



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104194424 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201410480459.6

(22)申请日 2014.09.19

(73)专利权人 沈阳沃鑫源商贸有限公司

地址 110021 辽宁省沈阳市铁西区兴工北街57号1幢10层5号

(72)发明人 周海燕 姜华 刘军

(74)专利代理机构 沈阳亚泰专利商标代理有限公司 21107

代理人 史力伏

(51) Int. Cl.

C09D 1/00(2006.01)

C09D 5/14(2006.01)

审查员 王臻

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种医用医疗器械金属抗菌涂层的制备方法

(57)摘要

一种医用医疗器械金属抗菌涂层的制备方法属于对金属材料的镀覆技术领域,具体地说,是涉及一种医用医疗器械金属抗菌涂层的制备方法。本发明先将钛酸酯用溶剂溶解后,搅拌过程中依次加入酸、水、含硅化合物、分散剂、银盐和增效剂,搅匀制得氧化钛涂料。再将浸没于氧化钛涂料中的医用医疗器械金属向上均匀提出,晾干、吹干或烘干;然后,将涂膜后的上述金属置于马弗炉煅烧;取出后自然冷却至室温,得到医用医疗器械金属的抗菌涂层。本发明采用含银的氧化钛涂膜作为抗菌材料,并添加含硅化合物和增效剂,具有制备方法简单、操作方便、成本低、抗菌效果好的特点,可以防止涂膜材料在使用中脱落,且所制成的涂料可以长期保存。

1. 一种医用医疗器械金属抗菌涂层的制备方法,其特征在于:制备方法包括以下两个步骤,

(1)将钛酸酯用溶剂溶解后,在搅拌过程中依次加入酸、水、含硅化合物、分散剂、银盐和增效剂,搅匀制得氧化钛涂料;

(2)将浸没于步骤(1)所得氧化钛涂料中的医用医疗器械金属向上均匀提出,晾干、吹干或30-80℃烘干,本过程可以重复多次以获得不同涂膜厚度的涂层,其厚度为10微米以下;然后,将涂膜后的上述金属置于马弗炉,于100-300度煅烧1-60小时;取出后自然冷却至室温,得到医用医疗器械金属的抗菌涂层;

所述的钛酸酯为钛酸丁酯、钛酸丙酯、钛酸乙酯中的一种或几种;

所述的溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丙酮中的一种或几种;

所述的酸为盐酸、氢氟酸、硝酸、甲酸、乙酸、柠檬酸、酒石酸中的一种或几种;

所述的含硅化合物为硅酸乙酯、甲基三氯硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷中的一种或几种;

所述的分散剂为三氮唑、苯并三氮唑、甲基苯并三氮唑中的至少一种;

所述的银盐为硝酸银;

所述的增效剂为硝酸锆、氧氯化锆、硝酸镍、硝酸锌、氯化锌、氯铂酸中的至少一种。

2. 如权利要求1所述的医用医疗器械金属抗菌涂层的制备方法,其特征在于:所述的钛酸酯在涂料中所占的质量分数为0.1-10%;所述的溶剂在涂料中所占的质量分数为65-99%;所述的酸在涂料中所占的质量分数为0.1-10%;所述的含硅化合物在涂料中所占的质量分数为0.1-10%;所述的分散剂在涂料中所占的质量分数为0.001-1%;所述的银盐在涂料中所占的质量分数为0.001-1%;所述的增效剂在涂料中所占的质量分数为0.01-5%。

一种医用医疗器械金属抗菌涂层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于对金属材料的镀覆技术领域,具体地说,是涉及一种医用医疗器械金属抗菌涂层的制备方法。

背景技术

[0002] 金属离子均具有强弱不同的抗菌效果,其中抗菌性大小排序为: $Hg > Ag > Cd > Cu > Zn > Fe > Ni$ 等,但是仅仅具有抗菌性是不够的,还要求其不要对人体造成伤害,而金属离子的安全性排序为: $Ag > Co > Ni > Al > Zn > Cu = Fe > Mn > Sn > Ba > Mg > Ca$,所以就安全性和抗菌性共同考虑的结果,以Ag离子最好,其次是Cu系和Zn系。

[0003] 研究证明在钢水中加入抗菌金属元素通过炼钢方式得到的抗菌不锈钢,会得到很好的抗菌效果,并且该抗菌材料易于加工、性能优良。抗菌不锈钢主要有加铜抗菌不锈钢和加银抗菌不锈钢。

[0004] 加铜抗菌不锈钢:是在传统不锈钢中添加金属铜,并在制造过程中,采取特殊的热处理,从而使不锈钢自表面到内部弥散均匀细微的铜析出物。

[0005] 加银抗菌不锈钢:是在钢为基础前提下添加银而炼制成的抗菌不锈钢。对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有很高的抗菌性。特别是即使在经过研磨、加工及暴露在高温环境后,灭菌率仍然可达到99%以上。加银抗菌不锈钢与加铜抗菌不锈钢的抗菌性相比,加银抗菌不锈钢即使经过表面研磨后也不会影响其抗菌性,而加铜抗菌不锈钢经过表面研磨后抗菌性就有下降。因此,用加银抗菌不锈钢制成的各种器件,经过焊接后也能确保其抗菌性和耐腐蚀性。它可广泛用于厨房用具、洗衣机、家用器具、医疗器具等凡要求抗菌性效果的各个方面。

[0006] 但是,这两种抗菌不锈钢都是在炼钢时在钢水中添加银或铜而得,对于仅仅只需要在表面具有抗菌性能的医用医疗器械用的金属而言,成本很高。为此,有必要开发一种只在金属表面具有抗菌性能的抗菌涂层,而本发明含银的氧化钛涂层就具有施工方便、成本低廉、效果好的特点。

[0007] 氧化钛是一种n型半导体材料,当它受到能量高于禁带宽度的光激发后,氧化钛中的电子产生能级跃迁,在氧化钛的表面形成氧化还原的光催化效应,可将有机物分解。氧化钛是一种稳定性好、生物相容性好、无毒、无污染和可以反复长效使用的材料。在专利201210568067.6中,公开了一种“口腔用CoCr合金材料表面制备含银抗菌涂层的方法”,它采用的原料是钛酸酯和银盐。在专利201010153504.9中,公开了一种“一种银掺杂二氧化钛薄膜及其制备方法”。这两种方法均未添加硅化合物,所获得的涂层的比表面积均不大。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种医用医疗器械金属的抗菌涂层。

[0009] 本发明的另一个目的在于提供一种医用医疗器械金属的抗菌涂层的制备方法。

[0010] 为实现本发明的上述目的,本发明采用如下技术方案。

[0011] 在医用医疗器械金属的表面,涂覆含银的氧化钛抗菌涂层后,先干燥再煅烧。所述方法包括以下两个步骤。

[0012] (1)将钛酸酯用溶剂溶解后,在搅拌过程中依次加入酸、水、含硅化合物、分散剂、银盐和增效剂,搅匀制得氧化钛涂料。

[0013] (2)将浸没于步骤(1)所得氧化钛涂料中的医用医疗器械金属向上均匀提出,晾干、吹干或30-80℃烘干,本过程可以重复多次以获得不同涂膜厚度的涂层(厚度通常为10微米以下);然后,将涂膜后的上述金属置于马弗炉,于100-300℃煅烧1-60小时;取出后自然冷却至室温,得到医用医疗器械金属的抗菌涂层。

[0014] 根据步骤(1)所述的方法,所述的钛酸酯为钛酸丁酯、钛酸丙酯、钛酸乙酯中的一种或几种,在涂料中所占的质量分数为0.1-10%。

[0015] 根据步骤(1)所述的方法,所述的溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丙酮中的一种或几种,在涂料中所占的质量分数为65-99%。

[0016] 根据步骤(1)所述的方法,所述的酸为盐酸、氢氟酸、硝酸、甲酸、乙酸、柠檬酸、酒石酸中的一种或几种,在涂料中所占的质量分数为0.1-10%。

[0017] 根据步骤(1)所述的方法,所述的含硅化合物为硅酸乙酯、甲基三氯硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷中的一种或几种,在涂料中所占的质量分数为0.1-10%;含硅化合物的加入可以增强涂膜对基层金属材料的粘附性,并提供大比表面积,从而提高抗菌速度。

[0018] 根据步骤(1)所述的方法,所述的分散剂为三氮唑、苯并三氮唑、甲基苯并三氮唑中的至少一种,在涂料中所占的质量分数为0.001-1%。它可以保证涂料在贮存或使用过程中受到光线照射后不发黑,不产生沉淀。

[0019] 根据步骤(1)所述的方法,所述的银盐为硝酸银,在涂料中所占的质量分数为0.001-1%。

[0020] 根据步骤(1)所述的方法,所述的增效剂为硝酸锆、氧氯化锆、硝酸镍、硝酸锌、氯化锌、氯铂酸中的至少一种,在涂料中所占的质量分数为0.01-5%,它们可以提高涂膜的抗菌效果,尤其增强了涂层在暗处的抗菌效果。

[0021] 本发明采用含银的氧化钛涂膜作为抗菌材料,并添加含硅化合物和增效剂,具有制备方法简单、操作方便、成本低、抗菌效果好的特点,可以防止涂膜材料在使用中脱落,且所制成的涂料可以长期保存。

具体实施方式

[0022] 以下结合具体实施例,对上述方案做进一步说明。应理解的是,这些实施例是用于说明本发明而并不限于限制本发明的范例。实施例中采用的实施条件可以根据实际情况做进一步的调整,未注明的实施条件通常为常规试验中的条件。

[0023] 实施例1。

[0024] 配制氧化钛涂料:搅拌下,依次加入乙醇、丁醇、钛酸丁酯、硝酸、硅酸乙酯、三氮唑、硝酸银和硝酸锌,添加量分别是70%、21.435%、5%、1.5%、2%、0.01%、0.05%、0.005%,搅拌5h制得氧化钛涂料。

[0025] 将医用医疗器械金属浸没于氧化钛涂料5分钟后,然后以1-5cm/min的速度向上均

匀提出该金属,80℃烘1小时。然后,将该金属置于马弗炉,于150℃煅烧4小时。取出后自然冷却至室温,得到医用医疗器械金属抗菌涂层。该涂层表面平整,仍为底层金属材料颜色,不发黑,抗菌效果好,对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌的抗菌率在99.98%以上。

- [0026] 氧化钛抗菌涂层的检测报告。
- [0027] 检测单位:广东省微生物分析检测中心。
- [0028] 委托单位:沈阳沃鑫源商贸有限公司。
- [0029] 报告编号:2013FM4650。
- [0030] 检测方法:JIS Z 2801:2010。
- [0031] 分析检测结果。
- [0032]

测试微生物	无加工试样片 接种后直接得 到的活菌数 (cfu/cm ²)	无加工试样片 接种后放置 24h 得到的活菌数 (cfu/cm ²)	抗菌试样片接 种后放置 24h 得到的活菌数 (cfu/cm ²)	抗菌活性值	抗菌率 (%)
大肠杆菌 (<i>Escherichia coli</i>) ATCC 8739	3.6×10 ⁶	3.0×10 ⁶	<20	>5.60	>99.99
金黄色葡萄球菌 (<i>Staphylococcus aureus</i>) ATCC 6538P	3.9×10 ⁵	3.3×10 ⁴	<20	>3.64	>99.98

- [0033] 将氧化钛抗菌涂层应用于医用缝合针的检测报告。
- [0034] 检测单位:国家食品药品监督管理局杭州医疗器械质量监督检测中心。
- [0035] 检验报告编号:G20140230。
- [0036] 样品名称:医用医疗器械金属涂层缝合针。
- [0037] 规格:△1/2 7×17。
- [0038] 样品数量:17件。
- [0039] 受检单位/生产单位:沈阳沃鑫源商贸有限公司。
- [0040] 检验依据:YY0043-2005。
- [0041] 检验项目:4.1.1刺穿力、4.1.2切割力、4.2.1硬度、4.2.2弹性、4.2.3韧性、4.3.3表面粗糙度。
- [0042] 检测结果如下。

[0043]

序号	检测项目	标准条款	标准要求	实测结果					判定结论
				1	2	3	4	5	
1	刺穿力	4.11	$\leq 0.68N$	1	2	3	4	5	合格
				0.52	0.56	0.53	0.33	0.47	
2	切割力	4.12	三角针刃口应锋利, 其切割力应 $\leq 7.83N$	1	2	3	4	5	合格
				1.65	2.03	2.09	2.21	1.63	
3	硬度	4.21	缝合针经处理, 其硬度应不小于 570HV _{0.2}	1	2	3			合格
				570HV _{0.2}	570HV _{0.2}	570HV _{0.2}			
4	弹性	4.22	缝合针应有良好的弹性 (变形量应不大于 15%)	1	2	3			合格
				1.4%	1.3%	1.3%			
5	韧性	4.23	缝合针应有良好的韧性	1	2	3			合格
				符合	符合	符合			
6	表面粗糙度	4.33	表面粗糙度 R _a 之数值应不大于 0.8 μm	1	2	3	4	5	合格
				符合	符合	符合	符合	符合	

[0044] 检测结论: 被检样品所检项目符合 YY0043-2005《医用缝合针》标准的要求。

[0045] 将氧化钛抗菌涂层应用于手术刀片的检测报告。

[0046] 检测单位: 国家食品药品监督管理局杭州医疗器械质量监督检测中心。

[0047] 检验报告编号: G20140229。

[0048] 样品名称: 医用医疗器械金属涂层手术刀片。

[0049] 规格: 11#。

[0050] 样品数量: 18件。

[0051] 受检单位/生产单位: 沈阳沃鑫源商贸有限公司。

[0052] 检验依据: YY0174-2005《手术刀片》标准。

[0053] 检验项目: 4.2.1 外观(粗糙度)、4.3 锋利度、4.4.1 刀片硬度、4.4.2 刀片弹性。

[0054] 检测结果如下。

[0055]

序号	检测项目	标准条款	标准要求	实测结果			判定结论
				1	2	3	
1	表面粗糙度	4.2.1	刀片表面粗糙度 Ra 之数值应不大于 0.4 μm	符合	符合	符合	合格
			切削刀面的表面粗糙度 Ra 之数值应不大于 0.8 μm	符合	符合	符合	
2	锋利度	4.3	刀片刃口应锋利, 当切割 3-0 真丝热制不涂层缝合线 (线径为 0.21mm-0.22mm) 时, 其切割力应不大于 0.80N	1	2	3	合格
3	刀片硬度	4.4.1	不锈钢材料不小于 650HV ₁₀	样品所用材料为非不锈钢			合格
			其他材料不小于 750HV ₁₀	759HV	762HV	759HV	
4	刀片弹性	4.4.2	刀片应具有良好弹性, 经弹性试验后应无断裂和明显的变形现象	1	2	3	合格
				符合	符合	符合	

[0056] 检测结论: 被检样品所检项目符合 YY0174-2005《手术刀片》标准的要求。

[0057] 实施例 2。

[0058] 配制氧化钛涂料: 搅拌下, 依次加入乙醇、异丙醇、丁醇、钛酸异丙醇酯、盐酸、甲基三氯硅烷、苯并三氮唑、硝酸银和硝酸锆, 添加量分别是 60%、21%、12.96%、4%、0.5%、1.5%、0.005%、0.005%、0.03%, 搅拌 7h 制得氧化钛涂料。

[0059] 将医用医疗器械金属浸没于氧化钛涂料 10 分钟后, 然后以 1-5cm/min 的速度向上均匀提出该金属, 风机吹 1.5 小时。干燥后, 将该金属置于马弗炉, 于 120℃ 煅烧 8 小时。取出后自然冷却至室温, 得到医用医疗器械金属抗菌涂层。该涂层表面平整, 仍为底层金属材料颜色, 不发黑, 抗菌效果好。

[0060] 实施例 3。

[0061] 配制氧化钛涂料: 搅拌下, 依次加入甲醇、丁醇、钛酸丁酯、盐酸、硅酸乙酯、甲基苯并三氮唑、硝酸银和氧氯化锆, 添加量分别是 80%、13.454%、3%、1.5%、2%、0.003%、0.003%、0.04%, 搅拌 5h 制得氧化钛涂料。

[0062] 将医用医疗器械金属浸没于氧化钛涂料 10 分钟后, 然后以 1-5cm/min 的速度向上均匀提出该金属, 50℃ 烘 3 小时。干燥后, 将该金属置于马弗炉, 于 230℃ 煅烧 1 小时。取出后

自然冷却至室温,得到医用医疗器械金属抗菌涂层。该涂层表面平整,仍为底层金属材料颜色,不发黑,抗菌效果好。

[0063] 实施例4。

[0064] 配制氧化钛涂料:搅拌下,依次加入乙醇、钛酸丁酯、硝酸、柠檬酸、乙烯基三乙氧基硅烷、苯并三氮唑、硝酸银、硝酸镍和氯铂酸,添加量分别是92.9395%、2.5%、1.5%、0.05%、3%、0.003%、0.0035%、0.003%、0.001%,搅拌5h制得氧化钛涂料。

[0065] 将医用医疗器械金属浸没于氧化钛涂料10分钟后,然后以1-5cm/min的速度向上均匀提出该金属,50℃烘3小时。干燥后,将该金属置于马弗炉,于240℃煅烧1小时。取出后自然冷却至室温,得到医用医疗器械金属抗菌涂层。该涂层表面平整,仍为底层金属材料颜色,不发黑,抗菌效果好。