大肠杆菌)数量的平板计数结果的对比图;防霉等级0级,抗真菌作用大于30天(图5),例如图5所示出的对照组(空白棉织物和氨基硅氧烷修饰后棉织物)和实验组(龙脑修饰后棉织物)宏观抗真菌(毛霉 ATCC 22365)黏附效果图(培养30天)。

5

实施例 6:

在室温条件下,将预处理过的棉纺织品浸泡在浓度为15vol%的3-氨基丙基三甲氧基硅烷的丙酮溶液中30 min,然后取出在100 °C条件下加热1 h以促进共价键的形成,最后用丙酮彻底洗掉过量氨基硅烷,晾干,得到氨基硅烷修饰的棉纺织品。然后将其浸泡在浓度为0.05 g/mL的D-龙脑衍生物的丙酮溶液中,在室温条件下浸泡3 h。最后用丙酮彻底洗涤掉过量未结合的龙脑衍生物,晾干,得到龙脑修饰的棉纺织品。

10

采用大肠杆菌(ATCC 25922)、金黄色葡萄球菌(ATCC 25923)、黑曲霉(ATCC 16404)、毛霉(ATCC 22365)分别单独作为实验菌种对本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品进行抗真菌实验或抗细菌实验。结果表明,本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品的抗细菌黏附率大于95%;防霉等级0级,抗真菌作用大于30天。

15

实施例 7:

在室温条件下,将预处理过的棉纺织品浸泡在浓度为15vol%的3-氨基丙基三乙氧基硅烷的丙酮溶液中40 min,然后取出在80 °C条件下加热0.5 h以促进共价键的形成,最后用丙酮彻底洗掉过量氨基硅烷,晾干,得到氨基硅烷修饰的棉纺织品。然后将其浸泡在浓度为0.05 g/mL的L-龙脑衍生物的甲醇溶液中,在室温条件下浸泡3 h。最后用甲醇彻底洗涤掉过量未结合的龙脑衍生物,晾干,得到龙脑修饰的棉纺织品。

20

25

采用大肠杆菌(ATCC 25922)、金黄色葡萄球菌(ATCC 25923)、黑曲霉(ATCC 16404)、毛霉(ATCC 22365)分别单独作为实验菌种对本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品进行抗真菌实验或抗细菌实验。结果表明,本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品的抗细菌黏附率大于95%;防霉等级0级,抗真菌作用大于30天。

30

实施例 8:

在室温条件下,将预处理过的棉纺织品浸泡在浓度为15vol%的4-氨基丁基三

乙氧基硅烷的甲苯溶液中 40 min, 然后取出在 90 °C 条件下加热 1 h 以促进共价键的形成, 最后用甲苯彻底洗掉过量氨基硅烷, 晾干, 得到氨基硅烷修饰的棉纺织品。然后将其浸泡在浓度为 0.05 g/mL 的 Iso-龙脑衍生物的甲醇溶液中, 在室温条件下浸泡 3 h。最后用甲醇彻底洗涤掉过量未结合的龙脑衍生物, 晾干, 得到龙脑修饰的棉纺织品。

采用大肠杆菌 (ATCC 25922)、金黄色葡萄球菌 (ATCC 25923)、黑曲霉 (ATCC 16404)、毛霉 (ATCC 22365) 分别单独作为实验菌种对本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品进行抗真菌实验或抗细菌实验。结果表明, 本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品的抗细菌黏附率大于 95%; 防霉等级 0 级, 抗真菌作用大于 30 天。

实施例 9:

在室温条件下, 将预处理过的棉纺织品浸泡在浓度为 15vol% 的 4-氨基丁基三乙氧基硅烷的甲苯溶液中 60 min, 然后取出在 100 °C 条件下加热 1 h 以促进共价键的形成, 最后用甲苯彻底洗掉过量氨基硅烷, 晾干, 得到氨基硅烷修饰的棉纺织品。然后将其浸泡在浓度为 0.05 g/mL 的 L-龙脑衍生物的乙醇溶液中, 在室温条件下浸泡 3 h。最后用乙醇彻底洗涤掉过量未结合的龙脑衍生物, 晾干, 得到龙脑修饰的棉纺织品。

采用大肠杆菌 (ATCC 25922)、金黄色葡萄球菌 (ATCC 25923)、黑曲霉 (ATCC 16404)、毛霉 (ATCC 22365) 分别单独作为实验菌种对本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品进行抗真菌实验或抗细菌实验。结果表明, 本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品的抗细菌黏附率大于 95%; 防霉等级 0 级, 抗真菌作用大于 30 天。

实施例 10:

在室温条件下, 将预处理过的棉纺织品浸泡在浓度为 10vol% 的 4-氨基丁基三乙氧基硅烷的丙酮溶液中 60 min, 然后取出在 100 °C 条件下加热 3 h 以促进共价键的形成, 最后用丙酮彻底洗掉过量氨基硅烷, 晾干, 得到氨基硅烷修饰的棉纺织品。然后将其浸泡在浓度为 0.05 g/mL 的 D-龙脑衍生物的乙醇溶液中, 在室温条件下浸泡 3 h。最后用乙醇彻底洗涤掉过量未结合的龙脑衍生物, 晾干, 得到龙脑修饰的棉纺织品。

采用大肠杆菌 (ATCC 25922)、金黄色葡萄球菌 (ATCC 25923)、黑曲霉 (ATCC 16404)、毛霉 (ATCC 22365) 分别单独作为实验菌种对本实施例中的

龙脑修饰的棉纺织品进行抗真菌实验或抗细菌实验。结果表明，本实施例中的龙脑修饰的棉纺织品的抗细菌黏附率大于 95%；防霉等级 0 级，抗真菌作用大于 30 天。

5 空白棉织物和龙脑修饰后棉织物与剃毛后的兔子背部皮肤（对角取样）作用 6 h 后，观察 24 h 后拍照，如图 6 所示，皮肤表面没有结痂和红肿等皮肤刺激和致敏现象。同时，龙脑修饰后的棉织物经过 50 次循环水洗后，抗真菌（黑曲霉 ATCC 16404）黏附作用仍能保持 30 天（如图 7 所示）。

实施例 11:

10 在室温条件下，将预处理过的麻纤维纺织品浸泡在浓度为 5vol% 的 3-氨基丙基三甲氧基硅烷的甲苯溶液中 30 min，然后取出在 80°C 条件下加热 3 h 以促进共价键的形成，最后用甲苯彻底洗掉过量氨基硅烷，晾干，得到氨基硅烷修饰的麻纤维纺织。然后将其浸泡在浓度为 0.03 g/mL 的 L-龙脑衍生物的乙醇溶液中，在室温条件下浸泡 3 h。最后用乙醇彻底洗涤掉过量未结合的龙脑衍生物，晾干，
15 得到龙脑修饰的麻纤维纺织。

采用大肠杆菌（ATCC 25922）、金黄色葡萄球菌（ATCC 25923）、黑曲霉（ATCC 16404）、毛霉（ATCC 22365）分别单独作为实验菌种对本实施例中的龙脑修饰的麻纤维纺织品进行抗真菌实验或抗细菌实验。结果表明，本实施例中的龙脑修饰的麻纤维纺织品的抗细菌黏附率大于 93%；防霉等级 0 级，抗真菌作用大于 25 天。
20

实施例 12:

在室温条件下，将预处理过的麻纤维纺织品浸泡在浓度为 15vol% 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的丙酮溶液中 50 min，然后取出在 60 °C 条件下加热 1 h 以促进共价键的形成，最后用丙酮彻底洗掉过量氨基硅烷，晾干，得到氨基硅烷修饰的麻纤维纺织。然后将其浸泡在浓度为 0.02 g/mL 的 D-龙脑衍生物的甲醇溶液中，在室温条件下浸泡 2 h。最后用甲醇彻底洗涤掉过量未结合的龙脑衍生物，晾干，得到龙脑修饰的麻纤维纺织。
25

采用大肠杆菌（ATCC 25922）、金黄色葡萄球菌（ATCC 25923）、黑曲霉（ATCC 16404）、毛霉（ATCC 22365）分别单独作为实验菌种对本实施例中的龙脑修饰的麻纤维纺织品进行抗真菌实验或抗细菌实验。结果表明，本实施例中的龙脑修饰的麻纤维纺织品的抗细菌黏附率大于 92%；防霉等级 0 级，抗真菌作用大于 25 天。
30

实施例 13:

在室温条件下,将预处理过的竹纤维纺织品浸泡在浓度为 10vol% 的 4-氨基丁基三乙氧基硅烷的甲苯溶液中 30 min, 然后取出在 80 °C 条件下加热 2 h 以促进共价键的形成, 最后用甲苯彻底洗掉过量氨基硅烷, 晾干, 得到氨基硅烷修饰的竹纤维纺织品。然后将其浸泡在浓度为 0.05 g/mL 的 Iso-龙脑衍生物的甲醇溶液中, 在室温条件下浸泡 3 h。最后用甲醇彻底洗涤掉过量未结合的龙脑衍生物, 晾干, 得到龙脑修饰的竹纤维纺织品。

采用大肠杆菌 (ATCC 25922)、金黄色葡萄球菌 (ATCC 25923)、黑曲霉 (ATCC 16404)、毛霉 (ATCC 22365) 分别单独作为实验菌种对本实施例中的龙脑修饰的竹纤维纺织品进行抗真菌实验或抗细菌实验。结果表明, 本实施例中的龙脑修饰的竹纤维纺织品的抗细菌黏附率大于 90%; 防霉等级 1 级, 抗真菌作用大于 25 天。

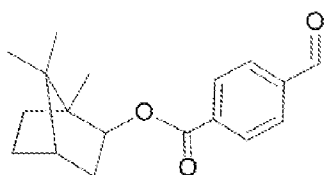
长期抗真菌实验的结果表明, 本发明上述龙脑修饰的棉纺织品、竹纤维纺织品和麻纤维纺织品抗真菌作用目前可达 2 个月以上, 也就是说在暴露在真菌环境中, 在已进行的 2 个月的试验期限内尚未染菌。

应当注意的是, 以上所述的实施例仅用于解释本发明, 并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述, 但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇, 而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明做出修改, 以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例, 但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例, 相反, 本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和/或应用。

权 利 要 求 书

1. 一种表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料，其通过氨基硅氧烷偶联的天然纺织材料和 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物构成。

2. 根据权利要求 1 所述的抗菌天然纺织材料，其特征在于，所述 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物的构型包括 D-龙脑、L-龙脑和 Iso-龙脑中的一种或几种；优选地，所述 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物的分子结构式如式 (I) 所示：



(I)。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的抗菌天然纺织材料，其特征在于，所述氨基硅氧烷包括 3-氨基丙基三乙氧基硅氧烷、3-氨基丙基三甲氧基硅氧烷和 4-氨基丁基三乙氧基硅氧烷中的一种或几种；任选地，在表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料中，通过席夫碱反应将 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物修饰到氨基硅氧烷偶联的天然纺织材料表面。

4. 根据权利要求 1-3 中任意一项所述的抗菌天然纺织材料，其特征在于，抗菌天然纺织材料能够抑制或阻止微生物粘附于其表面，优选地，所述微生物包括细菌和/或真菌；和/或，所述天然纺织材料包括棉纤维材料、棉纤维纺织品材料、麻纤维材料、麻纤维纺织品材料、竹纤维材料和竹纤维纺织品材料中的一种或几种。

5. 一种表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料的制备方法，其包括：

步骤 B，将天然纺织材料置于氨基硅氧烷整理液中进行浸泡处理，然后取出，加热，洗涤，晾干，得到表面修饰有氨基硅烷基团的天然纺织材料；

步骤 C，将表面修饰有氨基硅烷基团的天然纺织材料置于 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物整理液中进行浸泡处理，然后洗涤、晾干，制得表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，所述氨基硅氧烷整理液由氨基硅氧烷溶于第 I 有机溶剂形成；优选地，所述第 I 有机溶剂包括甲苯和/或丙酮；和/或，所述氨基硅氧烷包括 3-氨基丙基三乙氧基硅烷，3-氨基丙基三甲氧基硅烷和 4-氨基丁基三乙氧基硅烷中的一种或几种；进一步优选地，所述氨基硅氧烷整理液中氨基硅氧烷的含量为 5vol%-15vol%。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的制备方法, 其特征在于, 所述 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物整理液由 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物溶于第 II 有机溶剂形成; 优选地, 所述第 II 有机溶剂包括乙醇、甲醇和丙酮中的一种或几种; 和/或, 所述 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物的构型包括 D-龙脑、L-龙脑和 Iso-龙脑中的一种或几种; 进一步
5 优选地, 所述 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物整理液中 4-醛基苯甲酸龙脑衍生物的含量为 0.01-0.05 g/mL。

8. 根据权利要求 5-7 中任意一项所述的制备方法, 其特征在于, 在步骤 B 中, 所述浸泡处理的温度为室温, 所述浸泡处理的时间为 10-60 min, 所述加热的温度为 50-100 °C, 所述加热的时间为 0.5-3 h。

10 9. 根据权利要求 5-8 中任意一项所述的制备方法, 其特征在于, 在步骤 C 中, 所述浸泡处理的温度为室温, 所述浸泡处理的时间为 1-3 h。

10. 如权利要求 1-4 中任意一项所述的表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料或如权利要求 5-9 中任意一项所述的方法制备的表面修饰龙脑的抗菌天然纺织材料在制备抗菌天然纺织产品中的应用; 优选地, 所述天然纺织材料包括棉纤维材料、
15 棉纤维纺织品材料、麻纤维材料、麻纤维纺织品材料、竹纤维材料和竹纤维纺织品材料中的一种或几种。

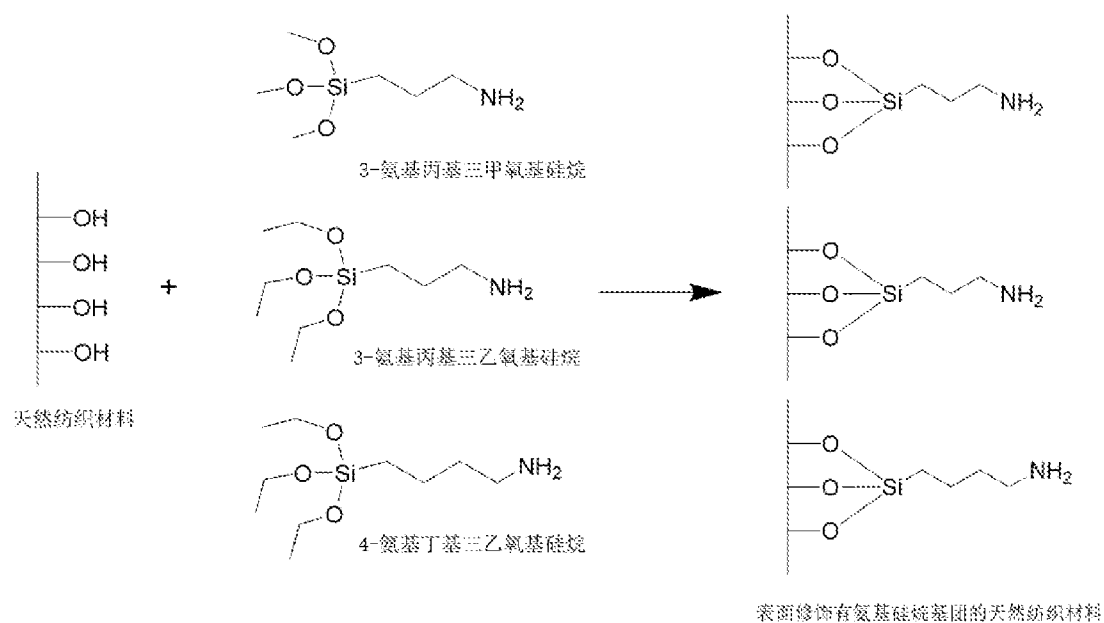


图 1

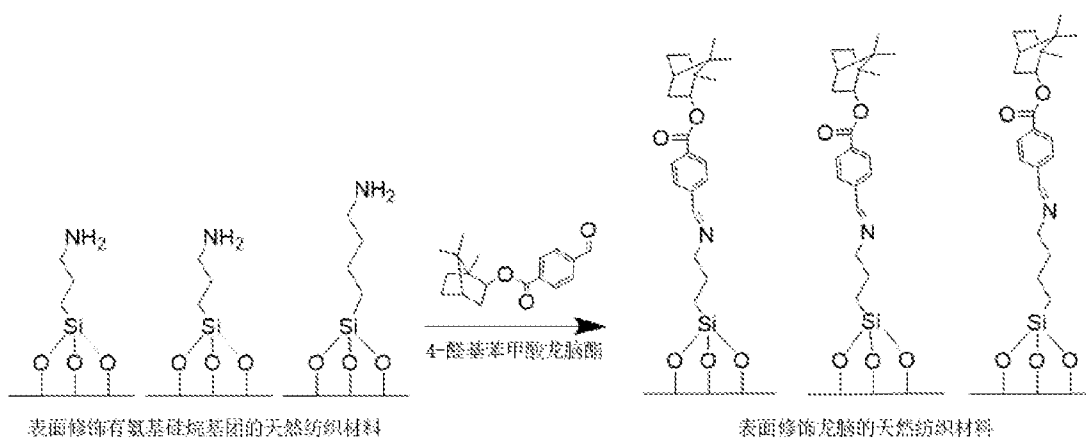


图 2

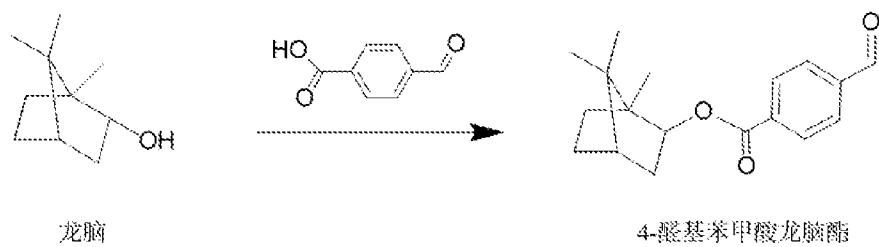
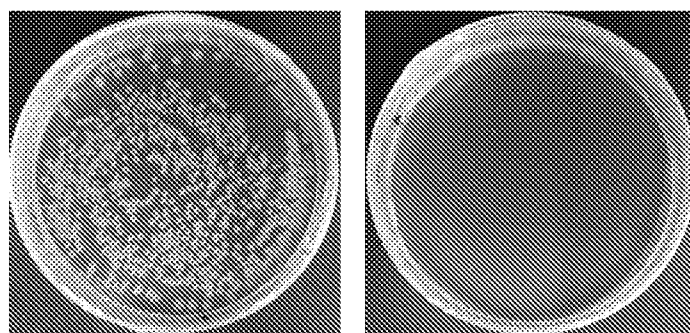
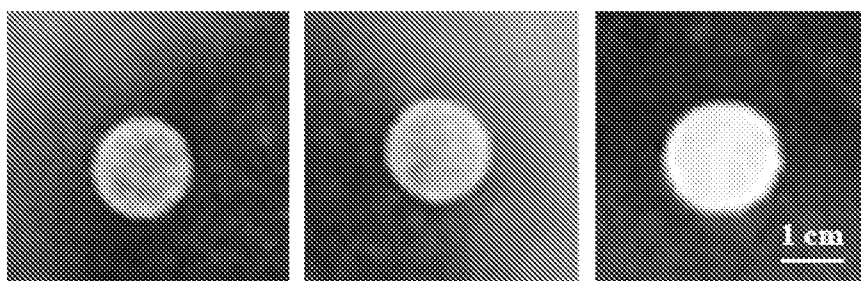


图 3



空白棉织物 龙脑修饰后棉织物

图 4



空白棉织物 氨基硅烷修
饰后棉织物 龙脑修饰后
棉织物

图 5

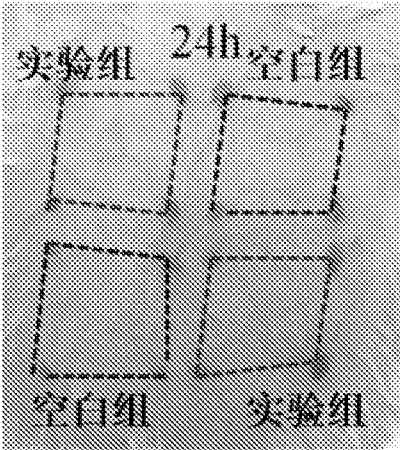
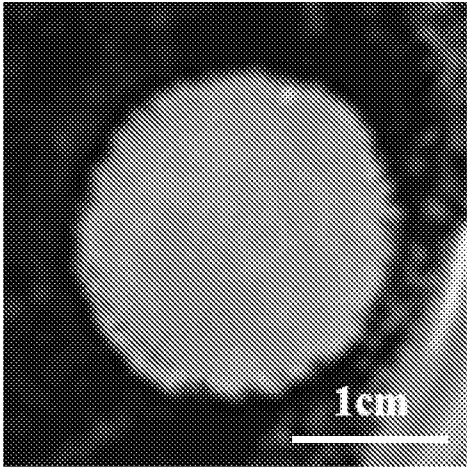


图 6



50次水洗后龙脑修饰棉织物

图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/090431

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06M 13/224(2006.01)i; D06M 13/513(2006.01)i; D06M 101/06(2006.01)n; D06M 101/04(2006.01)n

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)

CNKI, CNABS, CNTXT, VEN, ISI WEB OF SCIENCE: 北京化工大学, 王兴, 抗菌, 龙脑, 冰片, 片脑, 桔片, 艾片, 羯布罗香, 梅花脑, 梅冰, +苾醇, 醛基, 硅氧烷, 氧基硅烷, 硅油, 偶联, 氨基硅氧烷, 偶联, 抗菌, 抑菌, 真菌, 细菌, 粘附性, 黏附性, +borneol+, coupl+ agent?, aminosiloxane, amino silicone oil, +bacterial+, +fungus+, adhesion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110306340 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 08 October 2019 (2019-10-08) claims 1-10	1-10
Y	贾雪平等 (JIA, Xueping et al.). "新型载银抗菌棉织物的研制 (Research on Novel Ag-Loaded Antibacterial Cotton Fabric)" <i>纺织学报 (Journal of Textile Research)</i> , Vol. 34, No. 5, 15 May 2013 (2013-05-15), ISSN: 0253-9721, sections 1.2 and 3	1-10
Y	谢子旭 (XIE, Zixu). "表面立体化学对材料抗菌粘附的影响研究 (The Study of Material Surface Stereochemistry on Antibacterial Adhesion)" <i>中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑 (Chinese Master's Theses Full-text Database, Engineering Science & Technology I)</i> , No. 1, 15 January 2019 (2019-01-15), ISSN: 1674-0246, sections 2.1-2.3	1-10
Y	CN 103122573 A (HOPERISE TEXTILES CO., LTD., QUANZHOU) 29 May 2013 (2013-05-29) claims 1-3	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 August 2020

Date of mailing of the international search report

17 August 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/090431

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103147289 A (NANTONG UNIVERSITY) 12 June 2013 (2013-06-12) claims 1 and 2	1-10
Y	CN 102634977 A (NANTONG UNIVERSITY) 15 August 2012 (2012-08-15) claims 1-3	1-10
Y	CN 103122582 A (NANTONG UNIVERSITY) 29 May 2013 (2013-05-29) claims 1-3	1-10
Y	CN 103122581 A (NANTONG UNIVERSITY) 29 May 2013 (2013-05-29) claims 1 and 2	1-10
Y	金瑞娣 等 (JIN, Ruidi et al.). "载铜抗菌纤维的制备 (Preparation of Copper Loading Antibacterial Fiber)" <i>印染 (Dyeing & Finishing)</i> , No. 15, 01 August 2012 (2012-08-01), ISSN: 1000-4017, the abstract	1-10
A	JP 2003210519 A (RIN GISAN) 29 July 2003 (2003-07-29) entire document	1-10
A	CN 108755145 A (GUANGZHOU UNIVERSITY) 06 November 2018 (2018-11-06) entire document	1-10
A	CN 108978210 A (JIESHOU SHENGZE SHOES CO., LTD.) 11 December 2018 (2018-12-11) entire document	1-10
A	Bing Shi et al. "Borneol-Grafted Cellulose for Antifungal Adhesion and Fungal Growth Inhibition" <i>RSC Advances</i> , Vol. 5, No. 64, 31 December 2015 (2015-12-31), ISSN: 2046-2069, pp. 51947-51952	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/090431

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110306340	A	08 October 2019	CN	110306340	B	29 May 2020
CN	103122573	A	29 May 2013	CN	103122573	B	22 June 2016
CN	103147289	A	12 June 2013	CN	103147289	B	03 June 2015
CN	102634977	A	15 August 2012	CN	102634977	B	05 June 2013
CN	103122582	A	29 May 2013	CN	103122582	B	18 February 2015
CN	103122581	A	29 May 2013	CN	103122581	B	18 February 2015
JP	2003210519	A	29 July 2003	None			
CN	108755145	A	06 November 2018	None			
CN	108978210	A	11 December 2018	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/090431

A. 主题的分类

D06M 13/224(2006.01)i; D06M 13/513(2006.01)i; D06M 101/06(2006.01)n; D06M 101/04(2006.01)n

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))

CNKI, CNABS, CNTXT, VEN, ISI WEB OF SCIENCE: 北京化工大学, 王兴, 抗菌, 龙脑, 冰片, 片脑, 桔片, 艾片, 羯布罗香, 梅花脑, 梅冰, +茨醇, 醛基, 硅氧烷, 氧基硅烷, 硅油, 偶联, 氨基硅氧烷, 偶联, 抗菌, 抑菌, 真菌, 细菌, 粘附性, 黏附性, +borneol+, coupl+ agent?, aminosiloxane, amino silicone oil, +bacterial+, +fungus+, adhesion

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
PX	CN 110306340 A (北京化工大学) 2019年 10月 8日 (2019 - 10 - 08) 权利要求1-10	1-10
Y	贾雪平 等. “新型载银抗菌棉织物的研制” 《纺织学报》, 第34卷, 第5期, 2013年 5月 15日 (2013 - 05 - 15), ISSN: 0253-9721, 第1.2节、第3节	1-10
Y	谢子旭. “表面立体化学对材料抗菌粘附的影响研究” 《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技 I 辑》, 第1期, 2019年 1月 15日 (2019 - 01 - 15), ISSN: 1674-0246, 第2.1-2.3节	1-10
Y	CN 103122573 A (泉州红瑞兴纺织有限公司) 2013年 5月 29日 (2013 - 05 - 29) 权利要求1-3	1-10
Y	CN 103147289 A (南通大学) 2013年 6月 12日 (2013 - 06 - 12) 权利要求1-2	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

2020年 8月 7日

国际检索报告邮寄日期

2020年 8月 17日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

王丽娜

电话号码 62084563

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
Y	CN 102634977 A (南通大学) 2012年 8月 15日 (2012 - 08 - 15) 权利要求1-3	1-10
Y	CN 103122582 A (南通大学) 2013年 5月 29日 (2013 - 05 - 29) 权利要求1-3	1-10
Y	CN 103122581 A (南通大学) 2013年 5月 29日 (2013 - 05 - 29) 权利要求1-2	1-10
Y	金瑞娣 等. “载铜抗菌纤维的制备” 《印染》, 第15期, 2012年 8月 1日 (2012 - 08 - 01), ISSN: 1000-4017, 摘要	1-10
A	JP 2003210519 A (RIN GISAN) 2003年 7月 29日 (2003 - 07 - 29) 全文	1-10
A	CN 108755145 A (广州大学) 2018年 11月 6日 (2018 - 11 - 06) 全文	1-10
A	CN 108978210 A (界首市盛泽鞋业有限公司) 2018年 12月 11日 (2018 - 12 - 11) 全文	1-10
A	Bing Shi 等. “Borneol-grafted cellulose for antifungal adhesion and fungal growth inhibition” 《RSC Advances》, 第5卷, 第64期, 2015年 12月 31日 (2015 - 12 - 31), ISSN: 2046-2069, 第51947-51952页	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/090431

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	110306340	A	2019年 10月 8日	CN 110306340 B	2020年 5月 29日
CN	103122573	A	2013年 5月 29日	CN 103122573 B	2016年 6月 22日
CN	103147289	A	2013年 6月 12日	CN 103147289 B	2015年 6月 3日
CN	102634977	A	2012年 8月 15日	CN 102634977 B	2013年 6月 5日
CN	103122582	A	2013年 5月 29日	CN 103122582 B	2015年 2月 18日
CN	103122581	A	2013年 5月 29日	CN 103122581 B	2015年 2月 18日
JP	2003210519	A	2003年 7月 29日	无	
CN	108755145	A	2018年 11月 6日	无	
CN	108978210	A	2018年 12月 11日	无	