



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101338519 B

(45) 授权公告日 2011.06.22

(21) 申请号 200810130446.0

D06M 101/10 (2006.01)

(22) 申请日 2008.07.02

D06M 101/34 (2006.01)

(30) 优先权数据

11/822,047 2007.07.02 US

(56) 对比文件

US 5252387 A, 1993.10.12, 全文.

US 5089298 A, 1992.02.18, 全文.

US 4765982 A, 1988.08.23, 全文.

WO 2006006035 A2, 2006.01.19, 全文.

(73) 专利权人 香港理工大学

地址 中国香港九龙红磡香港理工大学工业
及系统工程学系

审查员 王丽娜

(72) 发明人 忻浩忠 费宾

(74) 专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理
有限公司 44217

代理人 郭伟刚

(51) Int. Cl.

D06M 15/333 (2006.01)

D06M 15/263 (2006.01)

D06M 23/12 (2006.01)

D06M 101/06 (2006.01)

D06M 101/32 (2006.01)

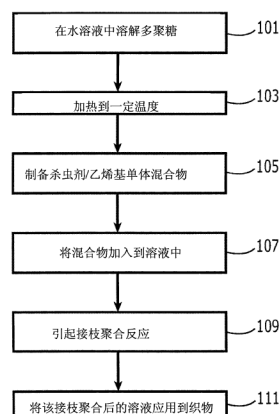
权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 2 页

(54) 发明名称

驱虫织物及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种驱虫织物及其制造方法。所述驱虫织物的制造方法包括下列步骤：将多聚糖溶于水溶液中；加热所述多聚糖溶液；将杀虫剂成分加入到所述多聚糖溶液中；在所述杀虫剂成分和多聚糖的混合溶液中引发接枝聚合；将所述接枝聚合后的混合溶液应用到织物上。所述驱虫织物经聚合纳米微囊乳剂处理而成，所述纳米微囊的大小为 100 纳米至 1000 纳米，所述微囊是通过多聚糖在含杀虫剂成分的水溶液中接枝聚合形成。使用本发明的驱虫织物，不但在多次洗涤之后或是长久曝露在日光下以后依然具有良好的驱虫功效，还使用方便，可用于任何布料，并且对环境友好。



1. 一种驱虫织物的制造方法,其特征在于,包括下列步骤:

S1. 将多聚糖溶于水溶液中;

S2. 加热所述多聚糖溶液;

S3. 将杀虫剂成分加入到所述多聚糖溶液中;

S4. 在所述杀虫剂成分和多聚糖的混合溶液中引发接枝聚合;

S5. 将所述接枝聚合后的混合溶液应用到织物上;

其中,所述杀虫剂成分为杀虫剂/乙烯基单体混合物。

2. 根据权利要求1所述的驱虫织物的制造方法,其特征在于,所述多聚糖包括至少一种下列物质:角叉胶、动物纤维素、壳聚糖、几丁质、纤维素、结冷胶、天然胶树胶、果胶、多聚糖肽、淀粉、黄原胶和/或木葡聚糖。

3. 根据权利要求1所述的驱虫织物的制造方法,其特征在于,所述水溶液选自下列物质:蒸馏水、去离子水、氢氧化钠水溶液或乙酸水溶液。

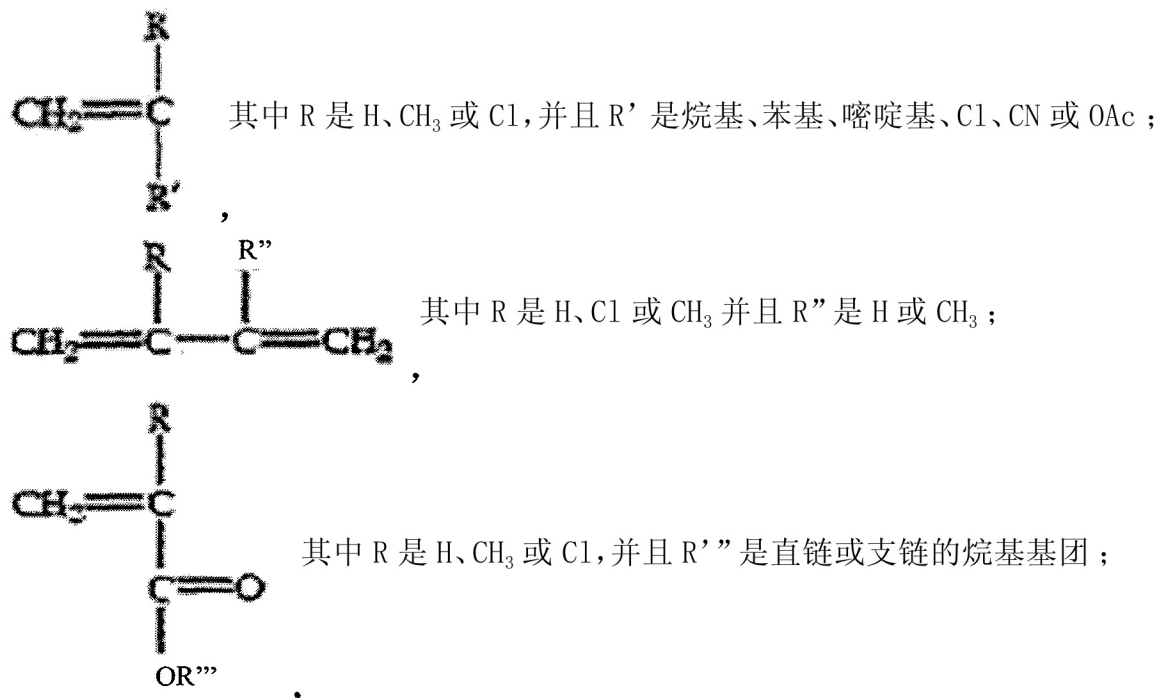
4. 根据权利要求2所述的驱虫织物的制造方法,其特征在于,所述溶解的多聚糖的量是每100克水0.5克至5克。

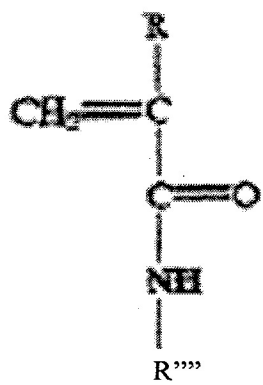
5. 根据权利要求1所述的驱虫织物的制造方法,其特征在于,在所述步骤S2中,所述加热温度为60℃至80℃。

6. 根据权利要求1所述的驱虫织物的制造方法,其特征在于,所述步骤S2还包括通入氮气的步骤。

7. 根据权利要求1所述的驱虫织物的制造方法,其特征在于,所述杀虫剂成分包括疏水性乙烯基单体和至少一种下列物质:除虫菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、苯醚菊酯。

8. 根据权利要求7所述的驱虫织物的制造方法,其特征在于,所述疏水性乙烯基单体包括具有下列通式的物质:





其中 R 是 H、CH₃ 或 Cl, 并且 R''' 是直链或支链的烷基基团。

9. 根据权利要求 7 所述的驱虫织物的制造方法, 其特征在于, 所述杀虫剂成分的浓度范围为 0.1M 到 3M。

10. 根据权利要求 1 所述的驱虫织物的制造方法, 其特征在于, 所述步骤 S3 还包括向所述溶液中加入引发剂。

11. 根据权利要求 10 所述的驱虫织物的制造方法, 其特征在于, 所述引发剂包括至少一种下列物质中:

苯甲酰过氧化物、+ 丁基过氧化物、仲丁基过氧化二碳酸酯、偶氮二异丁腈、过硫酸铵、过硫酸钾、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)盐酸盐和 / 或硝酸铈铵。

12. 根据权利要求 1 所述的驱虫织物的制造方法, 其特征在于, 通过将所述溶液从 55℃ 加热至 85℃, 并持续 5 小时到 9 小时来进行接枝聚合。

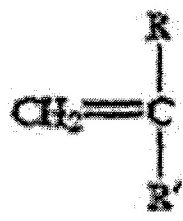
13. 根据权利要求 1 所述的驱虫织物的制造方法, 其特征在于, 将所述溶液应用到所述织物上是通过将所述织物的至少一面浸渍到所述接枝聚合后的混合溶液中完成的。

14. 根据权利要求 13 所述驱虫织物的制造方法, 所述织物选自下列织物: 棉花、聚酯、棉花 / 聚酯混纺织物、丝、麻、羊毛和 / 或尼龙。

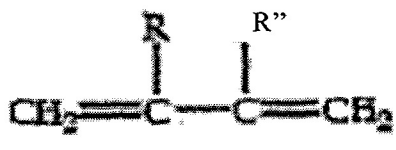
15. 一种驱虫织物, 其特征在于, 所述驱虫织物经聚合纳米微囊乳剂处理而成, 所述纳米微囊的大小为 100 纳米至 1000 纳米, 所述微囊是通过多聚糖在含杀虫剂成分的水溶液中接枝聚合形成; 其中, 所述杀虫剂成分为杀虫剂 / 乙烯基单体混合物。

16. 根据权利要求 15 所述的驱虫织物, 其特征在于, 所述杀虫剂成分包括疏水性乙烯基单体和至少一种下列物质: 除虫菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、苯醚菊酯。

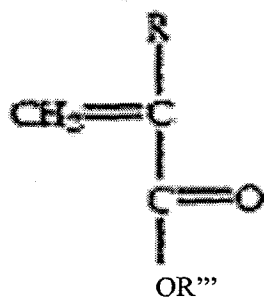
17. 根据权利要求 16 所述的驱虫织物, 其特征在于, 所述乙烯基单体是具有下列通式的物质:



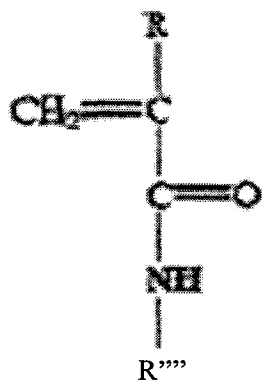
其中 R 是 H、CH₃ 或 Cl, 并且 R' 是烷基、苯基、嘧啶基、Cl、CN 或 OAc;



其中 R 是 H、Cl 或 CH₃ 并且 R'' 是 H 或 CH₃;



其中 R 是 H、CH₃ 或 Cl, 并且 R' ” 是直链或支链的烷基基团 ;



其中 R 是 H、CH₃ 或 Cl, 并且 R' ” 是直链或支链的烷基基团。

18. 根据权利要求 15 所述的驱虫织物, 其特征在于, 所述多聚糖包括至少一种下列物质 :

角叉胶、动物纤维素、壳聚糖、几丁质、纤维素、结冷胶、天然胶树胶、果胶、多聚糖肽、淀粉、黄原胶和 / 或木葡聚糖。

19. 根据权利要求 15 所述的驱虫织物, 其特征在于, 所述纳米微囊的大小为 100 纳米至 1000 纳米, 其中大部分为 400 纳米到 900 纳米。

驱虫织物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及织物,更具体地说,涉及一种经聚合纳米微囊乳剂处理的耐用驱虫织物及其制造方法。

背景技术

[0002] 拟除虫菊酯 (pyrethroid),包括天然化合物和它们的合成类似物,都可有效地控制各种害虫,比如,扁虱、螨虫、蟑螂、家蝇、蚊子、黑蝇、跳蚤以及其他飞行昆虫或爬行昆虫。它们表现出对昆虫的击倒活性和杀虫活性。除虫菊酯对植物、食品、动物或人类没有害处,并且没有有害剩余物。因此,在各个国家,它们均可用于衣物。尽管具有如此之多的有益特性,但是由于其相对较短的杀虫活性,除虫菊酯的应用受到很大限制。这是由于将其涂上衣物后,耐洗特性较差,并且在有氧和紫外光的情况下,除虫菊酯容易分解成无活性的、不具有杀虫能力的产物。

[0003] 在现有技术中, Samson 等人的美国专利 5198287 披露了一种带有防火和阻燃性涂层的帐篷织物,该涂层中还有除虫氯菊酯。Samson 等人的美国专利 5252387 教导,通过在氯菊酯之外设置一个阻挡层,可将氯菊酯 (permethrin) 保存在驱虫织物中。然而,现有技术中的难题是:在连续的洗涤循环之后,怎样将氯菊酯保留在可洗涤的衣物中。

[0004] McNally 的美国专利 5089298 披露了一种在连续洗涤循环时,在衣服中保存氯菊酯的方法,该专利指出,在多次洗涤循环后,氯菊酯依然保留在氯菊酯和支链淀粉(一种水溶性淀粉)浸渍的衣服中。

[0005] Whitcomb 的美国专利 4130450 描述了一种浸渍了杀虫剂的、开放式的、低密度的网,其提供了一个可承载杀虫剂的扩展面,包括除虫菊酯和合成杀虫剂。Whitcomb 优选使用微囊化的氯菊酯来避免将其暴露在紫外线和氧气中时的不稳定性。Whitcomb 提到,可将这个网悬挂起来以使得活性成分蒸发驱虫。

[0006] Running 等人的美国专利 4765982 是一个使用微囊化活性成分来达到维持昆虫控制功效的例子。不管是天然的除虫菊酯还是合成的除虫菊酯,都在此发明中可用。Running 等人的杀虫设备可悬挂在开放空间中来达到从巢或类似的特定区域驱走昆虫的效果。

[0007] 本发明通过用聚合微囊来解决现有技术中的驱虫织物暴露于阳光后和洗烫后难以维持杀虫功效的缺陷,这样的纳米微囊具有除虫菊酯的成分,甚至在暴露于阳光后和不断的洗烫后也能有效地延长杀虫持续时间。

发明内容

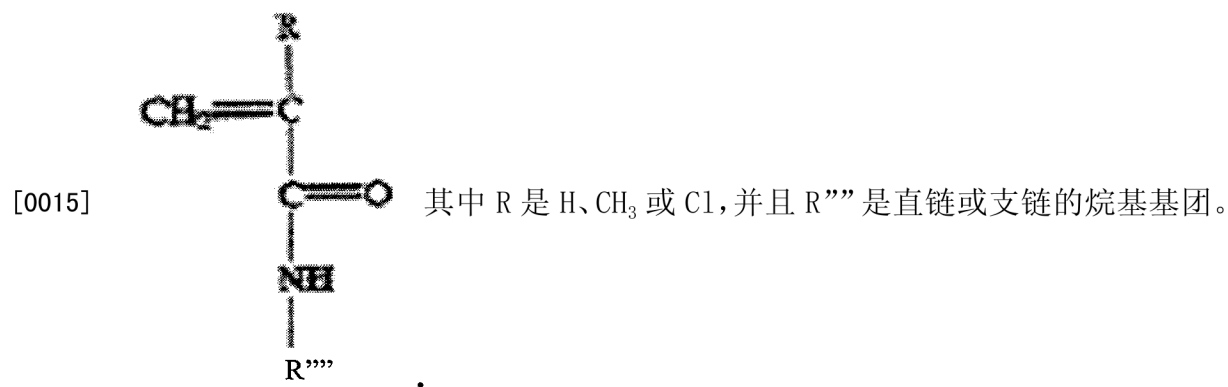
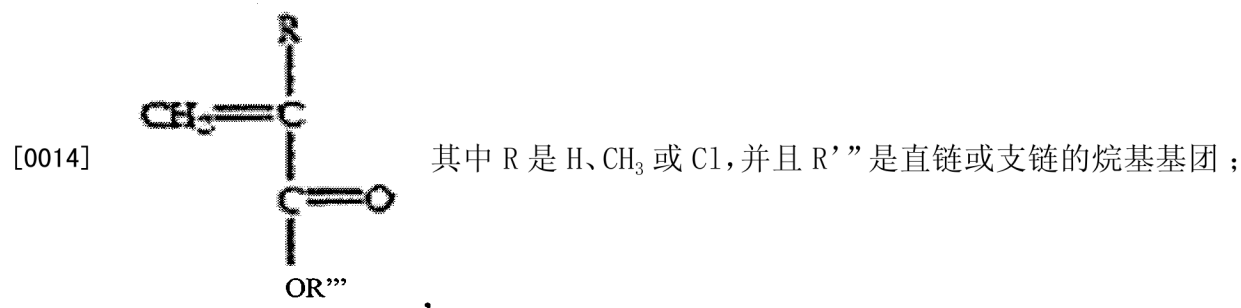
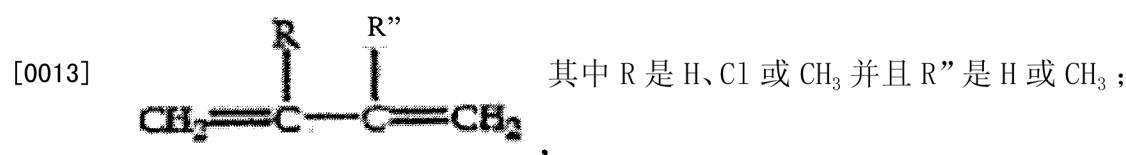
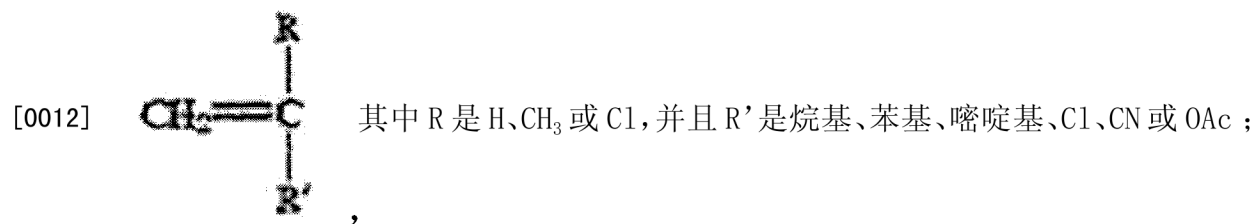
[0008] 为解决现有技术中的驱虫织物暴露于阳光后和洗烫后难以维持杀虫功效的缺陷,提供一种暴露于阳光后和不断的洗烫后也能有效地延长杀虫持续时间的驱虫织物。

[0009] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:构造一种驱虫织物,通过在纳米微球中包含除虫菊酯成分使得此织物具有杀虫性。所述驱虫织物经聚合纳米微囊乳剂处理而成,所述纳米微囊的大小为 100 纳米至 1000 纳米,所述微囊是通过多聚糖在含杀虫剂成分

的水溶液中接枝聚合形成；其中，所述杀虫剂成分为杀虫剂 / 乙烯基单体混合物。

[0010] 在本发明所述的驱虫织物中，所述杀虫剂成分包括疏水性乙烯基单体和至少一种下列物质：除虫菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、苯醚菊酯。

[0011] 在本发明所述的驱虫织物中，所述疏水性乙烯基单体是具有下列通式的物质：



[0016] 在本发明所述的驱虫织物中，所述多聚糖包括至少一种下列物质：

[0017] 角叉胶、动物纤维素、壳聚糖、几丁质、纤维素、结冷胶、天然胶树胶、果胶、多聚糖肽、淀粉、黄原胶和 / 或木葡聚糖。

[0018] 在本发明所述的驱虫织物中，所述纳米微囊的大小为 100 纳米至 1000 纳米，其中大部分为 400 纳米到 900 纳米。

[0019] 本发明解决其技术问题提供的又一技术方案是：构造一种驱虫织物的制造方法，通过该方法制造出来的织物能够在多次洗涤和太阳下暴露也能具有杀虫性。所述驱虫织物的制造方法，包括下列步骤：

[0020] S1. 将多聚糖溶于水溶液中；

[0021] S2. 加热所述多聚糖溶液；

[0022] S3. 将杀虫剂成分加入到所述多聚糖溶液中；

[0023] S4. 在所述杀虫剂成分和多聚糖的混合溶液中引发接枝聚合；

[0024] S5. 将所述接枝聚合后的混合溶液应用到织物上；

[0025] 其中,所述杀虫剂成分为杀虫剂 / 乙烯基单体混合物。

[0026] 在本发明所述的驱虫织物的制造方法中,所述多聚糖包括至少一种下列物质:角叉胶、动物纤维素、壳聚糖、几丁质、纤维素、结冷胶、天然胶树胶、果胶、多聚糖肽、淀粉、黄原胶和 / 或木葡聚糖。

[0027] 在本发明所述的驱虫织物的制造方法中,所述水溶液选自下列物质:蒸馏水、去离子水、氢氧化钠水溶液或乙酸水溶液。

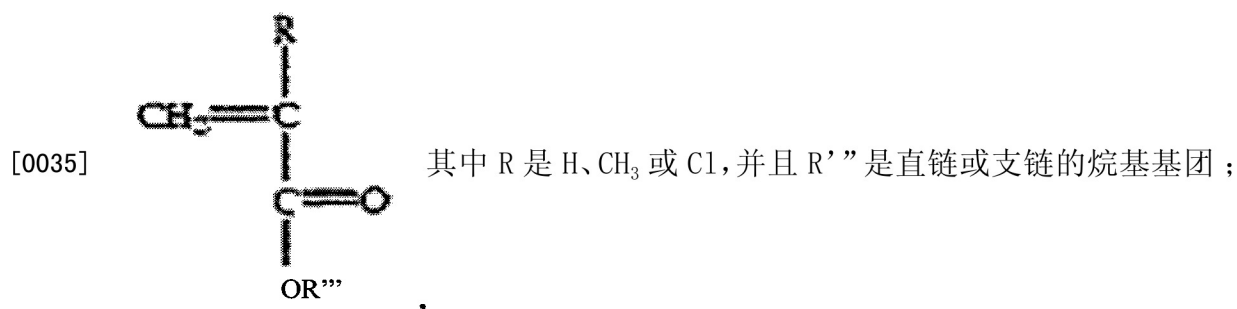
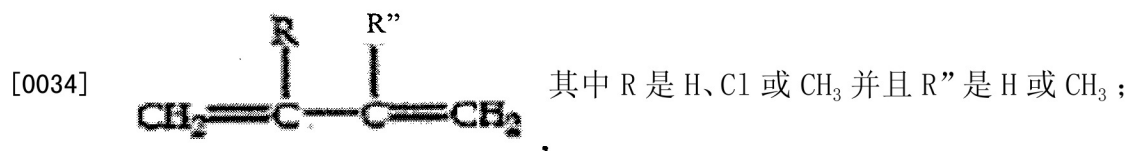
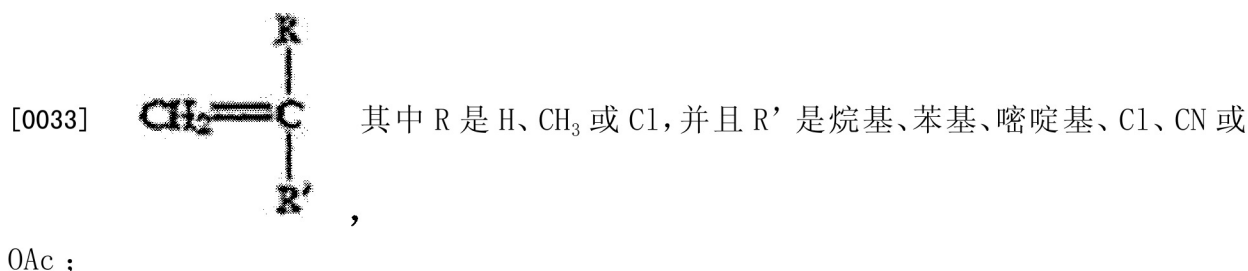
[0028] 在本发明所述的驱虫织物的制造方法中,所述溶解的多聚糖的量是每 100 克水 0.5 克至 5 克。

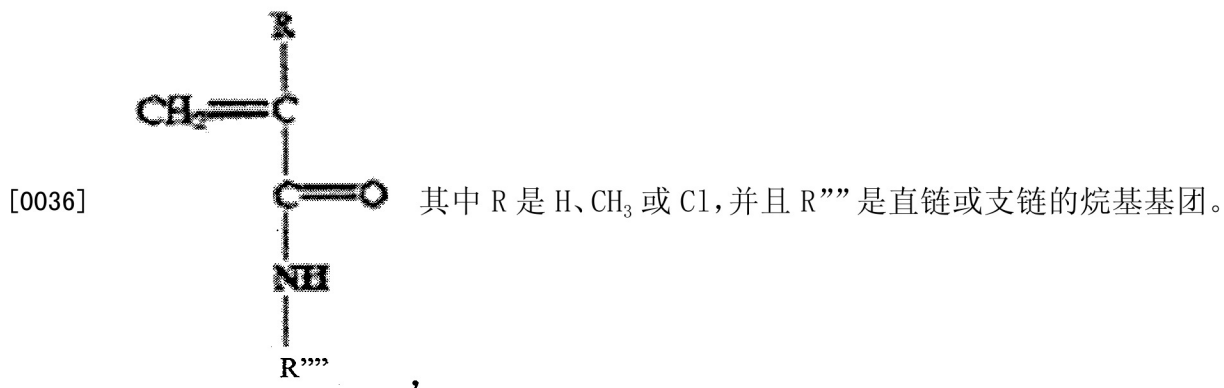
[0029] 在本发明所述的驱虫织物的制造方法中,在所述步骤 S2 中,所述加热温度为 60℃ 至 80℃。

[0030] 在本发明所述的驱虫织物的制造方法中,所述步骤 S2 还包括通入氮气的步骤。

[0031] 在本发明所述的驱虫织物的制造方法中,所述杀虫剂成分包括疏水性乙烯基单体和至少一种下列物质:除虫菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、苯醚菊酯。

[0032] 在本发明所述的驱虫织物的制造方法中,所述疏水性乙烯基单体包括具有下列通式的物质:





[0037] 在本发明所述的驱虫织物的制造方法中,所述杀虫剂成分的浓度范围为 0.1M 到 3M。

[0038] 在本发明所述的驱虫织物的制造方法中,所述步骤 S3 还包括向所述溶液中加入引发剂。

[0039] 在本发明所述的驱虫织物的制造方法中,所述引发剂包括至少一种下列物质中:

[0040] 苯甲酰过氧化物、+-丁基过氧化物、仲丁基过氧化二碳酸酯、偶氮二异丁腈、过硫酸铵、过硫酸钾、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)盐酸盐和/或硝酸铈铵。

[0041] 在本发明所述的驱虫织物的制造方法中,通过将所述溶液从 55℃ 加热至 85℃,并持续 5 小时到 9 小时来进行接枝聚合。

[0042] 在本发明所述的驱虫织物的制造方法中,将所述溶液应用到所述织物上是通过将所述织物的至少一面浸渍到所述接枝聚合后的混合溶液中完成的。

[0043] 在本发明所述的驱虫织物的制造方法中,所述织物选自下列织物:棉花、聚酯、棉花/聚酯混纺织物、丝、麻、羊毛和/或尼龙。

[0044] 本发明的各种优点、各个方面和创新特征,以及其中所示例的实施例的细节,将在以下的说明书(描述)和附图中进行详细介绍。

附图说明

[0045] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:

[0046] 图 1 是本发明的驱虫织物的制造方法的流程图;

[0047] 图 2 是本发明中所用的纳米微囊的直径的分布图;

[0048] 图 3 是经过多次洗涤后的驱虫织物的吸光率。

具体实施方式

[0049] 下面对本发明的一些实施例的描述是为了阐述本发明而不是为了限制本发明的应用。在下列的描述中,术语“纳米微囊”是指与大颗粒相比具有不同物理性质的用大颗粒物质制得的纳米级微粒。

[0050] 现在,参考图 1 至图 3 对本发明作进一步的说明。

[0051] 本发明涉及一种制造包括聚合物纳米微囊的织物的方法,所述纳米微囊含有除虫菊酯成分。即使在多次洗涤和太阳暴晒后,该驱虫织物仍然具有更好驱虫效果。

[0052] 图 1 是本发明的驱虫织物的制造方法的流程图。本发明的方法包括以下步骤:在步骤 101 中溶解多聚糖化合物,在步骤 103 中加热所得的多聚糖化合物溶液,在步骤 105 中

制作杀虫剂混合物,在步骤 107 中将所述杀虫剂混合物加到所述多聚糖化合物溶液中,在步骤 109 中,在杀虫剂和多聚糖化合物的混合溶液中进行接枝聚合,在步骤 111 中将溶液涂覆到织物上。

[0053] 首先,在步骤 1 中将多聚糖化合物溶于水溶液中,例如,溶于水中(去离子化、蒸馏等手段处理过的)或者溶于含有碱(如 NaOH)或酸(如醋酸)溶液中。多聚糖化合物可从支链淀粉(amylopectin)、阿拉伯胶(Arabian gum)、角叉胶(carrageenan)、动物纤维素(cellulin)、壳聚糖(chitosan)、几丁质(chitin)、纤维素(cellulose), (例如,甲基纤维素(methyl cellulose)、羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose)、羟乙基纤维素(hydroxyethyl cellulose))、结冷胶(gellan gum)、天然胶树胶(natural gum)、果胶(pectin)、多聚糖肽(polysaccharidepeptide)、淀粉(starch)、黄原胶(xanthan gum)和木葡聚糖(xyloglucan)中获得。多聚糖的溶解量可为 0.5 克至 5 克。水可以为大约 70 毫升至 100 毫升,当水中含酸或碱时,可以为 1 毫升至 3 毫升。在一个实施例中,边搅拌边溶解。当多聚糖全部溶解后,在步骤 103 中将此溶液加热到一定温度,可以加热至大约 60℃ 至 80℃。在一个实施例中,加热是在一个具有冷凝器的烧瓶中进行的。加热过程中可通入惰性气体,例如,氮气。加热可进行 15 分钟至 45 分钟。

[0054] 在步骤 105 中制得杀虫剂/乙烯基单体混合物。此混合物中含有作为杀虫剂的拟除虫菊酯化合物,这个拟除虫菊酯化合物选择从下列化合物中:除虫菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯(cypermethrin)、苯醚菊酯(phenothrin)。合适的乙烯基单体可以是如下形式:乙烯基(vinyl)、二烯烃(diene)、丙烯酸酯(acrylate)单体,或者是丙烯酰胺(acrylamide)单体。乙烯基单体的例子包括下列通式: $R^1R^2C=CH_2$,其中, R^1 是氢或醇基,且 R^2 是烷基、芳基、杂芳基、卤带氰基(halocyano),或者是其它适合的疏水基团。 R^1 的基团包括氢和甲基。 R^2 的基团包括 C^1-C^6 的烷基、苯基、具有 4 至 8 个杂环原子的单环杂芳基,优选地是具有 5 个或 6 个杂环原子的杂芳基,和具有 1、2 或 3 个杂环原子的杂芳基,优选地是具有 1 个、2 或更多个杂环原子的杂芳基,所述杂环原子选自氮、氧、硫、氯和氰基。二烯烃的例子包括具有通式为 $CH_2=C(R^1)-C(R^2)=CH_2$,其中 R^1 是氢或卤素或烷基,并且 R^2 是氢或烷基,比如 C_1-C_6 的烷基。 R^1 的基团包括氢、氯、甲基。 R^2 的基团包括氢和甲基。丙烯酸酯单体的例子包括通式 $CH_2=CR^3-COOR^4$,其中的 R^3 是氢或醇基,其中的 R^4 是烷基或烯丙基取代基或另外的合适的疏水基团。 R^3 的基团包括氢和甲基。 R^4 的基团包括 C_1-C_{16} 烷基,例如 C_1-C_{12} 的直链烷基或支链烷基,可采用一个或多个取代基取代这些基团,这些取代基可选自未被取代的氨基(nosubstituted amino)、单取代氨基(monosubstituted amino)、二取代氨基(disubstituted amino),羟基、羰基或另外的常规的丙烯酸酯取代基。丙烯酸酯单体包括甲基丙烯酸甲酯(methylmethacrylate)、乙基丙烯酸甲酯、异丙基丙烯酸甲酯、正丁基丙烯酸甲酯和类似物。丙烯酰胺的单体的实施例具有下列通式: $CH_2=CR^3-COONHR^4$,其中, R^3 和 R^4 如上所述。另外的合适的乙烯基单体包括醋酸乙烯、苯乙烯(styrene)和马来酐(maleic anhydride)。

[0055] 表 1 中列出了乙烯基单体的可能类型。

[0056] 表 1

各种乙烯基单体的结构

乙烯基单体的类型	R	R'
乙烯基 $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	烷基 苯基 嘧啶基 $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CN} \\ \\ \text{OAc} \end{array}$
二烯烃 $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \\ \quad \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
[0057] 丙烯酸酯 $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OR}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	直链或支链的烷基基团 包含功能基团如氨基、 羟基、羧基等的烷基基团
丙烯酰胺 $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	直链或支链的烷基基团 包含功能基团如氨基、 羟基、羧基等的烷基基团

[0058] 混合物的浓度在 0.1M 至 3M 的范围。

[0059] 在步骤 107 中, 将混合物与引发剂 (initiator) 一起加到溶液中。适合添加到溶液中的引发剂包括适合于引发自由基聚合反应 (radical polymerization) 的引发剂。本领域的技术人员熟知, 自由基聚合反应需要存在能够与单体发生反应的自由基。合适的引发剂包括下列过氧化物, 例如, 苯甲酰 (benzoyl) 过氧化物、+-丁基过氧化物、+-丁基过氧化氢、仲丁基过氧化二碳酸酯 (sec-butylperoxydicarbonate)、偶氮二异丁腈 (azobisisobutyronitrile)、过硫酸铵 (ammoniumpersulfate)、过硫酸钾

(potassium persulfate)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二氢氯化物(2,2'-azobis(2-methyl propion amidine) dihydrochloride)(V-50)和铈。在一个实施例中,可在溶液中加入更少的试剂,例如,可加入还原态的锰离子。还原剂的实施例包括 Fe^{2+} 、 Co^{+} 、 Cr^{2+} 和 V^{2+} 。在实验室规模内,可加入大约0.5克至大约9克引发剂。本领域的技术人员熟知,工业规模水平的混合物则需要更多的引发剂。

[0060] 在步骤109中,通过加热溶液来引发接枝聚合。溶液可在5小时至9小时内加热从55℃加热到85℃。

[0061] 所述方法产生的颗粒的大小在100纳米至1000纳米之间。在一个优选实施例中,颗粒的大小在400纳米至900纳米之间。

[0062] 在步骤111中,将溶液中的颗粒涂覆到织物上,所述织物可以是棉花织物、聚酯织物、棉花/聚酯混纺织物、羊毛织物、尼龙织物、丝和麻。乳剂(溶液中含有的颗粒)可通过现有技术中的方法应用在织物上,比如,浸渍、喷雾和浸蘸以及辊轧等。在这个实施例中,通过将织物浸渍在乳剂中而将乳剂涂覆到织物上。可将织物的单面和双面暴露于乳剂中。可将通过乳剂涂覆处理后的织物做进一步的处理,如辊轧、干燥和焙烘处理之类。

[0063] 实施例1

[0064] 将97毫升去离子水与1毫升醋酸混合,并溶解0.5克壳聚糖。滤除不溶杂质后,用带冷凝器的烧瓶将溶液加热至80℃,同时通入 N_2 、搅拌半小时。之后,将2毫升乙烯醋酸酯和1.0克氯菊酯加入到上述溶液中,接着加入2毫升20mM的叔丁基过氧化氢(*tert*-Butyl hydroperoxide, TBHP)溶液。维持在70℃反应6小时。所得颗粒的大小在500-700纳米之间。然后将所得乳剂涂覆到棉花/聚酯织物上。

[0065] 实施例2

[0066] 在带有冷凝器的烧瓶中混合80毫升去离子水与0.1克NaOH,在70℃加入5g支链淀粉,将该支链淀粉转化成胶凝状态。当支链淀粉胶凝之后,在支链淀粉溶液中加入0.2克马来酐以中和NaOH。向溶液中通入氮气半小时。然后向溶液中加入10毫升的苯乙烯和5克苯醚菊酯的混合物,然后加入0.5克的过硫酸铵。在70℃维持反应8小时。所得颗粒的大小在500-1000纳米之间。然后将所得乳剂通过浸渍/涂覆到棉花/聚酯织物上。

[0067] 实施例3

[0068] 在72毫升去离子水中溶解5克羟乙基纤维素。在带有冷凝器的烧瓶中将溶液加热至60℃,边搅拌边通入氮气半小时。然后向溶液中加入10毫升的丙烯酸乙酯和5克的除虫菊酯,然后在溶液中加入8克的硝酸铈铵(ammonium cerium nitrate)。在60℃维持反应8小时。所得的聚合物纳米微囊的大小范围是400纳米至900纳米。然后将乳剂通过浸渍的方式涂覆到织物上。

[0069] 实施例4

[0070] 用87毫升去离子水溶解5克阿拉伯胶。在带有冷凝器的烧瓶中将溶液加热至70℃,边搅拌边通入氮气半小时。然后向溶液中加入5毫升的丙烯酸丁酯和3克的氯氰菊酯,然后加入0.3克的2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)盐酸盐(V-50)。在70℃维持反应8小时。所得的聚合物纳米微囊的大小范围是400纳米至750纳米。

[0071] 图2示出的采用本发明的驱虫织物的制造方法制得的纳米微囊颗粒的粒径大小。如图所示,粒径的大小一般在50纳米至1000纳米,直径为900纳米的微囊颗粒最多。

[0072] 实施例 5 :将乳剂应用到织物上

[0073] 织物的布基是 65/35 的棉花 / 聚酯混纺织物。将织物在乳剂或者分散系中浸渍 1 分钟,采用轧机辊轧,达湿增重 70%。辊轧完成后,将织物放置在 80℃烘箱中烘干 3 分钟。然后在 160℃焙烘硫化 3 分钟。

[0074] 下面的例子用于测试本发明的驱虫织物杀虫效率:

[0075] 驱蚊测试

[0076] 驱蚊测试是根据中国标准 GB/T 17322.10-1998 进行的。简单地说,将测试的织物样品 ($4 \times 4\text{cm}^2$) 放到人的手背上,并将手背的其余部位用橡胶手套覆盖。将覆手放到内有大约 300 只蚊子 (白纹伊蚊, *Aedes albopictus*) 的笼子中 ($40 \times 30 \times 30\text{cm}^3$)。一般地选择 3 个试验者暴露在蚊子中。记录在测试时间内 (2 分钟) 纺织物上蚊子落下的平均数目和叮咬人的次数。

[0077] 驱尘螨 (dust-mite) 测试

[0078] 驱尘螨测试是根据国标 GB/T 17322.1-12-1998 进行的。使用 7 个玻璃碟 (直径 6.0cm, 高度 1.5cm), 用其中的 6 个玻璃碟围绕剩余的 1 个。采用胶带固定每一个玻璃碟与其余玻璃碟之间的接触处。在中间的玻璃碟中加入 1000 个以上的尘螨。在周围的玻璃碟中,一个接一个地加入未经处理的布和经过处理的布,再也加入 0.05g 的尘螨食物。所有这些装置都置于有盖的圆盘 ($30 \times 20 \times 5\text{cm}$) 中,其中,加入氯化钠的饱和溶液来将空气湿度维持在 75%。此测试在常温 25℃下进行。24 小时内观察未经处理的布和经过处理后的布上的螨虫的数量。对于每个样品,此项测试应重复 3 次,取平均值。驱螨率 (%) = $(1 - \text{样品上的螨虫数目} / \text{未经处理的布上的螨虫数目}) \times 100\%$ 。

[0079] 抗菌测试

[0080] 根据 Dow Corning 1979 年提出的共同测试方法 0923 (Corporate Test Method 0923), 采用革兰氏阳性菌 (一种肠球菌属细菌 (*ataphylococcus aureus*)) (ATCC 6538) 来测试用乳剂处理过的纺织物的抗菌活性。采用 900 毫升 0.5mMPBS 溶液稀释 25 微升细菌培养基到,并将 pH 调节到 5.00。将喷撒了乳剂的棉花纺织物剪成小片,放入到 50 毫升的细菌溶液中,以 150rpm 的转速摇匀。采用溶液在 600 纳米波长的光吸收率来估计细菌的数量。样品的抗菌活性以在 2 小时内培养基中的细菌的个数的减少来评估。

[0081] AATCC 洗涤步骤

[0082] 实施例中的所有的 AATCC 洗涤均根据 AATCC 测试方法 61-2003 测试号 2A 的方法进行。采用标准的 AATCC 标准洗衣机 (Atlas Launder-Ometer 公司生产) 和洗涤剂 (AATCC 标准洗涤剂 WOB)。样品被剪成 $5 \times 15\text{cm}$ 大小,放入到盛有 150 毫升含 0.15w/v% 的 WOB 洗涤剂的溶液和 50 个钢球 (直径为 0.25 英寸) 的不锈钢容器中,在温度为 49℃时洗涤不同的时间,模拟 10 次、20 次、30 次家用 / 商用洗涤周期。测试洗涤后保留的杀虫剂的量并作比较。

[0083] 用于原位 (in-situ) 测定保留在在洗涤之后的织物中的杀虫剂量的仪器和测试步骤,如下所示:

[0084] 仪器:瓦利安卡利 (Varian Cary) 300 紫外分光光度计。

[0085] 测试步骤:采用乙醇稀释氯菊酯溶液 (1/1000-1/1000g/ml);将测试样本放到光路 (light-path) 中,测量氯菊酯的紫外光谱特征吸收峰。氯菊酯的特征吸收峰在 235 纳米

处,而且在氯菊酯的含量和峰值强度成正比。

[0086] 计算步骤:比较处理后的织物和洗涤后的织物的紫外 235 纳米波长处的吸收峰值强度,可计算出剩余氯菊酯的百分比。

[0087] 在日光下暴露后的杀虫剂的余量

[0088] 将处理后的织物在日光下暴露一定的时间,监测包裹在聚合纳米微囊中的杀虫剂的日光耐久力,然后再次测试它的驱蚊效力。

[0089] 实施例 6

[0090] A:用 5 克聚氨酯 (Ciba, DICRYLAN PMC, 含有 50% 重量比的聚亚安酯)、85 毫升的水和含有 1 克氯菊酯的 10 毫升的乙醇溶液的混合物浸轧织物。

[0091] B:用实施例 1 中的配方浸轧织物。

[0092] 对于得到的织物“A”和“B”,比较它们的驱蚊效力和洗涤后的杀虫剂余量。聚合物 / 杀虫剂 = 2.5/1;杀虫剂含量是 0.84 克 /m²。

[0093] 驱蚊效力

[0094]

织物 (4×4cm ²)	站立的蚊子数量(2 分钟内)	叮咬人次 (总数为 3)
A	28	2
B	12	1

[0095] 氯菊酯余量

[0096] 10 次洗涤 /20 次洗涤

[0097] A 62% 35%

[0098] B 80% 65%

[0099] 聚合纳米微囊可提供比聚合物粘合剂更好的驱蚊效力,并且在经过洗涤后有更多的杀虫剂余量。这一结果主要是由于采用聚合纳米微囊时具有更大的表面区域,更好的包裹和乙烯基聚合物的疏水性。

[0100] 实施例 7:比较不同的乳剂在洗涤时的关系和驱蚊效力

[0101] 在此实施例中,织物布基是战场军服用的 50/50 的棉花 / 尼龙织物。织物在乳剂中浸渍 1 分钟,采用辊轧达湿增重 70%,然后将织物在放在 80℃烘箱中干燥 3 分钟,然后在 160℃环境下焙烘 3 分钟。

[0102] A:采用实施例 1 中的乳剂浸轧织物。

[0103] B:采用 20 克实施例 2 中的乳剂和 80 毫升水的混合物浸轧织物。

[0104] C:采用 20 克实施例 3 中的乳剂、80 克水和 1.0 克聚亚安酯 (Ciba, DICRYLAN PMC, 含有 50% 重量比的聚亚安酯) 的混合物浸轧织物。

[0105] D:采用 30 克实施例 4 中的乳剂、60 克水和 2.0 克聚亚安酯 (Ciba, DICRYLAN PMC, 含有 50% 重量比的聚亚安酯) 的混合物浸轧织物。

[0106] 对于得到的织物 A、B、C、D,比较它们的驱蚊效力和洗涤后的杀虫剂余量。聚合物 / 杀虫剂 = 2.5/1;杀虫剂的量是 0.84 克 /m²。

[0107] 对于得到的织物 A、B、C、D,比较它们的驱蚊效力和洗涤后的杀虫剂余量。聚合物

/ 杀虫剂 = 2.5/1 ; 杀虫剂的量是 0.84 克 /m²。

[0108] 驱蚊效力

[0109]

织物 (4×4cm ²)	站立的蚊子数量(2 分钟内)	叮咬人次 (总数为 3)
A	12	1
B	11	1
C	19	1
D	17	1

[0111] 氯菊酯的保留量

[0112] 10 次洗涤 /20 次洗涤

[0113] A 80% 65%

[0114] B 82% 60%

[0115] C 10% 49%

[0116] D 68% 43%

[0117] 实施例 1 和实施例 2 的乳剂比实施例 3 和 4 和聚亚安酯粘合剂的混合物具有更好的驱蚊效力,并且在洗涤后有更高的杀虫剂余量。

[0118] 这一差异可能是由于干燥后的聚合物纳米微囊在洗涤条件下的“E1”到“E2”具有不溶性,尽管聚合粘合剂提高了聚合物微囊与织物之间的连接,但是干燥后的聚合物微囊可从“E3”到“E4”溶解到洗涤剂溶液中。

[0119] 实施例 8 :比较衬垫填补后不同干燥条件下洗涤时的杀虫剂保留量和驱蚊效力

[0120] 在此实施例中,织物底物是用于军事战场制服的 100% 的棉花桃皮绒 (Rip-Stop) 织物。将织物在实施例 1 中的乳剂中浸渍 1 分钟,辊轧达湿增重 70%,然后将织物在放在 80℃烘箱中干燥 3 分钟,然后在 160℃环境下焙烘 3 分钟。

[0121] 。然后在不同的温度干燥。聚合物 / 杀虫剂 = 2.5/1 ; 杀虫剂的量是 0.84 克 /m²。

[0122] A :织物在 80℃烘箱中干燥 5 分钟。

[0123] B :织物在室温下干燥。

[0124] 对于得到的织物“A”和“B”,比较它们的驱蚊效力和洗涤后的杀虫剂余量。聚合物 / 杀虫剂 = 2.5/1 ; 杀虫剂的量是 0.84 克 /m²。

[0125]

织物 (4×4cm ²)	站立的蚊子数量(2 分钟内)	叮咬人次 (总数为 3)
A	11	1
B	8	0

[0127] 氯菊酯的保留量

[0128] 10 次洗涤 /20 次洗涤

[0129] A 80% 57%

[0130] B 90% 71%

[0131] 在室温下空气干燥的织物比在烘箱中高温干燥的织物具有更好的驱蚊效力,而且在洗涤时具有更好的杀虫剂余量。看起来是由于在高于杀虫剂熔点的温度干燥(举例来说,氯菊酯的熔点为 40℃)可能改变杀虫剂在干燥的聚合物薄膜中的分布,并且影响到它的耐洗持久性和驱蚊效力。

[0132] 图 3 示意出了多次洗涤后织物的吸光率。

[0133] 实施例 9:比较喷涂和软垫填充的方式对驱蚊效力和驱螨虫效力的影响

[0134] 在此实施例中,织物布基是 100% 的棉花平织织物。采用实施例 1 中的乳剂和不同的步骤处理织物。

[0135] A:将织物在实施例 1 中的乳剂中浸渍 1 分钟,采用乳液含量为 60% 的湿衬垫填补。然后在室温下空气干燥。

[0136] B:采用 60% 质量百分比的乳液仅仅涂抹织物的一边,然后在室温下空气干燥。在驱蚊测试中,将此涂抹过的织物经过涂抹后的一面暴露给昆虫。聚合物 / 杀虫剂 = 2.5/1; 杀虫剂的量是 0.72/m²。

[0137] 插入驱虫效力

[0138]

织物(4×4cm ²)	站立的蚊子数量 (2 分钟内)	叮咬人次(总数为 3)	驱 螨 效 力 (%)	除 菌 率 (%)
A	10	0	85	93
B	7	0	92	95

[0139] 从此数据可以看出,在表面涂抹上乳剂的织物比浸渍等量乳剂的织物具有更好驱虫效力。有理由相信,当用表面涂布的方式时,尽管有少量的试剂扩散和渗透到织物另一面的纤维中,但是绝大部分试剂都位于织物的一个主要表面上。当采用衬垫填充的方式时,等量乳剂散布到织物的内部。因此,只有位于织物表面的试剂才对昆虫具有驱虫作用。其余的试剂散布在织物内部,使得织物的内部也具有等量试剂。因此,用表面涂布的方式制得的织物具有更高的控制昆虫的效率。用表面涂布的方式在衣服的外表面的涂布杀虫剂另一个好处是可以使得穿衣者的皮肤与杀虫剂接触最少,同时使得所有的除虫菊酯与昆虫接触最多。另外,由于壳聚糖的存在,此制剂也使得最后的布料具有抗菌功能。

[0140] 实施例 10:聚合纳米微囊包裹杀虫剂的光曝露的耐久性

[0141] 在此实施例中,织物布基是 100% 棉花平织布。采用实施例 1 中的乳剂对该织物进行表面涂布,仅仅一边的湿重为 50%,在室温下干燥。这样处理后的织物挂在室外并在日光下曝露一定时间,然后通过测试它的驱蚊效力来检查它的耐久性。聚合物 / 杀虫剂 = 2.5/1; 杀虫剂的量是 0.6 克 /m²。

[0142] A:织物被悬挂在室外达 1 个月的时间。

[0143] B:织物被悬挂在室外达 3 个月的时间。

[0144] 对于得到的织物 A 和 B,比较它们的驱蚊效力。聚合物 / 杀虫剂 = 2.5/1 ;杀虫剂的量是 0.6 克 /m²。

[0145] 驱蚊效力

[0146]

织物 (4×4cm ²)	站立的蚊子数量 (2 分钟内)	叮咬人次 (总数为 3)
A	9	0
B	13	0

[0147] 用聚合物包裹杀虫剂得到的织物具有耐晒性,并且在日光下曝露 3 个月之后也具有良好的驱蚊效力。

[0148] 实施例 11:包含聚合纳米微囊、软化剂、芳香剂或增效剂的乳剂的驱蚊效力和其他使用功能

[0149] 在此实施例中,织物布基是 100%棉花平纺布。织物用实施例 2 中的乳剂和其他功能成分进行表面涂布,仅仅在一面湿重为 50%,并在室温下空气干燥。测试经过这样处理后的织物的驱蚊效力和其他所需的性质。

[0150] A:采用 20 克实施例 2 中的乳剂和 80 毫升水的混合物对织物进行表面涂布。

[0151] B:采用 20 克实施例 2 中的乳剂、70 毫升水和 10 克软化剂的混合物对织物进行表面涂布。

[0152] C:采用 20 克实施例 2 中的乳剂、79 毫升水和 1 毫升柠檬醛的混合物对织物进行表面涂布。

[0153] D:采用 20 克实施例 2 中的乳剂、78 毫升水和 2 毫升八氯二丙醚 (Octachlorodipropylether) 的混合物对织物进行表面涂布。

[0154] 对于得到的织物 A、B、C、D,比较它们的驱蚊效力和其他实用功能。聚合物 / 杀虫剂 = 2.5/1 ;杀虫剂的量是 0.6 克 /m²。

[0155] 驱蚊效力

[0156]

织物 (4×4cm ²)	站立的蚊子数量 (2 分钟内)	叮咬人次 (总数为 3)
A	7	0
B	9	0
C	5	0
D	3	0

[0157] 其他实用功能

[0158] 在这些样品中,B 提供了柔软的手感,C 提供了芳香的味道,D 提供了更强的驱蚊效力。含有杀虫剂的聚合物纳米微囊可与其他许多功能试剂一起使用,以提供广泛的实用功能并满足驱蚊效力。

[0159] 使用本发明的驱虫织物,不但在多次洗涤之后或是长久曝露在日光下以后依然具有良好的驱虫功效,还使用方便,可用于任何布料,并且对环境友好。

[0160] 对于上述结合附图描述的实施例,应当理解,本发明并不限于上述特定的实施例,对本发明的各种改变或同等替换仍然属于本发明的保护范围。

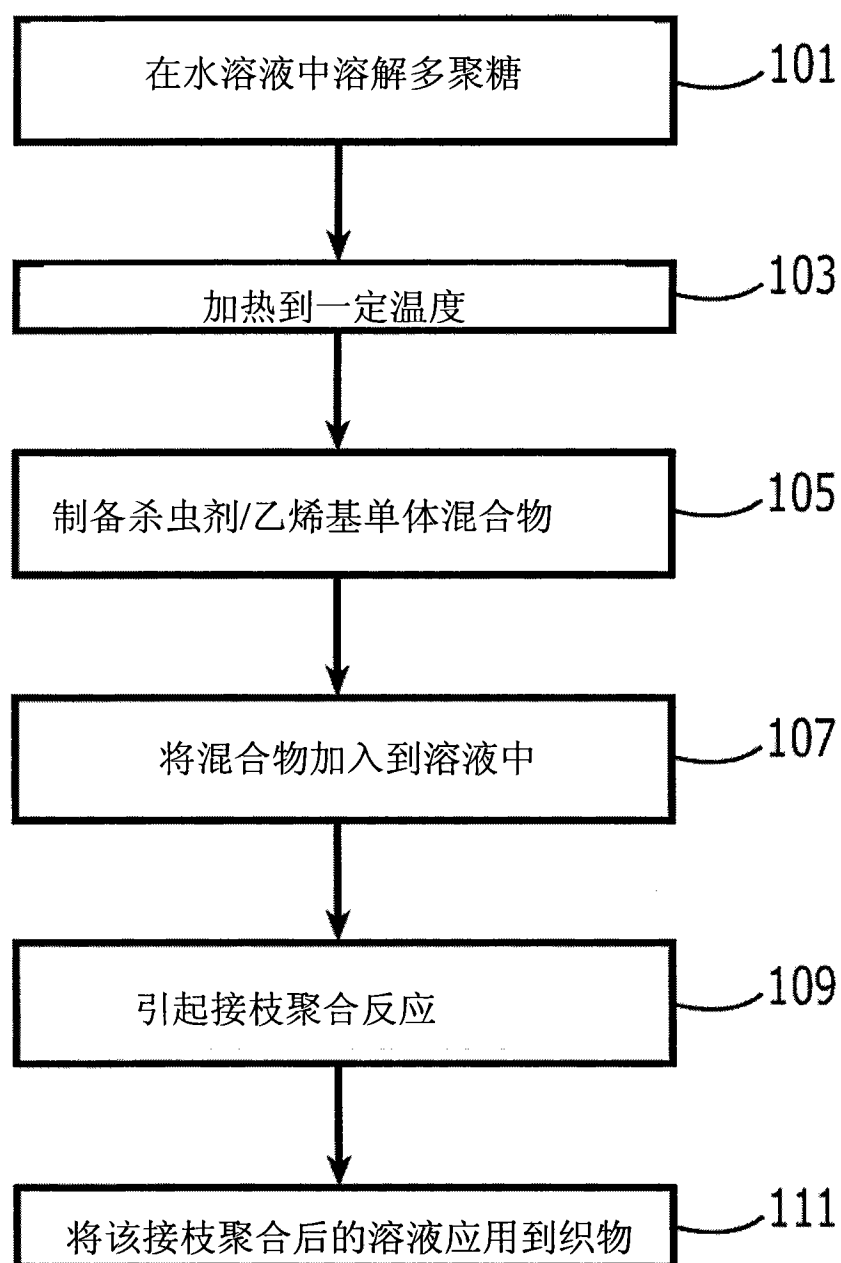


图 1

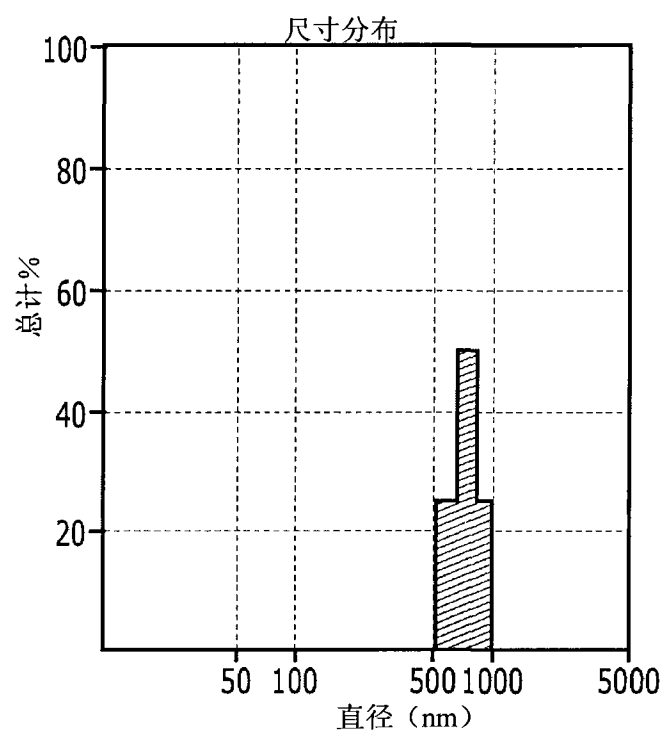


图 2

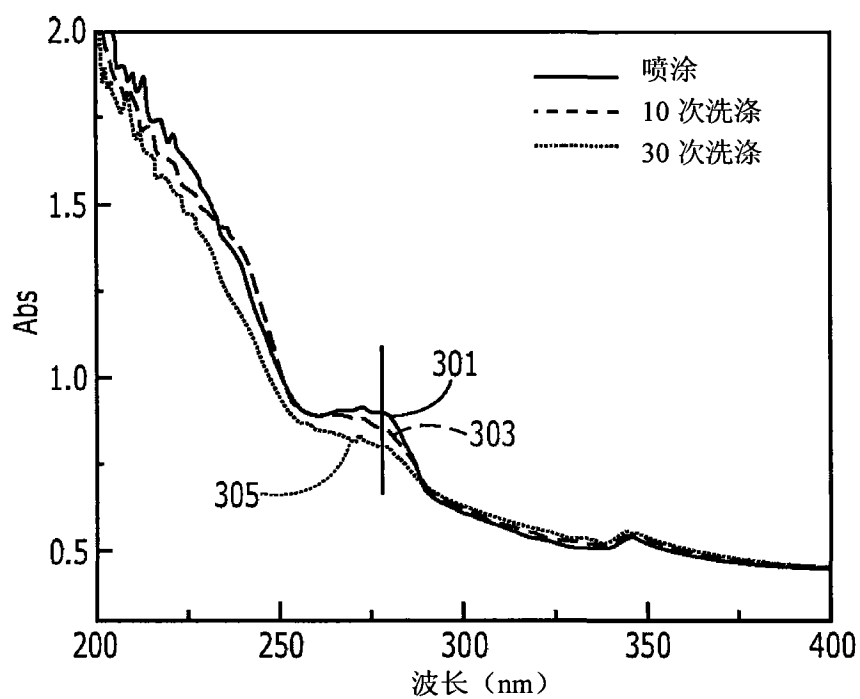


图 3