



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107794588 A

(43)申请公布日 2018.03.13

(21)申请号 201710006744.8

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2017.01.05

D01F 6/50(2006.01)

D01F 1/10(2006.01)

(30)优先权数据

A41D 13/11(2006.01)

2016-171664 2016.09.02 JP

A41D 31/00(2006.01)

(71)申请人 N2细胞股份有限公司

地址 韩国首尔特别市城东区往十里路  
222HIT107-1

申请人 国立大学法人信州大学

(72)发明人 金翼水 李镐翌 吴圣根

贾托伊·阿卜杜勒·瓦哈卜

西野畅祥

(74)专利代理机构 上海思微知识产权代理事务  
所(普通合伙) 31237

代理人 智云

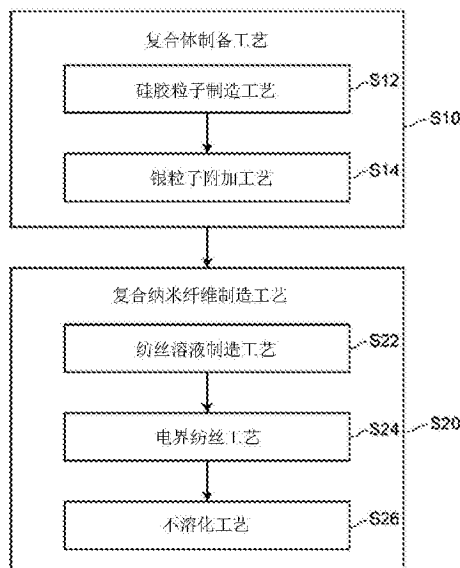
权利要求书1页 说明书11页 附图9页

(54)发明名称

纳米复合纤维材料、纳米复合纤维材料的制  
造方法及口罩

(57)摘要

本发明涉及纳米复合纤维材料、纳米复合纤维材料的制造方法及口罩,提供具有抗菌性的纤维材料——纳米复合纤维材料及上述纳米复合纤维材料的制造方法。还提供利用本发明的纳米复合纤维材料的纤维口罩。本发明的纳米复合纤维材料制造方法包括按顺序进行的在直径1000nm以下的硅胶粒子上附加直径20nm以下银粒子以制备银硅胶纳米复合体的复合体制备工艺和采用纳米纤维支撑上述银硅胶纳米复合体以制作纳米复合纤维材料的纳米复合纤维材料制作工艺。



1. 一种纳米复合纤维材料,其特征在于,包括在直径1000nm以下的硅胶粒子上附加直径20nm以下银粒子的银硅胶纳米复合体和支撑上述银硅胶纳米复合体的纳米纤维。

2. 如权利要求1所述的纳米复合纤维材料,其特征在于,

上述银硅胶纳米复合体中至少部分被包含在上述纳米纤维内。

3. 一种纳米复合纤维材料的制造方法,其特征在于,包括按顺序进行的:在直径1000nm以下的硅胶粒子上附加直径20nm以下的银粒子以制备银硅胶纳米复合体的复合体制备工艺;以及采用纳米纤维支撑上述银硅胶纳米复合体以制作纳米复合纤维材料的纳米复合纤维材料制作工艺。

4. 如权利要求3所述的纳米复合纤维材料的制造方法,其特征在于,

上述硅胶粒子的平均直径为100nm以下。

5. 如权利要求3或4所述的纳米复合纤维材料的制造方法,其特征在于,

上述银粒子的平均直径为10nm以下。

6. 如权利要求3或4所述的纳米复合纤维材料的制造方法,其特征在于,

上述复合体制备工艺包括按顺序进行的:在碱性乙醇溶液的反应溶液中添加原硅酸有机化合物,又添加硅烷偶联剂,去除上述反应溶液,获得上述硅胶粒子的硅胶粒子制作工艺;以及在分散溶剂中分散上述硅胶粒子后添加还原剂及银离子化合物,在上述硅胶粒子上附加银粒子的银粒子附加工艺。

7. 如权利要求3或4所述的纳米复合纤维材料的制造方法,其特征在于,

在上述纳米复合纤维材料制作工艺中将至少部分上述银硅胶纳米复合体插入到上述纳米纤维内。

8. 如权利要求7所述的纳米复合纤维材料的制造方法,其特征在于,

上述纳米复合纤维材料制作工艺包括按顺序进行的:将上述纳米纤维的原料聚合物材料溶解到溶剂,制作聚合物溶液,然后在上述聚合物溶液中添加银硅胶纳米复合体进行搅拌,制作上述纳米复合纤维材料的纺丝溶液的纺丝溶液制造工艺;以及利用上述纺丝溶液的电界纺丝工艺。

9. 如权利要求7所述的纳米复合纤维材料的制造方法,其特征在于,

上述聚合物材料的主要成分是聚乙烯醇。

10. 如权利要求9所述的纳米复合纤维材料的制造方法,其特征在于,

在上述纺丝溶液制造工艺中在上述纺丝溶液中添加戊二醛,上述纳米复合纤维材料制作工艺包括在上述电界纺丝工艺后对上述纳米纤维实施不溶于水的不溶解工艺。

11. 一种口罩,包含可覆盖鼻子或嘴部的被覆体和在上述被覆体布置的安装用辅材料,其特征在于,上述被覆体包含着具备在直径1000nm以下的硅胶粒子上附加直径20nm以下银粒子的银硅胶纳米复合体和支撑上述银硅胶纳米复合体的纳米纤维的纳米复合纤维材料来构成的纳米复合纤维材料不织布。

## 纳米复合纤维材料、纳米复合纤维材料的制造方法及口罩

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有抗菌效果的纳米复合纤维材料和上述纳米复合纤维材料的制造方法以及利用上述纳米复合纤维材料而制造的口罩。

### 背景技术

[0002] 在生活中经常看到覆盖鼻子、嘴部的被覆体和包含上述被覆体安装用辅材料的口罩。被覆体包含着平均纤维直径1~100 $\mu$ m的微型纤维(超细纤维)不织布或织布层(织物层)和上述微型纤维不织布或包含着在织布层积层的平均纤维直径从1nm不到1000nm的纳米纤维不织布层。而且微型纤维不织布或织布层包含无机多孔性物质(比如,参见专利文献1, JP2008-188082A)。

[0003] 现有的口罩具有如下效果。即,构成口罩的被覆体具有包含无机多孔性物质的微型纤维不织布或织布层、纳米纤维不织布层,微型纤维不织布或织布层吸附空气里的细菌、病毒、霉等,把它们杀灭、使其失去活性,同时具有在纳米纤维不织布层收集、去除空气里的这些细菌等效果。

### 发明内容

[0004] **【要解决的课题】**

[0005] 对此,在关于卫生的纤维素材及纤维制品的技术领域,为了减少用户因感染等而发病的危险,纤维制品本身需要具备控制细菌生存、增殖等的功能。即,需要具备抗菌作用的纤维素材或纤维制品。

[0006] 从这一点来看,为了符合这些要求和课题开发了本发明,其目的在于提供具有抗菌性的纤维素材纳米复合纤维材料及上述纳米复合纤维材料的制造方法,还提供用本发明的纳米复合纤维材料制作的纤维制品口罩。

[0007] **【解决课题的方法】**

[0008] 本发明的纳米复合纤维材料的特点在于具备直径1000nm以下的硅胶粒子上附加直径20nm以下的银粒子的银硅胶纳米复合体和支撑上述银硅胶纳米复合体的纳米纤维。

[0009] 在本发明的纳米复合纤维材料中,优选至少上述银硅胶纳米复合体的一部分被包含在上述纳米纤维内部。

[0010] 本发明的纳米复合纤维材料制造方法包括按顺序进行的:在直径1000nm以下的硅胶粒子上附加直径20nm以下的银粒子以制备银硅胶纳米复合体的复合体制备工艺,以及使上述银硅胶纳米复合体被纳米纤维支撑以制作纳米复合纤维材料的纳米复合纤维材料制作工艺。

[0011] 本发明的纳米复合纤维材料制造方法,上述硅胶粒子的平均直径优选为100nm以下。

[0012] 本发明的纳米复合纤维材料制造方法,上述银粒子的平均直径优选为10nm以下。

[0013] 本发明的纳米复合纤维材料制造方法,上述复合体制备工艺优选包括按顺序进行

的：在反应溶液碱性乙醇溶液中添加原硅酸(Ortho Sodium Silicate)有机化合物,然后又添加硅烷偶联剂(Silane Coupling agent),除去上述反应溶液得到上述硅胶粒子的硅胶粒子制作工艺;以及在分散溶剂中分散上述硅胶粒子后,添加还原剂及银离子化合物,在上述硅胶粒子上附加银粒子的银粒子附加工艺。

[0014] 本发明的纳米复合纤维材料制造方法,在上述纳米复合纤维材料制作工艺中优选至少将上述银硅胶纳米复合体插入到上述纳米纤维内。

[0015] 本发明的纳米复合纤维材料制造方法,上述纳米复合纤维材料制作工艺包括按顺序进行的:将上述纳米纤维原料聚合物材料溶解到溶剂,制作聚合物溶液,然后在上述聚合物溶液中添加银硅胶纳米复合体进行搅拌,以制作上述纳米复合纤维材料原料的纺丝溶液的纺丝溶液制造工艺;以及利用上述纺丝溶液进行电界纺丝的电界纺丝工艺。

[0016] 本发明的纳米复合纤维材料制造方法中,上述聚合物材料的主要成分优选是聚乙烯醇。

[0017] 本发明的纳米复合纤维材料制造方法,优选的,上述纺丝溶液制造工艺包括在上述纺丝溶液中添加戊二醛,上述纳米复合纤维材料制作工艺包括在上述电界纺丝工艺后对上述纳米纤维实施不溶于水的不溶解工艺。

[0018] 本发明的口罩包含可覆盖鼻子或嘴部的被覆体和在上述被覆体布置的安装用辅材料,特点在于其被覆体包含着具备在直径1000nm以下的硅胶粒子上附加直径20nm以下银粒子的银硅胶纳米复合体和支撑上述银硅胶纳米复合体的纳米纤维的纳米复合纤维材料来构成的纳米复合纤维材料不织布。

[0019] **【发明效果】**

[0020] 本发明的纳米复合纤维材料因包含直径1000nm以下的硅胶粒子上附加直径20nm以下的银粒子的银硅胶纳米复合体(以下简称“银硅胶纳米复合体”),像如下的实验例那样,可以提供具有优秀的抗菌性的纤维材料纳米复合纤维材料。

[0021] 根据本发明的纳米复合纤维材料制造方法,像如下的实验例那样可以提供优秀抗菌性的纤维材料,即可以制作本发明的纳米复合纤维材料。

[0022] 本发明的口罩是利用本发明的纳米复合纤维材料的纤维制品,具有优秀的抗菌性,在卫生方面很好。

## 附图说明

[0023] 图1是根据实施例的纳米复合纤维材料示意图。

[0024] 图2是为了说明根据实施例的纳米复合纤维材料制造方法的流程图。

[0025] 图3是根据实施例的纳米复合纤维材料制造装置示意图。

[0026] 图4是为了说明根据实施例的口罩的图面。

[0027] 图5是根据实验例的银硅胶纳米复合体的TEM图像。

[0028] 图6是根据实验例的银硅胶纳米复合体的SEM图像。

[0029] 图7是显示根据实验例的银硅胶纳米复合体的EDS分析结果的图表。

[0030] 图8是根据实验例的复合纳米纤维及比较用纳米纤维的SEM图像。

[0031] 图9是根据实验例的纳米复合纤维材料的TEM图像。

[0032] 图10是显示根据实验例的纳米复合纤维材料及比较用纳米纤维的XRD分析结果的

图表。

[0033] 图11是显示根据实验例的纳米复合纤维材料对抗菌的实验结果图片。

[0034] 图12是显示根据实验例对纳米复合纤维材料的抗菌实验结果的图表。

[0035] 1:纳米复合纤维材料 2:银硅胶纳米复合体

[0036] 3:纳米纤维 6:原料溶液

[0037] 8:不织布 10:口罩

[0038] 20:被覆体 30:线

[0039] 40:复合体 50、60:带形状不织布

[0040] 52、62:热压轧部 100:纳米复合纤维材料制造装置

[0041] 102:溶液罐 104:阀门

[0042] 106:喷嘴 108:集流器

[0043] 110:电源装置

### 具体实施方式

[0044] 以下具体说明本发明的纳米复合纤维材料和纳米复合纤维材料制造方法及口罩。

[0045] 1.根据实施例的纳米复合纤维材料1

[0046] 图1是根据实施例的纳米复合纤维材料1的示意图,显示纳米复合纤维材料1的单面图。

[0047] 根据实施例的纳米复合纤维材料1包含像图1显示那样在直径1000nm以下的硅胶粒子附加直径20nm以下的银粒子的银硅胶纳米复合体(Silver-silica nanocomposite,可简称“SNC”)2和为了支撑银硅胶纳米复合体2的纳米纤维3。

[0048] 本说明书中“纳米纤维”是具有纳米大小直径的纤维(平均纤维直径约“3000nm以下,最好的是1000nm以下的纤维”)。

[0049] 根据实施例的纳米复合纤维材料1具有纤维的结构,可以构成多样形态。比如说,使用单独纤维也行,使用绞多个纤维而合一的线也行,还可以使用不织布。尤其是像如下的口罩10那样使用于纤维制品时,根据实施例使用不织布可以制作的纳米复合纤维材料1。

[0050] 关于纳米复合纤维材料1,纳米纤维3内至少包含部分银硅胶纳米复合体2。

[0051] 关于实施例,构成上述银硅胶纳米复合体2的硅胶粒子的平均直径为100nm以下,银粒子的平均直径为10nm以下。为了制造这些银硅胶纳米复合体2的方法是说明纳米复合纤维材料的制造方法时具体解释一下。

[0052] 而且硅胶粒子的粒子直径大于银粒子的粒子直径。

[0053] 纳米纤维3的主原料为聚合物材料。聚合物材料可采用聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯(PP)、聚乙酸乙烯酯(PVAc)、聚乙烯对苯二酸盐(PET)、聚丁烯对苯二酸盐(PB)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚酰胺(PA)、聚氨酯(PUR)、聚丙烯腈(PAN)、聚醚聚酯(PEI)、聚乳酸(PLA, polylactic acid)、聚ε-己内酯二醇(PCL)、蛋白质纤维(丝绸、胶原蛋白等)、甲壳质等多种材料中的一种或多种的混合。聚合物材料的主要成分优选为聚乙烯醇(以下简称“PVA”)。在实施例中构成纳米纤维3的聚合物材料是PVA。

[0054] 在本发明的说明书中对聚合物材料的“主要成分”是指构成纳米纤维的整体聚合物材料中占多数的,比如说,在整体聚合物材料中重量占80%以上的材料。

[0055] 纳米纤维3是除了聚合物材料以外的添加剂也行。上述聚合物材料的主要成分为PVA时,纳米纤维3优选对水不溶化处理。从上述的不溶化处理来看,比如说在聚合物材料中添加戊二醛,进行电界纺丝后将纳米纤维与氯化氢进行反应。

[0056] 从银硅胶复合体2的重量来看,比如说对纳米纤维3的重量比超过1wt%。为了得到充分的抗菌性,银硅胶纳米复合体2的重量对纳米纤维3的比重优选为超过3wt%,最好是超过5wt%。

[0057] 此外,从银硅胶纳米复合体2的重量来看,比如说,对纳米纤维3的比重为30wt%以下。制造时为了防止过度凝集银硅胶纳米复合体2,银硅胶纳米复合体2的重量对纳米纤维3的比重优选为20wt%以下,最佳的是15wt%以下。

[0058] 2. 根据实施例的纳米复合纤维材料制造方法

[0059] 图2是说明根据实施例的纳米复合纤维材料制造方法的流程图。图3是根据实施例的纳米复合纤维材料制造装置100的示意图。图3是显示电界纺丝时情况的图面。

[0060] 根据实施例的纳米复合纤维材料制造方法是像图2显示的那样,按复合体制备工艺S10和纳米复合纤维材料制造工艺S20的顺序进行,以下具体解释各环节工艺。

[0061] 复合体制备工艺S10是在直径1000nm以下的硅胶粒子上附加直径20nm以下银粒子的银硅胶纳米复合体2的制备工艺。在实施例上多空质硅胶粒子的平均直径为100nm以下,银粒子的平均直径为10nm以下。

[0062] 复合体制备工艺S10包含硅胶粒子制作工艺S12和银粒子附加工艺S14,按顺序进行这些工艺。

[0063] 硅胶粒子制作工艺S12是在碱性乙醇溶液的反应溶液中添加原硅酸(Ortho silicic acid)有机化合物,然后添加硅烷偶联剂(Silane Coupling agent),去除反应溶液获得硅胶粒子的工艺。

[0064] 本发明的说明书中“碱性乙醇溶液”是指含有碱性物质的乙醇溶液。碱性乙醇溶液在足够反应性的范围内还可以包含除了水或上述技术说明外的物质。

[0065] 从碱性物质来说,如氨水(氢氧化铵)、氢氧化钾、氢氧化钠等。作为碱性物质考虑到反应后容易去除与否优选利用氨水。作为乙醇类可以使用乙醇。

[0066] 在本发明的说明书中“原硅酸有机化合物”是在指原硅酸离子( $\text{SiO}_4^{4-}$ )结合于烷基结构的化合物,作为原硅酸有机化合物可以适用正硅酸乙酯(TEOS)及正硅酸甲酯(TMOS)。

[0067] 本发明的说明书中“硅烷偶联剂(Silane Coupling agent)”是指以硅烷为核心成分的联轴(结合)剂。作为硅烷偶联剂(Silane Coupling agent)可以使用3-巯丙基三甲氧基硅烷(3-Mercaptopropyltrimethoxysilane)等含巯基类的硅烷偶联剂(Silane Coupling agent)或3-氨丙基三甲氧基硅烷(3-Aminopropyltrimethoxysilane)等氨基类的硅烷偶联剂(Silane Coupling agent)。此外,在反应效率层面,作为硅烷偶联剂(Silane Coupling agent)可以使用3-氨丙基三甲氧基硅烷。

[0068] “去除反应溶液”是指去除为了获得硅胶粒子利用的反应溶液,也就是说去除反应溶液含有的碱性离子或未反应物质等。在硅胶粒子制作工艺S12中获得的(如下的银粒子附加工艺S14中利用)硅胶粒子足够去除反应溶剂的话,与任何溶剂(除了反应溶剂外的溶剂)可以形成混合物。

[0069] 去除反应溶液时,例如可以利用适当溶剂进行离心分离,为了去除反应溶液所采

用的溶剂为乙醇类,尤其是乙醇。

[0070] 银粒子附加工艺S14是在分散溶剂中分散硅胶粒子后添加还原剂及银离子化合物后在硅胶粒子上附加银粒子的工艺。

[0071] 作为分散溶剂,可以利用乙醇类,尤其是乙醇,为了分散可以利用机械性的搅拌或超声波。

[0072] 本发明的说明书中“还原剂”是指还原银离子形成金属银的试剂。而且本发明的说明书中“银离子化合物”是指含有离子的化合物(如,银盐)。

[0073] 此外,还原剂和银离子化合物在分散溶剂为乙醇的情况下可以使用聚乙烯吡咯烷酮和硝酸银(I)。

[0074] 根据实施例,在银粒子附加工艺S14中可以获得银硅胶复合体2。

[0075] 纳米复合纤维材料制造工艺S20是纳米纤维3支撑银硅胶纳米复合体2制造纳米复合纤维材料1的工艺。

[0076] 根据实施例的纳米复合纤维材料制造工艺S20中将部分银硅胶纳米复合体2插入到纳米纤维3内,制造纳米复合纤维材料1。纳米复合纤维材料制造工艺S20是按纺丝溶液制造工艺S22和电界纺丝工艺S24和不溶化工艺S26的顺序来进行。

[0077] 纺丝溶液制造工艺S22是将纳米纤维3的原料聚合物材料溶解到溶剂,制造聚合物溶液,然后在聚合物溶液中添加银硅胶纳米复合体2进行搅拌,制造纳米复合纤维材料1的原料纺丝溶液的工艺。作为聚合物材料像纳米复合纤维材料1说明那样可以利用多种材料。在实施例中聚合物材料是PVA。在实施例中为了如下的不溶化工艺S26在纺丝溶液中添加戊二醛。

[0078] 电界纺丝工艺S24是使用纺丝溶液进行电界纺丝的工艺。在电界纺丝工艺S24中可以利用像图3显示那样的装置实施。

[0079] 图3中附图标记6为纺丝溶液,102为容纳纺丝溶液的溶液罐,104为阀门,106为喷嘴,108为集流器(收集部),110为电源装置。

[0080] 根据实施例,通过集流器108中堆积的不织布8可以获得纳米复合纤维材料1。纳米复合纤维材料1作为不织布8可以使用,抽取各纤维(分类)可以进行制造工艺或通过绞全不织布8形成线加工。

[0081] 不仅如此,虽然图3上显示作为集流器108为平板型辅材料,但本发明不局限于这些形状。作为集流器,可以利用桶形状可以旋转的或皮带式输送机形状可以旋转的(即,连续可以制造长篇的不织布)。

[0082] 不溶化工艺S26是在电界纺丝工艺S24后进行的工艺,对纳米纤维3实施不溶于水的溶解工艺。在氯化氢露出纳米复合纤维材料1可以实施溶解工艺S26。

[0083] 本发明的说明书中“不溶化”是指在不溶化处理前降低溶解性,不意味着完全去除对液体的溶解性。在用途上没有问题的范围内残留一定程度的溶解性也是可以的。

[0084] 从上述工艺来看,根据实施例可以制造纳米复合纤维材料1。

[0085] 3. 按实施例的口罩

[0086] 图4是为了显示根据实施例说明口罩10的图面。图4(a)为口罩10的正面图,图4(b)为图4(a)的A1-A1剖视图,图4(c)为图4(a)的B1-B1剖视图。

[0087] 根据实施例的口罩在图4显示那样包含覆盖鼻子和嘴部的长方形的被覆体20和被

覆体20的短边侧(短边)的安装用辅材料的线30。

[0088] 被覆体20是由多个长方形状叠层体构成的复合体40,其边缘附加带状的不织布50、60并热压轧,实现一体化。即,复合体40的长边侧(长边)的边缘被带状的不织布50覆盖,通过压花加工热压轧,复合体的短边侧边缘被带状的不织布60覆盖,在此情况下通过压花加工热压轧。

[0089] 在带状不织布50、60的边缘形成了实施压花加工的多个热压轧部52、62。在被覆体20朝长边方向形成多个褶皱(褶裥),各褶皱的两端部被带状的不织布60固定。

[0090] 被覆体20是在多个长方形的叠层体中至少一个叠层体,包含着具备在直径1000nm以下的硅胶粒子上附加直径20nm以下银粒子的银硅胶纳米复合体和支撑上述银硅胶纳米复合体的纳米纤维的纳米复合纤维材料来构成的纳米复合纤维材料不织布。

[0091] 将口罩10戴在身上时将上述纳米复合纤维材料不织布置于外面(外侧)。

[0092] 而且上述被覆体20是构成多个叠层体的叠层体,还可以包含由普通纤维(微型纤维等)不织布来构成的叠层体或与上述纳米复合纤维材料不织布不同的纳米纤维不织布来构成的叠层体。

[0093] 作为由普通纤维来构成的不织布叠层体,如通过熔喷法(melt-blown)或纺粘法(Spun Bond)制造的不织布,不织布密度为 $10\text{g}/\text{m}^2\sim 50\text{g}/\text{m}^2$ 范围内。由普通纤维构成的不织布的纤维为天然纤维(如,纤维素)、合成纤维(比如,聚丙烯、聚乙烯、聚氨酯、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二酯等)中的一种或多种的混合。

[0094] 由与纳米复合纤维材料不织布不同的纳米纤维不织布构成的叠层体,如,由聚氨酯、聚乙烯醇、聚酰胺或聚偏二氯构成的纳米纤维也可以使用。其平均纤维直径为 $50\text{nm}\sim 300\text{nm}$ 的范围内。平均纤维直径不到 $50\text{nm}$ 的情况通过电界纺丝法难以形成纳米纤维不织布,平均纤维直径超过 $300\text{nm}$ 时纳米纤维不织布的比表面积日益减少,也有口罩10的液体、有害粒子、病毒等捕获效率下降的情况。

[0095] 4. 根据实施例的纳米复合纤维材料1、纳米复合纤维材料的制造方法以及口罩10效果

[0096] 根据实施例的纳米复合纤维材料1、纳米复合纤维材料制造方法及口罩10效果具体解释如下。

[0097] 根据实施例的纳米复合纤维材料1具备在直径1000nm以下的硅胶粒子附加直径20nm以下的银粒子的银硅胶纳米复合体2,像如下的实验例那样,具有抗菌性的纤维素材纳米复合纤维材料。

[0098] 此外,根据实施例的纳米复合纤维材料1在硅胶粒子上附加银粒子,与使用纳米大小的银粒子本身相比可以大大减少银粒子发放自然环境的危险。

[0099] 根据实施例的纳米复合纤维材料1,至少将部分银硅胶纳米复合体2包含在纳米纤维3内,可以防止银硅胶纳米复合体从上述纳米纤维上脱离的情况,长时间还可以发挥抗菌性。尤其是进一步降低纳米大小的银粒子发放在环境的危险性。

[0100] 根据实施例的纳米复合纤维材料制造方法,可以制造具有抗菌性的纤维素材实施例的纳米复合纤维材料1。

[0101] 根据实施例的纳米复合纤维材料制造方法,利用银硅胶复合体2制造纳米复合纤维材料1,与使用纳米大小的银粒子本身的情况相比可以降低纳米大小的银粒子发放在环



境的危险性。

[0102] 根据实施例的纳米复合纤维材料制造方法,多空质硅胶粒子的平均直径为100nm以下,可以大大增加硅胶粒子的比表面积,其结果可以支撑并具有足够的银粒子。还可以具有足够的抗菌性。

[0103] 根据实施例的纳米复合纤维材料制造方法,复合体制备工艺S10顺序为在碱性乙醇溶液反应溶液中添加原硅酸有机化合物,又添加硅烷偶联剂(Silane Coupling agent),然后去除反应溶液获得硅胶粒子的硅胶粒子制造工艺和在分散溶剂分散硅胶粒子后添加还原剂及银离子化合物,在硅胶粒子附加银粒子的银粒子附加工艺,可以稳定制造具有统一性的硅胶粒子、银粒子、银硅胶纳米复合体,还可以制造高质量的纳米复合纤维材料。

[0104] 根据实施例的纳米复合纤维材料制造方法,在纳米复合纤维材料制造工艺中将部分银硅胶纳米复合体2插入到纳米纤维3内,还可以制造减少纳米大小的银粒子发放在自然环境的危险的纳米复合纤维材料1。

[0105] 根据实施例的纳米复合纤维材料制造方法包含纺丝溶液制造工艺S22和电界纺丝工艺S24,可以制造至少将部分银硅胶纳米复合体插入/包含到纳米纤维内的纳米复合纤维材料。

[0106] 根据实施例的纳米复合纤维材料制造方法,聚合物的主要材料为聚乙烯醇,污染物排放量很少的溶剂水可以用作纺丝用溶剂。

[0107] 根据实施例的纳米复合纤维材料制造方法,在纺丝溶液制造工艺S22中在纺丝溶液中添加戊二醛,在纳米复合纤维材料制造工艺S20包含在电界纺丝工艺S24后对纳米纤维3进行水不溶化处理的不溶化工艺S26,通过不溶化工艺降低纳米纤维对水的溶解度,提高纳米复合纤维材料的耐久性。

[0108] 根据实施例,口罩是使用纳米复合纤维材料1制造的纤维制品,在卫生方面优秀。

[0109] [实验例]

[0110] 在实验例上,根据本发明的纳米复合纤维材料制造方法制造本发明的纳米复合纤维材料,确认其形态或效果。

[0111] 1. 在实验例上利用的原料及装置

[0112] 首先,对在实验例利用的原料和装置解释一下。不说明普通实验工具及实验装置。

[0113] 在实验例通过日本Sigma-Aldrich公司购买的(Sigma-Aldrich Japan)利用原料、溶剂及试剂。

[0114] 电界纺丝电源供应装置为日本松定精密公司(MATSUSADA PRECISION Inc.)的Har-100\*12。

[0115] 电界纺丝利用接地的旋转型桶集流器。使用烹饪纸覆盖上述旋转型桶集流器,在此上进行电界纺丝。

[0116] 作为统一纺丝溶液的暴露量的注射泵(syringe pump)利用美国kdScientific公司的KDS-100。

[0117] 扫描电子显微镜(SEM)利用的是日立高技有限公司的S-3000N。

[0118] 透射电子显微镜(TEM)利用的是日本电子有限公司的2010Fas TEM。

[0119] X射线衍射装置(XRD)利用的是理学有限公司的Rotaflex RTP300。

[0120] 关于抗菌性的实验利用的是在Kirby-Bauer法(纸片扩散法)规定的试剂、培地、实

验工具。

[0121] 利用的细菌是革兰阴性细菌(Gram-negative cell)E.coli(ATCC 25922)、沙门氏菌亚种Salmonella enterica serotype Typhimurium(IF0 12529)、痢疾菌Shigella dysenteriae(ATCC 13313)及革兰阳性细菌金黄色葡萄球菌Staphylococcus aureus(ATCC 6538)。

[0122] 图像分析软件利用的是Image J(v.1.4.8)。

[0123] 2. 根据实验例的纳米复合纤维材料制造方法

[0124] 根据实验例对纳米复合纤维材料制造方法解释一下。根据实验例的纳米复合纤维材料制造方法与根据实施例的纳米复合纤维材料制造方法基本上一样,按顺序在复合体制备工艺后进行纳米复合纤维材料制造工艺。

[0125] (1) 复合体制备工艺

[0126] (1-1) 硅胶粒子制造工艺

[0127] 首先,将21.2g的25%氨水与250g的乙醇混合,制作反应溶液,搅拌20分钟。然后混合10g的正硅酸乙酯(TEOS)添加在混合溶液,还搅拌1个小时。然后添加2g的巯丙基三甲氧基硅烷,还搅拌6个小时。在40℃环境下进行上述工艺。为了去除反应溶剂,以10000rpm在15分钟进行3次离心分离,获得了硅胶粒子。

[0128] (1-2) 银粒子附加工艺

[0129] 在硅胶粒子制作工艺中获得的全硅胶粒子添加在96g的分散溶剂(乙醇),进行超声波处理及搅拌、分散。然后添加4g的聚乙烯吡咯烷酮(PVP K15),在两个小时进行搅拌。在硅胶粒子制作工艺中利用的硅量中计算硅胶粒子重量,在成为银硅胶纳米复合体时添加硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)以银硅胶纳米复合体的银粒子重量为11000pp,6个小时进行搅拌。

[0130] 然后在10000rpm,15分钟进行2次离心分离,获得了银硅胶复合体。将获得的银硅胶纳米复合体再次分散到100mL水后保存。

[0131] (2) 纳米复合纤维材料制造工艺

[0132] (2-1) 纺丝溶液制造工艺

[0133] 首先制作8%的PVA(水解度:87~89%、Mn:85000~124000)水溶液。将PVA添加到水中,在常温下24个小时进行搅拌后,在PVA水溶液添加50%的戊二醛水溶液,以戊二醛成为22wt%,3个小时进行搅拌。

[0134] 然后又添加银硅胶纳米复合体,制造纺丝溶液。即,对PVA包含银硅胶纳米复合体5wt%、对PVA包含银硅胶纳米复合体10wt%、对PVA包含银硅胶纳米复合体15wt%,制造了三种纺丝溶液。

[0135] (2-2) 电界纺丝工艺

[0136] 上述电界纺丝工艺利用的电界纺丝装置与图3显示的电界纺丝装置基本上一样,具体来看,利用烹饪纸覆盖的旋转型桶集流器。

[0137] 首先,将纺丝溶液输入到安装毛细管尖端(capillary tip)(内径:0.7mm)的5mL塑料注射器,与阳极接触的铜线插入到溶液里,进行电界纺丝。通过泵控制流量,以0.1mL/分钟供应溶液。芯片-集流器之间的距离为12cm,外施电压为12kV。在电界纺丝后在常温下2个小时干燥制作的纳米复合纤维材料。为了比较也制作不使用银硅胶纳米复合体的纳米纤维。

[0138] (2-3) 不溶化工艺

[0139] 从烹饪纸剥离在电界纺丝工艺中不利用纳米复合纤维材料及银硅胶纳米复合体而制作的纳米纤维(以下简称“试料”)后对各个暴露在从深盐酸(37%水溶液)挥发的氯化氢,实施不溶解工艺。具体来讲,将适当量的深盐酸进入搭配100mL的玻璃烧杯里,在烧杯上面2寸位置(约5cm)布置试料。对一侧进行60秒不溶化处理而对别侧进行露出30秒的不溶化处理。不溶化处理后将试料在常温下放置30分钟。之后各试料放在塑料容器内密封保存。

[0140] 根据上述工艺制作实验例的纳米复合纤维材料及比较用纳米纤维。

[0141] 以下说明制造的纳米复合纤维材料中填写的银硅胶纳米复合体浓度分别为5%的纳米复合纤维材料、10%的纳米复合纤维材料、15%的纳米复合纤维材料。

[0142] 以下说明对不含银硅胶纳米复合体的纳米纤维填写比较用纳米纤维。除了不利用银硅胶纳米复合体外,通过上述的纳米复合纤维材料制造方法一样的制造方法制造比较用纳米纤维。

[0143] 3. 观察及其结果

[0144] 首先,对银硅胶纳米复合体通过TEM进行观察。

[0145] 图5是根据实验例的银硅胶纳米复合体的TEM图像。图5(a)和图5(b)的扩大率不同,图5(b)的扩大率更高。

[0146] 通过TEM观察,像图5显示的那样银粒子与大的硅胶粒子边缘接触。从照片中可以计算出硅胶粒子的平均直径为90nm,银粒子的平均直径为3~5nm。

[0147] 对银硅胶纳米复合体进行SEM及EDS(SEM的能量分散型X线分光机)进行观察及分析。

[0148] 图6为根据实验例的银硅胶纳米复合体的SEM图像。

[0149] 图7为显示根据实验例的银硅胶纳米复合体的EDS分析结果的图表。图7的纵轴显示X线强度(单位:count),横轴显示X线能源(单位:keV)。

[0150] 通过SEM的观察结果,像图6那样银硅胶纳米复合体具有均匀的外形。

[0151] 通过EDS的分析结果显示像图7那样主要成分为Ag、Si、O。

[0152] 通过SEM对5%纳米复合纤维材料、10%纳米复合纤维材料、15%纳米复合纤维材料及比较用纳米纤维进行观察。

[0153] 图8为根据实验例的纳米复合纤维材料及比较用纳米纤维的SEM图像。图8(a)是比较用纳米纤维的SEM图像,图8(b)是5%纳米复合纤维材料的SEM图像,图8(c)是10%纳米复合纤维材料的SEM图像,图8(d)是15%纳米复合纤维材料的SEM图像。

[0154] 通过SEM观察结果,像图8那样纳米复合纤维材料及比较用纳米纤维都均匀,表面光滑,看不到珠子形状结构。

[0155] 然后通过TEM进行观察5%纳米复合纤维材料、10%纳米复合纤维材料、15%纳米复合纤维材料。

[0156] 图9是根据实验例的纳米复合纤维材料TEM图像。图9(a)及图9(b)是5%纳米复合纤维材料的TEM图像,图9(c)及图9(d)是10%纳米复合纤维材料的TEM图像,图9(e)及图9(f)是15%纳米复合纤维材料的TEM图像。此外,图9(a)和图9(b)、图9(c)和图9(d)、图9(e)和图9(f)都是倍率不同的图像。

[0157] 通过TEM观察结果显示,像图9那样对所有纳米复合纤维材料在纳米纤维里都包含

银硅胶纳米复合体。

[0158] 通过XRD对5%纳米复合纤维材料、10%纳米复合纤维材料、15%纳米复合纤维材料及比较用纳米纤维进行观察。

[0159] 图10为显示根据实验例的纳米复合纤维材料及比较用纳米纤维的XRD分析结果的图表。对图10来说,标注符号A是比较用纳米纤维图表,符号B为5%纳米复合纤维材料图表,符号C为10%纳米复合纤维材料的图表,符号D为15%纳米复合纤维材料图表。

[0160] 通过XRD观察结果显示,像图10那样对所有纳米复合纤维材料及比较用纳米纤维都在 $19.33^\circ$ 看到了PVA的特点顶点。以银粒子为例看不到,因为直径太小。

[0161] 对5%纳米复合纤维材料、10%纳米复合纤维材料、15%纳米复合纤维材料、比较用纳米纤维进行抗菌性实验。

[0162] 图11是显示根据实验例对纳米复合纤维材料抗菌的实验结果。图11(a)是显示比较用纳米纤维结果的照片,图11(b)是显示5%纳米复合纤维材料结果的照片,图11(c)是显示10%纳米复合纤维材料结果的照片,图11(d)是显示15%纳米复合纤维材料结果的照片。考虑到摄影特点,只有图11(a)比照片更大。在图11(a)拍照的白色物体是试料。在图11(b)~图11(d)中以点线标注外形的物体为试料,在试料外周围绕圆形的区域(含试料本身)是细菌发育抑制区域。

[0163] 图12是显示根据实验例的纳米复合纤维材料对抗菌的实验结果的图表。在图12显示的图表纵轴是细菌发育遏制区域(inhibition zone)的面积(单位: $\text{mm}^2$ )。在图12标注符号A的是比较用纳米纤维的图表,符号B的是5%纳米复合纤维材料图表,符号C的是10%纳米复合纤维材料的图表,符号D的是15%纳米复合纤维材料图表。此外,通过细菌发育抑制区域不能确认(以下继续说明)比较用纳米纤维,在图12上将试料面积标注细菌发育抑制区域。

[0164] 基于Kirby-Bauer法(纸片扩散法)进行抗菌性实验。首先,在实验利用的试料(各个圆形的同时,裁断 $80\text{mm}^2$ ,各纳米复合纤维材料及比较用纳米纤维的不织布)多数细菌布置在附加规定的LB平板计数琼脂,在 $37^\circ\text{C}$ 温度下培养一天。然后因纳米复合纤维材料的抗菌性不发育细菌的区域,即在分析软件对细菌发育抑制区域面积进行分析。

[0165] 其结果像图11(a)显示那样在比较用纳米纤维不能看到细菌发育抑制区域,但像图11(b)~图11(d)显示那样对各个纳米复合纤维材料看到细菌发育抑制区域。也就是说,对所有纳米复合纤维材料可以确认抗菌性。

[0166] 像图12显示那样对细菌发育抑制区域的大小进行计算,可以知道银硅胶纳米复合体的浓度越高,抗菌性也越高。

[0167] 4. 结论

[0168] 从上述实验例中可以知道通过本发明的纳米复合纤维材料制造方法可以制造本发明的纳米复合纤维材料。

[0169] 本发明的纳米复合纤维材料具有很高的抗菌性。

[0170] 如上述所说那样,基于实施例及实验例说明本发明的纳米复合纤维材料、上述纳米复合纤维材料的制造方法、口罩,本发明不局限于此,在不超出本发明思想范围内可以添加、变更实施例,比如说以下的变形也行。

[0171] 本发明的纳米复合纤维材料可适用于除了口罩外的卫生有关的纤维素材或纤维

制品。这些纤维素材及纤维制品为白色衣服、手术服、帽子、手包、床或被子等。

1

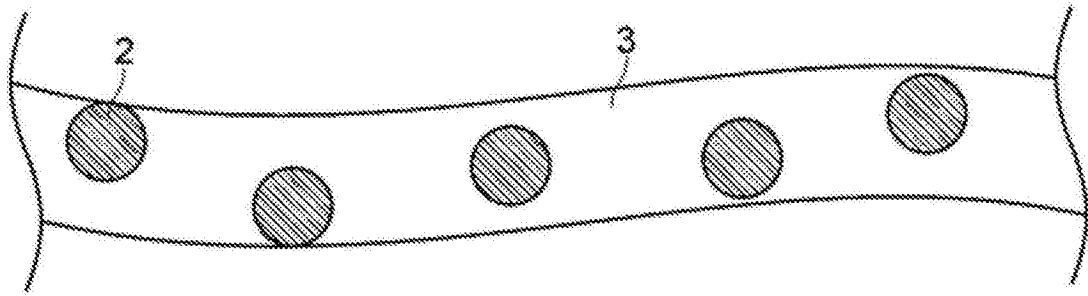


图1

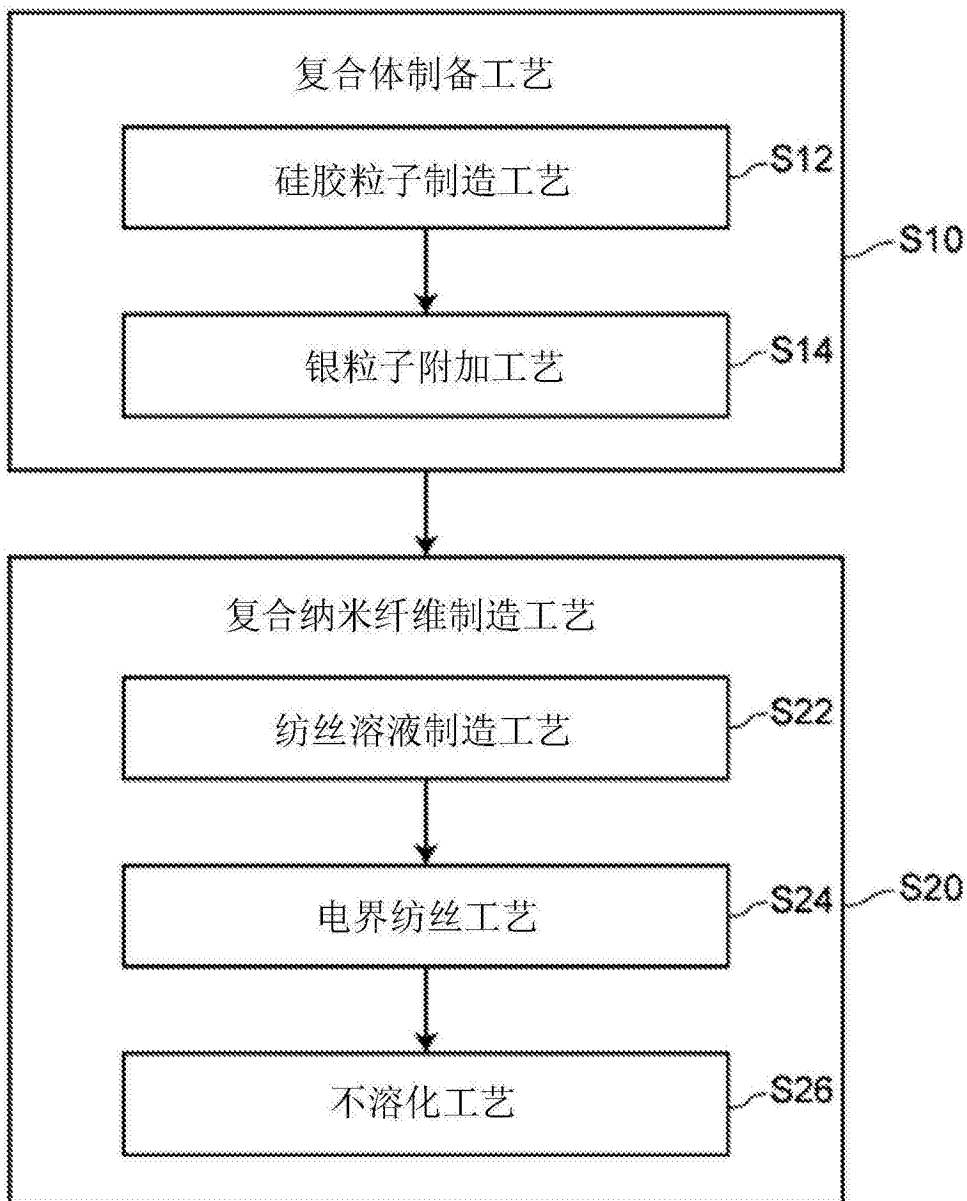


图2

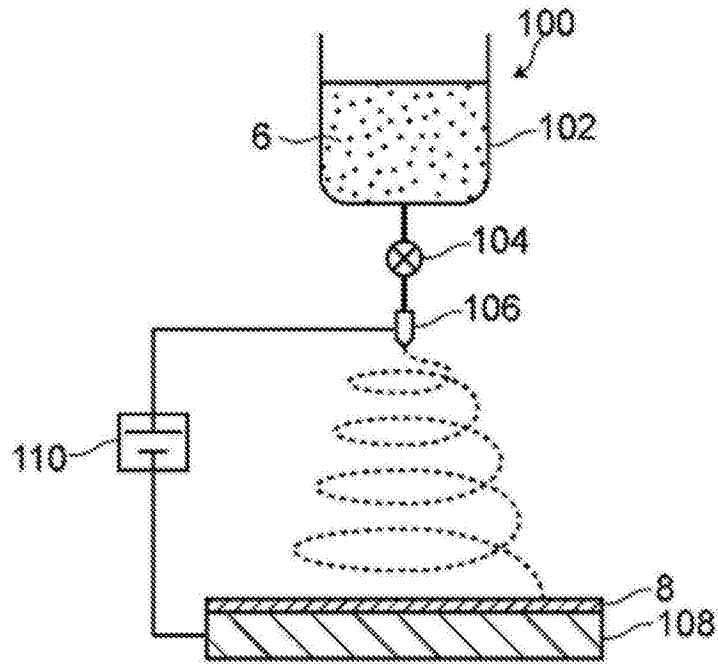


图3

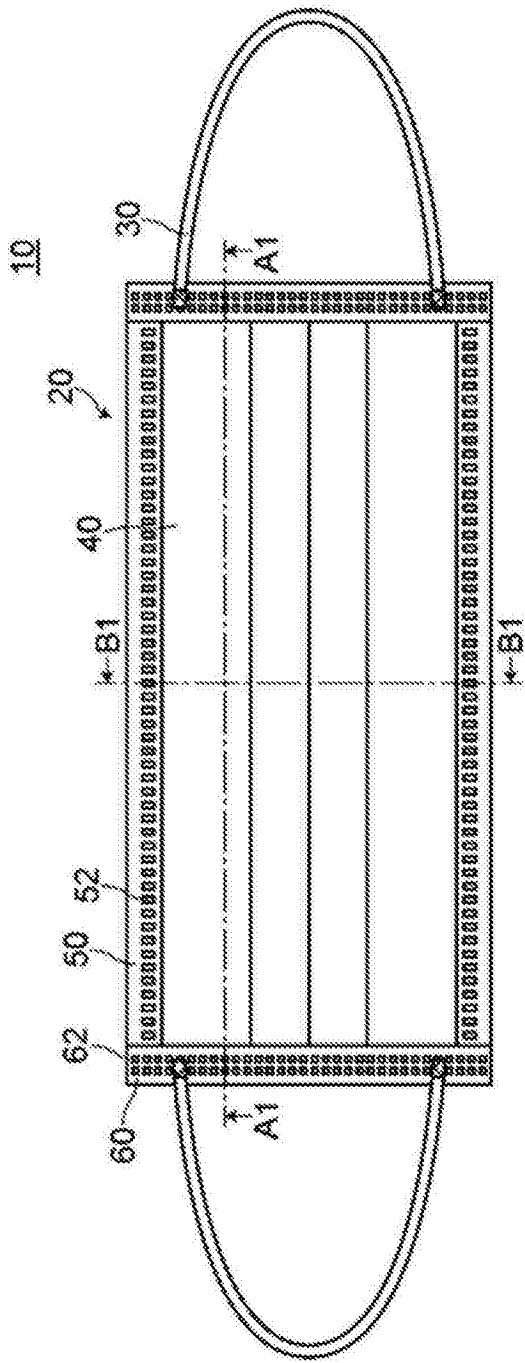


图4a

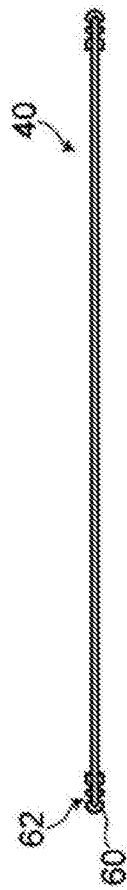


图4b

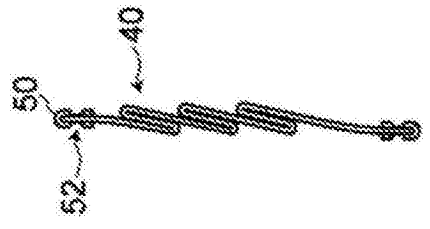
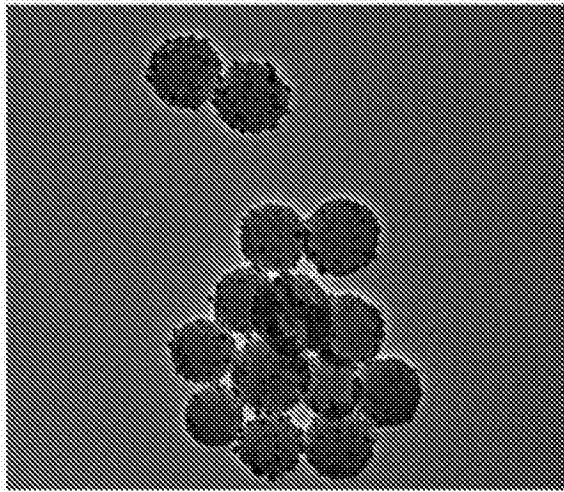


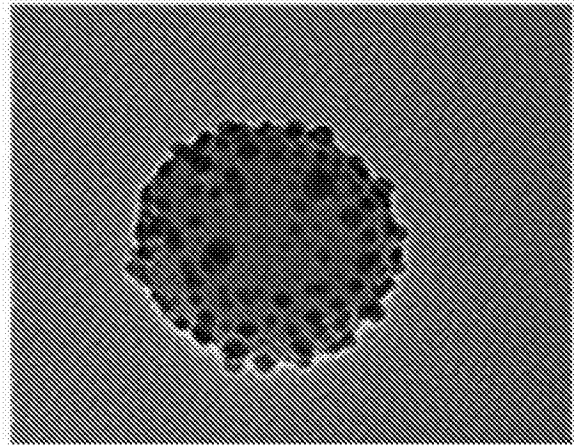
图4c





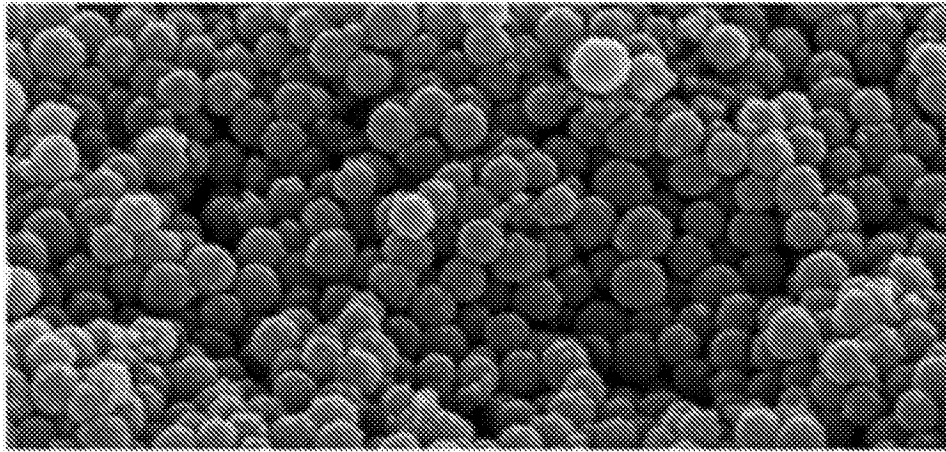
50nm

图5a



20nm

图5b



500nm

图6

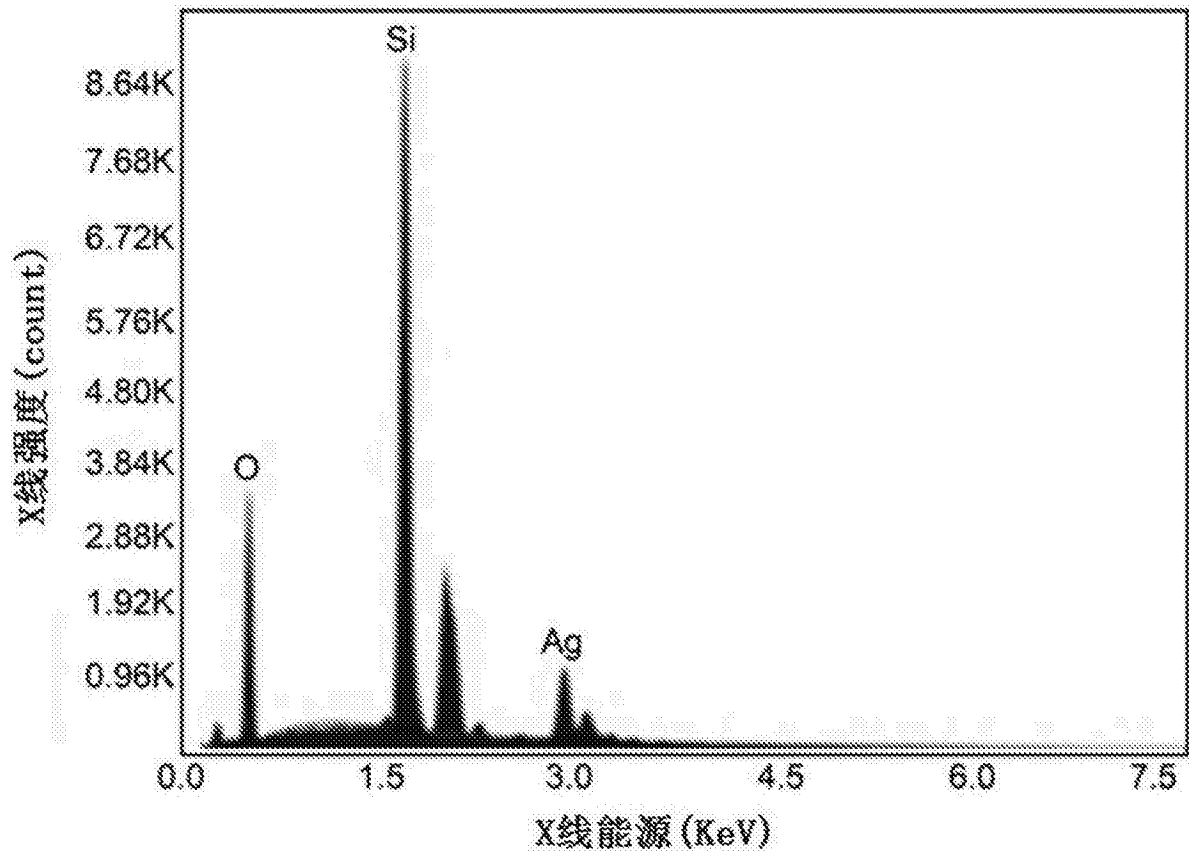


图7

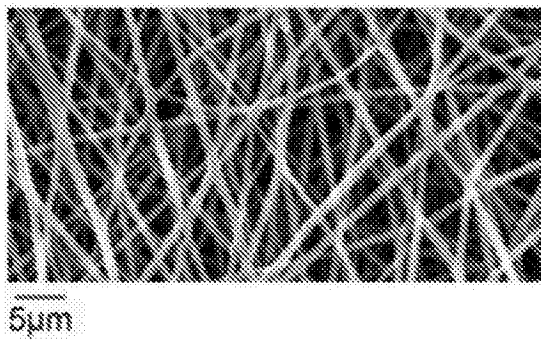


图8a

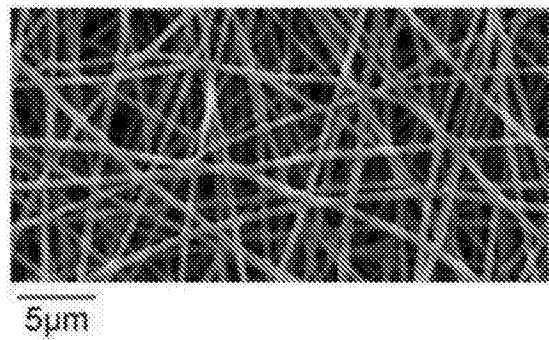
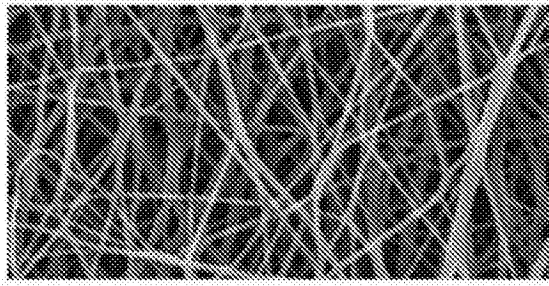
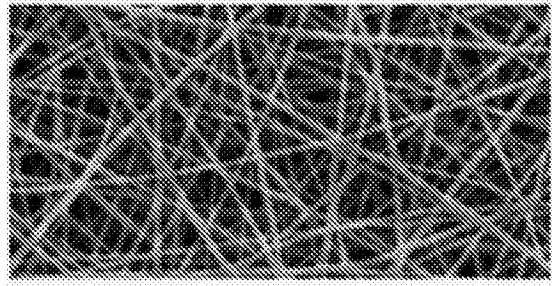


图8b



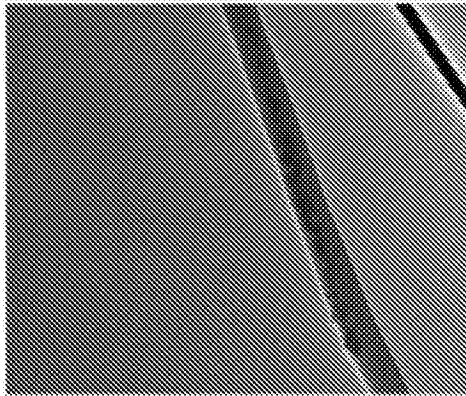
5µm

图8c



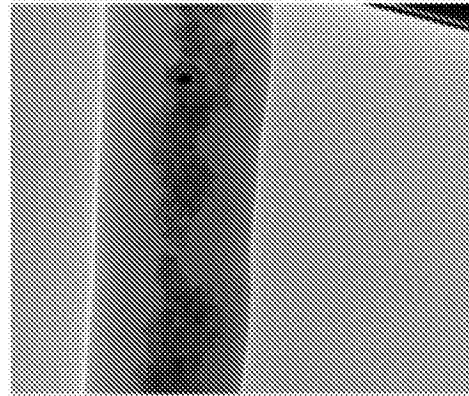
5µm

图8d



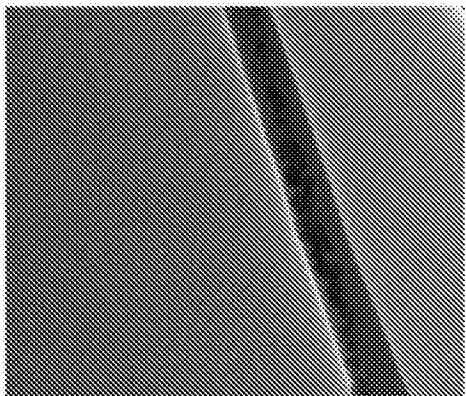
0.2µm

图9a



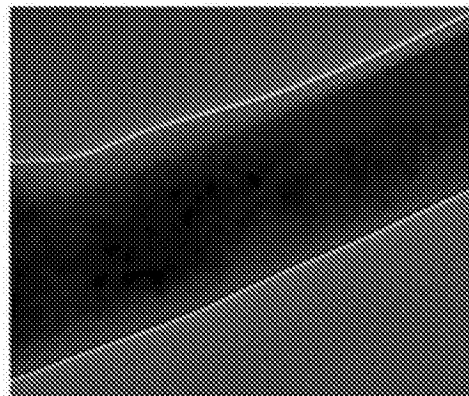
100nm

图9b



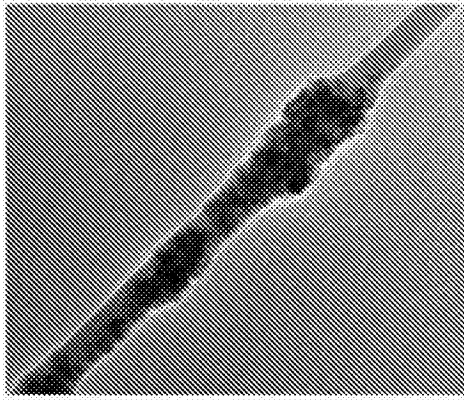
0.2µm

图9c



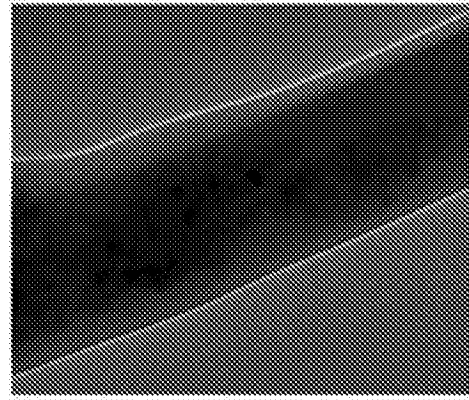
100nm

图9d



0.2μm

图9e



100nm

图9f

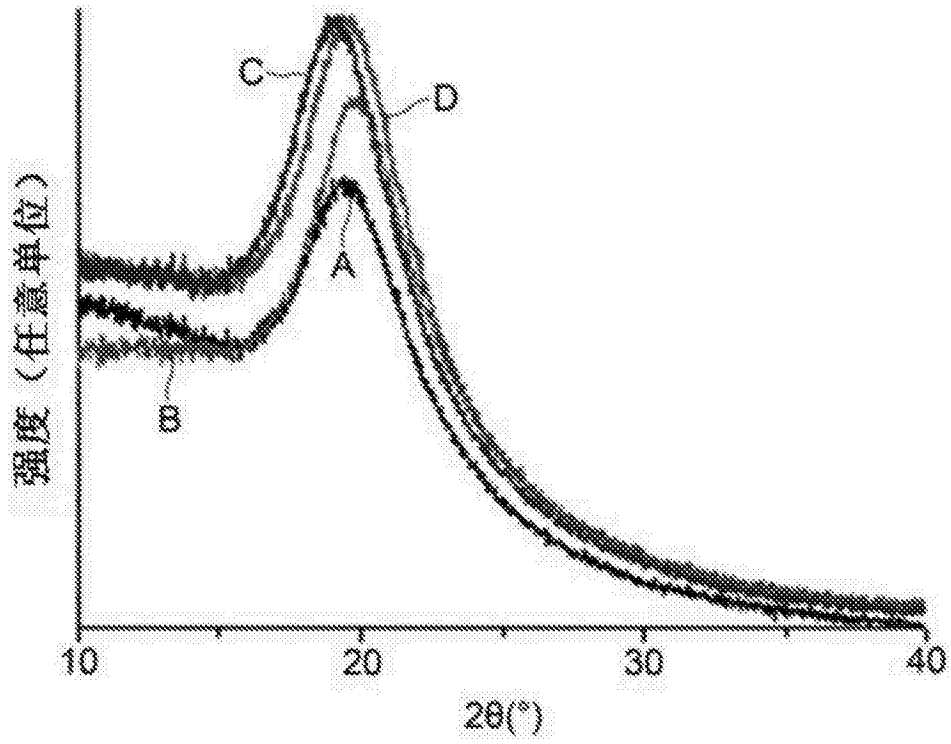


图10

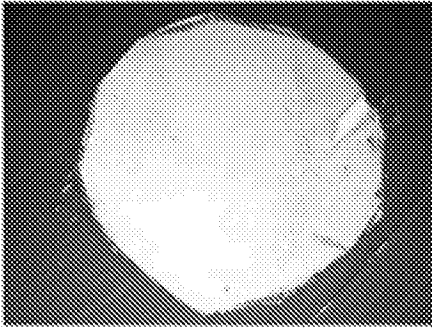


图11a

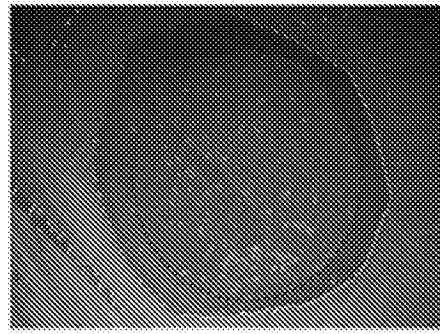


图11b

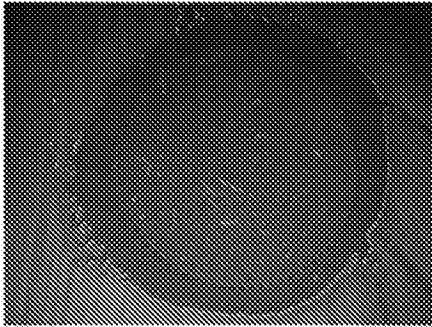


图11c

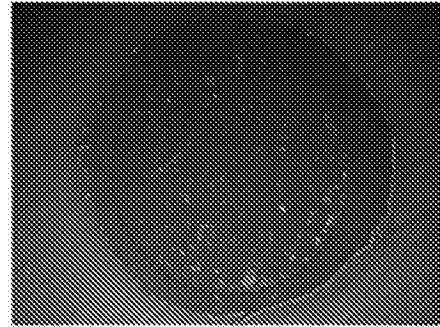


图11d

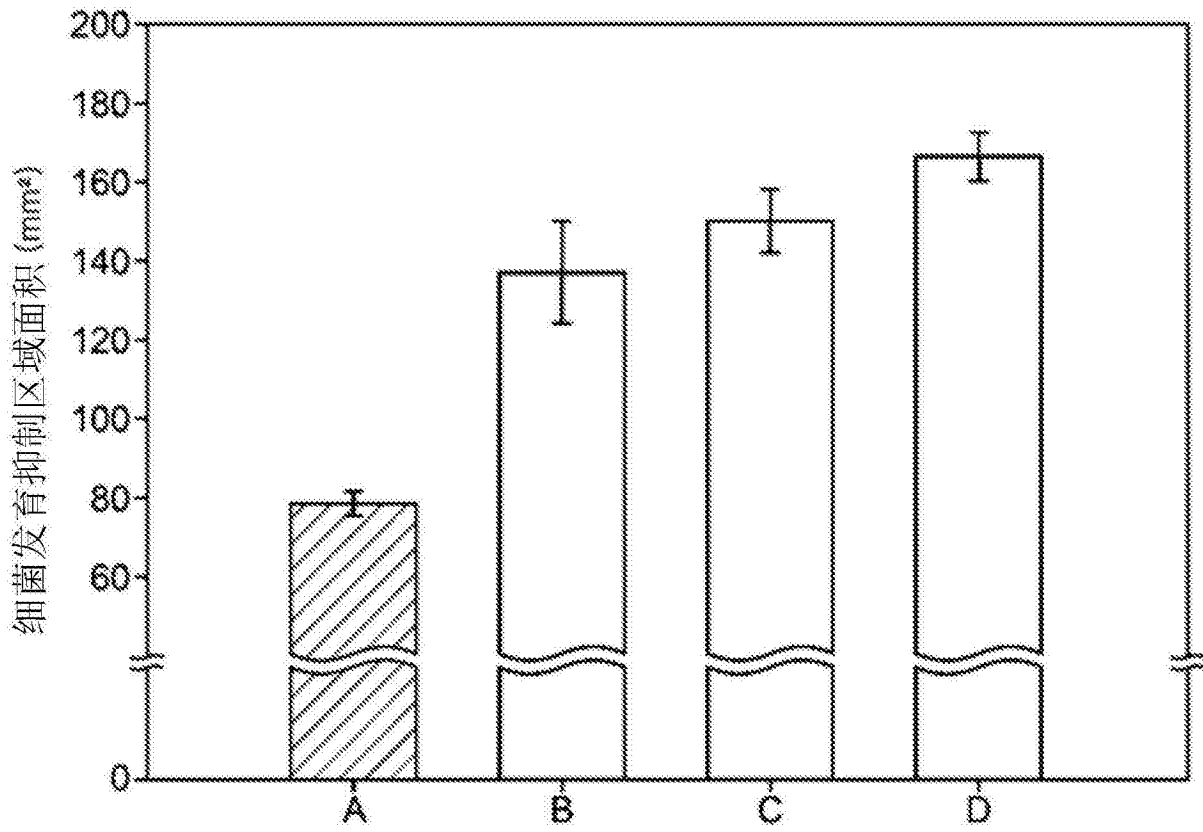


图12