

(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
2017 年 7 月 27 日 (27.07.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/125038 A1

- (51) 国际专利分类号:
A61L 2/20 (2006.01) A01M 13/00 (2006.01)
A61L 101/40 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/071670
- (22) 国际申请日: 2017 年 1 月 19 日 (19.01.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610033962.6 2016 年 1 月 19 日 (19.01.2016) CN
- (71) 申请人: 中国科学院上海有机化学研究所 (SHANGHAI INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国上海市徐汇区零陵路 345 号, Shanghai 200032 (CN)。华东理工大学 (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。上海博物馆 (SHANGHAI MUSEUM) [CN/CN]; 中国上海市黄浦区人民大道 201 号, Shanghai 200003 (CN)。
- (72) 发明人: 姜标 (JIANG, Biao); 中国上海市徐汇区零陵路 345 号, Shanghai 200032 (CN)。张琛 (ZHANG, Chen); 中国上海市徐汇区零陵路 345 号, Shanghai 200032 (CN)。陶黎明 (TAO, Liming); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。周新

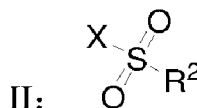
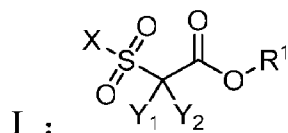
光 (ZHOU, Xinguang); 中国上海市黄浦区人民大道 201 号, Shanghai 200003 (CN)。吴来明 (WU, Laiming); 中国上海市黄浦区人民大道 201 号, Shanghai 200003 (CN)。

- (74) 代理人: 上海海颂知识产权代理事务所 (普通合伙) (SHANGHAI HISONG IP LAW FIRM (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国上海市松江区广富林路 697 弄 21 号 2106 室何葆芳, Shanghai 201613 (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, 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, 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, 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,

[见续页]

(54) Title: METHOD OF FUMIGATION FOR PREVENTION AND TREATMENT OF PESTS AND MILDEW ON CULTURAL RELICS

(54) 发明名称: 一种用于防治文物虫霉的熏蒸方法



(57) Abstract: Disclosed is a method of fumigation for the prevention and treatment of pests and mildew on cultural relics. The method comprises the following operation processes: placing a fumigant and cultural relics into a fumigation chamber, fumigating the cultural relics at 25-45°C for 1-36 hours, followed by extracting air under a reduced pressure for 1-3 hours, opening the fumigation chamber, and removing the cultural relics. The fumigant is a compound of the chemical structure shown by general formula I or general formula II. The invention not only realizes the safe and effective prevention and treatment of common pests and mildew damage to cultural relics, but also has the advantages of minimal environmental pollution and environmental protection. In particular, the invention can realize the one-time treatment of cultural relics of various materials and with a variety of mildew, bacteria and pests on the cultural relics under the same fumigation environment; and after the fumigation treatment of the invention, the cultural relics can be placed in a museum environment of a historical relics collection for at least half a year and will no longer regenerate mildew, bacteria and pests. In addition, the method of the invention also has advantages such as simple operation, a low cost, and a wide range of applicable materials and mildew, bacteria and pests.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2017/125038 A1



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

— 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则 4.17(iii))

根据细则 4.17 的声明:

- 关于发明人身份(细则 4.17(i))
- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明公开了一种用于防治文物虫霉的熏蒸方法，其包括如下操作：将熏蒸剂与文物放入熏蒸箱内，在 25～45℃ 下进行熏蒸 1～36 小时后，减压抽气 1～3 小时，打开熏蒸箱，移出文物；所述熏蒸剂是具有通式 I 或者通式 II 所示化学结构的化合物。本发明不仅实现了对文物常见虫霉病害的安全有效防治，而且对环境的污染最低，具有绿色环保的优点；尤其是，本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种文物霉、菌、害虫进行一次性处理，并且经过本发明熏蒸处理后的文物，能在文物馆藏环境下放置至少半年以上不再复生霉、菌、害虫；另外，本发明方法还具有操作简单，成本低，适用的材质和霉、菌、害虫范围广等优点。

一种用于防治文物虫霉的熏蒸方法

技术领域

本发明是涉及一种用于防治文物虫霉的熏蒸方法，属于文物保存技术领域。

5

背景技术

文物作为一类具有特殊社会价值的物品，它可以从社会的各个角度反映出当时文化、科学技术水平和生产状况，以及当时人们在社会各个阶层的生活喜好、习惯和状况，对于传承人类文明具有无可替代的重大作用。因此，文物保护工作意义重大。

10 由于馆藏文物中相当一部分为各种材质的有机质文物，如丝、竹、棉、纸张、毛皮、漆木等，而文物中的有机质成分可以为微生物和害虫的生长、生理代谢等活动提供大量丰富的养料和养分，因此，微生物和害虫对文物造成的危害程度是极为严重的，因而对文物进行防虫防霉处理成为文物保护工作中一项重要内容。

但由于文物本身所具有的不可复制性、不可再生性和唯一性，决定了文物工作者不可能采用常规的防虫防霉方法对其进行保护。因为，一旦使文物受损，将造成无法弥补的巨大损失，文物的保护效果将直接关系到文物的寿命和价值。

目前，广泛用于文物消毒的杀虫灭菌方法主要有充气（二氧化碳、氮气）除氧等物理杀虫法以及采用环氧乙烷、溴甲烷、硫酰氟等熏蒸剂进行熏蒸的化学防治法。虽然现有的这几种方法能在一定程度上达到杀虫灭菌的效果，但各有其不足之处，例如：氮气杀虫时
20 间长，且不同昆虫对高纯度氮气的耐受力差异显著；二氧化碳由于呈弱酸性，在高湿度的条件下对被处理的材料有影响，特别是含氧化铅的材料，短时间即会生成碳酸盐；环氧乙烷属于易爆物质，且具有诱变性；溴甲烷的杀菌能力较差，并且自 1997 年第九次“蒙特利尔议定书缔约国会议”后开始，发达国家已经约定从 2005 年起逐步停止使用溴甲烷，而且根据蒙特利尔协议，到 2015 年，我国也将被禁止使用溴甲烷；硫酰氟由于其疏水性，很难
25 渗透到含水的虫卵中，因而杀卵能力差，且氟化物的沉积对人体骨骼有中毒的危险。另外，硫酰氟温室效应显著，硫酰氟排放造成的温室效应大约是等量的二氧化碳的 5000 倍！因此，研究开发一种既能有效防虫防霉，又不影响文物材质和人体健康，同时也不污染环境的安全环保的文物保存方法，是摆在世界各国文物保护工作者面前急需解决的一大难题。

虽然中国专利 CN201310403788.6 公开的文物熏蒸消毒方法，利用植物中的有效成分代替环氯乙烷、溴甲烷等熏蒸剂，解决了易爆性、对环境的破坏性及人体的安全无害性，但
30

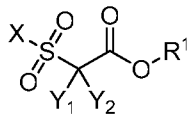
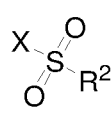
该方法需要将植物熏蒸剂与文物放入熏蒸箱后，熏蒸用的植物精油用量也较大，另外还需通入高纯氮气，而且对不同的霉菌病害类型及文物材质，需要选择特定的湿度条件和熏蒸时间，例如：对于纸张、骨质、象牙材质的文物，需要调节湿度在 50-55%；对于纺织品、木质、皮革制品材质的文物，需要调节湿度在 50-60%；一般对于黑曲霉、黄曲霉等霉菌，需熏蒸 20-24 小时；因此，此专利技术不仅操作繁琐，而且不能实现在同一环境下对多种材质的文物和各种细菌霉菌进行一次性熏蒸处理，关键是，该专利技术并未告知文物经过所述的熏蒸消毒方法处理后，再放置在文物馆藏环境下再复生霉菌的情况。

发明内容

针对现有技术存在的上述问题和需求，本发明的目的是提供一种绿色环保、安全有效的用于防治文物虫霉的熏蒸方法。

为实现上述发明目的，本发明采用如下技术方案：

一种用于防治文物虫霉的熏蒸方法，包括如下操作：将熏蒸剂与文物放入熏蒸箱内，在 25~45℃ 下进行熏蒸 1~36 小时后，减压抽气 1~3 小时，打开熏蒸箱，移出文物；所述

熏蒸剂是具有通式 I： 或者通式 II： 所示化学结构的化合物，其中，所述通式 I 中：X 为卤素或羟基；Y₁ 和 Y₂ 各自独立选自 H 或 F；R¹ 为 R³ 取代的 C₁-C₁₀ 烷基、R³ 取代的 C₂-C₁₀ 烯基、R³ 取代的苯基、R³ 取代的苄基、R³ 取代的 C₃-C₈ 环烷基、R³ 取代的 C₃-C₈ 环烯基或 R³ 取代的金刚烷基；所述 R³ 选自氢、羟基、卤素、C₁-C₃ 烷基、C₂-C₃ 烯基中的至少一种；所述通式 II 中：X 为卤素或羟基；R² 为 R³ 取代的 C₁-C₄ 烷基、R³ 取代的 C₂-C₄ 烯基、R³ 取代的苯基、R³ 取代的苄基、R³ 取代的 C₃-C₈ 环烷基、R³ 取代的 C₃-C₈ 环烯基或 R³ 取代的金刚烷基；所述 R³ 选自氢、羟基、卤素、C₁-C₃ 烷基、C₂-C₃ 烯基中的至少一种。

作为优选方案，所述通式 I 中：X 为 F、Cl、Br 或 OH；Y₁ 和 Y₂ 同时为 F 或 Y₁、Y₂ 其中之一为 F；R¹ 为 R³ 取代的 C₁-C₁₀ 烷基、R³ 取代的 C₂-C₁₀ 烯基、R³ 取代的苯基、R³ 取代的苄基、R³ 取代的 C₃-C₆ 环烷基、R³ 取代的 C₃-C₆ 环烯基或 R³ 取代的金刚烷基；所述 R³ 选自氢、羟基、氟、氯、溴、甲基、乙基、异丙基、烯丙基中的至少一种。

作为进一步优选方案，所述通式 I 中：X 为 F 或 Cl；Y₁ 和 Y₂ 同时为 F；R¹ 为 R³ 取代的 C₁-C₄ 烷基、R³ 取代的 C₂-C₄ 烯基、R³ 取代的苯基或 R³ 取代的 C₃-C₆ 环烷基；所述 R³ 选自氢、羟基、氟、氯中的至少一种。

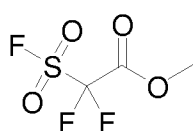
作为更进一步优选方案,所述通式I中: X为F; Y₁和Y₂同时为F; R¹为C₁-C₄烷烃基、C₂-C₄烯烃基、苯基或C₃-C₇环烷基(即: R³为氢)。

作为优选方案,所述通式II中: X为F、Cl、Br或OH; R²为R³取代的C₁-C₄烷烃基、R³取代的C₂-C₄烯烃基、R³取代的苯基、R³取代的苄基、R³取代的C₃-C₇环烷基、R³取代的C₃-C₇环烯基或R³取代的金刚烷基; 所述R³选自氢、羟基、氟、氯、溴、甲基、乙基、异丙基、烯丙基中的至少一种。

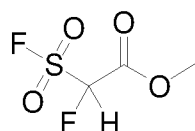
作为进一步优选方案,所述通式II中: X为F或Cl; R²为R³取代的C₁-C₄烷烃基、R³取代的C₂-C₄烯烃基、R³取代的C₃-C₇环烷基或R³取代的苯基; 所述R³选自氢、羟基、氟、氯中的至少一种。

10 作为更进一步优选方案,所述通式II中: X为F; R²为C₁-C₄烷烃基、C₂-C₄烯烃基或苯基(即: R³为氢)。

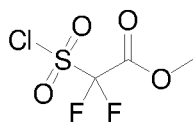
具体说,本发明的熏蒸剂包括但不限于具有下述化学结构式的化合物:



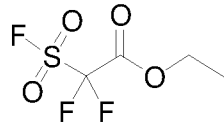
(简记为熏蒸剂 1)、



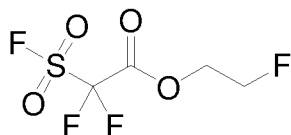
(简记为熏蒸剂 2)、



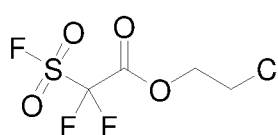
(简记为熏蒸剂 3)、



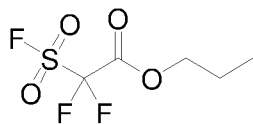
(简记为熏蒸剂 4)、



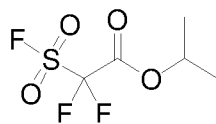
(简记为熏蒸剂 5)、



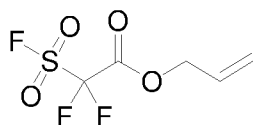
(简记为熏蒸剂 6)、



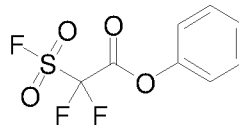
(简记为熏蒸剂 7)、



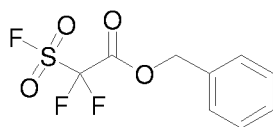
(简记为熏蒸剂 8)、



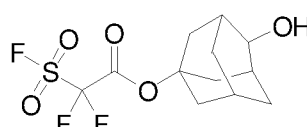
(简记为熏蒸剂 9)、



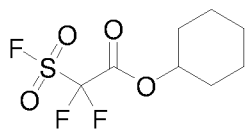
(简记为熏蒸剂 10)、



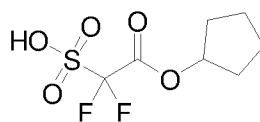
(简记为熏蒸剂 11)、



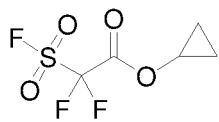
(简记为熏蒸剂 12)、



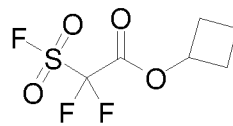
(简记为熏蒸剂 13)、



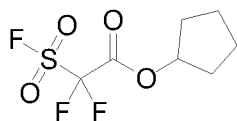
(简记为熏蒸剂 14)、



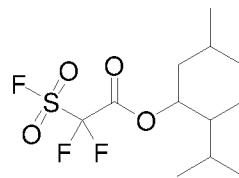
(简记为熏蒸剂 15)、



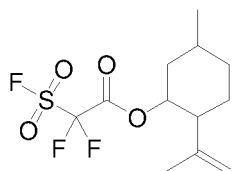
(简记为熏蒸剂 16)、



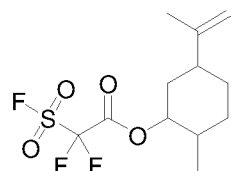
(简记为熏蒸剂 17)、



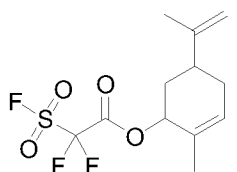
(简记为熏蒸剂 18)、



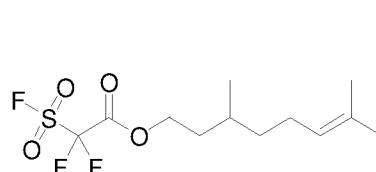
(简记为熏蒸剂 19)、



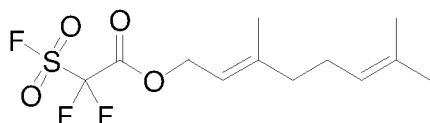
(简记为熏蒸剂 20)、



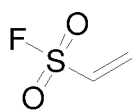
(简记为熏蒸剂 21)、



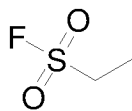
(简记为熏蒸剂 22)、



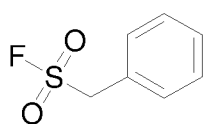
(简记为熏蒸剂 23);



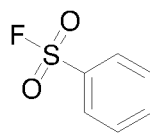
(简记为熏蒸剂 24)、



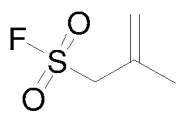
(简记为熏蒸剂 25)、



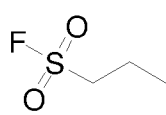
(简记为熏蒸剂 26)、



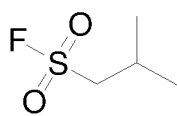
(简记为熏蒸剂 27)、



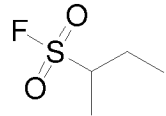
(简记为熏蒸剂 28)、



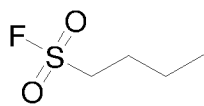
(简记为熏蒸剂 29)、



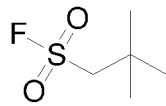
(简记为熏蒸剂 30)、



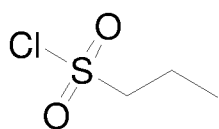
(简记为熏蒸剂 31)、



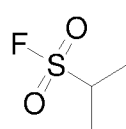
(简记为熏蒸剂 32)、



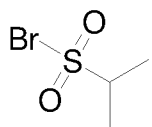
(简记为熏蒸剂 33)、



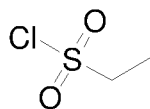
(简记为熏蒸剂 34)、



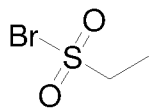
(简记为熏蒸剂 35)、



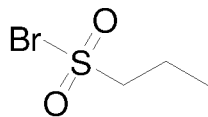
(简记为熏蒸剂 36)、



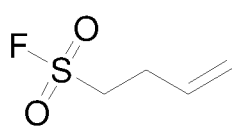
(简记为熏蒸剂 37)、



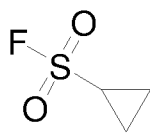
(简记为熏蒸剂 38)、



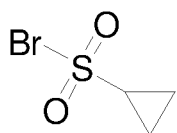
(简记为熏蒸剂 39)、



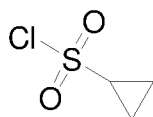
(简记为熏蒸剂 40)、



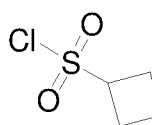
(简记为熏蒸剂 41)、



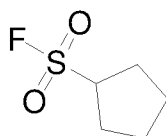
(简记为熏蒸剂 42)、



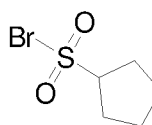
(简记为熏蒸剂 43)、



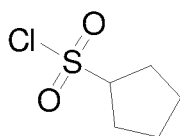
(简记为熏蒸剂 44)、



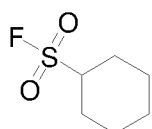
(简记为熏蒸剂 45)、



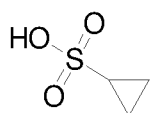
(简记为熏蒸剂 46)、



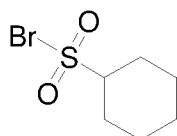
(简记为熏蒸剂 47)、



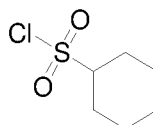
(简记为熏蒸剂 48)、



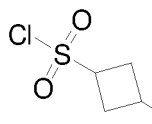
(简记为熏蒸剂 49)、



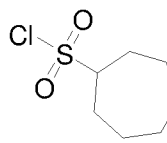
(简记为熏蒸剂 50)、



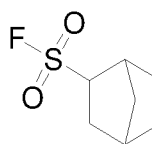
(简记为熏蒸剂 51)、



(简记为熏蒸剂 52)、



(简记为熏蒸剂 53)、



(简记为熏蒸剂 54)。

作为优选方案，将所述熏蒸剂负载在具有吸附作用的载体材料上，所述的载体材料包

括但不限于滤纸、硅胶、滤膜、棉花、海绵或布等。

作为优选方案，将负载有熏蒸剂的载体材料放置在具有向外扩散的口或网孔面的中空装置中，所述的中空装置包括但不限于箱式结构、盒式结构、笼式结构或袋子等。

作为进一步优选方案，所述中空装置具有风扇和调速功能。

5 作为进一步优选方案，所述中空装置具有自加热和调温功能。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

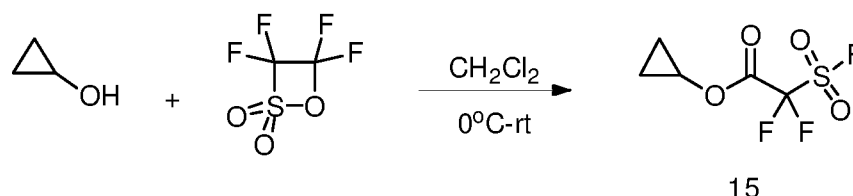
10 本发明通过选用具有通式 I 或 II 结构的化合物作为熏蒸剂，不仅实现了对文物常见虫霉病害的安全有效防治，而且对环境的污染最低，没有熏蒸剂残留问题，不影响文物材质和人体健康，具有绿色环保的优点；尤其是，本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种文物霉、菌以及害虫进行一次性处理，并且经过本发明熏蒸处理后的文物，能在文物馆藏环境下放置至少半年以上不再复生霉、菌和害虫；另外，本发明方法还具有操作简单，成本低，适用的材质和霉、菌、害虫范围广等优点，对文物的安全长久保存具有重要价值和深远意义。

15 具体实施方式

下面通过实施例对本发明的技术方案做进一步详细说明。

实施例 1：熏蒸剂的制备

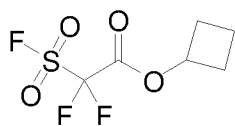
1、熏蒸剂 15（2,2-二氟-2-(磺酰氟基)乙酸环丙酯）的制备：



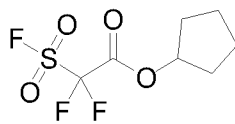
20 取环丙醇（58 mg）加入二氯甲烷（10mL），在冰水浴冷却下滴加全氟磺酸酯（1mL），滴毕，自然升至室温，反应完全后，加水淬灭反应，用二氯甲烷萃取（100 mL×2），水洗（10 mL×2），饱和食盐水洗（10 mL×2），无水硫酸钠干燥，加压蒸除溶剂，得到粗品熏蒸剂 15（2,2-二氟-2-(磺酰氟基)乙酸环丙酯），摩尔收率 90%；¹HNMR(CDCl₃) δ(ppm) 2.70 (m, 1H), 0.60 (m, 2H), 0.35 (m, 2H). LR-ESI: [M+H]⁺ 218.99.

25 2、熏蒸剂 16、17、18、19、20、21、22、23 的制备：

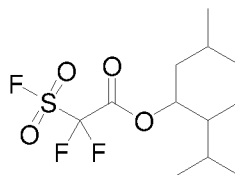
参照 1 中熏蒸剂 15 的制备方法，分别将环丁醇、环戊醇、薄荷醇、异胡薄荷醇、二氢香芹醇、香芹醇、香茅醇、柠檬醇与全氟磺酸酯进行反应，从而可制得相对应的熏蒸剂：



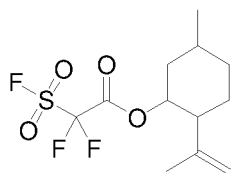
(16); $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm) 4.23 (m, 1H), 2.30 (m, 2H), 1.91-2.08 (m, 4H). LR-ESI: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 233.0;



(17); $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm) 4.12 (m, 1H), 1.92 (m, 2H), 1.46-1.63 (m, 6H). LR-ESI: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 247.02;

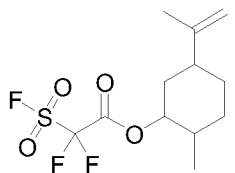


5 (18); $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm) 4.03 (m, 1H), 1.85-1.98 (m, 2H), 1.50-1.62 (m, 5H), 1.20-1.29 (m, 2H), 0.97 (d, $J = 5.6$ Hz, 3H), 0.89 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H). LR-ESI: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 317.10;

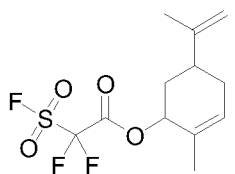


(19); $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm) 5.10 (s, 1H), 4.90 (s, 1H), 4.04 (m, 1H), 2.65 (m, 1H), 1.90 (s, 3H), 1.55-1.69 (m, 5H), 1.25-1.35 (m, 2H), 0.95 (d, $J = 5.6$ Hz, 3H).

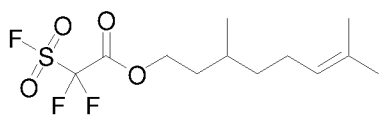
10 LR-ESI: $[\text{M}]^+$ 314.08;



(20); $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm) 5.11 (s, 1H), 4.87 (s, 1H), 4.08 (m, 1H), 2.20 (m, 1H), 2.10 (m, 1H), 1.88 (s, 3H), 1.56-1.72 (m, 4H), 1.22-1.34 (m, 2H), 0.94 (d, $J = 5.6$ Hz, 3H). LR-ESI: $[\text{M}]^+$ 314.08;

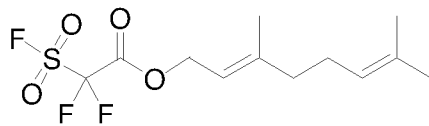


15 (21); $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm) 5.32 (m, 1H), 5.15 (s, 1H), 4.93 (s, 1H), 4.32 (m, 1H), 2.30 (m, 1H), 1.75-1.90 (m, 4H), 1.86 (s, 3H), 1.82 (s, 3H). LR-ESI: $[\text{M}+1]^+$ 313.06;



(22); $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm) 5.22 (s, 1H), 4.07 (m, 2H), 2.01 (m, 2H), 1.85 (s, 3H), 1.73 (s, 3H), 1.50-1.61 (m, 5H), 0.98 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H). LR-ESI: $[\text{M}+1]^+$

317.10;

(23); $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm) 5.38 (m, 1H), 5.22 (m, 1H),

4.45 (m, 2H), 2.10 (m, 2H), 2.04 (m, 2H), 1.90 (s, 3H), 1.88 (s, 3H), 1.80 (s, 3H). LR-ESI:

[M+1] $^+$ 315.08。

5 3、其余熏蒸剂的制备:

由于其余熏蒸剂均是已知化合物, 均可按照各自公开的制备方法制备得到。

实施例 2: 文物熏蒸实验

文物材质: 纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害: 曲霉、青霉、木霉、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、巨大芽孢杆菌、枯草杆菌和

10 荧光假单孢杆菌等

熏蒸剂: 熏蒸剂 24 (, CAS 号: 677-25-8)

将熏蒸剂与文物样品置入熏蒸箱中, 封闭熏蒸箱, 控制熏蒸箱内的温度为 25℃, 进行熏蒸 36 小时后, 减压抽气 2 小时, 打开熏蒸箱, 移出文物样品。

15 由显微镜检测得知: 经上述熏蒸处理后的文物样品上已没有任何霉、菌生长; 由气相色谱与质谱联用仪检测分析得知: 经上述熏蒸处理后的文物样品上没有熏蒸剂残留。

将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室, 定期进行霉、菌跟踪检测, 检测结果见下表所示:

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
霉、菌生长情况	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌

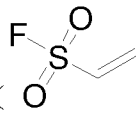
说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种霉、菌进行一次性处理。

20 另外, 通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品, 发现颜色均没有发生明显变化; 通过拉力仪测试得知, 经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化; 通过纸张耐折度仪测试得知, 经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化; 且通过扫描电镜观察发现, 经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也没有发生明显变化。

实施例 3-1: 文物熏蒸实验

25 文物材质: 纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害：曲霉、青霉、木霉、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、巨大芽孢杆菌、枯草杆菌和荧光假单胞杆菌等

熏蒸剂：熏蒸剂 24 ( , CAS 号：677-25-8)

将熏蒸剂与文物样品置入熏蒸箱中，封闭熏蒸箱，控制熏蒸箱内的温度为 25℃，进行
5 熏蒸 24 小时后，减压抽气 2 小时，打开熏蒸箱，移出文物样品。

由显微镜检测得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上已没有任何霉、菌生长；由气相色谱与质谱联用仪检测分析得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上没有熏蒸剂残留。

将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室，定期进行霉、菌跟踪检测，检测结果见下表所示：

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
霉、菌生长情况	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌

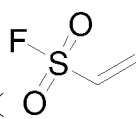
10 说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种霉、菌进行一次性处理。

另外，通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品，发现颜色均没有发生明显变化；通过拉力仪测试得知，经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化；通过纸张耐折度仪测试得知，经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化；且通过扫描电镜观察发现，经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也
15 没有发生明显变化。

实施例 3-2：文物熏蒸实验

文物材质：纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害：曲霉、青霉、木霉、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、巨大芽孢杆菌、枯草杆菌和荧光假单胞杆菌等

熏蒸剂：熏蒸剂 24 ( , CAS 号：677-25-8)

20 先将熏蒸剂负载在滤纸片上，再将其放入熏蒸盒内，设定熏蒸盒温度为 35℃后立即将熏蒸盒与文物样品一起置入熏蒸箱中，封闭熏蒸箱，控制熏蒸箱内的温度为 25℃，进行熏蒸 18 小时后，减压抽气 2 小时，打开熏蒸箱，移出文物样品。

由显微镜检测得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上已没有任何霉、菌生长；由气相色谱与质谱联用仪检测分析得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上没有熏蒸剂残留。
25

将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室，定期进行霉、菌跟踪检测，

检测结果见下表所示：

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
霉、菌生长情况	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌

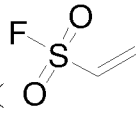
说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种霉、菌进行一次性处理。

另外，通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品，发现颜色均没有发生明显变化；通过拉力仪测试得知，经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化；通过纸张耐折度仪测试得知，经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化；且通过扫描电镜观察发现，经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也没有发生明显变化。

实施例 3-3：文物熏蒸实验

文物材质：纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害：曲霉、青霉、木霉、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、巨大芽孢杆菌、枯草杆菌和荧光假单孢杆菌等

熏蒸剂：熏蒸剂 24 ( , CAS 号：677-25-8)

先将熏蒸剂负载在滤纸片上，再将其放入熏蒸盒内，设定熏蒸盒风力 2 级（中）后即将熏蒸盒与文物样品置入熏蒸箱中，封闭熏蒸箱，控制熏蒸箱内的温度为 25℃，进行熏蒸 16 小时后，减压抽气 2 小时，打开熏蒸箱，移出文物样品。

由显微镜检测得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上已没有任何霉、菌生长；由气相色谱与质谱联用仪检测分析得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上没有熏蒸剂残留。

将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室，定期进行霉、菌跟踪检测，检测结果见下表所示：

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
霉、菌生长情况	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌

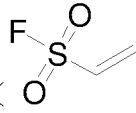
说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种霉、菌进行一次性处理。

另外，通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品，发现颜色均没有发生明显变化；通过拉力仪测试得知，经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化；通过纸张耐折度仪测试得知，经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化；且通过扫描电镜观察发现，经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也没有发生明显变化。

实施例 3-4：文物熏蒸实验

文物材质：纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害：曲霉、青霉、木霉、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、巨大芽孢杆菌、枯草杆菌和
荧光假单胞杆菌等

熏蒸剂：熏蒸剂 24 ( , CAS 号：677-25-8)

将熏蒸剂与文物样品置入熏蒸箱中，封闭熏蒸箱，控制熏蒸箱内的温度为 35℃，进行
熏蒸 20 小时后，减压抽气 2 小时，打开熏蒸箱，移出文物样品；

由显微镜检测得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上已没有任何霉、菌生长；由气相
色谱与质谱联用仪检测分析得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上没有熏蒸剂残留。

将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室，定期进行霉、菌跟踪检测，
检测结果见下表所示：

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
霉、菌生长情况	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌

说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种霉、菌进行一次性处理。

另外，通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品，发现颜色均有略微变黄；通过
拉力仪测试得知，经上述熏蒸处理后的文物样品的强度均有略微变差；通过纸张耐折度仪
测试得知，经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均也略微变差；且通过扫描电镜观
察发现，经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列发生略微改变。

通过比较实施例 3-1 和 3-2 可见：通过将熏蒸剂先负载在滤纸片上，然后放入熏蒸盒内，
并使熏蒸盒具有加热功能，可实现在较短熏蒸时间内达到相同熏蒸效果，而且对文物材质
不会产生任何伤害。

通过比较实施例 3-1 和 3-3 可见：通过将熏蒸剂先负载在滤纸片上，然后放入熏蒸盒内，
并使熏蒸盒具有风扇功能，可实现在较短熏蒸时间内达到相同熏蒸效果，而且对文物材质
不会产生任何伤害。

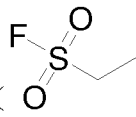
通过比较实施例 3-1 和 3-4 可见：在同等条件下，虽然直接调节熏蒸箱内的温度对熏蒸
效果没有影响，但温度的升高会对置入熏蒸箱内的文物的颜色及其它性能产生一定的影响。

实施例 4：文物熏蒸实验

文物材质：纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害：曲霉、青霉、木霉、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、巨大芽孢杆菌、枯草杆菌和

荧光假单孢杆菌等

熏蒸剂：熏蒸剂 25 (, CAS 号：754-03-0)

将熏蒸剂与文物样品置入熏蒸箱中，封闭熏蒸箱，控制熏蒸箱内的温度为 45℃，进行熏蒸 1 小时后，减压抽气 2 小时，打开熏蒸箱，移出文物样品。

5 由显微镜检测得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上已没有任何霉、菌生长；由气相色谱与质谱联用仪检测分析得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上没有熏蒸剂残留。

将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室，定期进行霉、菌跟踪检测，检测结果见下表所示：

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
霉、菌生长情况	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌

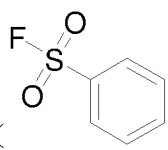
说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种霉、菌进行一次性处理。

10 另外，通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品，发现颜色均没有发生明显变化；通过拉力仪测试得知，经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化；通过纸张耐折度仪测试得知，经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化；且通过扫描电镜观察发现，经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也没有发生明显变化。

15 实施例 5：文物熏蒸实验

文物材质：纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害：曲霉、青霉、木霉、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、巨大芽孢杆菌、枯草杆菌和荧光假单孢杆菌等

熏蒸剂：熏蒸剂 27 (, CAS 号：260417-57-0)

20 将熏蒸剂与文物样品置入熏蒸箱中，封闭熏蒸箱，控制熏蒸箱内的温度为 30℃，进行熏蒸 4 小时后，减压抽气 2 小时，打开熏蒸箱，移出文物样品。

由显微镜检测得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上已没有任何霉、菌生长；由气相色谱与质谱联用仪检测分析得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上没有熏蒸剂残留。

25 将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室，定期进行霉、菌跟踪检测，检测结果见下表所示：

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
霉、菌生长情况	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌

说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种霉、菌进行一次性处理。

另外, 通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品, 发现颜色均没有发生明显变化; 通过拉力仪测试得知, 经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化; 通过纸张耐折度仪测试得知, 经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化;

- 5 且通过扫描电镜观察发现, 经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也没有发生明显变化。

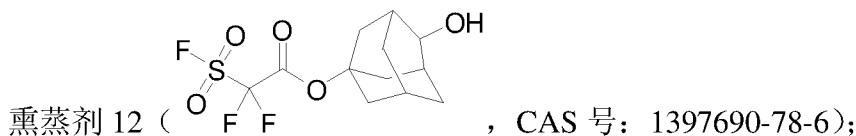
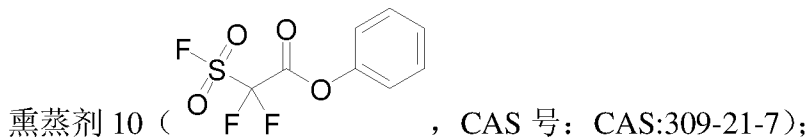
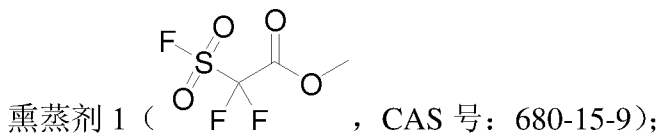
实施例 6: 文物熏蒸实验

文物材质: 纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害: 曲霉、青霉、木霉、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、巨大芽孢杆菌、枯草杆菌和

- 10 荧光假单孢杆菌等

熏蒸剂:



- 15 将熏蒸剂 1、10、12 中的任意一种与文物样品置入熏蒸箱中, 封闭熏蒸箱, 控制熏蒸箱内的温度为 25℃, 进行熏蒸 24 小时后, 减压抽气 2 小时, 打开熏蒸箱, 移出文物样品。

由显微镜检测得知: 经上述任意一种熏蒸剂熏蒸处理后的文物样品上, 均已没有任何霉、菌生长; 由气相色谱与质谱联用仪检测分析得知: 经上述任意一种熏蒸剂熏蒸处理后的文物样品上均没有熏蒸剂残留。

- 20 将经过本实施例上述任意一种熏蒸剂熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室, 定期进行霉、菌跟踪检测, 均具有如下检测结果:

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
霉、菌生长情况	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌

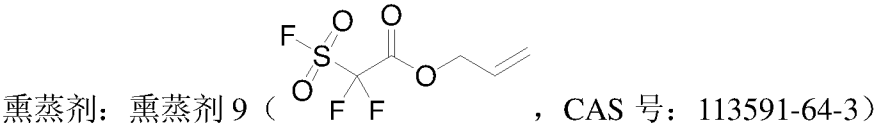
说明本发明采用上述任意一种熏蒸剂熏蒸处理可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种霉、菌进行一次性处理。

另外，通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品，发现颜色均没有发生明显变化；通过拉力仪测试得知，经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化；通过纸张耐折度仪测试得知，经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化；且通过扫描电镜观察发现，经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也没有发生明显变化。

实施例 7：文物熏蒸实验

文物材质：纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害：曲霉、青霉、木霉、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、巨大芽孢杆菌、枯草杆菌和荧光假单孢杆菌等



先将熏蒸剂负载在脱脂棉片上，再将其放入熏蒸盒内，设定熏蒸盒温度为 45℃后立即将熏蒸盒与文物样品一起置入熏蒸箱中，封闭熏蒸箱，控制熏蒸箱内的温度为 25℃，进行熏蒸 8 小时后，减压抽气 2 小时，打开熏蒸箱，移出文物样品。

由显微镜检测得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上已没有任何霉、菌生长；由气相色谱与质谱联用仪检测分析得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上没有熏蒸剂残留。

将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室，定期进行霉、菌跟踪检测，检测结果见下表所示：

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
霉、菌生长情况	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌

说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种霉、菌进行一次性处理。

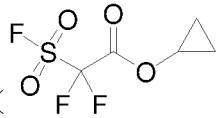
另外，通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品，发现颜色均没有发生明显变化；通过拉力仪测试得知，经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化；通过纸张耐折度仪测试得知，经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化；且通过扫描电镜观察发现，经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也没有发生明显变化。

实施例 8：文物熏蒸实验

文物材质：纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害：曲霉、青霉、木霉、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、巨大芽孢杆菌、枯草杆菌和荧光假单胞杆菌等

5

熏蒸剂：熏蒸剂 15 ()

先将熏蒸剂负载在脱脂棉片上，再将其放入熏蒸盒内，设定熏蒸盒风力 3 级（强）后立即将熏蒸盒与文物样品置入熏蒸箱中，封闭熏蒸箱，控制熏蒸箱内的温度为 25℃，进行熏蒸 10 小时后，减压抽气 2 小时，打开熏蒸箱，移出文物样品。

由显微镜检测得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上已没有任何霉、菌生长；由气相色谱与质谱联用仪检测分析得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上没有熏蒸剂残留。

将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室，定期进行霉、菌跟踪检测，检测结果见下表所示：

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
霉、菌生长情况	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌

说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种霉、菌进行一次性处理。

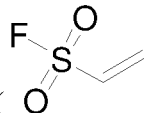
另外，通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品，发现颜色均没有发生明显变化；通过拉力仪测试得知，经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化；通过纸张耐折度仪测试得知，经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化；且通过扫描电镜观察发现，经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也没有发生明显变化。

实施例 9-1：文物熏蒸实验

20

文物材质：纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害：黑皮蠹、小圆皮蠹、衣鱼、袋衣蛾、烟草甲、书虱、蟑螂和白蚁等

熏蒸剂：熏蒸剂 24 ( , CAS 号：677-25-8)

将熏蒸剂与文物样品置入熏蒸箱中，封闭熏蒸箱，控制熏蒸箱内的温度为 25℃，进行熏蒸一定时间后，减压抽气 2 小时，打开熏蒸箱，移出文物样品，对其中的害虫死亡情况进行监测，详细结果如下表所示：

25

熏蒸时间 病害	3h	6h	8h	12h	18h	24h	30h	36h
袋衣蛾	100%	/	/	/	/	/	/	/
小圆皮蠹	100%	/	/	/	/	/	/	/
黑皮蠹	100%	/	/	/	/	/	/	/
衣鱼	100%	/	/	/	/	/	/	/
烟草甲	100%	/	/	/	/	/	/	/
蟑螂	60%	100%	/	/	/	/	/	/
书虱	100%	/	/	/	/	/	/	/
白蚁	40%	60%	80%	100%	/	/	/	/

由气相色谱与质谱联用仪（GC-MS）检测分析得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上没有熏蒸剂残留。

将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室，定期跟踪害虫生长情况，检测结果见下表所示：

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
害虫存活和生长情况	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫

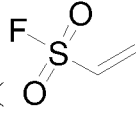
5 说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种害虫进行一次性处理。

另外，通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品，发现颜色均没有发生明显变化；通过拉力仪测试得知，经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化；通过纸张耐折度仪测试得知，经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化；且通过扫描电镜观察发现，经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也
10 没有发生明显变化。

实施例 9-2：文物熏蒸实验

文物材质：纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害：黑皮蠹、小圆皮蠹、衣鱼、袋衣蛾、烟草甲、书虱、蟑螂和白蚁等

熏蒸剂：熏蒸剂 24 ( , CAS 号：677-25-8)

15 先将熏蒸剂负载在滤纸片上，再将其放入熏蒸盒内，设定熏蒸盒温度为 35℃后立即将熏蒸盒与文物样品一起置入熏蒸箱中，封闭熏蒸箱，控制熏蒸箱内的温度为 25℃，进行熏

蒸一定时间后，减压抽气 2 小时，打开熏蒸箱，移出文物样品，对其中的害虫死亡情况进行监测，详细结果如下表所示：

熏蒸时间 病害	2h	6h	8h	12h	18h
袋衣蛾	100%	/	/	/	/
小圆皮蠹	100%	/	/	/	/
黑皮蠹	100%	/	/	/	/
衣鱼	100%	/	/	/	/
烟草甲	100%	/	/	/	/
蟑螂	70%	100%	/	/	/
书虱	100%	/	/	/	/
白蚁	50%	70%	100%	/	/

由气相色谱与质谱联用仪（GC-MS）检测分析得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上没有熏蒸剂残留。

- 5 将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室，定期跟踪害虫生长情况，检测结果见下表所示：

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
害虫存活和生长情况	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫

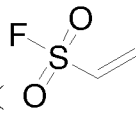
说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种害虫进行一次性处理。

- 另外，通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品，发现颜色均没有发生明显变化；通过拉力仪测试得知，经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化；通过纸张耐折度仪测试得知，经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化；且通过扫描电镜观察发现，经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也没有发生明显变化。

实施例 9-3：文物熏蒸实验

文物材质：纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

- 15 病害：黑皮蠹、小圆皮蠹、衣鱼、袋衣蛾、烟草甲、书虱、蟑螂和白蚁等

熏蒸剂：熏蒸剂 24 ( , CAS 号：677-25-8)

先将熏蒸剂负载在滤纸片上，再将其放入熏蒸盒内，设定熏蒸盒风力 2 级（中）后立即将熏蒸盒与文物样品置入熏蒸箱中，封闭熏蒸箱，控制熏蒸箱内的温度为 25℃，进行熏蒸一定时间后，减压抽气 2 小时，打开熏蒸箱，移出文物样品，对其中的害虫死亡情况进行监测，详细结果如下表所示：

病害 \ 熏蒸时间	2h	6h	8h	12h	16h
袋衣蛾	100%	/	/	/	/
小圆皮蠹	100%	/	/	/	/
黑皮蠹	100%	/	/	/	/
衣鱼	100%	/	/	/	/
烟草甲	100%	/	/	/	/
蟑螂	60%	80%	100%	/	/
书虱	100%	/	/	/	/
白蚁	60%	80%	100%	/	/

- 5 由气相色谱与质谱联用仪（GC-MS）检测分析得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上没有熏蒸剂残留。

将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室，定期跟踪害虫生长情况，检测结果见下表所示：

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
害虫存活和生长情况	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫

说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种害虫进行一次性处理。

- 10 另外，通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品，发现颜色均没有发生明显变化；通过拉力仪测试得知，经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化；通过纸张耐折度仪测试得知，经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化；且通过扫描电镜观察发现，经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也没有发生明显变化。

15 实施例 9-4：文物熏蒸实验

文物材质：纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害：黑皮蠹、小圆皮蠹、衣鱼、袋衣蛾、烟草甲、书虱、蟑螂和白蚁等

C=CS(=O)(=O)F

熏蒸剂：熏蒸剂 24（C=CS(=O)(=O)F，CAS 号：677-25-8）

将熏蒸剂与文物样品置入熏蒸箱中，封闭熏蒸箱，控制熏蒸箱内的温度为 35℃，进行熏蒸一定时间后，减压抽气 2 小时，打开熏蒸箱，移出文物样品，对其中的害虫死亡情况进行监测，详细结果如下表所示：

熏蒸时间 病害	2h	6h	8h	12h	16h	20h
袋衣蛾	100%	/	/	/	/	/
小圆皮蠹	100%	/	/	/	/	/
黑皮蠹	100%	/	/	/	/	/
衣鱼	100%	/	/	/	/	/
烟草甲	100%	/	/	/	/	/
蟑螂	60%	90%	100%	/	/	/
书虱	100%	/	/	/	/	/
白蚁	70%	90%	100%	/	/	/

5 由气相色谱与质谱联用仪（GC-MS）检测分析得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上没有熏蒸剂残留。

将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室，定期跟踪害虫生长情况，检测结果见下表所示：

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
害虫存活和生长情况	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫

说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种害虫进行一次性处理。

10 另外，通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品，发现颜色均有略微变黄；通过拉力仪测试得知，经上述熏蒸处理后的文物样品的强度均有略微变差；通过纸张耐折度仪测试得知，经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均也略微变差；且通过扫描电镜观察发现，经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列发生略微改变。

通过比较实施例 9-1 和 9-2 可见：通过将熏蒸剂先负载在滤纸片上，然后放入熏蒸盒内，
15 并使熏蒸盒具有加热功能，可实现在较短熏蒸时间内达到相同熏蒸效果，而且对文物材质不会产生任何伤害。

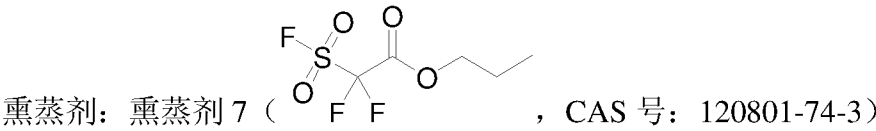
通过比较实施例 9-1 和 9-3 可见：通过将熏蒸剂先负载在滤纸片上，然后放入熏蒸盒内，并使熏蒸盒具有风扇功能，可实现在较短熏蒸时间内达到相同熏蒸效果，而且对文物材质不会产生任何伤害。

通过比较实施例 9-1 和 9-4 可见：在同等条件下，虽然直接调节熏蒸箱内的温度对熏蒸效果没有影响，但温度的升高会对置入熏蒸箱内的文物的颜色及其它性能产生一定的影响。

实施例 10：文物熏蒸实验

文物材质：纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害：黑皮蠹、小圆皮蠹、衣鱼、袋衣蛾、烟草甲、书虱、蟑螂和白蚁等



将熏蒸剂与文物样品置入熏蒸箱中，封闭熏蒸箱，控制熏蒸箱内的温度为 45℃，进行熏蒸一定时间后，减压抽气 2 小时，打开熏蒸箱，移出文物样品，对其中的害虫死亡情况进行监测，详细结果如下表所示：

熏蒸时间 病害	10min	20min	40min	60min
袋衣蛾	100%	/	/	/
小圆皮蠹	100%	/	/	/
黑皮蠹	100%	/	/	/
衣鱼	100%	/	/	/
烟草甲	100%	/	/	/
蟑螂	60%	80%	100%	/
书虱	100%	/	/	/
白蚁	60%	80%	100%	/

由气相色谱与质谱联用仪（GC-MS）检测分析得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上没有熏蒸剂残留。

将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室，定期跟踪害虫生长情况，检测结果见下表所示：

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
害虫存活和生长情况	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫

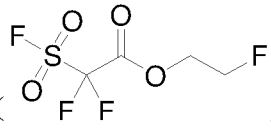
说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种害虫进行一次性处理。

另外，通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品，发现颜色均没有发生明显变化；通过拉力仪测试得知，经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化；通过纸张耐折度仪测试得知，经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化；且通过扫描电镜观察发现，经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也没有发生明显变化。

实施例 11：文物熏蒸实验

文物材质：纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害：黑皮蠹、小圆皮蠹、衣鱼、袋衣蛾、烟草甲、书虱、蟑螂和白蚁等

熏蒸剂：熏蒸剂 5 ( , CAS 号：120801-74-3)

将熏蒸剂与文物样品置入熏蒸箱中，封闭熏蒸箱，控制熏蒸箱内的温度为 30℃，进行熏蒸一定时间后，减压抽气 2 小时，打开熏蒸箱，移出文物样品，对其中的害虫死亡情况进行监测，详细结果如下表所示：

熏蒸时间 病害	2h	4h	6h	9h
袋衣蛾	100%	/	/	/
小圆皮蠹	100%	/	/	/
黑皮蠹	100%	/	/	/
衣鱼	100%	/	/	/
烟草甲	100%	/	/	/
蟑螂	50%	60%	80%	100%
书虱	100%	/	/	/
白蚁	40%	70%	90%	100%

由气相色谱与质谱联用仪（GC-MS）检测分析得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上没有熏蒸剂残留。

将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室，定期跟踪害虫生长情况，

检测结果见下表所示：

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
害虫存活和生长情况	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫

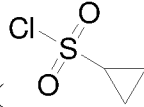
说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种害虫进行一次性处理。

另外，通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品，发现颜色均没有发生明显变化；通过拉力仪测试得知，经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化；通过纸张耐折度仪测试得知，经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化；且通过扫描电镜观察发现，经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也没有发生明显变化。

实施例 12：文物熏蒸实验

文物材质：纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害：黑皮蠹、小圆皮蠹、衣鱼、袋衣蛾、烟草甲、书虱、蟑螂和白蚁等

熏蒸剂：熏蒸剂 43 ( , CAS 号：139631-62-2)

先将熏蒸剂负载在脱脂棉片上，再将其放入熏蒸盒内，设定熏蒸盒温度为 45℃后立即将熏蒸盒与文物样品一起置入熏蒸箱中，封闭熏蒸箱，控制熏蒸箱内的温度为 25℃，进行熏蒸一定时间后，减压抽气 2 小时，打开熏蒸箱，移出文物样品，对其中的害虫死亡情况进行监测，详细结果如下表所示：

熏蒸时间 病害	2h	4h	6h	8h
袋衣蛾	100%	/	/	/
小圆皮蠹	100%	/	/	/
黑皮蠹	100%	/	/	/
衣鱼	100%	/	/	/
烟草甲	100%	/	/	/
蟑螂	50%	60%	80%	100%
书虱	100%	/	/	/
白蚁	40%	70%	90%	100%

由气相色谱与质谱联用仪（GC-MS）检测分析得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上

没有熏蒸剂残留。

将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室，定期跟踪害虫生长情况，检测结果见下表所示：

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
害虫存活和生长情况	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫

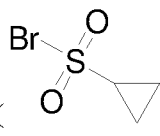
说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种害虫进行一次性处理。

5 另外，通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品，发现颜色均没有发生明显变化；通过拉力仪测试得知，经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化；通过纸张耐折度仪测试得知，经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化；且通过扫描电镜观察发现，经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也没有发生明显变化。

10 **实施例 13：文物熏蒸实验**

文物材质：纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害：黑皮蠹、小圆皮蠹、衣鱼、袋衣蛾、烟草甲、书虱、蟑螂和白蚁等

熏蒸剂：熏蒸剂 42 ( , CAS 号：76876-59-0)

15 先将熏蒸剂负载在脱脂棉片上，再将其放入熏蒸盒内，设定熏蒸盒风力 3 级（强）后立即将熏蒸盒与文物样品置入熏蒸箱中，封闭熏蒸箱，控制熏蒸箱内的温度为 25℃，进行熏蒸一定时间后，减压抽气 2 小时，打开熏蒸箱，移出文物样品，对其中的害虫死亡情况进行监测，详细结果如下表所示：

熏蒸时间 病害	4h	8h	10h	12h	14h
袋衣蛾	100%	/	/	/	/
小圆皮蠹	100%	/	/	/	/
黑皮蠹	100%	/	/	/	/
衣鱼	100%	/	/	/	/
烟草甲	100%	/	/	/	/
蟑螂	50%	60%	70%	100%	/

书虱	100%	/	/	/	/
白蚁	40%	50%	70%	90%	100%

由气相色谱与质谱联用仪（GC-MS）检测分析得知：经上述熏蒸处理后的文物样品上没有熏蒸剂残留。

将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室，定期跟踪害虫生长情况，检测结果见下表所示：

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
害虫存活和生长情况	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫

5 说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种害虫进行一次性处理。

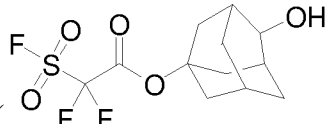
另外，通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品，发现颜色均没有发生明显变化；通过拉力仪测试得知，经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化；通过纸张耐折度仪测试得知，经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化；且通过扫描电镜观察发现，经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也

10 没有发生明显变化。

实施例 14：文物熏蒸实验

文物材质：纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

病害：黑皮蠹、小圆皮蠹、衣鱼、袋衣蛾、烟草甲、书虱、蟑螂和白蚁等

熏蒸剂：熏蒸剂 12 ( , CAS 号：1397690-78-6)

15 将熏蒸剂与文物样品置入熏蒸箱中，封闭熏蒸箱，控制熏蒸箱内的温度为 25℃，进行熏蒸一定时间后，减压抽气 2 小时，打开熏蒸箱，移出文物样品，对其中的害虫死亡情况进行监测，详细结果如下表所示：

熏蒸时间 病害	3h	6h	8h	12h	18h	24h
袋衣蛾	100%	/	/	/	/	/
小圆皮蠹	100%	/	/	/	/	/
黑皮蠹	80%	100%	/	/	/	/
衣鱼	100%	/	/	/	/	/

烟草甲	100%	/	/	/	/	/
蟑螂	40%	60%	80%	90%	100%	/
书虱	70%	100%	/	/	/	/
白蚁	30%	50%	60%	70%	90%	100%

由气相色谱与质谱联用仪 (GC-MS) 检测分析得知: 经上述熏蒸处理后的文物样品上没有熏蒸剂残留。

将经过本实施例熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室, 定期跟踪害虫生长情况, 检测结果见下表所示:

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
害虫存活和生长情况	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫

5 说明本发明可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种害虫进行一次性处理。

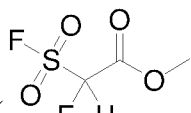
另外, 通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品, 发现颜色均没有发生明显变化; 通过拉力仪测试得知, 经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化; 通过纸张耐折度仪测试得知, 经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化; 且通过扫描电镜观察发现, 经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也
10 没有发生明显变化。

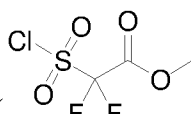
实施例 15: 文物熏蒸实验

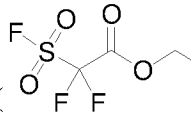
文物材质: 纸张、丝绸、麻布、竹木、皮革和骨制品等

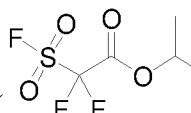
病害: 曲霉、青霉、木霉、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、巨大芽孢杆菌、枯草杆菌、荧光假单胞杆菌、黑皮蠹、小圆皮蠹、衣鱼、袋衣蛾、烟草甲、书虱、蟑螂和白蚁等

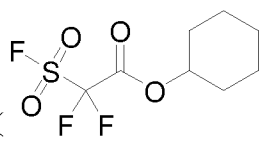
15 熏蒸剂:

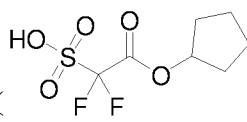
熏蒸剂 2 (, CAS 号: 815-36-1);

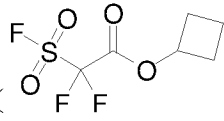
熏蒸剂 3 (, CAS 号: 18225-68-8);

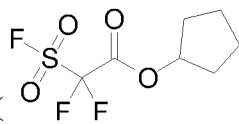
熏蒸剂 4 (, CAS 号: 756-21-8);

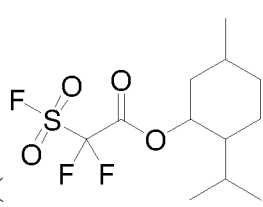
熏蒸剂 8 (, CAS 号: 2927-22-2);

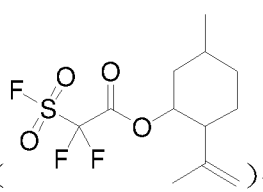
熏蒸剂 13 (, CAS 号: 1536468-56-0);

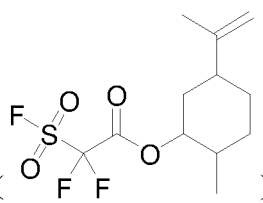
熏蒸剂 14 (, CAS 号: 1536468-56-0);

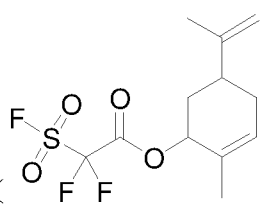
熏蒸剂 16 ();

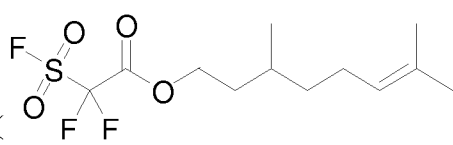
熏蒸剂 17 ();

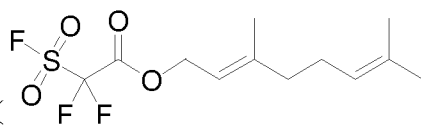
5 熏蒸剂 18 ();

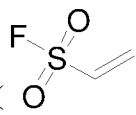
熏蒸剂 19 ();

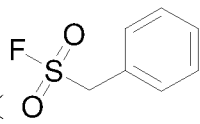
熏蒸剂 20 ();

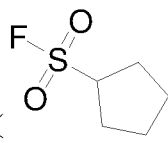
熏蒸剂 21 ();

熏蒸剂 22 ();

10 熏蒸剂 23 ();

熏蒸剂 24 (, CAS 号: 677-25-8);

熏蒸剂 26 (, CAS 号: 154264-08-1);

熏蒸剂 45 (, CAS 号: 2674-37-5)

5 将熏蒸剂 2、3、4、6、8、13、14、16、17、18、19、20、21、22、23、24、26、45 中的任意一种与文物样品置入熏蒸箱中, 封闭熏蒸箱, 控制熏蒸箱内的温度为 25℃, 进行熏蒸一定时间后, 减压抽气 2 小时, 打开熏蒸箱, 移出文物样品, 对其中的害虫死亡情况进行监测, 均得到如下监测结果:

熏蒸时间 病害	3h	6h	8h	12h	18h	24h
袋衣蛾	100%	/	/	/	/	/
小圆皮蠹	100%	/	/	/	/	/
黑皮蠹	100%	/	/	/	/	/
衣鱼	100%	/	/	/	/	/
烟草甲	100%	/	/	/	/	/
蟑螂	60%	100%	/	/	/	/
书虱	100%	/	/	/	/	/
白蚁	40%	60%	80%	100%	/	/

另外: 由显微镜检测得知: 经上述任意一种熏蒸剂熏蒸处理后的文物样品上均已没有任何霉、菌生长; 由气相色谱与质谱联用仪 (GC-MS) 检测分析得知: 经上述任意一种熏蒸剂熏蒸处理后的文物样品上均没有熏蒸剂残留。

10 将经过本实施例上述任意一种熏蒸剂熏蒸处理后的文物样品放置在文物馆藏室, 定期跟踪霉、菌、害虫生长情况, 均得到如下检测结果:

存放时间	0 个月	1 个月	3 个月	6 个月
害虫存活和生长情况	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫	无任何害虫
霉、菌生长情况	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌	无任何霉、菌

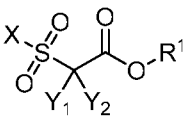
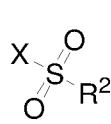
说明本发明采用上述任意一种熏蒸剂熏蒸处理都可实现在同一熏蒸环境下对多种材质的文物和各种害虫及霉、菌进行一次性处理。

另外，通过色差仪观察经上述熏蒸处理后的文物样品，发现颜色均没有发生明显变化；通过拉力仪测试得知，经上述熏蒸处理后的文物样品的强度也均没有发生明显变化；通过
5 纸张耐折度仪测试得知，经上述熏蒸处理后的纸张文物样品的耐折度均没有发生明显变化；且通过扫描电镜观察发现，经上述熏蒸处理后的皮革和骨制品文物样品的纤维组织排列也没有发生明显变化。

最后有必要在此说明的是，以上所述仅为本发明较佳的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，可轻
10 易想到的变化或替换，都应涵盖在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种用于防治文物虫霉的熏蒸方法，其特征在于，包括如下操作：将熏蒸剂与文物放入熏蒸箱内，在 25~45℃ 下进行熏蒸 1~36 小时后，减压抽气 1~3 小时，打开熏蒸箱，

移出文物；所述熏蒸剂是具有通式 I： 或者通式 II： 所示化学结构的化合物，其中，所述通式 I 中：X 为卤素或羟基；Y₁ 和 Y₂ 各自独立选自 H 或 F；R¹ 为 R³ 取代的 C₁-C₁₀ 烷基、R³ 取代的 C₂-C₁₀ 烯基、R³ 取代的苯基、R³ 取代的苄基、R³ 取代的 C₃-C₈ 环烷基、R³ 取代的 C₃-C₈ 环烯基或 R³ 取代的金刚烷基；所述 R³ 选自氢、羟基、卤素、C₁-C₃ 烷基、C₂-C₃ 烯基中的至少一种；所述通式 II 中：X 为卤素或羟基；R² 为 R³ 取代的 C₁-C₄ 烷基、R³ 取代的 C₂-C₄ 烯基、R³ 取代的苯基、R³ 取代的苄基、R³ 取代的 C₃-C₈ 环烷基、R³ 取代的 C₃-C₈ 环烯基或 R³ 取代的金刚烷基；所述 R³ 选自氢、羟基、卤素、C₁-C₃ 烷基、C₂-C₃ 烯基中的至少一种。

2、根据权利要求 1 所述的熏蒸方法，其特征在于，所述通式 I 中：X 为 F、Cl、Br 或 OH；Y₁ 和 Y₂ 同时为 F 或 Y₁、Y₂ 其中之一为 F；R¹ 为 R³ 取代的 C₁-C₁₀ 烷基、R³ 取代的 C₂-C₁₀ 烯基、R³ 取代的苯基、R³ 取代的苄基、R³ 取代的 C₃-C₆ 环烷基、R³ 取代的 C₃-C₆ 环烯基或 R³ 取代的金刚烷基；所述 R³ 选自氢、羟基、氟、氯、溴、甲基、乙基、异丙基、烯丙基中的至少一种。

3、根据权利要求 2 所述的熏蒸方法，其特征在于，所述通式 I 中：X 为 F 或 Cl；Y₁ 和 Y₂ 同时为 F；R¹ 为 R³ 取代的 C₁-C₄ 烷基、R³ 取代的 C₂-C₄ 烯基、R³ 取代的苯基或 R³ 取代的 C₃-C₆ 环烷基；所述 R³ 选自氢、羟基、氟、氯中的至少一种。

4、根据权利要求 1 所述的熏蒸方法，其特征在于，所述通式 II 中：X 为 F、Cl、Br 或 OH；R² 为 R³ 取代的 C₁-C₄ 烷基、R³ 取代的 C₂-C₄ 烯基、R³ 取代的苯基、R³ 取代的苄基、R³ 取代的 C₃-C₇ 环烷基、R³ 取代的 C₃-C₇ 环烯基或 R³ 取代的金刚烷基；所述 R³ 选自氢、羟基、氟、氯、溴、甲基、乙基、异丙基、烯丙基中的至少一种。

5、根据权利要求 4 所述的熏蒸方法，其特征在于，所述通式 II 中：X 为 F 或 Cl；R² 为 R³ 取代的 C₁-C₄ 烷基、R³ 取代的 C₂-C₄ 烯基、R³ 取代的 C₃-C₇ 环烷基或 R³ 取代的苯基；所述 R³ 选自氢、羟基、氟、氯中的至少一种。

6、根据权利要求 3 或 5 所述的熏蒸方法，其特征在于：所述 R³ 为氢。

7、根据权利要求 1 所述的熏蒸方法，其特征在于：将所述熏蒸剂负载在具有吸附作用的载体材料上，所述的载体材料包括但不限于滤纸、硅胶、滤膜、棉花、海绵或布。

8、根据权利要求 7 所述的熏蒸方法，其特征在于：将负载有熏蒸剂的载体材料放置在

具有向外扩散的口或网孔面的中空装置中，所述的中空装置包括但不限于箱式结构、盒式结构、笼式结构或袋子。

9、根据权利要求 8 所述的熏蒸方法，其特征在于：所述中空装置具有风扇和调速功能。

10、根据权利要求 8 或 9 所述的熏蒸方法，其特征在于：所述中空装置具有自加热和
5 调温功能。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/071670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61L 2/20 (2006.01) i; A61L 101/40 (2006.01) i; A01M 13/00 (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)

A61L; A01M

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)

CNABS, CNKI, DWPI, SIPOABS, VEN, Registry, Caplus, web of knowledge: cultural relic, historical relic, fumigant, fumigating, fumigate, fumigation, disinfect, general formula 1 structure, general formula 2 structure

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103430931 A (SHANGHAI MUSEUM) 11 December 2013 (11.12.2013) claims 1-4 and 6, and description, page 2	1-10
Y	CN 101664026 A (WUHAN HANTE ENVIRONMENT SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 March 2010 (10.03.2010) the abstract	1-10
Y	DE 19706842 A1 (BINKER MATERIALSCHUTZ GMBH) 27 August 1998 (27.08.1998) claims 1 and 2	1-10
Y	JP 2002029902 A (NIPPON KAYAKU K.K.) 29 January 2002 (29.01.2002) description, pages 2 and 3	1-10
Y	DE 19708669 A1 (ANGERMEIER S SCHAEDLINGSBEKAEM) 17 September 1998 (17.09.1998) the abstract, and claim 1	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 13 April 2017	Date of mailing of the international search report 04 May 2017
--	---

Name and mailing address of the ISA 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 TIAN, Ruizeng Telephone No. (86-10) 010-62084379
---	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2017/071670

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 19633595 C1 (ANGERMEIER S SCHAEDLINGSBEKAEM) 19 February 1998 (19.02.1998) the abstract, and claims 1 and 12	1-10
Y	DE 19651705 C2 (ANGERMEIER S SCHAEDLINGSBEKAEM) 31 May 2000 (31.05.2000) the abstract, and claim 1	1-10
A	CN 103053519 A (SHANGHAI INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCE) 24 April 2013 (24.04.2013) the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/071670

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103430931 A	11 December 2013	CN 103430931 B	20 May 2015
CN 101664026 A	10 March 2010	None	
DE 19706842 A1	27 August 1998	DE 19706842 C2	28 January 1999
JP 2002029902 A	29 January 2002	None	
DE 19708669 A1	17 September 1998	DE 19708669 C5	23 February 2006
		DE 19708669 C2	10 October 2002
DE 19633595 C1	19 February 1998	None	
DE 19651705 C2	31 May 2000	DE 19651705 A1	18 June 1998
CN 103053519 A	24 April 2013	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/071670

A. 主题的分类

A61L 2/20(2006.01)i; A61L 101/40(2006.01)i; A01M 13/00(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)

A61L, A01M

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))

CNABS、CNKI、DWPI、SIPOABS、VEN、Registry、Caplus、web of knowledge: 文物、熏蒸、消毒、通式1结构、通式2结构: cultural relic, historical relic, fumigant, fumigating, fumigate, fumigation, disinfect

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 103430931 A (上海博物馆) 2013年 12月 11日 (2013 - 12 - 11) 权利要求1-4、6, 说明书第2页	1-10
Y	CN 101664026 A (武汉韩特环境科技有限公司) 2010年 3月 10日 (2010 - 03 - 10) 摘要	1-10
Y	DE 19706842 A1 (BINKER MATERIALSCHUTZ GMBH) 1998年 8月 27日 (1998 - 08 - 27) 权利要求1-2	1-10
Y	JP 2002029902 A (NIPPON KAYAKU KK) 2002年 1月 29日 (2002 - 01 - 29) 说明书第2-3页	1-10
Y	DE 19708669 A1 (ANGERMEIER S SCHAEIDLINGSBEKAEM) 1998年 9月 17日 (1998 - 09 - 17) 摘要, 权利要求1	1-10
Y	DE 19633595 C1 (ANGERMEIER S SCHAEIDLINGSBEKAEM) 1998年 2月 19日 (1998 - 02 - 19) 摘要, 权利要求1-12	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

2017年 4月 13日

国际检索报告邮寄日期

2017年 5月 4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)
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

田瑞增

电话号码 (86-10)010-62084379

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	DE 19651705 C2 (ANGERMEIER S SCHAE DLINGSBEKAEM) 2000年 5月 31日 (2000 - 05 - 31) 摘要，权利要求1	1-10
A	CN 103053519 A (中国科学院上海有机化学研究所) 2013年 4月 24日 (2013 - 04 - 24) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/071670

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	103430931	A	2013年 12月 11日	CN	103430931	B	2015年 5月 20日
CN	101664026	A	2010年 3月 10日	无			
DE	19706842	A1	1998年 8月 27日	DE	19706842	C2	1999年 1月 28日
JP	2002029902	A	2002年 1月 29日	无			
DE	19708669	A1	1998年 9月 17日	DE	19708669	C5	2006年 2月 23日
				DE	19708669	C2	2002年 10月 10日
DE	19633595	C1	1998年 2月 19日	无			
DE	19651705	C2	2000年 5月 31日	DE	19651705	A1	1998年 6月 18日
CN	103053519	A	2013年 4月 24日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)