



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104746005 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201510115759. 9

(22) 申请日 2015. 03. 17

(71) 申请人 厦门建霖工业有限公司

地址 361021 福建省厦门市集美区天凤路  
69 号

(72) 发明人 余水 张先超 张恩瑞 李明仁

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所  
(普通合伙) 35200

代理人 马应森

(51) Int. Cl.

G23C 14/16(2006. 01)

G23C 14/02(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种在卫浴产品表面制备抗菌膜的方法

(57) 摘要

一种在卫浴产品表面制备抗菌膜的方法, 涉及卫浴产品表面处理。对已进行电镀镍后的具有拉丝纹路的基材表面进行除油, 再依次进行真空镀耐蚀合金膜层、真空镀抗菌合金金属颜色层, 完成在卫浴产品表面制备抗菌膜。环保的表面处理工艺, 没有电镀铬废水排放问题。抗菌膜层表面具有优异的抗菌性能, 所获得的样品进行抗菌检测, 其金黄色葡萄球菌抗菌率为 99% 以上。具有对环境友好, 同时该膜层耐蚀性高、耐磨性能优异, 而且可实现多种颜色, 能够满足目前卫浴行业高端品质要求。

1. 一种在卫浴产品表面制备抗菌膜的方法,其特征在于其具体步骤如下:

对已进行电镀镍后的具有拉丝纹路的基材表面进行除油,再依次进行真空镀耐蚀合金膜层、真空镀抗菌合金金属颜色层,即完成在卫浴产品表面制备抗菌膜。

2. 如权利要求 1 所述一种在卫浴产品表面制备抗菌膜的方法,其特征在于所述基材选自塑料基材或金属基材。

3. 如权利要求 1 所述一种在卫浴产品表面制备抗菌膜的方法,其特征在于所述除油采用真空碳氢清洗技术进行除油。

4. 如权利要求 1 所述一种在卫浴产品表面制备抗菌膜的方法,其特征在于所述耐蚀合金膜层采用含有硅元素的合金金属膜层。

5. 如权利要求 4 所述一种在卫浴产品表面制备抗菌膜的方法,其特征在于所述耐蚀合金膜层选自钛硅合金膜层、锆硅合金膜层、铬镍硅合金膜层、锆铌硅合金膜层中的一种。

6. 如权利要求 1 所述一种在卫浴产品表面制备抗菌膜的方法,其特征在于所述进行真空镀耐蚀合金膜层采用真空沉积工艺,具体方法如下:

1) 先进行等离子体辉光处理,即将基材放入 PVD 真空设备中,抽真空,当真空度达到  $10^{-2}$ Pa 时,对基材实施等离子辉光处理,其工艺条件为离子源电流 0.8 ~ 1.2A, 占空比 20% ~ 40%, 氩气流速 200 ~ 400SCCM, 时间为 5 ~ 10min, 以达到清洁及活化基体表面之目的;

2) 进行物理气相沉积耐蚀合金膜层,其磁控溅射工艺条件为:中频电源功率 10 ~ 20KW, 负偏压 100 ~ 200V, 氩气流速 50 ~ 100SCCM, 氮气流速 0 ~ 100SCCM, 溅射时间为 10 ~ 60min, 耐蚀合金膜靶材为钛硅合金、锆硅合金、铬镍硅合金、锆铌硅合金中的一种,管靶的直径为 7cm。

7. 如权利要求 1 所述一种在卫浴产品表面制备抗菌膜的方法,其特征在于所述真空镀抗菌合金金属颜色层,采用物理气相沉积颜色保护层工艺,其工艺条件如下:多弧电源电流 60 ~ 120A, 负偏压 70 ~ 100V, 氩气流速 50 ~ 150SCCM, 氮气流速 50 ~ 200SCCM, 乙炔气体流速 0 ~ 100SCCM, 镀膜时间 2 ~ 6min, 膜靶材为锆银合金靶材、钛银合金靶材或铬银合金靶材。

8. 如权利要求 7 所述一种在卫浴产品表面制备抗菌膜的方法,其特征在于所述锆银合金靶材的成分按质量百分比锆 90% ~ 98%, 银 2% ~ 10%; 钛银合金靶材的成分按质量百分比钛 90% ~ 98%, 银 2% ~ 10%; 铬银合金靶材的成分按质量百分比铬 90% ~ 98%, 银 2% ~ 10%。

## 一种在卫浴产品表面制备抗菌膜的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及卫浴产品表面处理,尤其是涉及一种在卫浴产品表面制备抗菌膜的方法。

### 背景技术

[0002] 目前的卫浴产品在表面处理技术中,大部分产品都采用真空镀膜层作为其最外层,这样不仅可以很方便获得多种颜色,而且真空镀膜层的耐磨性比电镀铬层更加耐磨,因此该技术得到大量使用。在表面处理装饰行业中,普遍采用多弧钎靶来进行表面装饰镀膜,在镀膜过程中再通过通入反应气体比如氮气、氩气、乙炔等来获得各种具有优异耐蚀性能的装饰性颜色膜层。而抗菌膜层通常是采用溅射一层银膜来达到抗菌抑菌效果,但由于银在大气中的稳定性和耐蚀性能差,而导致产品的颜色变色和表面发生腐蚀,严重影响产品的外观质量,而不能在实际中得到应用。中国专利 CN102691039A 公开一种具有持久抗菌效果的抗菌镀膜件,其包括基材,形成于基材表面的抗菌层及形成于抗菌层表面的防氧化层,该抗菌层包括若干铜膜和若干钛膜,且该若干铜膜和若干钛膜为交替排布。该发明抗菌镀膜件的抗菌层中的铜膜起抗菌作用,钛膜可起防氧化的作用,同时钛膜可缓释抗菌层中铜离子的溶出,使抗菌层具有长效的抗菌效果,相应延长抗菌镀膜件的使用寿命。该发明实际抗菌效果不佳,而且作为最外层颜色单一,并没有得到实际应用。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供环保、高耐蚀、具有优异长久抗菌性能的一种在卫浴产品表面制备抗菌膜的方法。

[0004] 本发明的具体步骤如下:

[0005] 对已进行电镀镍后的具有拉丝纹路的基材表面进行除油,再依次进行真空镀耐蚀合金膜层、真空镀抗菌合金金属颜色层,完成在卫浴产品表面制备抗菌膜。

[0006] 所述基材可选自塑料或金属等基材;所述除油可采用真空碳氢清洗技术进行除油;

[0007] 所述耐蚀合金膜层可采用含有硅元素的合金金属膜层,优选钛硅合金膜层、锆硅合金膜层、铬镍硅合金膜层、锆铌硅合金膜层等中的一种;

[0008] 所述进行真空镀耐蚀合金膜层可采用真空沉积工艺,具体方法如下:

[0009] 1) 先进行等离子体辉光处理,即将基材放入 PVD 真空设备中,抽真空,当真空度达到  $10^{-2}$ Pa 时,对基材实施等离子辉光处理,其工艺条件为离子源电流 0.8 ~ 1.2A, 占空比 20% ~ 40%, 氩气流速 200 ~ 400SCCM, 时间为 5 ~ 10min, 以达到清洁及活化基体表面之目的;

[0010] 2) 进行物理气相沉积耐蚀合金膜层,其磁控溅射工艺为:中频电源功率 10 ~ 20KW, 负偏压 100 ~ 200V, 氩气流速 50 ~ 100SCCM, 氮气流速 0 ~ 100SCCM, 溅射时间为 10 ~ 60min, 耐蚀合金膜靶材为:钛硅合金、锆硅合金、铬镍硅合金、锆铌硅合金等中的一种,管靶

的直径为 7cm；

[0011] 所述真空镀抗菌合金金属颜色层,可采用物理气相沉积颜色保护层工艺,其工艺条件如下:多弧电源电流 60 ~ 120A,负偏压 70 ~ 100V,氩气流速 50 ~ 150SCCM,氮气流速 50 ~ 200SCCM,乙炔气体流速 0 ~ 100SCCM,镀膜时间 2 ~ 6min,膜靶材为锆银合金靶材、钛银合金靶材或铬银合金靶材;所述锆银合金靶材的成分按质量百分比锆 90% ~ 98%,银 2% ~ 10%;钛银合金靶材的成分按质量百分比钛 90% ~ 98%,银 2% ~ 10%;铬银合金靶材的成分按质量百分比铬 90% ~ 98%,银 2% ~ 10%。

[0012] 本发明与现有技术相比,其优点有:

[0013] 1. 一种环保的表面处理工艺,没有电镀铬(包括三价铬和六价铬)废水排放问题。

[0014] 2. 抗菌膜层表面具有优异的抗菌性能,所获得的样品送到广东省微生物分析检查中心依据 JIS Z2801:2000 标准进行抗菌检测,其金黄色葡萄球菌抗菌率为 99% 以上。

[0015] 3. 本发明的高耐蚀抗菌层,满足卫浴行业高端品质要,按照卫浴行业标准进行一以下测试,铜加速盐雾测试 CASS(防腐测试 ASTM B368-09) 可通过 8h 测试;酸性盐雾测试 AASS(盐雾测试 ASTM G85-9) 可通过 48h 测试;冷热循环测试 -40 ~ 75 °C (ASMEA112. 18. 1-2005/CSA B125. 1-05) 可通过 8 次循环测试;水浸测试 (ASTM D870-02) 38 ± 2°C 条件下通过 24h;耐化学性测试 (ASTM D1308-02) 通过 6mol/L;NaOH 溶液 19h。

## 具体实施方式

[0016] 实施例 1

[0017] ABS 塑料卫浴产品的表面抗菌膜制备方法,其制备工艺包括如下步骤:

[0018] 步骤(1):对已进行电镀镍后的具有拉丝纹路的 ABS 塑料卫浴产品表面进行除油,除油是采用真空碳氢清洗技术进行除油;

[0019] 步骤(2):对步骤(1)处理后的 ABS 塑料卫浴产品转入真空镀膜挂具上,挂入真空镀膜设备中表面进行真空镀高耐蚀合金膜层,其真空沉积工艺为:先进行等离子体辉光处理,其工艺为:将 ABS 塑料卫浴产品放入 PVD 真空设备中,进行抽真空,当真空度达到  $10^{-2}$ Pa 时,其工艺条件为离子源电流 0.8A,占空比 20%,氩气流速 200SCCM,时间为 10min,以达到清洁及活化基体表面之目的。然后进行物理气相沉积高耐蚀合金膜层,其磁控溅射工艺为:中频电源功率 10KW,负偏压 100V,氩气流速 50SCCM,氮气流速 100SCCM,溅射时间为 60min,所述高耐蚀合金膜靶材为:钛硅合金靶材,管靶的直径为 7cm。

[0020] 步骤(3):对步骤(2)处理后的 ABS 塑料卫浴产品表面进行真空镀抗菌合金金属颜色层,其物理气相沉积工艺:多弧电源电流 100A,负偏压 70V,氩气流速 50SCCM,氮气流速 200SCCM,镀膜时间 6min,所述膜靶材为:锆银合金靶材(成分质量比锆 95,银 5)。放气、出炉、取下样品及获得所需的具有抗菌功能的卫浴产品。

[0021] 所获得的样品送到广东省微生物分析检查中心依据 JIS Z2801:2000 标准进行抗菌检测,其金黄色葡萄球菌抗菌率为 99.64%。

[0022] 检测结果如表 1 所示。

[0023] 表 1

[0024]

测试微生物	无加工试样片接种后直接得到的活菌数 (cfu/片)	无加工试样片接种后放置 24h 得到的活菌数 (cfu/片)	抗菌试样片接种后放置 24h 得到的活菌数 (cfu/片)	抗菌活性值	抗菌率 (%)
金黄色葡萄球菌 ATCC6538P	$2.2 \times 10^4$	$1.0 \times 10^4$	36	2.4	99.64

[0025] 获得的抗菌膜层的其他性能按照卫浴行业标准进行以下标准测试,铜加速盐雾测试 CASS(防腐测试 ASTM B368-09) 可通过 8h 测试;酸性盐雾测试 AASS(盐雾测试 ASTM G85-9) 可通过 48h 测试;冷热循环测试  $-40 \sim 75^\circ\text{C}$  (ASME A112.18.1-2005/CSA B125.1-05) 可通过 8 次循环测试;水浸测试 (ASTM D870-02)  $38 \pm 2^\circ\text{C}$  条件下通过 24h;耐化学性测试 (ASTM D1308-02) 通过 6mol/L;NaOH 溶液 19h。测试结果如表 2 所示。

[0026] 表 2

[0027]

编号	样品名称	镀种	测试项目	测试数量	测试结果描述
1	五号喷枪	抗菌	CASS8H	4	Y
			AASS48H		
			水浸		
			耐化		
			冷热循环 8 次		

[0028] 实施例 2

[0029] ABS+PC 复合塑料卫浴产品的表面抗指纹膜制备方法,其制备工艺包括如下步骤:

[0030] 步骤 (1):对已进行电镀镍后的具有拉丝纹路的 ABS+PC 复合塑料卫浴产品表面进行除油,除油是采用真空碳氢清洗技术进行除油;

[0031] 步骤 (2):对步骤 (1) 处理后的 ABS+PC 复合塑料卫浴产品转入真空镀膜挂具上,挂入真空镀膜设备中表面进行真空镀高耐蚀合金膜层,其真空沉积工艺为:先进行等离子体辉光处理,其工艺为:将 ABS+PC 复合塑料卫浴产品放入 PVD 真空设备中,进行抽真空,当真空度达到  $10^{-2}\text{Pa}$  时,其工艺条件为离子源电流 1.2A, 占空比 40%,氩气流速 400SCCM,时间为 5min,以达到清洁及活化基体表面之目的。然后进行物理气相沉积高耐蚀合金膜层,其磁控溅射工艺为:中频电源功率 20KW,负偏压 200V,氩气流速 100SCCM,溅射时间为 10min,所述高耐蚀合金膜靶材为:锆硅合金靶材,管靶的直径为 7cm。

[0032] 步骤 (3):对步骤 (2) 处理后的 ABS+PC 复合塑料卫浴产品表面进行真空镀颜色层,其物理气相沉积工艺:多弧电源电流 120A,负偏压 100V,氩气流速 50SCCM,氮气流速 50SCCM,乙炔气体流速 100SCCM,镀膜时间 2min,所述膜靶材为:锆银合金靶材(成分质量比锆 90,银 10)。放气、出炉、取下样品及获得所需的具有抗菌功能的卫浴产品。

[0033] 所获得的样品送到广东省微生物分析检查中心依据 JIS Z2801:2000 标准进行抗菌检测,其金黄色葡萄球菌抗菌率为 99.9%。

[0034] 检测结果如表 3 所示。

[0035] 表 3

[0036]

测试微生物	无加工试样片接种后直接得到的活菌数 (cfu/片)	无加工试样片接种后放置 24h 得到的活菌数 (cfu/片)	抗菌试样片接种后放置 24h 得到的活菌数 (cfu/片)	抗菌活性值	抗菌率 (%)
金黄色葡萄球菌 ATCC6538P	$2.2 \times 10^5$	$1.4 \times 10^4$	10	3.15	99.92

[0037] 获得的抗菌膜层的其他性能按照卫浴行业标准进行以下标准测试,铜加速盐雾测试 CASS(防腐蚀测试 ASTM B368-09) 可通过 8h 测试;酸性盐雾测试 AASS(盐雾测试 ASTM G85-9) 可通过 48h 测试;冷热循环测试  $-40 \sim 75^\circ\text{C}$  (ASME A112.18.1-2005/CSA B125.1-05) 可通过 8 次循环测试;水浸测试 (ASTM D870-02)  $38 \pm 2^\circ\text{C}$  条件下通过 24h;耐化学性测试 (ASTM D1308-02) 通过 6mol/L;NaOH 溶液 19h。测试结果如表 4:

[0038] 表 4

[0039]

编号	样品名称	镀种	测试项目	测试数量	测试结果描述
2	645 花洒	抗菌	CASS8H	4	Y
			AASS48H		
			水浸		
			耐化		
			冷热循环 8 次		

[0040] 实施例 3

[0041] 铜龙头卫浴产品的表面抗指纹膜制备方法,其制备工艺包括如下步骤:

[0042] 步骤(1):对已进行电镀镍后的具有拉丝纹路的铜龙头卫浴产品表面进行除油,除油是采用真空碳氢清洗技术进行除油;

[0043] 步骤(2):对步骤(1)处理后的铜龙头卫浴产品转入真空镀膜挂具上,挂入真空镀膜设备中表面进行真空镀高耐蚀合金膜层,其真空沉积工艺为:先进行等离子体辉光处理,其工艺为:将铜龙头卫浴产品放入 PVD 真空设备中,进行抽真空,当真空度达到  $10^{-2}\text{Pa}$  时,其工艺条件为离子源电流 10A, 占空比 30%,氩气流速 300SCCM,时间为 7min,以达到清洁及活化基体表面之目的。

[0044] 然后进行物理气相沉积高耐蚀合金膜层,其磁控溅射工艺为:中频电源功率 15KW,负偏压 150V,氩气流速 50SCCM,氮气流速 100SCCM,溅射时间为 40min,所述高耐蚀合金膜靶材为:铬镍硅合金靶,管靶的直径为 7cm。

[0045] 步骤(3):对步骤(2)处理后的铜龙头卫浴产品表面进行真空镀颜色层,所述真空镀膜氮化锆颜色层,其物理气相沉积颜色保护层工艺:多弧电源电流 120A,负偏压 90V,氩气流速 100SCCM,氮气流速 200SCCM,镀膜时间 3min,所述膜靶材为:纯锆靶材。述的膜靶材为:钛银合金靶材(成分质量比钛 98,银 2)。放气、出炉、取下样品及获得所需的具有抗菌功能的卫浴产品。

[0046] 所获得的样品送到广东省微生物分析检查中心依据 JIS Z2801:2000 标准进行抗菌检测,其金黄色葡萄球菌抗菌率为 99%。

[0047] 检测结果如表 5 所示。

[0048] 表 5

[0049]

测试微生物	无加工试样片接种后直接得到的活菌数 (cfu/片)	无加工试样片接种后放置 24h 得到的活菌数 (cfu/片)	抗菌试样片接种后放置 24h 得到的活菌数 (cfu/片)	抗菌活性值	抗菌率 (%)
金黄色葡萄球菌 ATCC6538P	$2.2 \times 10^4$	$1.4 \times 10^4$	25	2.75	99.82

[0050] 获得的抗菌膜层的其他性能按照卫浴行业标准进行以下标准测试,铜加速盐雾测试 CASS(防腐测试 ASTM B368-09) 可通过 8h 测试;酸性盐雾测试 AASS(盐雾测试 ASTM G85-9) 可通过 48h 测试;冷热循环测试 -40 ~ 75 °C (ASME A112.18.1-2005/CSA B125.1-05) 可通过 8 次循环测试;水浸测试 (ASTM D870-02) 38 ± 2 °C 条件下通过 24h;耐化学性测试 (ASTMD1308-02) 通过 6mol/L ;NaOH 溶液 19h。测试结果如表 6。

[0051] 表 6

[0052]

编号	样品名称	镀种	测试项目	测试数量	测试结果描述
3	385 铜龙头	抗菌	CASS8H	4	Y
			AASS48H		
			水浸		
			耐化		
		抗指纹	冷热循环 8 次		

[0053] 实施例 4

[0054] 锌合金龙头卫浴产品的表面抗指纹膜制备方法,其制备工艺包括如下步骤:

[0055] 步骤(1):对已进行电镀镍后的具有拉丝纹路的锌合金龙头卫浴产品表面进行除油,除油是采用真空碳氢清洗技术进行除油;

[0056] 步骤(2):对步骤(1)处理后的锌合金龙头卫浴产品转入真空镀膜挂具上,挂入真空镀膜设备中表面进行真空镀高耐蚀合金膜层,其真空沉积工艺为:先进行等离子体辉光处理,其工艺为:将锌合金龙头卫浴产品放入 PVD 真空设备中,进行抽真空,当真空度达到  $10^{-2}$ Pa 时,其工艺条件为离子源电流 1.2A, 占空比 40%, 氩气流速 400SCCM, 时间为 10min, 以达到清洁及活化基体表面之目的。然后进行物理气相沉积高耐蚀合金膜层,其磁控溅射工艺为:中频电源功率 20KW, 负偏压 100V, 氩气流速 80SCCM, 氮气流速 50SCCM, 溅射时间为 30min, 所述高耐蚀合金膜靶材为:锆铌硅合金靶,管靶的直径为 7cm。

[0057] 步骤(3):对步骤(2)处理后的锌合金龙头卫浴产品表面进行真空镀颜色层,所述真空镀膜氮碳化锆颜色层,其物理气相沉积颜色保护层工艺:多弧电源电流 100A, 负偏压 100V, 氩气流速 100SCCM, 氮气流速 100SCCM, 乙炔气体流速 20SCCM, 镀膜时间 5min, 所述膜靶材为:铬银合金靶材(成分质量比铬 90, 银 10)。放气、出炉、取下样品及获得所需的具有抗菌功能的卫浴产品。

[0058] 所获得的样品送到广东省微生物分析检查中心依据 JIS Z2801:2000 标准进行抗菌检测,其金黄色葡萄球菌抗菌率为 99.9%。

[0059] 检测结果如表 7 所示。

[0060] 表 7

[0061]

测试微生物	无加工试样片接种后直接得到的活菌数 (cfu/片)	无加工试样片接种后放置 24h 得到的活菌数 (cfu/片)	抗菌试样片接种后放置 24h 得到的活菌数 (cfu/片)	抗菌活性值	抗菌率 (%)
金黄色葡萄球菌 ATCC6538P	$2.2 \times 10^4$	$1.2 \times 10^4$	53	2.36	99.55

[0062] 获得的抗菌膜层的其他性能按照卫浴行业标准进行以下标准测试,铜加速盐雾测试 CASS(防腐蚀测试 ASTM B368-09) 可通过 8h 测试;酸性盐雾测试 AASS(盐雾测试 ASTM G85-9) 可通过 48h 测试;冷热循环测试  $-40 \sim 75^\circ\text{C}$  (ASME A112.18.1-2005/CSA B125.1-05) 可通过 8 次循环测试;水浸测试 (ASTM D870-02)  $38 \pm 2^\circ\text{C}$  条件下通过 24h;耐化学性测试 (ASTM D1308-02) 通过 6mol/L;NaOH 溶液 19h。测试结果如表 8。

[0063] 表 8

[0064]



编号	样品名称	镀种	测试项目	测试数量	测试结果描述
4	369 锌合金龙头	抗菌	CASS8H	4	Y
			AASS48H		
			水浸		
			耐化		
			冷热循环 8 次		

[0065] 本发明克服了现有技术的不足,提供了一种卫浴产品表面抗菌膜制备方法,该处理方法具有对环境友好,同时该膜层耐蚀性高、耐磨性能优异,而且可实现多种颜色,能够满足目前卫浴行业高端品质要求。