

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03142467.8

[51] Int. Cl.

A01N 59/16 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100382705C

[22] 申请日 2003.6.10 [21] 申请号 03142467.8

[73] 专利权人 香港理工大学

地址 香港九龙红磡

[72] 发明人 李毅 胡军岩 宋庆文

[56] 参考文献

CN 1385076A 2002.12.18

JP 2002187806A 2002.7.5

CN 1402989A 2003.3.19

复合抗菌粉体材料的制备与应用研究. 刘维良, 李燕孙, 李毅坚, 于舵. 中国陶瓷工业, 第 9 卷第 6 期. 2002

审查员 白优爱

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

代理人 潘培坤 楼仙英

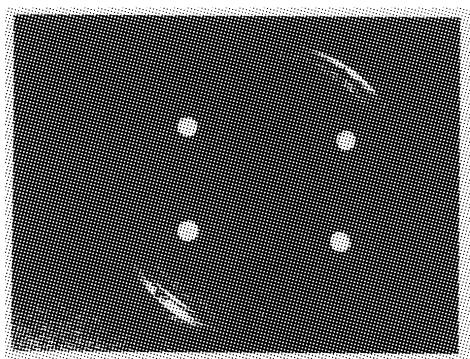
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 4 页

[54] 发明名称

纳米抗菌材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种多功能广谱纳米抗菌材料及其制备方法。该抗菌材料包括基底材料，及其表面涂敷的疏水分散剂、纳米级银的正离子抗菌粉末、具有远红外辐射特性的纳米粒子和锐钛矿 TiO_2 粒子的涂层。该抗菌材料上的疏水分散剂可以有效地分散纳米粒子，并在纤维表面成膜，并切断传染链，防止液体介质通过毛细管作用而扩散和穿透该载体，缩短液体介质在该载体表面的停留时间；纳米级银正离子抗菌粉末可以提供高效、快速、持久和广谱的抗菌作用；具有远红外辐射特性的纳米粒子可以提供由远红外辐射的杀菌机制产生的抗菌功能，杀死金色葡萄球菌、链球菌、肺炎和大肠杆菌；锐钛矿粒子可以提供由于在紫外光、日光和/或其它光源下通过光催化氧化而分解细菌成为 CO_2 和 H_2O 的杀菌机制产生的抗菌功能。



1. 一种纳米抗菌材料，包括：一基底材料，其特征为该基底材料涂敷了抗菌涂层，所述的抗菌涂层包括疏水分散剂、纳米级银的正离子抗菌粉末、具有远红外辐射特性的纳米粒子以及锐钛矿 TiO_2 粒子，其中所述基底材料是纺织品，疏水分散剂为杜邦的 Oleophobol C、美国 3M 的 Scotchgard FC、杜邦的 Zepel 或日本大金工业株式会社的 Unidyne TG，且疏水分散剂：纳米级银的正离子抗菌粉末：具有远红外辐射特性的纳米粒子：锐钛矿 TiO_2 粒子的重量比为 40~80: 1.5~3.0: 1.5~3.0: 1.5~3.0。

2. 根据权利要求 1 所述的纳米抗菌材料，其特征为所述基底材料是无纺布、针织物或机织物。

3. 根据权利要求 2 所述的纳米抗菌材料，其特征为所述基底材料为服装、床上用品、大小便失禁用的产品或防护器材。

4. 根据权利要求 3 所述的纳米抗菌材料，其特征为所述服装为运动服、病服或制服。

5. 根据权利要求 3 所述的纳米抗菌材料，其特征为所述床上用品为床单、被罩或枕头。

6. 根据权利要求 3 所述的纳米抗菌材料，其特征为所述大小便失禁用的产品为尿片或内裤。

7. 根据权利要求 3 所述的纳米抗菌材料，其特征为所述防护器材为口罩、防护服、手套、鞋子或帽子。

8. 根据权利要求 1 所述的纳米抗菌材料，其特征为所述基底材料为毯子。

9. 一种纳米抗菌材料的制备方法，包括如下步骤：

1) 准备一个基底材料，该基底材料是纺织品；基底材料具有可选择的多孔尺寸，能够过滤 0.5 微米以上的细尘、水基和液化气溶胶；

2) 制备多功能抗菌组份的乳液，包括：

组份 1：疏水分散剂 40~80g/L，所述的疏水分散剂选自杜邦的 Oleophobol C、美国 3M 的 Scotchgard FC、杜邦的 Zepel 或日本大金工业株式会社 Unidyne TG；

组份 2：具有接触杀菌机制的纳米级银的正离子抗菌粉末 1.5~3.0g/L；

组份 3：具有远红外辐射特性的纳米粒子 1.5~3.0g/L；

组份 4：锐钛矿 TiO_2 粒子 1.5~3.0g/L；

将上述各组分混合后，加入 1~1.5ml/L 的醋酸水溶液，搅拌，并用超声波分散仪处理，即可制备的分散均匀的乳液；

3) 把步骤 2) 制备的乳液通过浸渍、填充、涂覆或喷洒之中任一种方法涂敷到作为载体的基底材料上；

4) 把该材料在 60~80°C 进行干燥，然后在 110~150°C 焙烘固化；

5) 把该材料用清水清洗，并再次干燥，得到纳米抗菌材料。

10. 根据权利要求 9 所述的纳米抗菌材料的制备方法，其特征为所述步骤 2) 中所述组份 2 的具有接触杀菌机制的纳米级银的正离子抗菌粉末为中国明日公司产品 MFS200；所述组份 3 的具有远红外辐射特性的纳米粒子为以锌钙盐为主要抗菌成分的中国明日公司产品 STK，或以 Al_2O_3 为主要成分的中国明日公司产品 MC2A；所述组份 4 的锐钛矿 TiO_2 粒子为以锐钛型二氧化钛为主要成分的中国明日公司产品 HR3。

11. 根据权利要求 9 所述的纳米抗菌材料的制备方法，其特征为所述多功能抗菌组份的乳液为如下配方：

组分 1：杜邦产品 Oleophobol C 疏水剂，50g/L；

组分 2：中国明日公司产品纳米粉末 MFS200，1.8g/L；

组分 3：中国明日公司产品纳米粉末 STK，1.8g/L；

组分 4：中国明日公司产品锐钛矿 TiO_2 纳米级粒子 HR3，1.8g/L。

纳米抗菌材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种多功能广谱纳米抗菌材料，及其制备方法。(A01N 59/00)

背景技术

在过去的几十年中，由于人口的膨胀、贫穷、防御措施差和环境的破坏，全球性暴发的原已控制住的疾病和不可治疗的传染性病原体都有所增加，诸如艾滋病毒和丙型肝炎都是在世界各地致病和死亡的主要原因。香港的非典型肺炎也是其中的一个例子。传染病的传播有四条途径：接触、媒介、空气和带菌者。只要没有正确的防御措施，感染和疾病的传播就能轻易地侵入人体。为了帮助人们预防感染，纺织，多孔材料研究者们在本申请中公开了一种多功能广谱纳米抗菌材料及其制备方法。

基于传染病的传播机制，由纺织多孔材料制成的个人防护设备如口罩在传播链中扮演一个重要的角色；如果这些纺织多孔材料可以提供抗菌功能，必将显著改善个人防护设备的功能。在此方面已做了不少的研究。已知金属中的银、铜、钛和锌等都有抗菌的功效，而且银、铜和钛对人类来说都是安全的金属。美国专利 6,379,712 B1 公开了一种含有纳米银粒的抗细菌和抗真菌的粒剂制造方法。美国专利 6,017,553 公开了一种把抗菌的、生物适应的金属沉淀在医药器件上的抗菌材料。美国专利 6,482,424 公开并提供了一种医疗性织物纤维它具有被覆了以铜的阳离子为氧化剂的纤维。美国专利 6,239,048 公开了一种制造应用光敏的抗菌和抗病毒材料的方法。此外，一些关于利用金属离子抗菌功效来提供抗菌织物的专利也可以在中国专利的数据库中找到 (1291667, 1362386, 1379146, 2438436, 2524724, 2505114)。

所有这些已有发明都是使用单种抗菌材料来提供防护的，对于防护的功能和抗菌的机制至今缺少系统的研究，所以其防护面不够广泛。

发明内容

因此，本发明的目的在于克服已有技术使用的抗菌材料功能单一、防护面窄的缺陷，从而提供一种多功能广谱纳米抗菌材料，及其制备方法。

本发明的目的是通过如下的技术方案实现的：

本发明提供一种多功能广谱纳米抗菌材料，包括：一基底材料，其特征为该基底材料涂敷了抗菌涂层，所述的抗菌涂层包括疏水分散剂、纳米级银的正离子抗菌粉末、具有远红外辐射特性的纳米粒子以及锐钛矿 TiO_2 粒子。

该基底材料可以是各种纺织品、包括无纺布、针织物和机织物，或其它多孔材料，或其它固体材料。具有可选择的多孔尺寸，基底材料也能被用作过滤器以切断传染链。最好该基础材料是能够过滤 0.5 微米以上的细尘、水基和液化气溶胶。

在实际应用中作为载体的基底材料不限于口罩，也不限于织物。例如，可以是包括运动服、病服、制服等等的各类服装。可以是包括床单、被罩、枕头等等的床上用品。可以是大小便失禁用的产品例如尿片和内裤等等。可以是防护器材例如口罩、手套、鞋子、帽子等等。可以是家居中的其它物体诸如毯子、家具、空调器滤网、墙壁、图画等等。

本发明还提供一种多功能广谱纳米抗菌材料的制备方法，包括如下步骤：

1) 准备一个基底材料，该基底材料是织物，或涂敷了功能高分子涂层的材料；基底材料具有可选择的多孔尺寸，能够过滤 0.5 微米以上的细尘、水基和液化气溶胶；

2) 制备多功能抗菌组份的乳液，包括：

组份 1：疏水分散剂，用以在基底材料的表面提供疏水及可透气的功能；比如 Oleophobol C，它是 ciba 的丙烯酸氟烃酯类拒水拒油织物整理剂，以水为溶剂的水乳液，在本发明中用于对织物进行拒水处理。其同类的产品还有美国 3M 的 Scotchgard FC，杜邦的 Zepel，日本大金工业株式会社 Unidyne TG 等。Oleophobol C 在本发明中的应用范围是 40~80g/L。同现有的技术相比，本发明中 Oleophobol C 有三种重要功能，第一为基体材料提供疏水作用，有效地切断感染源，第二，它本身具有优良的成膜性，而且与基体材料和纳米粒子有很大的亲和力，可协同纳米粒子在基体表面上形成牢固的薄膜，无须再用其他的树脂成膜剂，所以处理后的产物都具有良好的透气性，纺织品手

感优良，第三它本身就是优良的分散乳化剂，可以有效地分散相当数量的纳米级粉末；

组份 2：具有接触杀菌机制的纳米级银的正离子抗菌粉末，可以抑制细菌繁殖、孢子和乙型肝炎病毒；比如用 MFS200 1.5~3.0g/L, (中国明日公司产品)提供银正离子杀菌功能的纳米粉末，以及 MC2A 1.5~3.0g/L, (中国明日公司产品) 主要成分 Al₂O₃，通过远红外辐射提供抗菌特性的无机纳米材料。

组份 3：具有远红外辐射特性的纳米粒子，可以提供由远红外辐射的杀菌机制产生的抗菌功能，可以杀死金色葡萄球菌、链球菌、肺炎和大肠杆菌；比如用 STK1.5~3.0g/L, (中国明日公司产品) 以锌钙盐为主要抗菌成分，配以特殊远红外材料复合而成的无机抗菌材料。

组份 4：锐钛矿 TiO₂ 粒子，可以提供在紫外光、日光和/或其它光源下通过光催化氧化将细菌分解成为 CO₂ 和 H₂O 的杀菌机制产生的抗菌功能，还具有把由组份 2 和组份 3 杀死的细菌产生的有害物质分解成为 CO₂ 和 H₂O 的功能，以确保安全和防护的功效；比如用 HR3 1.5~3.0g/L, (中国明日公司产品) 锐钛型二氧化钛纳米粒子，具有光催化功能的纳米抗菌材料。

在制备纳米抗菌整理剂的过程中，按配方要求将各纳米粉体组分称好，加入 Oleophobol C，再加入少量去离子水，按照 1~1.5ml/L 的浓度加入冰醋酸。开动高速搅拌机，在 1200rpm 速度下搅拌 10 分钟，用去离子水将以上混合物稀释到一定的体积后，再用超声波分散仪处理 20 分钟，成功制备的分散乳液在 24 小时之内无沉淀。

3) 把步骤 2) 制备的乳液通过浸渍、填充、涂覆或喷洒之中任一种方法涂敷到作为载体的基底材料上；

4) 把该材料进行干燥和焙烘固化，干燥温度应该在 60~80°C,最好采用具有吹风装置的转鼓式烘燥机进行，以吹掉未附着的纳米粒子。焙烘温度 130~150°C，处理 3 分钟。对于手术用口罩，由于其采用无纺布制作，过高的温度会导致软化、收缩等的破坏现象，另外也会对医用口罩的粘合结构造成一定的不利影响，所以对于以无纺布为原料的医用口罩，焙烘温度在 110~120°C，处理 3~5 分钟。经过焙烘后，Oleophobol C 协同高度分散的纳米粒子在基体的表面上就会形成牢固的抗菌薄膜，赋予处理的材料持久抗菌

性能。

5) 把该材料用清水清洗并再次用吹风干燥，得到多功能广谱纳米抗菌材料。

这样，就可以得到具有广谱抗菌功效的多功能材料了。

附图说明

图 1 是用本发明的纳米广谱抗菌材料制备方法处理的手术用口罩的外层的电子扫描显微镜相片；

图 2 是用本发明的纳米广谱抗菌材料制备方法处理的手术用口罩的中层外表的电子扫描显微镜相片；

图 3 是用本发明的纳米广谱抗菌材料制备方法处理的手术用口罩的内层的电子扫描显微镜相片；

图 4 是用本发明的纳米广谱抗菌材料制备方法处理的 N95 手术用口罩的外观；

图 5 是用本发明的纳米广谱抗菌材料制备方法处理的 N95 手术用口罩的外表面的电子扫描显微镜相片；

图 6 是用本发明的纳米广谱抗菌材料制备方法涂敷纤维表面的电子扫描显微镜相片；

图 7 是用本发明的纳米广谱抗菌材料做抗菌试验结果的相片。

具体实施方式

现在我们以口罩为例，该口罩的材料是多层无纺布，该材料能够过滤 0.5 微米以上的细尘、水基和液态气溶胶。把这材料作为基底材料并用下列功能性组份配方的乳液进行处理：

配方 1

1. Oleophobol C (杜邦产品) 50g/L 用于提供疏水性，成膜性，分散剂三种性能。

2. MFS200 (中国明日公司产品) 1.8g/L 通过银的正离子的抗菌功能提供抗菌特性的纳米粉末。

3. STK (中国明日公司产品) 1.8g/L 通过远红外辐射提供抗菌特性的

纳米粉末。

4. HR3 (中国明日公司产品) 1.8g/L 锐钛矿 TiO_2 纳米级粒子，具有光催化功能的抗菌剂，耐热性能高。

配方 2

1. Oleophobol C (ciba 产品) 60g/L 用于提供疏水性，成膜性，分散剂三种性能。

2. MFS200 (中国明日公司产品) 2.5%* 通过银的正离子的抗菌功能提供抗菌特性的纳米粉末。

3. MC2A(中国明日公司产品) 2.5%* 主要成分氧化铝，通过远红外辐射提供抗菌特性的纳米粉末。

4. STK (中国明日公司产品) 2.5%* 通过远红外辐射提供抗菌特性的纳米粉末。

5. HR3 (中国明日公司产品) 2.5%* 锐钛矿 TiO_2 纳米级粒子以提供光催化氧化特性

* = 重量百分比

当把上述配方的乳液通过浸渍、填充、涂覆或喷洒之中任一种方法涂敷到作为载体的口罩的各层上后，该口罩就同时具有乳胶各组份所赋与的疏水杀菌功能了。当然，在涂敷操作后还要对该口罩进行干燥和焙烘固化，然后再要进行清洗和再干燥处理才能使用。

图 1 中相片所示的是手术口罩的外层经过纳米乳液处理后放大 4,000 倍的显微外观。图 2 是同一口罩的中层的外表面经过纳米乳液处理后放大 3,000 倍的显微外观。图 3 是同一口罩的内层经过纳米乳液处理后放大 4,000 倍的显微外观。图 4 是 N95 口罩的整体外观。图 5 是 N95 口罩外表面放大 20 倍的显微外观。图 6 是纤维表面被纳米乳胶被覆后放大 30,000 倍的显微外观。图 7 是抗菌测试的结果，在图 7 中可见被覆在口罩上的纳米材料表现出对右边的金色葡萄球菌(伤口/肠内的/潜伏的呼吸道病原体) 和左边的大肠杆菌具有有效的抑制效果。

在实际应用中，载体当然不限于口罩。例如，可以是各种纺织品、包括无纺织物、针织物和机织物，或其它多孔材料，或其它固体材料。具有可选

择的多孔尺寸，基底材料也能被用作过滤器以切断传染链。最好该基础材料是能够过滤 0.5 微米以上的细尘、水基和液化气溶胶。纺织的、非纺织的织物、或其它材料，或其它涂敷了功能高分子涂层的材料；可以是包括运动服、病服、制服等等的各类服装；可以是包括床单、被单、枕头等等的床上用品；可以是大小便失禁用的产品例如尿片和底裤等等；可以是防护器材例如口罩、手套、鞋子、帽子等等；可以是家居中的其它物体诸如毯子、家具、空调器滤网、墙壁、图画等等。

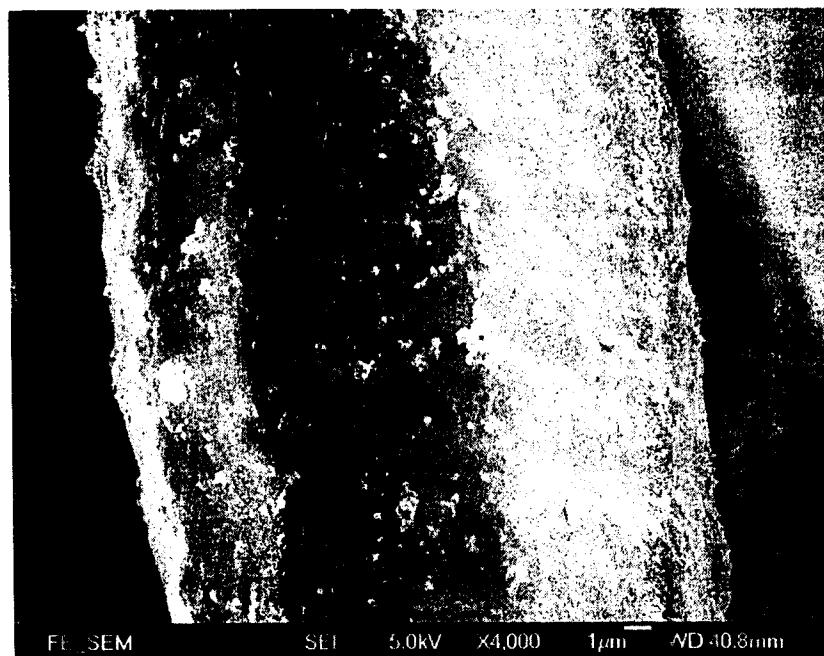


图 1

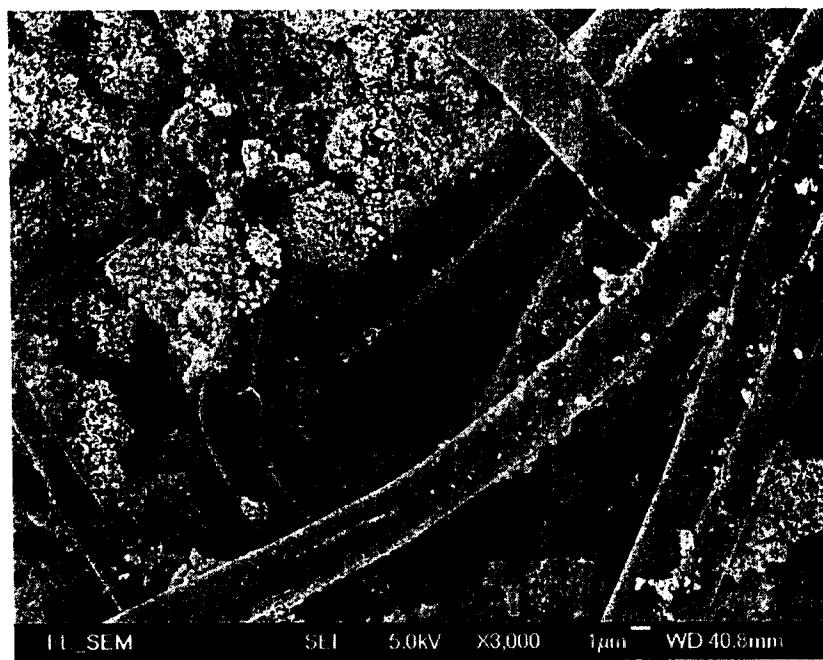


图 2

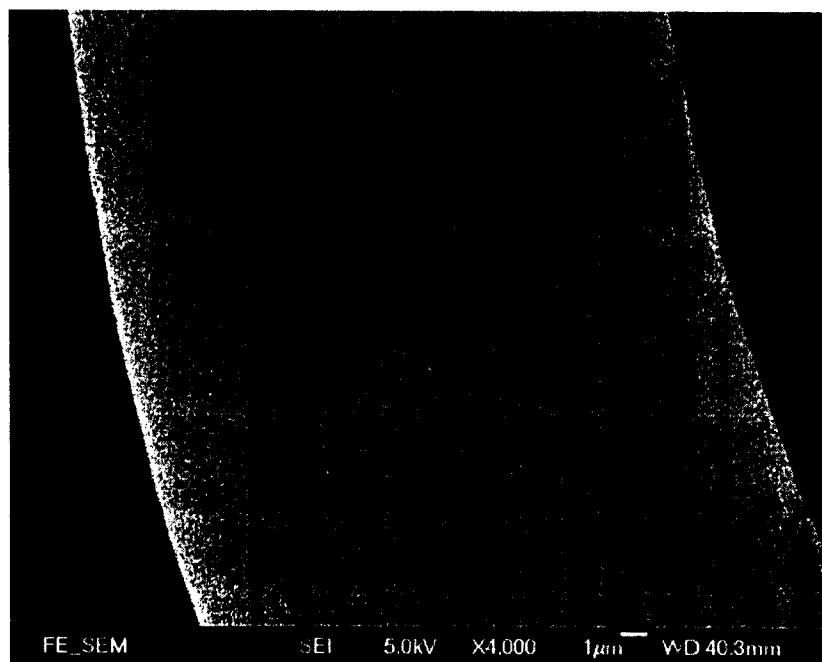


图 3



图 4

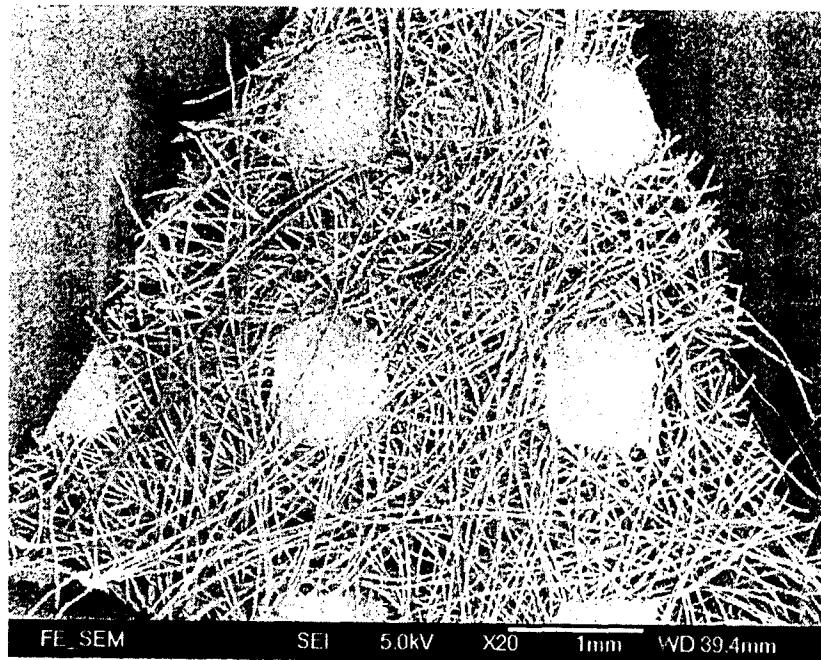


图 5

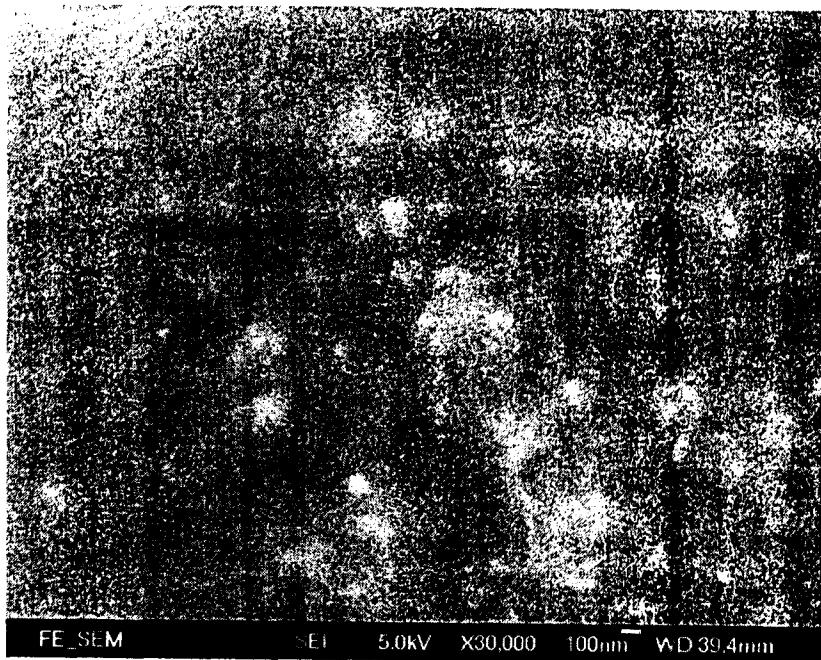


图 6

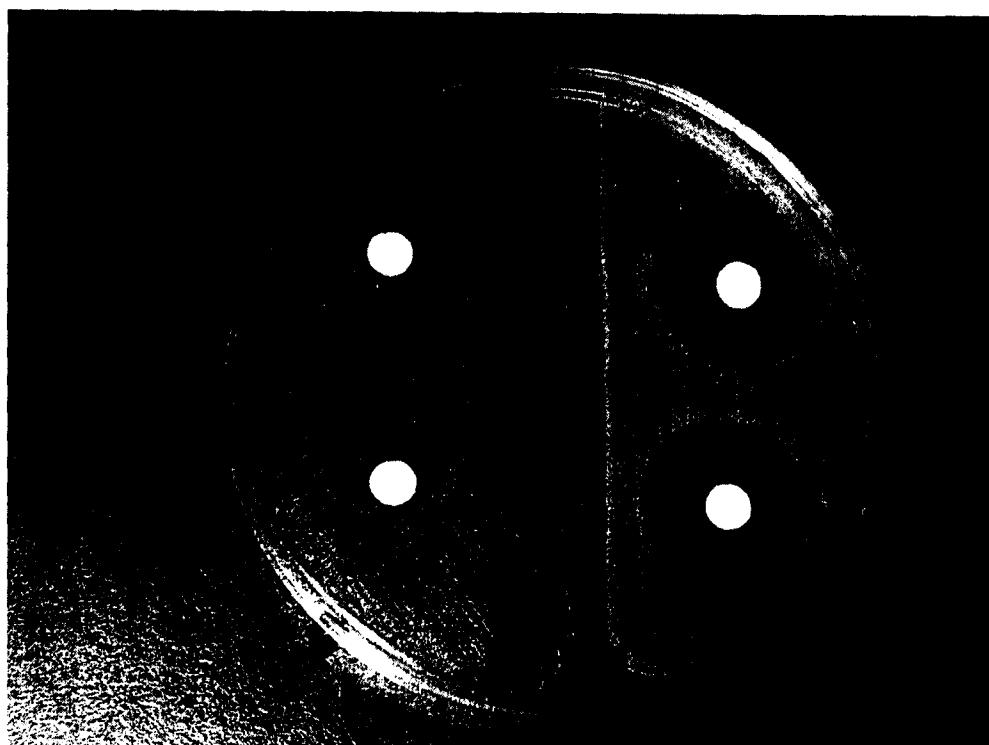


图 7