



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202146553 A

(43) 公開日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 16 日

(21) 申請案號：110114654

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 23 日

(51) Int. Cl. : **C08K3/22 (2006.01)** **C08J3/20 (2006.01)**
 D01F6/92 (2006.01)

(30) 優先權：2020/04/24 日本 2020-077619
 2020/11/10 日本 2020-187114

(71) 申請人：日商 D I C 股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)
 日本

(72) 發明人：木村敏樹 KIMURA, TOSHIKI (JP)；都留陽介 TSURU, YOSUKE (JP)；竹歲真司 TAKETOSHI, SHINJI (JP)；河中俊介 KAWANAKA, SHUNSUKE (JP)；藤田幸介 FUJITA, KOHSUKE (JP)

(74) 代理人：王彥評；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 60 頁

(54) 名稱

母料、樹脂組成物、成形品及彼等之製造方法

(57) 摘要

提供一種抗病毒活性優異之成形品、及加工性良好地製造其之方法，並且提供一種能提供該成形品及製造方法之母料、樹脂組成物及彼等之製造方法。再詳而言之，係關於一種樹脂組成物、成形品及彼等之製造方法，樹脂組成物之製造方法具有：預先將熱塑性樹脂及金屬化合物複合物進行熔融混練而製造母料的步驟、在所得之母料中進一步熔融混練熱塑性樹脂的步驟；其中，前述金屬化合物複合物含有：包含結晶性金紅石型氧化鈦的比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上之範圍的氧化鈦、與 2 價銅化合物，且最大粒徑為小於 $45\mu\text{m}$ 的範圍。



202146553

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

母料、樹脂組成物、成形品及彼等之製造方法

【中文】

提供一種抗病毒活性優異之成形品、及加工性良好地製造其之方法，並且提供一種能提供該成形品及製造方法之母料、樹脂組成物及彼等之製造方法。再詳而言之，係關於一種樹脂組成物、成形品及彼等之製造方法，樹脂組成物之製造方法具有：預先將熱塑性樹脂及金屬化合物複合物進行熔融混練而製造母料的步驟、在所得之母料中進一步熔融混練熱塑性樹脂的步驟；其中，前述金屬化合物複合物含有：包含結晶性金紅石型氧化鈦的比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上之範圍的氧化鈦、與 2 價銅化合物，且最大粒徑為小於 $45\mu\text{m}$ 的範圍。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

母料、樹脂組成物、成形品及彼等之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於母料、樹脂組成物、成形品及彼等之製造方法。

【先前技術】

【0002】就對於纖維製品(布帛)賦予功能而言，賦予抗菌性的加工係從很久以前就進行了。具體而言，一般係添加、塗布銀化合物等。近年來，不僅是對於抗菌性，而且對於作為季節性流感、新型流感或 SARS(嚴重急性呼吸道症候群)、MERS(中東呼吸道症候群)、新型冠狀病毒(COVID-19)等病毒感染對策之抗病毒性(病毒不活化性或抗病毒活性)的關心增加。關於抗病毒性的評價法，展望於 2015 年 3 月 JTETC(纖維評價技術協議會)開始抗病毒加工標誌(SEK 標誌)的認證，2015 年之後，光觸媒工業會及 SIAA(抗菌製品技術協議會)等亦制定認證標準，而作為與以往的抗菌加工不同之新的高附加價值，正表現出創造具有抗病毒性之製品的趨勢。作為具有抗病毒性的材料，已知有例如含有包含結晶性金紅石型氧化鈦之氧化鈦、與 2 價銅化合物之具有抗病毒活性的材料(以下，亦僅稱為「抗病毒性材料」)(參照專利文獻 1)。

【0003】這種抗病毒性材料雖然需要使用固著樹脂等的接著劑(黏合劑)使其固著在布帛上，但是為了在洗

濯布帛後亦將抗病毒性材料維持(提高耐洗濯性)，需要大量的固著樹脂。然而，若使用固著樹脂使前述抗病毒性材料固著於布帛，則耐洗濯性雖然提升，但是固著樹脂覆蓋前述抗病毒性材料，因此妨礙前述材料所具有的抗病毒活性，而有無法產生充分效果的問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1]日本特開 2017-155368 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】 又，雖然對使用這種固著樹脂，不使其固著於布帛表面，而是利用捏和至布帛的材料本身的方法亦進行各種檢討，但是在該情形下，不僅是在布帛的材料整體、亦即構成布帛之纖維的表面方向，而且在深度方向也分散有前述抗病毒性材料，因此有活性面會被埋沒等，必要添加量變多的問題。

【0006】 而本發明人等進一步進行研究的結果，查明在製造前述抗病毒性材料時，因該活性面的露出而發生二次凝聚，且降低捏合至布帛的材料、亦即熱塑性樹脂時的分散性，其結果不僅不能使更多的抗病毒活性面露出成形體表面而使抗病毒活性降低，並且在加工成纖度小的紗或加工成薄的薄膜時等，成為容易產生斷紗、斷裂且使加工性降低的原因。

【0007】 因此，本發明所欲解決的課題在於提供一

種含有前述抗病毒性材料、亦即含有包含結晶性金紅石型氧化鈦之氧化鈦與 2 價銅化合物之金屬化合物複合物(以下，亦僅稱為「金屬化合物複合物」)，抗病毒活性優異之成形品及加工性良好地製造其之方法。又本發明所欲解決的課題在於提供一種能提供這種成形品及製造方法之母料、樹脂組成物及彼等之製造方法。

[用以解決課題之手段]

【0008】 本發明人等為了解決上述課題而專心研究的結果，發現藉由將前述金屬化合物複合物粉碎分級，預先去除粗大粒子後製造母料，進一步對該母料以稀釋用樹脂進行稀釋來作成樹脂組成物、進一步作成成形品，從而能提供一種抗病毒活性優異之成形品及其製造方法，終至完成本發明。

【0009】 亦即，本發明係關於一種樹脂組成物之製造方法，其係具有預先將熱塑性樹脂(a)及金屬化合物複合物(b)作為必要原料進行熔融混練而製造母料的步驟(1)、與在前述步驟(1)所得之母料中進一步熔融混練熱塑性樹脂(c)的步驟(2)之樹脂組成物之製造方法，

其特徵係前述金屬化合物複合物(b)含有包含結晶性金紅石型氧化鈦的比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上之範圍的氧化鈦、與 2 價銅化合物，且最大粒徑為小於 $45\mu\text{m}$ 的範圍。

【0010】 又，本發明係關於前述樹脂組成物之製造方法，其中前述氧化鈦中的前述結晶性金紅石型氧化鈦的含量為 50 莫耳%以上，銳鈦礦型氧化鈦的含量小於 50

莫耳 %。

【0011】又，本發明係關於前述樹脂組成物之製造方法，其中前述結晶性金紅石型氧化鈦係在將相對於利用 Cu-K α 線之繞射角度 2θ 的繞射線強度繪製而成之 X 射線繞射圖案中，與金紅石型氧化鈦對應之最強繞射波峰的半高寬(full width at half maximum)為 0.65 度以下的氧化鈦。

【0012】又，本發明係關於前述樹脂組成物之製造方法，其在前述步驟(1)中，相對於 100 質量份的熱塑性樹脂(a)，以 10~300 質量份的範圍熔融混練金屬化合物複合物(b)。

【0013】又，本發明係關於前述樹脂組成物之製造方法，其在前述步驟(2)中，相對於 100 質量份的母料，以 50~5000 質量份的範圍熔融混練熱塑性樹脂(c)。

【0014】又，本發明係關於前述樹脂組成物之製造方法，其中前述熱塑性樹脂(a)係選自包含聚酯、聚醯胺、聚烯烴、熱塑性彈性體及聚矽氧樹脂之群組的至少 1 種。

【0015】又，本發明係關於一種母料，其係相對於 100 質量份的熱塑性樹脂(a)以 10~300 質量份的範圍含有金屬化合物複合物(b)之母料，

其特徵係母料中的前述金屬化合物複合物(b)含有包含結晶性金紅石型氧化鈦的比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上之範圍的氧化鈦、與 2 價銅化合物，且最大粒徑為小於 $45\mu\text{m}$ 的範圍。

【0016】又，本發明係關於前述母料，其中前述氧化鈦中的前述結晶性金紅石型氧化鈦的含量為 50 莫耳% 以上，銳鈦礦型氧化鈦的含量小於 50 莫耳%。

【0017】又，本發明係關於前述母料，其中前述結晶性金紅石型氧化鈦係在將相對於利用 Cu-K α 線之繞射角度 2θ 的繞射線強度繪製而成之 X 射線繞射圖案中，與金紅石型氧化鈦對應之最強繞射波峰的半高寬為 0.65 度以下的氧化鈦。

【0018】又，本發明係關於前述母料，其中前述熱塑性樹脂 (a) 係選自包含聚酯、聚醯胺、聚烯烴、熱塑性彈性體及聚矽氧樹脂之群組的至少 1 種。

【0019】又，本發明係關於一種樹脂組成物，其特徵係在前述母料中熔融混練熱塑性樹脂 (c) 而得。

【0020】又，本發明係關於一種樹脂組成物之製造方法，其特徵係具有在前述母料中熔融混練熱塑性樹脂 (c) 的步驟。

【0021】又，本發明係關於一種成形體，其係將前述樹脂組成物成形而得。

【0022】又，本發明係關於一種成形體之製造方法，其係將前述樹脂組成物熔融成形。

【0023】又，本發明係關於一種成形品之製造方法，其係具有預先將熱塑性樹脂 (a) 及金屬化合物複合物 (b) 作為必要原料進行熔融混練而製造母料的步驟 (1)、在前述步驟 (1) 所得之母料中進一步熔融混練熱塑性樹脂 (c) 的步驟 (2)、與將步驟 (2) 所得之樹脂組成物熔

融成形的步驟(3)之成形品之製造方法，

其特徵係前述金屬化合物複合物(b)含有包含結晶性金紅石型氧化鈦的比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上之範圍的氧化鈦、與 2 價銅化合物，且最大粒徑為小於 $45\mu\text{m}$ 的範圍。

【0024】又，本發明係關於前述成形品之製造方法，其中前述氧化鈦中的前述結晶性金紅石型氧化鈦的含量為 50 莫耳%以上，銳鈦礦型氧化鈦的含量小於 50 莫耳%。

【0025】又，本發明係關於前述成形品之製造方法，其中前述結晶性金紅石型氧化鈦係在將相對於利用 $\text{Cu-K}\alpha$ 線之繞射角度 2θ 的繞射線強度繪製而成之 X 射線繞射圖案中，與金紅石型氧化鈦對應之最強繞射波峰的半高寬為 0.65 度以下的氧化鈦。

【0026】又，本發明係關於前述成形品之製造方法，其在前述步驟(1)中，相對於 100 質量份的熱塑性樹脂(a)，以 10~300 質量份的範圍熔融混練金屬化合物複合物(b)。

【0027】又，本發明係關於前述成形品之製造方法，其在前述步驟(2)中，相對於 100 質量份的母料，以 50~5000 質量份的範圍熔融混練熱塑性樹脂(c)。

【0028】又，本發明係關於前述成形品之製造方法，其中前述熱塑性樹脂(a)係選自包含聚酯、聚醯胺、聚烯烴、熱塑性彈性體及聚矽氧樹脂之群組的至少 1 種。

【0029】又，本發明係關於前述成形品之製造方法，其中前述熱塑性樹脂(c)係選自包含聚酯、聚醯胺、聚烯烴、熱塑性彈性體及聚矽氧樹脂之群組的至少1種。

【0030】又，本發明係關於前述成形品之製造方法，其中前述步驟(3)中的熔融成形係紡紗步驟、或者薄膜或薄片化步驟。

[發明之效果]

【0031】根據本發明，能提供一種含有前述抗病毒活性材料、亦即金屬化合物複合物且抗病毒活性優異之成形品及加工性良好地製造其之方法，該金屬化合物複合物含有包含結晶性金紅石型氧化鈦的氧化鈦、與2價銅化合物。又，根據本發明，能提供一種可提供這種成形品及製造方法之母料、樹脂組成物及彼等之製造方法。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0032】本發明的母料為相對於100質量份的熱塑性樹脂(a)以10~300質量份的範圍含有金屬化合物複合物(b)之母料，其特徵係母料中的前述金屬化合物複合物(b)含有包含結晶性金紅石型氧化鈦的比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上之範圍的氧化鈦、與2價銅化合物，且最大粒徑為小於 $45\mu\text{m}$ 的範圍。本發明的母料具有預先將熱

塑性樹脂(a)及金屬化合物複合物(b)作為必要原料進行熔融混練而製造母料的步驟(1)。

【0033】針對本發明中使用的熱塑性樹脂(a)進行說明。

作為本發明中使用的熱塑性樹脂(a)，只要不損及本發明的效果則沒有特別限定，但例如其中可列舉聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚烯烴樹脂、熱塑性彈性體、聚矽氧樹脂、橡膠強化苯乙烯系樹脂、聚醯酮樹脂、聚醚樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚芳硫醚(polyarylene sulfide)樹脂、聚伸芳基醚(polyarylene ether)樹脂等，其中可列舉聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚烯烴樹脂、熱塑性彈性體、聚矽氧樹脂作為較佳者。

【0034】作為聚酯樹脂，更佳為使用聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸丁二酯等的芳香族聚酯。

【0035】作為聚醯胺樹脂，可列舉耐綸 6(亦稱為「聚(己內醯胺)」、耐綸 11(亦稱為「聚(11-胺基十一酸)」、耐綸 12(亦稱為「聚(月桂內醯胺)」或「聚(12-胺基十二酸)」、耐綸 6.6(亦稱為「聚(六亞甲基己二醯胺)」、耐綸 6.9(亦稱為「聚(六亞甲基杜鵑花酸二醯胺)(poly(hexamethylene azelamide))或聚(六亞甲基壬二醯胺)」、耐綸 6.10(亦稱為「聚(六亞甲基泌脂酸二醯胺)(poly(hexamethylene sebacamide))」或「聚(己烷亞甲基癸二醯胺)」、耐綸 6.12(亦稱為「聚(六亞甲基十二

烷二酸二醯胺)」)、耐綸 4(亦稱為「聚(δ -丁內醯胺)」)、耐綸 7(亦稱為「聚(7-胺基庚酸)」)、耐綸 8(亦稱為「聚(8-胺基辛酸)(poly(8-aminocaprylic acid))」或「聚(8-胺基辛酸)(poly(8-aminooctanoic acid))」)、耐綸 10,6(「聚(十亞甲基己二醯胺)」)、部分芳香族耐綸(PARNS)等。

【0036】針對本發明中使用的金屬化合物複合物(b)進行說明。

本發明中使用的金屬化合物複合物(b)係含有包含結晶性金紅石型氧化鈦的比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上的範圍之氧化鈦、與 2 價銅化合物，且最大粒徑小於 $45\mu\text{m}$ 的範圍者。

【0037】金屬化合物複合物(b)中使用的氧化鈦係包含結晶性金紅石型氧化鈦者。在本發明中，所謂的結晶性金紅石型氧化鈦意指在將相對於利用 $\text{Cu-K}\alpha$ 線之繞射角度 2θ 的繞射線強度繪製而成之 X 射線繞射圖案中，與金紅石型氧化鈦對應之最強繞射波峰的半高寬為 0.65 度以下的氧化鈦。若半高寬大於 0.65 度，則結晶性變差，在暗處的抗病毒性變得無法充分地展現。從此觀點來看，半高寬較佳為 0.6 度以下，更佳為 0.5 度以下，進一步較佳為 0.4 度以下，更進一步較佳為 0.35 度以下。

【0038】氧化鈦中的結晶性金紅石型氧化鈦的含量(以下，有時稱為「金紅石化率」)，較佳為 50 莫耳%以上。若含量為 50 莫耳%以上，則有抗病毒活性變得充分的傾向。從此觀點來看，金紅石化率較佳為 90 莫耳%以

上，進一步較佳為 94 莫耳%以上。此金紅石化率，如後所述，係藉由 XRD 所測定的值。

【0039】從上述觀點來看，氧化鈦中的銳鈦礦型氧化鈦的含量(以下，有時稱為「銳鈦礦化率」)係較小為較佳，銳鈦礦化率較佳為小於 50 莫耳%，更佳為小於 10 莫耳%，進一步較佳為小於 7 莫耳%，特佳為 0 莫耳%(亦即，不包含銳鈦礦型氧化鈦)。此銳鈦礦化率亦與金紅石化率同樣地，係藉由 XRD 所測定的值。

【0040】包含結晶性金紅石型氧化鈦之氧化鈦的比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上的範圍。若為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上，則比表面積大，因此與病毒、細菌及有機化合物的接觸頻率變大，抗病毒性、抗菌性優異，從此傾向進一步變大來看，較佳為 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上，進一步較佳為 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上的範圍。另一方面，該比表面積的上限值並未規定，但從操作性優異之觀點來看，較佳為 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $70\text{m}^2/\text{g}$ 以下的範圍。此處所謂的比表面積，係以利用氮吸附之 BET 法所測定之關於一次粒子的值。

【0041】氧化鈦係有以氣相法所製造者與以液相法所製造者，可使用其之任一者，但更適合為以氣相法所製造的氧化鈦。氣相法係具有以四氯化鈦作為原料，藉由與氧的氣相反應而得到氧化鈦之步驟的方法。以氣相法所得之氧化鈦係粒徑均一，同時在製造時經由高溫製程，因此結晶性高。其結果，所得之光觸媒在明處及暗處中的抗病毒性、有機化合物分解性及抗菌性變得良

好。

【0042】另一方面，液相法係將從溶解有鈦鐵礦等的原料礦石的溶液所得之硫酸氧鈦，進行水解或中和而得到氧化鈦的方法。

更詳而言之，液相法有硫酸法與氯法之 2 種類，在本發明中，藉由任一製造方法所製造的氧化鈦皆能適合地使用。此處，硫酸法具有：以鈦鐵礦石、鈦渣作為原料，將其溶解於濃硫酸中並將鐵分作為硫酸鐵分離的步驟；將所分離的溶液水解而得到氫氧化物之沉澱物的步驟；將該沉澱物進行燒製而取出金紅石型氧化鈦的步驟。又，氯法係指經過以合成金紅石、天然金紅石作為原料，使其在 950°C 以上的高溫與氯氣反應而合成四氯化鈦的步驟；因應需要之精餾處理的步驟後，以氧將其氧化而取出金紅石型氧化鈦的步驟。

【0043】此外，作為分別區分藉由氣相法及液相法所製造的氧化鈦的方法，可列舉分析其雜質。藉由前述液相法所製造的氧化鈦，其生成物中包含源自鈦鐵礦石、鈦渣中的雜質之鋯、鈮等。相對於此，氣相法中具有將四氯化鈦純化而去除雜質的步驟，因此在氧化鈦中幾乎不包含此等雜質。

【0044】本發明中使用的金屬化合物複合物 (b) 包含 2 價銅化合物。此 2 價銅化合物藉由與前述的包含結晶性金紅石型氧化鈦的氧化鈦組合，不僅充分地展現優異的抗病毒性，而且還充分地展現抗菌性。又，與 1 價銅化合物相比，此 2 價銅化合物因氧化等所致的變色少，

因此在使用此 2 價銅化合物的情形，變色受到抑制。

【0045】2 價銅化合物並未特別限定，可列舉 2 價銅無機化合物及 2 價銅有機化合物的 1 種或 2 種。

【0046】作為 2 價銅無機化合物，可列舉選自包含下列之群組的 1 種或 2 種以上：包含硫酸銅、硝酸銅、碘酸銅、過氯酸銅、草酸銅、四硼酸銅、硫酸銨銅、醯胺硫酸銅及氯化銨銅、焦磷酸銅、碳酸銅之 2 價銅的無機酸鹽、包含氯化銅、氟化銅及溴化銅之 2 價銅的鹵化物、以及氧化銅、硫化銅、藍銅礦 (azurite)、孔雀石及疊氮化銅。

【0047】作為 2 價銅有機化合物，可列舉 2 價銅的羧酸鹽。作為此 2 價銅的羧酸鹽，可列舉選自包含下列之群組的 1 種或 2 種以上：甲酸銅、乙酸銅、丙酸銅、丁酸銅、戊酸銅、己酸銅、庚酸銅 (copper enanthate)、辛酸銅、天竺葵酸銅、癸酸銅、肉豆蔻酸銅、棕櫚酸銅、珠光脂酸銅、硬脂酸銅、油酸銅、乳酸銅、蘋果酸銅、檸檬酸銅、苯甲酸銅、鄰苯二甲酸銅、間苯二甲酸銅、對苯二甲酸銅、柳酸銅、苯六甲酸銅、草酸銅、丙二酸銅、琥珀酸銅、戊二酸銅、己二酸銅、富馬酸銅、羥乙酸銅、甘油酸銅、葡萄糖酸銅、酒石酸銅、乙醯丙酮銅、乙基乙醯乙酸銅、異戊酸銅、 β -雷鎖酸銅 (copper β -resorcyate)、二乙醯乙酸銅、甲醯基琥珀酸銅、柳基胺基酸銅、雙(2-乙基己酸)銅、癸二酸銅及環烷酸銅。作為其他的 2 價銅有機化合物，可列舉選自包含下列之群組的 1 種或 2 種以上：8-羥喹啉銅 (oxine-copper)、乙

醯丙酮銅、乙基乙醯乙酸銅、三氟甲磺酸銅、銅酞青、乙醇銅、異丙醇銅、甲醇銅、及二甲基二硫代胺甲酸銅。

【0048】上述 2 價銅化合物之中，較佳為氧化銅、2 價銅的鹵化物、2 價銅的無機酸鹽及 2 價銅的羧酸鹽之 1 種或 2 種以上，例如 2 價銅的鹵化物、2 價銅的無機酸鹽及 2 價銅的羧酸鹽之 1 種或 2 種以上。

【0049】又，作為 2 價銅化合物，可列舉下述通式 (1) 所示之 2 價銅化合物。



通式 (1) 中，X 為陰離子，較佳為 Cl、Br、I 等的鹵素、 CH_3COO 等的羧酸的共軛鹼、 NO_3 、 $(\text{SO}_4)_{1/2}$ 等的無機酸的共軛鹼、或 OH。

【0050】此等 2 價銅化合物之中，從雜質更少、經濟性的觀點來看，更佳為 2 價銅無機化合物，進一步較佳為氧化銅。又，亦較佳為上述通式 (1) 所示之 2 價銅化合物。2 價銅化合物可為無水物亦可為水合物。

【0051】2 價銅化合物的銅換算含量，相對於 100 質量份的前述氧化鈦，較佳為 0.01~20 質量份。若為 0.01 質量份以上，則不僅抗病毒性而且抗菌性亦為良好。又，若為 20 質量份以下，則防止氧化鈦表面被覆蓋而抗病毒性良好地展現，同時能以少量來提升抗病毒性而為經濟性的。從此觀點來看，2 價銅化合物的銅換算含量，相對於 100 質量份的氧化鈦，更佳為 0.1 質量份以上，進一步較佳為 0.3 質量份以上起的範圍，且較佳為

20 質量份以下，更佳為 15 質量份以下，進一步較佳為 10 質量份以下為止的範圍。

【0052】此處，此相對於 100 質量份的氧化鈦而言之 2 價銅化合物的銅換算含量，可從 2 價銅化合物的原料與氧化鈦的原料之進料的進料量來算出。

【0053】本發明中使用的金屬化合物複合物(b)，如前所述，雖含有包含結晶性金紅石型氧化鈦之氧化鈦與 2 價銅化合物作為必要成分，但在不妨礙本發明目的之範圍內，可含有其他任意成分。惟，從提升抗病毒性的觀點來看，金屬化合物複合物(b)中的該必要成分的含量較佳為 90 質量%以上，更佳為 95 質量%以上，進一步較佳為 99 質量%以上，特佳為 100 質量%。

【0054】又，本發明中使用的金屬化合物複合物(b)在母料、樹脂組成物及成形品中的分散性優異，因此作為製造母料時的原料，最大粒徑為小於 45 μm 的範圍，較佳為 20 μm 以下的範圍，更佳為 10 μm 以下的範圍。

【0055】藉由將具有這種最大粒徑的金屬化合物複合物(b)作為必要原料，能製造分散性優異的母料，例如在使用捕捉粒徑較佳為 45 μm 、更佳為 20 μm 、進一步較佳為 10 μm 的過濾器的過濾試驗(以口徑 25mm 的單軸擠壓機，在比熱塑性樹脂(a)成分的熔點高 20 $^{\circ}\text{C}$ 以上的溫度，以 700 $\text{cm}^3/1$ 小時的速度進行熔融擠壓)中，可使其以 5MPa/1kg 以下的比例通過，不僅生產性優異，而且進一步經由這種母料所得之樹脂組成物及成形品也能分散性良好地含有該金屬化合物複合物(b)，結果在加

工成纖度小的紗或加工成薄的薄膜時等，也變得不易產生斷紗、斷裂，不僅提升加工性，而且由於提升該金屬化合物複合物(b)的分散性而能使更多的抗病毒活性面露出成形體表面，而能使抗病毒活性、抗菌活性提升。

【0056】本發明中使用的金屬化合物複合物(b)之製造方法並未特別限定，但可列舉例如以下的<1>及<2>的2種方法。

<1>本發明中使用的金屬化合物複合物(b)能經由具有下列之製造步驟而製造：在將包含結晶性金紅石型氧化鈦之氧化鈦與2價銅化合物原料混合的混合步驟後，將所得之混合物粉碎的粉碎步驟；及將粉碎物分級的分級步驟。又，可在進一步實施將藉由此混合步驟所得之混合物熱處理的熱處理步驟後，進行粉碎步驟及分級步驟。又，前述混合物亦可藉由使氧化鈦懸浮在銅化合物的水溶液中，使其吸附而得到。具體而言，金屬化合物複合物(b)能藉由日本特許第5343176號公報所記載的方法而製造。

【0057】又，在<1>中，前述粉碎步驟及分級步驟係藉由使用碎解機等，進行破碎至例如平均粒徑為1[μm]以上至50[μm]以下的範圍後，使用篩進行分級而可得到。關於篩的種類，係使用一般使用的標準篩，作為網眼的尺寸，可配合最大粒徑而選擇、使用45[μm]、25[μm]。

【0058】<2>本發明中使用的金屬化合物複合物(b)能經由具有下列之製造步驟而製造：將包含結晶性金紅

石型氧化鈦之氧化鈦、2 價銅化合物或其前驅物、水、與鹼性物質進行混合的混合步驟；及將混合液分離成固體成分與液相成分的分離步驟。再者，亦可經由因應需要而具有下列之製造步驟來製造：將經由分離步驟所得之固體成分進行水洗、碎解、分級的步驟；與進一步於其之後，從能將包含結晶性金紅石型氧化鈦之氧化鈦與 2 價銅化合物原料牢固地結合之點來看，將該固體成分進行熱處理的步驟。

【0059】作為前述 2 價銅化合物的前驅物，較佳為使用下述通式(2)所示者。



(式(2)中，X 表示鹵素原子、 CH_3COO 、 NO_3 、或 $(\text{SO}_4)_{1/2}$ 。)

【0060】作為前述式(2)中的 X，更佳為鹵素原子，進一步較佳為氯原子。

【0061】在<1>中，作為前述混合步驟中的前述 2 價銅化合物或其前驅物的使用量，相對於 100 質量份的前述氧化鈦，較佳為 0.01 質量份以上，更佳為 0.1 質量份以上，進一步較佳為 0.3 質量份以上的範圍，而且較佳為 20 質量份以下，更佳為 15 質量份以下，進一步較佳為 10 質量份以下的範圍。

【0062】在<1>中，前述水為混合步驟中的溶劑，較佳為水單獨，但可因應需要包含其他溶劑。作為前述其他溶劑，可使用例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇等的醇溶劑；甲基乙基酮、甲基異丁基酮等的酮溶

劑；二甲基甲醯胺、四氫呋喃等。此等溶劑能單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0063】在<1>中，前述混合步驟中的水的使用量，相對於 100 質量份的前述氧化鈦，較佳為 1 質量份以上，更佳為 10 質量份以上，進一步較佳為 100 質量份以上的範圍，而且較佳為 1000 質量份以下，更佳為 500 質量份以下的範圍。

【0064】在<1>中，作為前述鹼性物質，可使用例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化四甲銨、氫氧化四丁銨、三乙胺、三甲胺、氨、鹼性界面活性劑等，較佳係使用氫氧化鈉。

【0065】前述鹼性物質，從容易控制反應之觀點來看，較佳係作為溶液來添加，就添加之鹼性溶液的濃度而言，較佳為 0.1mol/L 以上，更佳為 0.3mol/L 以上，進一步較佳為 0.5mol/L 以上的範圍的範圍，而且較佳為 5mol/L 以下，更佳為 4mol/L 以下，進一步較佳為 3mol/L 以下的範圍。

【0066】在<1>中，前述混合步驟只要將前述氧化鈦、2 價銅化合物或其前驅物、水、及鹼性物質進行混合即可，可列舉例如首先在水中混合前述氧化鈦的同時因應需要進行攪拌，接著，將 2 價銅化合物或其前驅物進行混合、攪拌，然後，添加鹼性物質並攪拌的方法。藉由此混合步驟，而前述 2 價銅化合物或源自其前驅物的 2 價銅化合物係負載在前述氧化鈦上。

【0067】在<1>中，作為前述混合步驟中整體的攪拌

時間，並未特別限定，但例如較佳為 5 分鐘以上，更佳為 10 分鐘以上的範圍，而且較佳為 120 分鐘以下，更佳為 60 分鐘以下的範圍。作為混合步驟時的溫度，並未特別限定，但可列舉例如室溫以上至 70°C 以下的範圍。

【0068】在<1>中，從 2 價銅化合物於前述氧化鈦的負載為良好之點來看，作為將前述氧化鈦、2 價銅化合物或其前驅物、及水混合・攪拌，然後將鹼性物質混合・攪拌後的混合物的 pH，只要為鹼性則並未特別限定，但較佳為 8 以上，更佳為 9.0 以上的範圍，而且較佳為 11 以下，更佳為 10.5 以下的範圍。

【0069】在<1>中，能在前述混合步驟結束後，將混合液分離成固體成分。作為進行前述分離的方法，可列舉例如過濾、沈降分離、離心分離、蒸發乾燥等，但較佳為過濾。所分離的固體成分，之後可因應需要而進行水洗，進一步進行與<1>同樣的碎解、分級等。

【0070】在<2>中，在得到前述固體成分後，從能將負載在前述氧化鈦上的前述 2 價銅化合物或源自其前驅物的 2 價銅化合物更牢固地結合之點來看，較佳為將固體成分進行熱處理。作為熱處理溫度，較佳為 150°C 以上，更佳為 250°C 以上的範圍，而且較佳為 600°C 以下，更佳為 450°C 以下的範圍。又，熱處理時間並未特別限定，但較佳為 1 小時以上，更佳為 2 小時以上的範圍，而且較佳為 10 小時以下，更佳為 5 小時以下的範圍。

【0071】藉由以上的<1>或<2>之製造方法，得到金

屬化合物複合物(b)。作為負載在前述氧化鈦上的 2 價銅化合物的負載量，相對於 100 質量份的前述氧化鈦而為 0.01 質量份以上至 20 質量份以下的範圍，從包含抗病毒性的光觸媒活性之點來看較佳。前述 2 價銅化合物的負載量能藉由前述混合步驟中的前述 2 價銅化合物或其原料的使用量而調整。此外，前述 2 價銅化合物的負載量的測定方法係記載在後述的實施例中。

【0072】本發明中使用的母料所含的熱塑性樹脂(a)及金屬化合物複合物鹽(b)的各組成比，從能賦予經由母料所得之成形體優異的分散性、抗病毒性的觀點來看，相對於 100 質量份的熱塑性樹脂(a)，金屬化合物複合物(b)較佳為 10 質量份以上，更佳為 15 質量份以上，進一步較佳為 25 質量份以上，考慮結塊的抑制與運輸時的成本效益，較佳為 300 質量份以下，更佳為 150 質量份以下，進一步較佳為 100 質量份以下的範圍。

【0073】本發明的母料中，除了上述的熱塑性樹脂(a)及金屬化合物複合物(b)的各成分以外，在不損及本發明效果之範圍，亦可摻合眾所周知的各種添加劑。作為各種添加劑，可列舉鹵素系阻燃劑、氮系阻燃劑、磷酸酯系阻燃劑、金屬氫氧化物或氧化物等的無機系阻燃劑、聚矽氧系阻燃劑等的有機磷酸金屬鹽(b)以外的阻燃劑；受阻酚(hindered phenol)系化合物、氫醌系化合物、亞磷酸鹽系化合物及此等之取代體等的抗氧化劑；間苯二酚系化合物、柳酸酯(salicylate)系化合物、苯并三唑系化合物、二苯甲酮系化合物、受阻胺系化合物等

的耐候劑；脂肪族醇、脂肪族醯胺、脂肪族雙醯胺、雙脲化合物、聚乙烯蠟等的脫模劑或助滑劑；酞青、碳黑等的顏料；尼格辛黑(nigrosine)、苯胺黑(aniline black)等的染料；滑石、矽石、高嶺土、黏土等的結晶成核劑；對羥基苯甲酸辛酯(octyl p-oxybenzoate)、N-丁基苯磺醯胺等等的塑化劑；烷基硫酸鹽型陰離子系抗靜電劑、4級銨鹽型陽離子系抗靜電劑、聚氧乙烯山梨醇酐單硬脂酸酯等的非離子系抗靜電劑、甜菜鹼系兩性抗靜電劑等的抗靜電劑；石墨、硫酸鋇、硫酸鎂、碳酸鈣、碳酸鎂、氧化銻、氧化鋁、氧化鋅、氧化鐵、硫化鋅、鋅、鉛、鎳、鋁、鐵、不鏽鋼、皂土、蒙脫石、合成雲母等的粒子狀、針狀、板狀的各種填充劑；玻璃纖維、玻璃薄片、碳纖維、氮化硼、鈦酸鉀、硼酸鋁等的強化材等。

【0074】在摻合此等添加劑的情形，其摻含量只要不損及本發明的效果則並未特別限定，但相對於前述熱塑性樹脂(a)及金屬化合物複合物(b)的合計100質量份，較佳為藉由在0.1質量份以上至300質量份以下的範圍內調整此等添加劑的種類與量，而可自由地調整作為目的之功能。

【0075】本發明的母料能預先將熱塑性樹脂(a)及金屬化合物複合物(b)作為必要原料進行熔融混練而製造。

【0076】更詳而言之，本發明的抗病毒性母料能藉由具有將熱塑性樹脂(a)與金屬化合物複合物(b)摻合並

進行熔融混練的步驟之方法而製造。更具體而言，摻合上述的各成分使得熱塑性樹脂(a)與金屬化合物複合物(b)為指定的摻含量，因應需要藉由 V 型摻合機(V-type blender)、帶摻合機(ribbon blender)、亨舍爾混合機(Henschel mixer)等的混合機進行預混合後，使用單軸擠壓型混練機、開放輥式混合機(open roll mixer)、加壓型捏合機、班布里混合機、雙軸擠壓型混練機等已知的混合機，將樹脂設定溫度設為熔點以上進行熔融混練。其中，雙軸擠壓型混練機於混練性、生產性之點為較佳。熔融混練後，藉由依照常用方法加工成顆粒(pellet)等，得到本發明的母料。

【0077】本發明的抗病毒性母料之製造方法中，前述金屬化合物複合物(b)可為包含金屬化合物複合物(b)的水分散體。

亦即，本發明的抗病毒性母料可進一步藉由：具有預先將金屬化合物複合物(b)、分散劑、與水混合而準備含有上述金屬化合物複合物(b)之水分散體的步驟(I)，且具有將前述金屬化合物複合物(b)作為前述水分散體與熱塑性樹脂(a)摻合而進行熔融混合的步驟(II)的方法來製造。

【0078】就前述步驟(I)中的分散劑而言，例如，作為分散劑，可使用陰離子性、非離子性、陽離子性、兩離子性等的界面活性劑。可列舉例如使聚酯加成至聚乙亞胺而成的梳形構造高分子化合物、或 α -烯烴馬來酸聚合物的烷基胺衍生物等。具體而言，可列舉 Solspense

系列(LUBRIZOL)、AJISPER 系列(味之素)、Homogenol 系列(花王)等。又，亦可適當使用 BYK 系列(BYK-Chemie)、EFKA 系列(EFKA)等。本發明中使用的水分散體可在這種分散劑的存在下，使前述金屬化合物複合物(b)分散於水中。

【0079】前述步驟(I)中的該分散劑的摻含量並未特別限定，但從分散性優異的觀點來看，相對於 100 質量份的金屬化合物複合物(b)，較佳可為 1 質量份以上，更佳可為 10 質量份以上的範圍，而且較佳可為 100 質量%以下，更佳可為 50 質量%以下的範圍。

【0080】前述步驟(I)中的該水的摻含量並未特別限定，但從分散性優異的觀點來看，相對於金屬化合物複合物(b)、分散劑及水(亦即，水分散體)的合計量，金屬化合物複合物(b)能適當調整使其較佳為 1 質量%以上，更佳為 10 質量%以上起的範圍，且較佳為 80 質量%以下，更佳為 50 質量%以下的範圍。

【0081】前述步驟(II)中係摻合步驟(I)中所調整的水分散體，使得熱塑性樹脂(a)與金屬化合物複合物(b)成為指定的摻含量，並將樹脂設定溫度設為熱塑性樹脂(a)的熔融以上進行熔融混練。

【0082】在熔融混合時，可使用擠壓機(單軸擠壓機、雙軸擠壓機)、捏合機、班布里混合機等的混練機，其中，於能連續地進行混練之點，較佳為混練擠壓機。

【0083】前述步驟(II)的熔融混練後，藉由依照常用

方法加工成顆粒等來得到本發明的母料。

【0084】本發明的樹脂組成物係將熱塑性樹脂(c)作為稀釋樹脂加入至上述的母料中並進行熔融混練而得到。如此，藉由經由母料得到樹脂組成物，能使抗病毒性成分之金屬化合物複合物(b)安定均勻地分散，並且亦能高濃度添加，因此能賦予成形體優異的抗病毒性效果。

【0085】此處作為本發明中使用的熱塑性樹脂(c)，可列舉與前述熱塑性樹脂(a)相同者。將包含熱塑性樹脂(a)的母料與熱塑性樹脂(c)進行熔融混練時，熱塑性樹脂(a)與熱塑性樹脂(c)因應目的可使用相同種類的樹脂，亦可使用不同種類的樹脂，但從相溶性之點來看，較佳為使用相同種類的樹脂。

【0086】為了從本發明的母料製造樹脂組成物，例如只要調整前述的本發明的母料與稀釋用的前述熱塑性樹脂(c)，使得相對於 100 質量份的母料，熱塑性樹脂(c)較佳為 50 質量份以上，更佳為 100 質量份以上，進一步較佳為 500 質量份以上起的範圍，且較佳為 5000 質量份以下，更佳為 3000 質量份以下，進一步較佳為 2000 質量份以下為止的範圍，並進行熔融混練即可。熔融混練的方法並未特別限制，可採用例如與該母料之製造方法同樣的方法。熔融混練所得之樹脂組成物接著係直接、或者將依照常用方法暫時加工成顆粒等者，供於在成形機內混練並以擠壓成形、射出成形、壓延成形、中空成形、真空成形、加壓成形等等的眾所周知的各種

成形法，製造樹脂成形體。

【0087】本發明的樹脂組成物中，除了上述的熱塑性樹脂(a)、金屬化合物複合物(b)及熱塑性樹脂(c)的各成分以外，在不損及本發明效果之範圍，亦可摻合眾所周知的各種添加劑。作為各種添加劑，可列舉與前述可摻合至母料中的各種添加劑相同者。

【0088】本發明的成形品係抗病毒性、抗菌性極為優異，可在要求此等活性之用途中使用。因此，本發明的成形品適合用於薄膜、薄片、纖維、管等的用途外，亦可適用於將薄膜或薄片的複數片積層而作成多層薄膜或多層薄片、將纖維編入而成之布帛，進一步可適用於射出成形、壓縮成形、擠壓成形、拉擠成形、吹塑成形、轉注成形等各種成型品等。再者，亦可使用熱融解積層法(FDM：Fused Deposition Modeling，熔融沉積成形)、光造形法(STL：Stereo Lithography，立體微影)、粉末燒結法(SLS：Selective Laser Sintering，選擇性雷射燒結)、噴墨法、噴墨粉末積層法等來造形為立體物。例如，可將以本發明的樹脂組成物作為基底材料之造形材料在樹脂的熔融溫度以上的高溫進行熔融，將熔融的造形材料從頭部的噴嘴擠出進行造形，將其複數層堆疊而造形為立體物。

【0089】布帛的形態可為例如梭織物、針織物、不織布等的任一形態。又，因應需要，布帛可藉由分散染料、酸性染料、直接染料、反應性染料、顏料等而著色。本發明的布帛可使用於各式各樣的纖維製品，可使

用於例如一般用途、內穿用途、運動用途、醫療用途等的衣料用品；被套、床單等的寢具材料；窗簾、地毯、椅子、靠墊套、壁紙等的室內用品；帳篷布、旗幟、帷幕等的工業材料；汽車、飛機、鐵路車輛等的運輸車輛用座椅材料；衛生材料；空氣處理用的纖維材料；水處理用的纖維材料等。

【0090】又，作為成型品，不僅可被加工成食品包裝容器、浴缸、門窗隔板、或收銀機、電腦、智慧型手機等的外殼用途等人手容易觸摸者來利用，亦可特別適用於支架、線圈栓塞器、導管、注射器(針頭、注射筒)、分流管、引流管、植入式醫療用具等醫療用途。

【0091】將本發明的樹脂組成物熔融紡紗所得之纖維的直徑(數量平均纖維徑)係因應其用途而有所不同，可設為任意的直徑，但從纖維徑越小抗病毒活性越優異來看，較佳為 $100\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $40\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為 $20\mu\text{m}$ 以下，特佳為 $10\mu\text{m}$ 以下的範圍，而且下限值並未限定，但較佳為 $0.01\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以上，進一步較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上的範圍。其中， $8\mu\text{m}$ 以下的範圍的纖維(本發明中稱為微纖維)這樣極細的纖維，由於有表面積增大且抗病毒活性變高的傾向而為特佳。纖維長度亦未限定，可為纖維長較長之所謂的長纖維(filament)，亦可為纖維長較短之所謂的短纖維(staple)。

【0092】又，將本發明的樹脂組成物成形為薄片狀或薄膜狀所得之薄片或薄膜的厚度，係因應其用途而有

所不同，可設為任意的厚度，但較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $3\mu\text{m}$ 以上起的範圍，且較佳為 $200\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $150\mu\text{m}$ 以下的範圍。本發明中的薄片或薄膜的用語並非特別用於嚴格區分薄片與薄膜，而是用於闡明包含任一者而使用的，只要具有本發明的特徵，薄片、薄膜能最大限度地廣泛解釋，且薄片的用語只要具有本發明的特徵，亦包含稱為板材或板者。除此之外，在需要區別薄片與薄膜的情形下，前述範圍之中，薄片通常可在其厚度超過 0.5mm 左右之情形下使用，薄膜通常可在其厚度為 $500\mu\text{m}$ 左右為止之情形下使用。

【0093】本發明中使用的金屬化合物複合物(b)為金屬化合物的粒子，即使在與熱塑性樹脂(a)、熱塑性樹脂(c)的熔融混練下，基本上最大粒徑的範圍也沒有變化，經由母料所製造之樹脂組成物及成形品之中的最大粒徑係與上述相同，但在最大粒徑超過上述範圍的情形下，較佳為調整剪切力、過濾設置等熔融混練條件，使得最大粒徑為上述的範圍。

【0094】因此，本發明的樹脂組成物及成形品中的金屬化合物複合物(b)的最大粒徑可為小於 $45\mu\text{m}$ 的範圍。進一步較佳為在將樹脂組成物、成形品於標本(präparat)內加壓成薄膜狀後，藉由光學顯微鏡觀察(倍率 200 倍)，得到粒子像，分別針對隨機選擇的至少 1000 個的粒子(可為一次粒子，亦可進一步包含二次粒子)測定粒徑(等效圓直徑)的情形下，金屬化合物複合物(b)的最大粒徑 $20\mu\text{m}$ 以上的粒子可為 5 個以下的範圍，

特佳可為 1 個以下的範圍。

【0095】將本發明的樹脂組成物熔融成形而成之成形體、特別是成形為薄片狀或薄膜狀或者纖維狀而成之薄膜或薄片或者纖維，係將最大粒徑小於 45[μm]的範圍之金屬化合物複合物(b)暫時與熱塑性樹脂(a)母料化後，進一步摻合稀釋樹脂而製造樹脂組成物、其成形體，藉此能使抗病毒活性成分之金屬化合物複合物(b)安定地以高濃度且均勻性良好地分散，其結果不僅展現優異的抗病毒活性、抗菌活性，而且亦能使彼等的效果持續，耐洗濯性顯著的提升，對人體的安全性、耐熱性、耐候性、及耐水性亦為優異，並且藉由去除粗大粒子、使比表面積變大，而兼具有效地利用粒子表面的活性、與提升粒子之成形品的表面外觀性、表面平滑性提升，再者薄膜或薄片能抑制薄膜或薄片破裂，並且纖維能抑制斷紗。

[實施例]

【0096】以下，基於實施例來更詳細地說明本發明，但本發明不因此等實施例而受到限定。

【0097】

(實施例 1)

· 金屬化合物複合物的製造

在 100mL 的蒸餾水中懸浮 6g(100 質量份)的氧化鈦原料(Showa Denko Ceramics 股份有限公司製，將 BET 比表面積、金紅石化率、銳鈦礦化率、板鈦礦化率、半高寬及一次粒徑示於表 1)，添加 0.0805g(以銅換算為

0.5 質量份)的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (關東化學股份有限公司製), 並攪拌 10 分鐘。添加 1mol/L 的氫氧化鈉(關東化學股份有限公司製)水溶液使得 pH 為 10, 並進行攪拌混合 30 分鐘而得到漿料。過濾此漿料, 將所得之粉體以純水洗淨, 在 80°C 乾燥, 藉由加熱空氣以臥式噴射粉碎機(SEISHIN ENTERPRISE 公司製「Single Track Jet Mill」)碎解, 然後藉由連續迴旋氣流式篩分裝置(SEISHIN ENTERPRISE 公司製「Spin Air Sieve」)去除 45 μm 以上的粗粒, 得到含有銅及鈦的組成物之金屬化合物複合物(1)。所得之金屬化合物複合物(1)的 BET 比表面積為 10 m^2/g 。

【 0098 】

(BET 比表面積)

氧化鈦原料及金屬化合物複合物的 BET 比表面積係使用 Mountech 股份有限公司製的全自動 BET 比表面積測定裝置「Macisorb, HM model-1208」來測定。

【 0099 】

(氧化鈦原料中的金紅石含量(金紅石化率)及結晶性(半高寬))

氧化鈦原料中的金紅石型氧化鈦的含量(金紅石化率)及結晶性(半高寬)係利用粉末 X 射線繞射法來測定。

【 0100 】亦即, 針對乾燥的氧化鈦原料, 使用 PANalytical 公司製「X'pertPRO」作為測定裝置, 使用銅靶材, 並使用 $\text{Cu-K}\alpha 1$ 線, 在管電壓 45kV、管電流 40mA、測定範圍 $2\theta=20 \sim 100\text{deg}$ 、採樣幅度

0.0167deg、掃描速度 3.3deg/min 的條件下進行 X 射線繞射測定。求得與金紅石型結晶對應的波峰高度(Hr)、與板鈦礦型結晶對應的波峰高度(Hb)、及與銳鈦礦型結晶對應的波峰高度(Ha)，並藉由以下的計算式，求得氧化鈦中的金紅石型氧化鈦的含量(金紅石化率)。

$$\text{金紅石化率(莫耳 \%)} = \{ \text{Hr} / (\text{Ha} + \text{Hb} + \text{Hr}) \} \times 100$$

【 0101】又，分別藉由以下的計算式來求得氧化鈦中的銳鈦礦型氧化鈦的含量(銳鈦礦化率)及板鈦礦型氧化鈦的含量(板鈦礦化率)。

$$\text{【 0102】銳鈦礦化率(莫耳 \%)} = \{ \text{Ha} / (\text{Ha} + \text{Hb} + \text{Hr}) \} \times 100$$

$$\text{板鈦礦化率(莫耳 \%)} = \{ \text{Hb} / (\text{Ha} + \text{Hb} + \text{Hr}) \} \times 100$$

在藉由上述 X 射線繞射測定所得之 X 射線繞射圖案中，選擇與金紅石型氧化鈦對應的最強繞射波峰，並測定半高寬。

【 0103】

(一次粒徑)

平均 1 次粒徑(DBET)(nm)係利用 BET 1 點法，測定氧化鈦的比表面積 S(m²/g)，並藉由下式而算出。

$$\text{DBET} = 6000 / (\text{S} \times \rho)$$

此處 ρ 表示氧化鈦的密度(g/cm³)。

將使用的氧化鈦原料的測定結果示於表 1。

【 0104 】

[表 1]

BET 比表面積(m ² /g)	10
金紅石化率(莫耳%)	95.9
銳鈦礦化率(莫耳%)	4.1
板鈦礦化率(莫耳%)	0.0
半高寬(度)	0.18
一次粒徑(nm)	150

【 0105 】

• 母料的製造

混合 100 質量份的聚對苯二甲酸乙二酯 (UNITIKA 公司製「MA-2101M」，極限黏度 (IV) 0.63) 及 50 質量份的金屬化合物複合物 (1)，在 $\phi 30\text{mm}$ 的雙軸排氣式擠壓機 (設定溫度 280°C ，捕捉粒徑 $40\mu\text{m}$ 的篩網過濾器) 內熔融混練。將所得之熱塑性樹脂組成物顆粒化而得到母料 (1)。

【 0106 】

• 長纖維的製造

在 100 質量份的聚對苯二甲酸乙二酯 (UNITIKA 公司製「SA-1206」，IV 1.06) 中混合 10 質量份的母料 (1)，在 150°C 真空乾燥 12 小時，接著，使用紡紗機在紡紗溫度 290°C 進行熔融紡紗，藉由延伸 3 倍而得到 144d/48F 的長纖維 (1)。

【 0107 】

• 織物的製造

以假撚機將長纖維 (1) 進行假撚加工，並使用圓筒

針織機作成 20 針織數 (gauge) 的織物 (1)。

【 0108 】

(實施例 2)

• 母料的製造

除了將聚對苯二甲酸乙二酯變更為聚醯胺 -6(宇部興產公司製「UBE NYLON 1013B」)，並且將擠壓加工時的設定溫度 280°C 變更為 260°C 以外，與實施例 1 同樣地進行，而得到母料 (2)。

【 0109 】

• 長纖維的製造

在 100 質量份的聚醯胺 -6(宇部興產公司製「UBE NYLON 1018」) 中混合 10 質量份的母料 (2)，在 110°C 真空乾燥 12 小時，接著，使用紡紗機在紡紗溫度 260°C 進行熔融紡紗，藉由延伸 3 倍而得到 144d/48F 的長纖維 (2)。

【 0110 】

• 織物的製造

除了將長纖維由 (1) 變更為 (2) 以外，與實施例 1 同樣地進行而作成織物 (2)。

【 0111 】

(實施例 3)

• 母料的製造

除了將聚對苯二甲酸乙二酯變更為聚丙烯 (Prime polymer 公司製「Y-2000GV」)，並且將擠壓加工時的設定溫度 280°C 變更為 230°C 以外，與實施例 1 同樣地進

行，而得到母料(3)。

【 0112】

• 長纖維的製造

在 100 質量份的聚丙稀(Prime polymer 公司製「Y-2000GV」)中混合 10 質量份的母料(3)，接著，使用紡紗機在紡紗溫度 230℃進行熔融紡紗，藉由延伸 3 倍而得到 144d/48F 的長纖維(3)。

【 0113】

• 織物的製造

除了將長纖維由(1)變更為(3)以外，與實施例 1 同樣地進行而作成織物(3)。

【 0114】

(實施例 4)

• 母料的製造

除了將聚對苯二甲酸乙二酯變更為高密度聚乙烯(旭化成公司製「SUNTEC HD J320」)，並且將擠壓加工時的設定溫度 280℃變更為 160℃以外，與實施例 1 同樣地進行，而得到母料(4)。

【 0115】

• 長纖維的製造

在 100 質量份的高密度聚乙烯(旭化成公司製「SUNTEC HD J320」)中混合 10 質量份的母料(4)，接著，使用紡紗機在紡紗溫度 160℃進行熔融紡紗，藉由延伸 3 倍而得到 144d/48F 的長纖維(4)。

【 0116】

- 織物的製造

除了將長纖維由(1)變更為(4)以外，與實施例 1 同樣地進行而作成織物(4)。

【 0117 】

(實施例 5)

- 母料的製造

除了將聚對苯二甲酸乙二酯變更為聚-4-甲基-1-戊烯(三井化學公司製「TPX DX818」)，並且將擠壓加工時的設定溫度 280℃變更為 260℃以外，與實施例 1 同樣地進行，而得到母料(5)。

【 0118 】

- 長纖維的製造

在 100 質量份的聚-4-甲基-1-戊烯(三井化學公司製「TPX DX818」)中混合 10 質量份的母料(5)，接著，使用紡紗機在紡紗溫度 260℃進行熔融紡紗，藉由延伸 3 倍而得到 144d/48F 的長纖維(5)。

【 0119 】

- 織物的製造

除了將長纖維由(1)變更為(5)以外，與實施例 1 同樣地進行而作成織物(5)。

【 0120 】

(實施例 6)

- 母料的製造

除了將聚對苯二甲酸乙二酯變更為聚碳酸酯(Mitsubishi Engineering Plastics 製「Iupilon S-3000」)

以外，與實施例 1 同樣地進行，而得到母料(6)。

【 0121 】

• 長纖維的製造

在 100 質量份的聚碳酸酯(Mitsubishi Engineering Plastics 製「Iupilon S-3000」)中混合 10 質量份的母料(6)，在 120℃真空乾燥 12 小時，接著，使用紡紗機在紡紗溫度 280℃進行熔融紡紗，藉由延伸 3 倍而得到 144d/48F 的長纖維(6)。

【 0122 】

• 織物的製造

除了將長纖維由(1)變更為(6)以外，與實施例 1 同樣地進行而作成織物(6)。

【 0123 】

(比較例 1)

• 金屬化合物複合物的製造

除了替代利用臥式噴射粉碎機(SEISHIN ENTERPRISE 公司製「Single Track Jet Mill」)及連續迴旋氣流式篩分裝置(SEISHIN ENTERPRISE 公司製「Spin Air Sieve」)的粒度調整而變更為使用針磨機粉碎機(Hosokawa Micron 公司製「Fine impact mill UPZ」)以外，與實施例 1 同樣地進行，而得到含有銅及鈦的組成物之金屬化合物複合物(c1)。將所得之金屬化合物複合物(c1)藉由光學顯微鏡觀察(倍率 200 倍)而得到粒子像，分別針對隨機選擇之至少 1000 個的粒子(可為一次粒子，亦可進一步包含二次粒子)測定粒徑(等效圓直徑)

的結果，為包含最大粒徑 $82\mu\text{m}$ 者。

又，所得之金屬化合物複合物(c1)的 BET 比表面積為 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。

【 0124 】

• 母料的製造

除了將金屬化合物複合物(1)變更為金屬化合物複合物(c1)以外，與實施例 1 同樣地進行而得到母料(c1)。

【 0125 】

• 長纖維的製造

除了將母料(1)變更為母料(c1)以外，與實施例 1 同樣地進行而得到長纖維(c1)。

【 0126 】

• 織物的製造

以長纖維(c1)與實施例 1 同樣地進行而作成織物(c1)。

【 0127 】

(比較例 2)

• 母料的製造

除了將金屬化合物複合物(1)變更為氧化鈦(c2)(石原產業公司製光觸媒氧化鈦「ST-21」，比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$)以外，與實施例 1 同樣地進行而得到母料(c2)。

【 0128 】

• 長纖維的製造

除了將母料(1)變更為母料(c2)以外，與實施例 1 同

樣地進行而得到長纖維(c2)。

【 0129】

• 織物的製造

以長纖維(c2)與實施例 1 同樣地進行而作成織物(c2)。

【 0130】

(比較例 3)

• 母料的製造

除了將金屬化合物複合物(1)變更為氧化鈦(c3)(TAYCA 公司製氧化鈦「JA-1」，比表面積 $9\text{m}^2/\text{g}$)以外，與實施例 1 同樣地進行而得到母料(c3)。

【 0131】

• 長纖維的製造

除了將母料(1)變更為母料(c3)以外，與實施例 1 同樣地進行而得到長纖維(c3)。

【 0132】

• 織物的製造

以長纖維(c3)與實施例 1 同樣地進行而作成織物(c3)。

【 0133】

(比較例 4)

• 長纖維的製造

除了不使用母料，將聚對苯二甲酸乙二酯「SA-1206」變更為 100 質量份、金屬化合物複合物(1)變更為 3 質量份以外，與實施例 1 同樣地進行而得到長纖維

(c4)。

【0134】亦即，混合 100 質量份的聚對苯二甲酸乙二酯「SA-1206」及 3 質量份的金屬化合物複合物(1)，在 $\phi 30\text{mm}$ 的雙軸排氣式擠壓機(設定溫度 280°C ，捕捉粒徑 $40\mu\text{m}$ 的篩網過濾器)內熔融混練。將所得之熱塑性樹脂組成物顆粒化。接著，將所得之顆粒在 150°C 真空乾燥 12 小時，接著，使用紡紗機在紡紗溫度 290°C 進行熔融紡紗，藉由延伸 3 倍而得到 144d/48F (48 條一束而為 144dtex) 的長纖維(c4)。

【0135】

・ 織物的製造

以長纖維(c4)與實施例 1 同樣地進行而作成織物(c4)。

【0136】

(測定例 1)過濾壓測定(熔融混練後的凝聚粒子的測定)

針對所得之母料(1)~(6)與比較用母料(c1)~(c3)，在 25mm 單軸擠壓機的螺桿前端部位設置過濾直徑 $25\mu\text{m}$ 的燒結過濾器，測量使母料通過 1kg 時的差壓，並基於以下的基準來評價。將結果示於表 2。

【0137】

◎：差壓為 1MPa 以下

○：差壓為超過 1MPa 且 5MPa 以下

△：差壓為超過 5MPa 且 10MPa 以下

x：並未通過過濾器

【0138】

[表 2]

	實施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
母料(No.)	1	2	3	4	5	6	c1	c2	c3
過濾壓測定	◎	◎	◎	◎	○	○	x	△	△

【 0139 】

(測定例 2)纖維的斷紗評價(紡紗性的評價)

將所得之長纖維(1)~(6)與比較例用長纖維(c1)~(c4)的紡紗之際，加工 1kg 分的原料時的斷紗頻率基於以下的基準評價。將其針對相同的試料實施 5 次，作為平均值。將結果示於表 3

【 0140 】

○：小於 3 次

△：3 次以上且小於 10 次

x：10 次以上

【 0141 】

(測定例 3)長纖維中的凝聚粒子的測定(凝聚物的測定)

將所得之長纖維(1)~(6)與比較例用長纖維(c1)~(c4)切取 0.1g，於標本內加壓成薄膜狀後，藉由光學顯微鏡觀察(倍率 200 倍)，得到粒子像，分別針對隨機選擇之至少 1000 個的粒子(可為一次粒子，亦可進一步包含二次粒子)測定粒徑(等效圓直徑)，並基於以下的基準來評價。將結果示於表 3

【 0142 】

◎：20 μ m 以上的粒子為 1 個以下

○：20 μm 以上的粒子為超過 1 個且 5 個以下

△：20 μm 以上的粒子為超過 5 個且 20 個以下

×：20 μm 以上的粒子為超過 20 個並且 45 μm 以上的
粒子為 1 個以上

【 0143 】

[表 3]

	實施例						比較例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
長纖維(No.)	1	2	3	4	5	6	c1	c2	c3	c4
紡紗性	○	○	○	○	○	○	×	△	△	×
凝聚物	◎	◎	◎	◎	○	○	×	△	△	×

【 0144 】

(測定例 4)

(明處中的抗病毒性的評價)

針對上述所得之評價用織物，實施抗噬菌體病毒試驗(參照 JIS R1756)。

【 0145 】 1)光照射條件係將白色螢光燈的光藉由 N113 濾光片遮蔽紫外線，照度設為 1000 勒克司(lux)。

2)在 5cm×5cm 的評價用織物或薄膜上滴下濃度已知的 100 μL 的 Q β 噬菌體溶液後，以 5cm×5cm 的玻璃板夾持。

3)將光照射 4 小時的試樣以 SCDLP 液回收，使適度地稀釋者與大腸桿菌感染，塗布至瓊脂培養基，計算培養後的噬菌斑數，藉此進行評價。抗病毒性係以 Q β 噬菌體的不活化度(從初期噬菌體濃度 N_0 、與指定時間後的噬菌體濃度 N ，算出噬菌體相對濃度(N/N_0)時的對數

值)評價，將不活化度 -2 ~ -5 評價為有抗病毒性。將結果示於表 4、5。

【0146】不活化度為 -1：90%不活化，不活化度為 -2：99%不活化，不活化度為 -3：99.9%不活化，顯示抗病毒性高。檢測極限為不活化度 -5。

◎：不活性度為 -5.0 以上至小於 -4.0

○：不活性度為 -4.0 以上至小於 -3.0

△：不活性度為 -3.0 以上至小於 -2.0

x：不活性度為 -2.0 以上

【0147】

(測定例 5)

(暗處中的抗病毒性的評價)

除了將測定用組置於暗處而不從光源照射光以外，進行與測定例 4 之「明處中的抗病毒性能的評價」同樣的測定。將結果示於表 4、5。

【0148】

[表 4]

	實施例						比較例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
織物(No.)	1	2	3	4	5	6	c1	c2	c3	c4
抗病毒性(明處)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	○	x	x
抗病毒性(暗處)	○	○	○	○	○	○	x	x	x	x

【0149】

(實施例 7)

・薄膜的製造

在 100 質量份的聚對苯二甲酸乙二酯「SA-1206」

中混合 10 質量份的母料(1)，接著，使用連接 100mm 寬的 T 字模之 20mm 單軸擠壓機，在製膜溫度 280℃進行熔融製膜，而得到 10 μ m 的單層薄膜(1)。

【 0150 】

(比較例 5)

・ 薄膜的製造

在 100 質量份的聚對苯二甲酸乙二酯「SA-1206」中混合 10 質量份的母料(c1)，接著，使用連接 100mm 寬的 T 字模之 20mm 單軸擠壓機，在製膜溫度 280℃進行熔融製膜，而得到 10 μ m 的單層薄膜(c1)。

【 0151 】

(測定例 6)薄膜加工性的評價(製膜性的測定)

評價製膜時的安定性。設置過濾直徑 20 μ m 的燒結過濾器，以原料 10kg 分製膜並評價加工性。將結果示於表 5。

【 0152 】

○：無升壓下完成製膜

△：即使升壓也完成製膜

×：藉由升壓也無法製膜

【 0153 】

(測定例 7)薄膜中的凝聚粒子的測定(凝聚物的測定)

將所得之薄膜(1)、(c1)切取 0.1g，於標本內加壓成薄膜狀後，藉由光學顯微鏡觀察(倍率 200 倍)，得到粒子像，分別針對隨機選擇之至少 1000 個的粒子(可為一次粒子，亦可進一步包含二次粒子)測定粒徑(等效圓直

徑)，基於測定例 3 的基準來評價。將結果示於表 5。

【 0154 】 [表 5]

	實施例 7	比較例 5
薄膜(No.)	1	c1
製膜性	○	×
凝聚物	○	×
抗病毒性(明處)	◎	×
抗病毒性(暗處)	○	×

【 0155 】 藉由將金屬化合物複合物粉碎分級而預先去粗大粒子之實施例 1~7 中，已清楚能作成該金屬化合物複合物高分散的母料，並且在加工成纖度小的紗或加工成薄的薄膜時，不僅不易發生斷紗、斷裂，加工性優異，而且由於該金屬化合物複合物的微分散而能使更多抗病毒活性面露出成形體表面，即使少量也能發揮抗病毒活性效果。相對於此，不將金屬化合物複合物粉碎分級、不預先去粗大粒子之比較例 1、5 中，該金屬化合物複合物形成凝聚物的結果，過濾壓的差壓變大，無法作成該金屬化合物複合物高分散的母料。其結果，已清楚在加工成纖度小的紗或加工成薄的薄膜時，不僅變得容易發生斷紗、斷裂，加工性變差，而且由於該金屬化合物複合物的分散性的降低而無法使得更多抗病毒活性面露出成形體表面，無法充分地發揮抗病毒活性效果。

【 0156 】

(實施例 8)

- ・ 金屬氧化物的製造

將 600 質量份的氧化鈦原料(結晶性金紅石型，以硫酸法製造，將 BET 比表面積、金紅石化率及一次粒徑示於表 6)、8 質量份的氯化銅(ii)二水合物、900 質量份的水在不鏽鋼容器中混合。

【 0157 】 [表 6]

BET 比表面積(m ² /g)	9.0
金紅石化率(莫耳%)	95.4
一次粒徑(nm)	180

【 0158 】 接著，將混合物以攪拌機(特殊機化工業股份有限公司製「ROBOMIX」)攪拌，滴下 1mol/L 的氫氧化鈉水溶液直至混合液的 pH 達 10 為止。接著，藉由定性濾紙(5C)將所得之混合液進行減壓過濾，從混合液分離出固體成分，並且用離子交換水實施洗淨。接著，將洗淨後的固態物在 120°C 乾燥 12 小時，去除水分。乾燥後，以研磨機(岩谷產業股份有限公司製「Millser」)得到粉狀的組成物。接著，使用精密恆溫器(Yamato Scientific 股份有限公司製「DH650」)在氧存在下，將所得之組成物在 450°C 熱處理 3 小時而得到粉體。將所得之粉體以純水洗淨，在 80°C 乾燥，藉由加熱空氣以臥式噴射粉碎機(SEISHIN ENTERPRISE 公司製「Single Track Jet Mill」)碎解，然後藉由連續迴旋氣流式篩分裝置(SEISHIN ENTERPRISE 公司製「Spin Air Sieve」)去除 45 μ m 以上的粗粒，用微細篩網(網眼 10 μ m)得到最大粒徑為 10 μ m 以下的含有銅及鈦的組成物之金屬化合物複合物(2)。

【 0159 】

- 水分散體的製造

將作為分散媒之 280 質量份的水中混合 100 質量份的金屬化合物複合物(2)、20 質量份的濕潤分散劑(BYK-Chemie 公司製「DISPERBYK 190」)而成的溶液，在裝入相同體積的氧化鋯珠粒的珠磨機(Aimex 公司製 TSG 型)中進行 1000 轉、4 小時的分散處理，將珠粒過濾並分離後，進一步使其通過過濾器(網眼 1 μ m)而得到水分散體(1)。所得之水分散體中的金屬氧化物複合物的最大粒徑為 1 μ m 以下。

【 0160 】

- 母料的製造

預先將 100 質量份的聚對苯二甲酸乙二酯(UNITIKA 公司製「MA-2101M」，極限黏度(IV) 0.63)與 50 質量份的水分散體(1)混合作成混合物，在 ϕ 30mm 的雙軸排氣式擠壓機(設定溫度 280 $^{\circ}$ C)中熔融混練，一邊使水分從排氣口蒸發一邊熔融混練。將所得之熱塑性樹脂組成物顆粒化而得到母料(7)。

【 0161 】

- 長纖維的製造

在 100 質量份聚對苯二甲酸乙二酯(UNITIKA 公司製「SA-1206」，IV 1.06)中混合 10 質量份的母料(7)，在 150 $^{\circ}$ C 真空乾燥 12 小時，接著，使用紡紗機在紡紗溫度 290 $^{\circ}$ C 進行熔融紡紗，藉由延伸 3 倍而得到 144d/48F 的長纖維(7)。

【 0162 】

- 織物的製造

【0163】以假撚機將長纖維(7)進行假撚加工，並使用圓筒針織機作成20針織數的織物(7)。

【0164】

(實施例9)

- 母料的製造

除了將聚對苯二甲酸乙二酯變更為聚醯胺-6(宇部興產公司製「UBE NYLON 1013B」)，並且將擠壓加工溫度變更為260°C以外，與實施例8同樣地進行，而得到母料(8)。

【0165】

- 長纖維的製造

在由聚對苯二甲酸乙二酯所變更之100質量份的聚醯胺-6(宇部興產公司製「UBE NYLON 1018」)中混合10質量份的母料(8)，在110°C真空乾燥12小時，接著，使用紡紗機在紡紗溫度260°C進行熔融紡紗，藉由延伸3倍而得到144d/48F的長纖維(8)。

【0166】

- 織物的製造

除了將長纖維由(7)變更為(8)以外，與實施例8同樣地進行而作成織物(8)。

【0167】

(實施例10)

- 母料的製造

除了將聚對苯二甲酸乙二酯變更為聚丙烯(Prime

polymer 公司製「Y-2000GV」)，並且將擠壓加工溫度變更為 230°C 以外，與實施例 8 同樣地進行，而得到母料(9)。

【 0168 】

• 長纖維的製造

在由聚對苯二甲酸乙二酯所變更之 100 質量份的聚丙烯(Prime polymer 公司製「Y-2000GV」)中混合 10 質量份的母料(9)，接著，使用紡紗機在紡紗溫度 230°C 進行熔融紡紗，藉由延伸 3 倍而得到 144d/48F 的長纖維(9)。

【 0169 】

• 織物的製造

除了將長纖維由(7)變更為(9)以外，與實施例 8 同樣地進行而作成織物(9)。

【 0170 】

(實施例 11)

• 母料的製造

除了將聚對苯二甲酸乙二酯變更為高密度聚乙烯(旭化成公司製「SUNTEC HD J320」)，並且將擠壓加工溫度變更為 160°C 以外，與實施例 8 同樣地進行，而得到母料(10)。

【 0171 】

• 長纖維的製造

在由聚對苯二甲酸乙二酯所變更之 100 質量份的高密度聚乙烯(旭化成公司製「SUNTEC HD J320」)中混合

10 質量份的母料(10)，接著，使用紡紗機在紡紗溫度 160°C 進行熔融紡紗，藉由延伸 3 倍而得到 144d/48F 的長纖維(10)。

【 0172 】

• 織物的製造

除了將長纖維由(7)變更為(10)以外，與實施例 8 同樣地進行而作成織物(10)。

【 0173 】

(實施例 12)

• 母料的製造

除了將聚對苯二甲酸乙二酯變更為聚-4-甲基-1-戊烯(三井化學公司製「TPX DX818」)，並且將擠壓加工溫度變更為 260°C 以外，與實施例 8 同樣地進行，而得到母料(11)。

【 0174 】

• 長纖維的製造

在由聚對苯二甲酸乙二酯所變更之 100 質量份的聚-4-甲基-1-戊烯(三井化學公司製「TPX DX818」)中混合 10 質量份的母料(11)，接著，使用紡紗機在紡紗溫度 260°C 進行熔融紡紗，藉由延伸 3 倍而得到 144d/48F 的長纖維(11)。

【 0175 】

• 織物的製造

除了將長纖維由(7)變更為(11)以外，與實施例 8 同樣地進行而作成織物(11)。

【 0176 】

(實施例 13)

• 母料的製造

除了將聚對苯二甲酸乙二酯變更為聚碳酸酯 (Mitsubishi Engineering Plastics 製「Iupilon S-3000」)、在 120°C 真空乾燥 12 小時以外，與實施例 8 同樣地進行，而得到母料(12)。

【 0177 】

• 長纖維的製造

在由聚對苯二甲酸乙二酯所變更之 100 質量份的聚碳酸酯 (Mitsubishi Engineering Plastics 製「Iupilon S-3000」) 中混合 10 質量份的母料(12)，在 120°C 真空乾燥 12 小時，接著，使用紡紗機在紡紗溫度 280°C 進行熔融紡紗，藉由延伸 3 倍而得到 144d/48F 的長纖維(12)。

【 0178 】

• 織物的製造

除了將長纖維由(7)變更為(12)以外，與實施例 8 同樣地進行而作成織物(12)。

【 0179 】

(實施例 14)

• 水分散體的製造

將作為分散媒之 280 質量份的水中混合 100 質量份的金屬化合物複合物(2)、40 質量份的濕潤分散劑 (BYK-Chemie 公司製「DISPERBYK 194N」) 而成的溶液，在裝入相同體積的氧化鋯珠粒的珠磨機 (Aimex 公司製 TSG

型)中進行 1000 轉、4 小時的分散處理，將珠粒過濾並分離後，得到水分散體(2)。

【 0180 】

• 母料的製造

預先將 100 質量份的聚對苯二甲酸乙二酯(UNITIKA 公司製「MA-2101M」，極限黏度(IV) 0.63)與 50 質量份的水分散體(2)混合作成混合物，在 $\phi 30\text{mm}$ 的雙軸排氣式擠壓機(設定溫度 280°C)中熔融混練，一邊使水分從排氣口蒸發一邊熔融混練。將所得之熱塑性樹脂組成物顆粒化而得到母料(13)。

【 0181 】

• 長纖維的製造

在 100 質量份的聚對苯二甲酸乙二酯(UNITIKA 公司製「SA-1206」，IV 1.06)中混合 10 質量份的母料(13)，在 150°C 真空乾燥 12 小時，接著，使用紡紗機在紡紗溫度 290°C 進行熔融紡紗，藉由延伸 3 倍而得到 144d/48F 的長纖維(13)。

【 0182 】

• 織物的製造

以假撚機將長纖維(13)進行假撚加工，並使用圓筒針織機作成 20 針織數的織物(13)。

【 0183 】

(實施例 15)

• 水分散體的製造

將作為分散媒之 280 質量份的水中混合 100 質量份

的金屬化合物複合物(2)、40 質量份的濕潤分散劑(BYK-Chemie 公司製「DISPERBYK 2010」)而成的溶液，在裝入相同體積的氧化鋯珠粒的珠磨機(Aimex 公司製 TSG 型)中進行 1000 轉、4 小時的分散處理，將珠粒過濾並分離後，得到水分散體(3)。

【 0184 】

• 母料的製造

預先將 100 質量份的聚對苯二甲酸乙二酯(UNITIKA 公司製「MA-2101M」，極限黏度(IV) 0.63)與 50 質量份的水分散體(3)混合作成混合物，在 $\phi 30\text{mm}$ 的雙軸排氣式擠壓機(設定溫度 280°C)中熔融混練，一邊使水分從排氣口蒸發一邊熔融混練。將所得之熱塑性樹脂組成物顆粒化而得到母料(14)。

【 0185 】

• 長纖維的製造

在 100 質量份的聚對苯二甲酸乙二酯(UNITIKA 公司製「SA-1206」，IV 1.06)中混合 10 質量份的母料(14)，在 150°C 真空乾燥 12 小時，接著，使用紡紗機在紡紗溫度 290°C 進行熔融紡紗，藉由延伸 3 倍而得到 144d/48F 的長纖維(14)。

【 0186 】

• 織物的製造

以假撚機將長纖維(14)進行假撚加工，並使用圓筒針織機作成 20 針織數的織物(14)。

【 0187 】

(實施例 16)

• 母料的製造

除了將聚對苯二甲酸乙二酯變更為低密度聚乙烯(東曹公司製「Petrothene 250R」),並且將擠壓加工溫度變更為 140°C以外,與實施例 8 同樣地進行,而得到母料(15)。

【 0188 】

• 薄膜的製造

在 100 質量份的低密度聚乙烯(東曹公司製「Petrothene 250R」)中混合 10 質量份的母料(15),使用連接 100mm 寬的 T 字模之 20mm 單軸擠壓機,在製膜溫度 140°C 進行熔融製膜,而得到 10 μ m 的單層薄膜(2)。

【 0189 】

(實施例 17)

• 微纖維及不織布的製造

將 42 質量份的低密度聚乙烯(東曹公司製「Petrothene 250R」)、與在 105°C 真空乾燥 12 小時之 16 質量份的母料(8)及 42 質量份的 6-耐綸(宇部興產股份有限公司製「UBE NYLON 1013B」)混合,接著,使用紡紗機在紡紗溫度 280°C 進行熔融紡紗,藉由延伸 3 倍而得到 220d/48F 的長纖維(15)。使用所得之長纖維試樣通過切斷、梳理(card)、交叉纏繞(cross wrapper)、及針扎的各步驟,以製造纏結不織布。使用甲苯使聚乙烯從所得之纏結不織布溶出,而得到由平均纖維徑 1 μ m 的

微纖維所構成的纏結不織布(1)。

【 0190 】

(實施例 18)

• 多層薄膜的製造

作為 2 種 3 層的薄膜，將表層之 100 質量份的低密度聚乙烯(東曹公司製「Petrothene 250R」)與 10 質量份的母料(15)、中間層之 100 質量份的低密度聚乙烯(東曹公司製「Petrothene 250R」)，使用連接 300mm 寬的 T 字模且主擠壓機 30mm 單軸擠壓機、副擠壓機 25mm 單軸擠壓機，在製膜溫度 140°C 進行熔融製膜，而得到 30 μ m(表層 / 中間層 / 表層 = 2 μ m / 20 μ m / 2 μ m) 的多層薄膜 (3)。

【 0191 】

(測定例 8) 過濾壓測定(熔融混練後的凝聚粒子的測定)

與測定例 1 同樣地進行並評價所得之母料(7)~(15)。將結果示於表 7。

【 0192 】

[表 7]

	實施例								
	8	9	10	11	12	13	14	15	16
母料(No.)	7	8	9	10	11	12	13	14	15
過濾壓測定	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0193 】

(測定例 9) 纖維的斷紗評價(紡紗性的評價)

與測定例 2 同樣地進行並評價所得之長纖維(7)~(14)。將結果示於表 8。

【 0194 】

(測定例 10)長纖維中的凝聚粒子的測定(凝聚物の測定)

與測定例 3 同樣地進行並評價所得之長纖維(7)~(14)。將結果示於表 8。

【 0195 】

[表 8]

	實施例							
	8	9	10	11	12	13	14	15
長纖維(No.)	7	8	9	10	11	12	13	14
紡紗性	○	○	○	○	○	○	○	○
凝聚物	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0196 】

(測定例 11)

(明處中的抗病毒性的評價)

與測定例 4 同樣地進行並評價上述所得之評價用織物(7)~(15)。將結果示於表 9、10。

【 0197 】

(測定例 12)

(暗處中的抗病毒性的評價)

與測定例 5 同樣地進行並評價上述所得之評價用織物(7)~(15)。將結果示於表 9、10。

【 0198 】

[表 9]

	實施例							
	8	9	10	11	12	13	14	15
織物(No.)	7	8	9	10	11	12	13	14
抗病毒性(明處)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
抗病毒性(暗處)	○	○	○	○	○	○	○	○

【 0199 】

(測定例 13)薄膜加工性的評價(製膜性的測定)

與測定例 6 同樣地進行並評價製膜時的安定性。將結果示於表 9。

【 0200 】

(測定例 14)薄膜中的凝聚粒子的測定(凝聚物的測定)

與測定例 7 同樣地進行並評價所得之薄膜(2)、薄膜(3)。將結果示於表 9。

【 0201 】

[表 10]

	實施例 16	實施例 18
薄膜(No.)	2	3
製膜性	○	○
凝聚物	○	○
抗病毒性(明處)	◎	◎
抗病毒性(暗處)	○	◎

【 0202 】

(測定例 15)不織布的評價(紡紗性的測定)

與測定例 2 同樣地進行並評價所得之長纖維(15)。將結果示於表 11。

【 0203 】

(測定例 16)不織布中的凝聚粒子的測定(凝聚物的測定)

與測定例 3 同樣地進行並評價所得之長纖維(15)。將結果示於表 11。

【 0204 】

(測定例 17)

(明處中的抗病毒性的評價)

與測定例 4 同樣地進行並評價上述所得之評價用不織布(1)。將結果示於表 11。

【 0205 】

(測定例 18)

(暗處中的抗病毒性的評價)

與測定例 5 同樣地進行並評價上述所得之評價用不織布(1)。將結果示於表 11。

【 0206 】

[表 11]

	實施例 17
不織布(No.)	1
紡紗性	○
凝聚物	○
抗病毒性(明處)	◎
抗病毒性(暗處)	◎

【 0207 】 已清楚在利用使用以液相法所製造之氧化鈦的金屬化合物複合物、並且使用含有金屬化合物複合物(b)之水分散體所製造之母料的實施例 8~16 中，能作成該金屬化合物複合物高分散的母料，並且在實施例 7~18 中，在加工成纖度小的紗或加工成薄的薄膜時，不僅不易發生斷紗、斷裂，加工性優異，而且由於該金屬化合物複合物的微分散使得更多抗病毒活性面能露出成形體表面，即使少量也能發揮抗病毒活性效果。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種樹脂組成物之製造方法，其係具有預先將熱塑性樹脂(a)及金屬化合物複合物(b)作為必要原料進行熔融混練而製造母料的步驟(1)、與在該步驟(1)所得之母料中進一步熔融混練熱塑性樹脂(c)的步驟(2)之樹脂組成物之製造方法，

其特徵係該金屬化合物複合物(b)含有包含結晶性金紅石型氧化鈦的比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上之範圍的氧化鈦、與 2 價銅化合物，且最大粒徑為小於 $45\mu\text{m}$ 的範圍。

【請求項 2】如請求項 1 之樹脂組成物之製造方法，其中該氧化鈦中的該結晶性金紅石型氧化鈦的含量為 50 莫耳%以上，銳鈦礦型氧化鈦的含量小於 50 莫耳%。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之樹脂組成物之製造方法，其中該結晶性金紅石型氧化鈦係在將相對於利用 $\text{Cu-K}\alpha$ 線之繞射角度 2θ 的繞射線強度繪製而成之 X 射線繞射圖案中，與金紅石型氧化鈦對應之最強繞射波峰的半高寬為 0.65 度以下的氧化鈦。

【請求項 4】如請求項 1 至 3 中任一項之樹脂組成物之製造方法，其在該步驟(1)中，相對於 100 質量份的熱塑性樹脂(a)，以 10~300 質量份的範圍熔融混練金屬化合物複合物(b)。

【請求項 5】如請求項 1 至 4 中任一項之樹脂組成物之製造方法，其在該步驟(2)中，相對於 100 質量份的母料，以 50~5000 質量份的範圍熔融混練熱塑性樹脂

(c)。

【請求項 6】如請求項 1 至 5 中任一項之樹脂組成物之製造方法，其中該熱塑性樹脂(a)係選自包含聚酯、聚醯胺、聚烯烴、熱塑性彈性體及聚矽氧樹脂之群組的至少 1 種。

【請求項 7】一種母料，其係相對於 100 質量份的熱塑性樹脂(a)以 10~300 質量份的範圍含有金屬化合物複合物(b)之母料，

其特徵係母料中的該金屬化合物複合物(b)含有包含結晶性金紅石型氧化鈦的比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上之範圍的氧化鈦、與 2 價銅化合物，且最大粒徑為小於 $45\mu\text{m}$ 的範圍。

【請求項 8】如請求項 7 之母料，其中該氧化鈦中的該結晶性金紅石型氧化鈦的含量為 50 莫耳%以上，銳鈦礦型氧化鈦的含量小於 50 莫耳%。

【請求項 9】如請求項 7 或 8 之母料，其中該結晶性金紅石型氧化鈦係在將相對於利用 $\text{Cu-K}\alpha$ 線之繞射角度 2θ 的繞射線強度繪製而成之 X 射線繞射圖案中，與金紅石型氧化鈦對應之最強繞射波峰的半高寬為 0.65 度以下的氧化鈦。

【請求項 10】如請求項 7 至 9 中任一項之母料，其中該熱塑性樹脂(a)係選自包含聚酯、聚醯胺、聚烯烴、熱塑性彈性體及聚矽氧樹脂之群組的至少 1 種。

【請求項 11】一種樹脂組成物，其特徵係在如請求項 7 至 10 中任一項之母料中熔融混練熱塑性樹脂(c)而得。

【請求項 12】一種樹脂組成物之製造方法，其特徵係具有在如請求項 7 至 10 中任一項之母料中熔融混練熱塑性樹脂(c)的步驟。

【請求項 13】一種成形體，其係將如請求項 11 之樹脂組成物成形而得。

【請求項 14】一種成形體之製造方法，其係將如請求項 11 之樹脂組成物熔融成形。

【請求項 15】一種成形品之製造方法，其係具有預先將熱塑性樹脂(a)及金屬化合物複合物(b)作為必要原料進行熔融混練而製造母料的步驟(1)、在該步驟(1)所得之母料中進一步熔融混練熱塑性樹脂(c)的步驟(2)、與將步驟(2)所得之樹脂組成物熔融成形的步驟(3)之成形品之製造方法，

其特徵係該金屬化合物複合物(b)含有包含結晶性金紅石型氧化鈦的比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上之範圍的氧化鈦、與 2 價銅化合物，且最大粒徑為小於 $45\mu\text{m}$ 的範圍。

【請求項 16】如請求項 15 之成形品之製造方法，其中該氧化鈦中的該結晶性金紅石型氧化鈦的含量為 50 莫耳%以上，銳鈦礦型氧化鈦的含量小於 50 莫耳%。

【請求項 17】如請求項 15 或 16 之成形品之製造方法，其中該結晶性金紅石型氧化鈦係在將相對於利用 $\text{Cu-K}\alpha$ 線之繞射角度 2θ 的繞射線強度繪製而成之 X 射線繞射圖案中，與金紅石型氧化鈦對應之最強繞射波峰的半高寬為 0.65 度以下的氧化鈦。

【請求項 18】如請求項 15 至 17 中任一項之成形品之製造方法，其在該步驟(1)中，相對於 100 質量份的熱塑性樹脂(a)，以 10~300 質量份的範圍熔融混練金屬化合物複合物(b)。

【請求項 19】如請求項 15 至 18 中任一項之成形品之製造方法，其在該步驟(2)中，相對於 100 質量份的母料，以 50~5000 質量份的範圍熔融混練熱塑性樹脂(c)。

【請求項 20】如請求項 15 至 19 中任一項之成形品之製造方法，其中該熱塑性樹脂(a)係選自包含聚酯、聚醯胺、聚烯烴、熱塑性彈性體及聚矽氧樹脂之群組的至少 1 種。

【請求項 21】如請求項 15 至 20 中任一項之成形品之製造方法，其中該熱塑性樹脂(c)係選自包含聚酯、聚醯胺、聚烯烴、熱塑性彈性體及聚矽氧樹脂之群組的至少 1 種。

【請求項 22】如請求項 15 至 21 中任一項之成形品之製造方法，其中該步驟(3)中的熔融成形係紡紗步驟、或者薄膜或薄片化步驟。