



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102300914 B

(45) 授权公告日 2013.12.11

(21) 申请号 201080006178.7

A61F 13/00(2006.01)

(22) 申请日 2010.01.29

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

102009006941.0 2009.01.30 DE

US 2007/0077312 A1, 2007.04.05, 说明书第 [0010], [0020] 段.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.07.29

EP 0535955 B1, 1997.01.08, 说明书第 1 页第 3-15 行, 第 4 页第 19-23 行, 第 6 页第 9-18 行.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/000540 2010.01.29

CN 1687200 A, 2005.10.26, 说明书第 2 页第 7 段.

(87) PCT申请的公布数据

W02010/086174 DE 2010.08.05

CN 1817138 A, 2006.08.16, 说明书第 1 页第 2 段至第 3 页第 4 段.

审查员 李胤

(73) 专利权人 奥托·博克保健有限公司

地址 德国杜德施塔特

(72) 发明人 K-P·安哈尔特

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 过晓东

(51) Int. Cl.

C08K 3/00(2006.01)

C08K 3/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

精细分散的金属颗粒在材料、皮肤贴片和整形物品中的应用

(57) 摘要

本发明涉及一种材料,其可以用于直接接触使用者的皮肤,并且包含一定比例精细分散在所述材料中的银。除含有银之外,该种材料还包含在材料中精细分散的其他金属。上述金属包括铝、镁、锌、青铜、钛、铂的一种或多种,其加入量为 0.1 至 1 重量%。当空气中或在皮肤上使用该材料时,所述金属颗粒同样适用于遮盖着色或着色后的合成材料的变色。所述金属离子并不会对材料的性能产生不利的影 响。这种材料可以应用于生产各种皮肤贴片,尤其是应用于整形领域。

1. 精细分散的金属颗粒在塑料材料中用于对材料在皮肤上使用时的变色进行遮盖的用途,所述金属颗粒选自铝、铝合金、镁、钛和铂,其特征在于,在所述材料中额外包含银作为抗菌剂,所述金属颗粒的粒径为 1 至 100 μm ,在薄片状的纳米级颗粒的情况下则具有至少 0.1 μm 的颗粒厚度。

2. 根据权利要求 1 的用途,所述用途是在皮肤贴片或整形垫中的用途。

3. 根据权利要求 2 的用途,所述用途是在截肢残端衬里、缓冲垫、假体外套、矫正垫、假体柄、鞋垫或整形袜中的用途。

4. 根据权利要求 2 或 3 的用途,其中所述垫在至少一面提供有织物覆盖物或者涂覆一面或两面。

5. 根据权利要求 1 的用途,其特征在于,用于遮盖变色现象的金属颗粒由铝或铝合金组成。

6. 根据权利要求 1 的用途,其特征在于,用于遮盖变色现象的金属颗粒作为粉末颗粒、细碎片或细丝存在。

7. 根据权利要求 1 的用途,其特征在于,所述塑料材料由聚合物弹性塑料、软塑料或聚合物凝胶组成。

8. 用于直接与使用者皮肤接触的材料,其含有在材料中精细分散的银作为抗菌剂,其特征在于,除了含有银以外,还含有在材料中精细分散的金属,该金属单独地或以组合形式选自铝、铝合金、镁、钛和铂。

9. 根据权利要求 8 的材料,其特征在于,所述材料除了含有银以外,还含有铝或铝合金。

10. 根据权利要求 8 的材料,其特征在于,作为银的补充的金属以粉末颗粒、细碎片或细丝的形式存在。

11. 根据权利要求 8 的材料,其特征在于,基于总重量,作为银的补充的金属的含量为至少 0.01 重量%。

12. 根据权利要求 11 的材料,其特征在于,基于总重量,作为银的补充的金属的含量为至少 0.1 重量%。

13. 根据权利要求 11 的材料,其特征在于,基于总重量,作为银的补充的金属的含量为至少 0.5 重量%。

14. 根据权利要求 8 的材料,其特征在于,所述材料是塑料材料。

15. 根据权利要求 14 的材料,其特征在于,所述塑料材料由聚合物弹性塑料、软塑料或聚合物凝胶组成。

16. 由权利要求 8 的材料制成的皮肤贴片。

17. 根据权利要求 16 的皮肤贴片,其特征在于,所述皮肤贴片是与皮肤接触的整形垫的形式。

18. 根据权利要求 16 的皮肤贴片,其特征在于,所述皮肤贴片是截肢残端衬里、缓冲垫、假体外套、矫正垫或其部件、假体柄或其部件、鞋垫或整形袜的形式。

19. 整形物品,其配备有根据权利要求 16 至 18 之一的皮肤贴片或者用根据权利要求 8 的材料修饰。

精细分散的金属颗粒在材料、皮肤贴片和整形物品中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及对于在空气中或皮肤上使用时尤其是由于与汗液接触引起的材料变色的遮盖,特别是本身不是金属且基本上不应导电且被设计用于直接与使用者的皮肤接触的材料。本发明还包括在各种不同的皮肤贴片和垫子以及整形物品中的应用。

背景技术

[0002] 已知塑料产品在用于皮肤上时由于 UV 照射以及由于其他环境影响,例如由于与体液和汗液接触,会发生变色。白色或轻微着色的塑料产品特别经常发生变黄现象。

[0003] 例如在整形垫的情况下,若其是以浅色或肤色着色的,则特别是会发生变黄和变色现象。该变色现象会使塑料部件具有不洁且不美观的外观,因此必须避免或遮盖该变色现象。

[0004] 通常尝试使用更高的颜料含量来抵消变色现象。但是这通常会损害塑料部件的机械性能,这对于医学和整形垫而言是非常重要的。所以,不可通过大幅增加用作添加剂的颜料或染料的含量来完全避免变色现象。

[0005] 在标准着色过程中,着色的塑料部件通过吸收光线由于所期望的彩色颜料的作用以及不期望的变色现象这两个作用而随时间发生颜色变深。此外,仅通过使用合适的染料遮盖真正的变色,该染料具有吸收谱,在此还吸收变色的颜色。

[0006] 因此,存在需要用于医学和整形技术的交替着色的塑料部件。对于医学和特殊的整形目的,需要许多直接与使用者身体接触的塑料部件。这包括各种不同的垫子、矫正部件、假体部件和其他整形设备。

[0007] 此外,已知用银修饰材料,从而使其具有抗菌功效,特别是在该材料更长时间与皮肤紧密接触时。银修饰特别优选用于与汗液接触的材料,以避免由于汗液中的细菌分解产物产生异味,或者在医学领域还用于伤口敷料和用于治疗特殊的皮肤病,例如神经性皮炎。

[0008] 在此例如已知对织物用银纤维修饰或提供含银涂层。还可设置表面涂层用于冰箱、厨房家具和经常与不同的人接触的技术部件,例如灯的开关或门把手,特别是在医院里。该涂层可以是薄的油膜或聚合物膜。还已知抗菌的搪瓷和陶瓷,以及用于医学和整形技术的含银塑料。

[0009] 银的抗菌作用归因于在与皮肤接触时直接通过皮肤液体和出汗而容易地产生的银离子。在使用过程中,银被部分地氧化。在皮肤上使用时,产生黑色的硫化银,其通常会使得用银修饰的产品变得不美观。因此,对于用银修饰的织物和聚合物而言,优选灰、无烟煤灰和黑的颜色,在其中形成的银的氧化物或硫化物不容易被察觉。但是,在以浅色或肤色着色的橡胶垫或塑料垫的情况下会产生问题,例如在假体和其他整形辅助物的整形领域中。

[0010] 作为在肢体假肢残端与所附着的假体柄之间的连接元件和垫,例如使用由软的弹性聚合物(塑料、均聚物或共聚物、聚合物混合物和橡胶)制得的所谓的衬里。聚硅氧烷衬里和聚氨脂衬里特别是市售的。在此,聚硅氧烷材料和聚氨酯材料,包括聚硅氧烷聚合物凝

胶和聚氨酯聚合物凝胶是透明的,并且只有通过颜料才会变得不透明或者着色。由于汗液和一般体液的强烈作用,用于整形医学的塑料迅速变得不美观,这尤其是适用于高透湿性的塑料和凝胶聚合物。目前只有在合适的光谱吸收范围内强烈地着色和染色有助于解决在着色或染色的塑料的情况下不可避免的变色问题。但是,出于材料技术的原因,通常不希望大量的染料添加剂和颜料添加剂,因为这会大幅损害对于所期望的产品效果不可或缺的物理和机械特性。若通常以精细分散的形式通过混入塑料组合中而将银添加至该衬里,则其虽然着色但是由于汗液的强烈作用而迅速变得不美观。只有着色成灰色或无烟煤灰到黑色有助于解决这一问题,而这通常是不希望的。

发明内容

[0011] 本发明的目的在于防止或更好地遮盖着色或染色的塑料部件的变色现象,以及尤其是对用于直接与使用者皮肤接触并且含有作为抗菌剂的在材料中精细分散的银的材料进行修饰,从而使产品经历长时间使用几乎不改变外观,保持美观,并且在此不损害材料性能。

[0012] 该目的是通过使用根据权利要求 1 的精细分散的金属颗粒以及通过根据权利要求 8 的材料、根据权利要求 13 的皮肤贴片以及根据权利要求 14 的整形物品实现的。

[0013] 一般而言,以遮盖在空气中或皮肤上使用材料时的变色和 / 或银变色,本发明描述了精细分散的金属颗粒在可以包含银作为抗菌剂的材料优选塑料材料中的应用,该金属颗粒特别是选自铝、镁、锌、青铜、钛和 / 或铂。

[0014] 优选应用于皮肤贴片或整形垫中。

[0015] 在此,“整形垫”是指用于整形技术中的各种垫子,应当包括用于医学目的的垫子。此类垫子首先是不同形状的缓冲垫,其例如还可以粘附在皮肤上以实现在身体的特定部位的缓冲作用,一般可以是假体外套、矫正垫、假体柄、假体衬里、鞋垫、整形柄杆和鞋以及整形塑料袜。

[0016] 该垫还可以在至少一面提供有织物覆盖物或者涂覆一面或两面。

[0017] 特别优选将根据本发明的材料以截肢残端衬里的形式用于截肢残端衬里、肢体(截肢)残肢衬里和 / 或整形垫。截肢残端衬里实现了在肢体残肢与假体支撑物特别是假体柄之间的缓冲过渡,并且主要由弹性聚合物材料组成,该材料在此与额外的金属颗粒以及任选与银混合。至假体、锚接物、瓣膜等的连接可以进一步设置在衬里上。这对于本领域技术人员而言是已知的,在此不需要更详细地描述。此外,该衬里可以在一面提供有织物覆盖物或者在两面(即仅在朝向皮肤的面上,仅在背向皮肤的面上或者在两面上)加以涂覆。涂层优选可以是薄的蒸镀层,例如 CVD 涂层。残端衬里的材料优选为均聚物或共聚物材料,或者是多种塑料的混合物。衬里的塑料优选为弹性的,软的,优选为凝胶状,并且取决于使用目的具有特殊的机械性能。

[0018] 除了残端衬里,以下的整形垫特别适合于根据本发明进行修饰:普通整形缓冲垫、假体外套、矫正垫、假体柄、支撑器件的部件、鞋垫或整形塑料袜,如其作为类似于衬里的针织物用于缓冲矫正支撑器件或假体。

[0019] 一般而言,本发明还包括根据本发明的整形垫在更复杂的整形物品中或者用于整形物品的应用,以及配备有根据本发明的垫的整形物品。

[0020] 作为银的补充或者在不使用银的情况下使用的金属可以是纳米级或胶体形式的金属、粉末颗粒、精细的颗粒、小片或鳞片、碎片或细丝。可商购获得的金属粉末适合于本发明。例如还使用在珠宝或涂料工业中相应的粉末。粒径一般是 1 至 100 μm ，对于薄片状的纳米级颗粒至少具有 0.1 μm 以上范围内的颗粒厚度。

[0021] 根据本发明使用的金属颗粒不具有黑色的氧化物或硫化物，由它们产生的金属着色效应在由该材料制成的产品的使用期间几乎不会改变。出人意料地发现，与作为一般的抗变黄试剂的颜料相比，需要明显更少的量，即仅 5 至 10% 的对于不透明效果至少所需的颜料含量或染料含量，从而实现了对于在与使用者的皮肤及与汗液接触时的变色现象尤其是银变色现象进行充分遮盖的效果。优选使用由铝或铝合金组成的颗粒。塑料的着色由于同时存在金属颗粒和染料颗粒或颜料颗粒而具有更好的光泽度。在半透明染料与根据本发明的金属颗粒结合使用时还获得非常吸引人的光学效果。

[0022] 基于总重量，在存在银的情况下作为银含量的补充，金属含量，即金属颗粒的含量应当优选为至少 0.01 重量%，更优选至少 0.1 重量%，特别优选至少 0.5 重量%。高至 1 重量%或者最大 3 重量%的数值被认为足以实现所期望的效果。在用于抗菌目的用银修饰的材料（塑料和织物）中的银的含量优选为低于 0.01 重量%至最大 0.1 重量%。

[0023] 因此，在塑料中使用时，本发明的主要优点已经在于，与仅使用颜料或染料时相比，在使用颜料 / 染料和金属时消耗更少的用于着色的添加剂。任选地还可以完全省略掉颜料和染料的使用。

[0024] 在此可以看出另一个更重要的优点在于，以该少量添加金属对于塑料部件的机械性能几乎没有影响，这尤其是对于凝胶状和软的塑料是有意义的。这对于功能性产品而言具有特别重要的意义，其中决定性地取决于材料的性能。用于医学和整形技术的塑料垫、矫正部件、支撑设备的部件和类似产品尤其是应当具有非常特殊的弹性、强度、拉伸性能等，任选还是各向异性的，而且这些性能不应由于添加剂而下降。

[0025] 在此可以看出本发明的另一个优点是，该塑料材料获得银色或青铜色的着色，并由此具有特别吸引人的外观。在同时存在除白和黑以外的彩色颜料及在半透明颜料的情况下，这是特别突出的。

[0026] 此外还观察到，任选除银以外的金属化对于使用者而言可以在神经痛和幻觉痛方面产生积极的影响。这可以归因于所用金属的电容作用。

[0027] 只要本发明应用于同时含有银的产品，则出人意料的是，即使是在透湿性且可膨胀的塑料和织物中也不会明显地形成局部单元。可以推测，在电位序列中低于银的元素如铝会使所形成的应当发挥抗菌作用的银离子减少，因而会消除该作用。相反地，在电位序列中高于银的元素可以使银过快地氧化并消耗。由实验可以证明，这两种情况都没有发生。即使在对用银掺杂的材料进行膨胀测试时，银浓度和银的作用得到保持。因此，对于在盐溶液中浸泡一星期的用银掺杂的聚硅氧烷衬里，没有检测到银的损失，也没有测量到导电性。因此，不必担心根据本发明的材料在与皮肤水份或汗液接触时会丧失其作用。因此，对于前述的优点，不会由于外来金属而产生缺点。

[0028] 适合作为任选混有银和应当主要发挥金属染料作用的额外的金属的基础材料的特别是聚合物（天然或合成的，即所有种类的塑料、橡胶、乳胶、杜仲胶）和织物（天然纤维材料和天然纤维毡，合成纤维材料和合成纤维毡），以及本身不是金属且优选不导电或者不

以明显的程度导电的其他材料,例如陶瓷。

[0029] 特别适合于使用的塑料是聚合物或共聚物弹性塑料、软塑料或聚合物凝胶。

[0030] 特别优选为根据本发明的用于直接与使用者的皮肤接触且含有一定比例的在材料中精细分散的作为抗菌剂的银的材料,其中除了含有银以外,还含有在材料中精细分散的金属,该金属单独地或以组合形式选自铝、镁、锌、青铜、钛和铂,优选由铝或铝合金制成。

[0031] 一般而言,本发明还包括由根据本发明的材料制成的皮肤贴片。其可以是在现有技术中已经用银修饰的各种皮肤贴片,尤其是缓冲垫、假体外套、矫正部件、支撑设备的部件、织物贴片如弹性绷带、截肢残端衬里、假体柄、假体支撑物和用于隔热的皮肤贴片。特别优选将根据本发明的材料用于截肢残肢衬里或者截肢残端衬里形式的皮肤贴片。

[0032] 此外,本发明还包括作为垫子或隔热材料的具有所述材料的整形物品尤其是用于整形的目的,此外还包括所述材料用于在人身体上的支持物和支承装置、矫正器和矫正器部件、柄杆浇铸树脂、织物涂层和用于浸渍织物的应用。

[0033] 有利地可由本发明材料或者用本发明材料制得的其他产品是鞋垫、用于椅子、轮椅和床的坐垫、扶手、支承长袜和短袜。

具体实施方式

[0034] 下面依据实施例更详尽地阐述本发明,其应当用于说明的目的,不应在整体上限制本发明。

[0035] 下面描述的聚合物配方用作基材。在基材或基础材料中加入所期望的形式的银和/或额外的选自铝、镁、锌、钛、铂或青铜的至少一种金属。对于所有的材料/样品,银的添加是借助于可商购获得的含有 1.6 重量%的添加剂进行的,相对于基材,所述添加剂的添加量为 0.6 重量%。

[0036] I、作为合适的基材例如使用:

[0037] 1) 聚硅氧烷:

[0038] RTV-聚硅氧烷凝胶(双组分凝胶,加聚),例如 Rhodia® 4411 或 4420,任选混有 1 至 15 重量%聚硅氧烷液体或硅油。

[0039] 合适的聚硅氧烷材料的配方尤其是:

[0040] Rhodia® 4411 100 : 12

[0041] Rhodia® 4420 100 : 10

[0042] Rhodia® 4420 100 : 10,含有 5%聚硅氧烷液体 0.65cst

[0043] Dow Corning Silastic® T2 100 : 10,含或不含 10%的 Dow **Silikonöl** 200(350cst)

[0044] Wacker Elastosil® RTV 4644 100 : 10,含或不含 15%的**Silikonöl** Wacker AK 1000

[0045] 均与最佳 0.05 至 0.15 重量%的铝粉混合。

[0046] 2) 聚氨酯:

[0047] 聚氨酯,包括聚醚多元醇和脂族异氰酸酯以 100 : 13 ;0.1 至 0.5%的 Coscat® 催化剂,去粘剂 BYK A 535 ;

[0048] 或者 Conathan TU 401 和 TU 810 以 100 : 51

- [0049] 均与最佳 0.05 至 0.15 重量%的铝粉混合。
- [0050] 3) 嵌段共聚物：
- [0051] SEBS：
- [0052] 15 至 30%的 Kraton 1651G、60 至 75%的医用白油、0 至 1%的抗氧化剂、0 至 25%的去粘剂（例如石油醚）
- [0053] SEEPS：
- [0054] 10 至 20%的 Septon 4044、70 至 80%的医用白油、0 至 1%的抗氧化剂、0 至 20%的去粘剂（例如石油醚）
- [0055] 均与最佳 0.01 至 0.2 重量%的铝粉混合。
- [0056] II、对于以下配方实施颜料和金属颗粒对机械性能的影响的对比测试。结果列于表 1。
- [0057] （添加银的基材，如上所述）
- [0058] 配方 A :Rhodia 4411 100 : 12(参照, 不含金属, 不含颜料)
- [0059] 配方 B :Rhodia 4411 100 : 12, 含有 1 重量%的 Elastosil 彩色颜料 FL
- [0060] 配方 C :Rhodia 4411 100 : 12, 含有 3 重量%的 Elastosil 彩色颜料 FL
- [0061] 配方 D :Rhodia 4411 100 : 12, 含有 0.1 重量%铝粉
- [0062]

	配方 A (参照)	配方 B (1%颜料)	配方 C (3%颜料)	配方 D (0.1%铝粉)
拉伸强度 (N/mm ²)	1.36	1.45	1.20	1.41
断裂伸长率 (%)	522	539	480	585
400%张力 (N/mm ²)	0.8572	0.8578	0.9017	0.7184
撕裂强度 (N/mm)	7.12	7.46	6.90	7.86
系数	1.59	1.69	1.33	1.96

[0063] 对比测试结果的讨论：

[0064] 配方 B 含有 1 重量%的彩色颜料，作为根据本发明用于遮盖由银引起的变灰现象所需最低的浓度。在更严重变色的情况下，如其通过与硫化合物接触而可能发生的情况，在银基衬里中需要至少 3%的明显更高的染料浓度（参见配方 C）。在配方 B 和 C 这两种情况下，使用相同的灰色颜料。在使用 0.1 重量%铝粉的配方实例 D 的情况下的外观覆盖效果大约对应于使用 3 重量%的彩色颜料的配方 C 的效果。

[0065] 从测试数据可以看到，金属粉末并没有较大地降低机械性能。因此，从外观和金属的性质上看，金属粉末的使用都是十分有利的。

[0066] 所有这些配方中用到的金属粉末都是可商购的，例如用于墨水、油漆、涂料和电镀中的那些。

[0067] 所有的着色效果和机械性能都可以相应地在同样的配方中找到，但其中并没有加入银。看得见的覆盖效果可以有效地解决塑料与皮肤特别是汗液接触所引起的变色问题。