NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **304746** (13) B1

(51) Int Cl[6] C 23 C 18/44, 18/42

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19901974	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	03.05.1990		
(24) Løpedag	03.05.1990	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	05.11.1990	(30) Prioritet	04.05.1989, US, 347016
(45) Meddelt dato	08.02.1999		

(73) Patenthaver Adtech Holdings Ltd, The Courtyard, 12 Hill Str, St. Helier, Jersey, Kanaløyene, GB

(72) Oppfinner Billy Valter Sodervall, Markaryd, SE
Thomas Lundeberg, Lidingö, SE

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor AS, 0106 Oslo

(54) Benevnelse **Gjenstand som motstår mikrobiologisk vekst bestående av et ikke-ledende substrat som er belagt med et adhesivt sølvlag og fremgangsmåte for å avsette et edelmetallbelegg på gjenstander**

(56) Anførte publikasjoner FR 1399011

(57) Sammendrag

Metallisk sølv blir avsatt på overflaten av et ikke-ledende substrat ved å anvende en mangetrinns fuktig avsetningsfremgangsmåte. Overflaten blir rengjort, og deretter aktivert i en vandig oppløsning som inneholder tinn(II). Sølv blir avsatt som et kolloidalt materiale fra en vandig oppløsning med et sølvinneholdende salt, et reduksjonsmiddel som reduserer saltet slik at det danner det metalliske sølvet, og avsetningsreguleringsmiddel som forhindrer at sølvet nukleiserer i oppløsningen. Etter av substratet er dekket, blir dekkingen stabilisert i en vandig oppløsning med et salt fra et metall i platinagruppen eller gull, oppløst i fortynnet saltsyre. Fremgangsmåten er særlig effektiv for avsetning av uniforme filmer med 2 til 2000 ångstrøms tykkelse, og som er sterkt fasthengende til substratet.

Denne oppfinnelsen vedrører generelt avsetning av sølvfilmer og ikke-ledende substrater, og spesielt avsetning av slike filmer som er meget tynne. Oppfinnelsen angår også en gjenstand av et ikke-ledende substrat som er dekket av et sølvlag.

Tynne filmer av visse metaller på ikke-ledende substrater kan ha viktige kommersielle anvendelser. Tynne filmer med ledende metaller på gjennomsiktige substrater blir anvendt i elektroniske display-innretninger. Tynne filmer kan bli anvendt for å reflektere varme i solskjermer eller andre solinnretninger, og for å filtrere bestråling fra sollys. En tynn film kan redusere virkningen av infeksjon forårsaket av en innretning som er innført i menneskekroppen, når innretningen er dekket med filmen før innføring i kroppen. Tynne filmer blir anvendt som innpakning som en dampbarrieretildekning. Disse anvendelsene er illustrative for mange tusen anvendelser av tynne filmer, og er ikke begrenset til deres bruk.

I en spesiell anvendelse er filmer med sølv eller sølvinneholdende forbindelser særlig effektive i å redusere mikrobiologisk infeksjon i menneskekroppen. US-patent 4.404.197 beskriver anvendelse av sølvinneholdende salter ved å redusere sannsynlighet for infeksjon hos forbrente ofre. US-patent 4.581.028 beskriver anvendelse av antimikrobiologiske sølvsalter i implanteringer, og US-patent 4.604.152 beskriver andre slike innretninger som utnytter det at sølvforbindelser motstår infeksjon. US-patentene 4.054.139 og 4.483.688 beskriver anvendelse av et rent sølvmetalldekke på medisinske innretninger for å redusere virkningen av infeksjon. Således er det vel etablert at tildekninger med sølv eller sølvforbindelser er effektive i å redusere farene for infeksjon som er forårsaket av medisinske innretninger som blir implantert eller innført i kroppen.

Selv om verdien av å anvende sølv for å unngå infeksjon er godt etablert, er det mindre kunnskap når det gjelder effektiv tilnærmelse til den beste anvendelsen for å frembringe sølvet på overflaten. Elektroavsetning kan bli anvendt, men i de fleste tilfellene er de medisinske instrumentene laget av ikke-ledende materialer som ikke raskt kan bli tildekket elektrolytisk i en kommersiell skala med et tynt, fasthengende dekke. US-patent 4.054.139 foreslår at tildekning "av typen som er avsatt ved elektrofri avsetning" vil være opererbar, men gir ingen detaljer på opererbare prosesser. US-patent 4.483.688 beskriver anvendelse av 300 mesh partikkelformig sølv for å tildekke kateteret.

Sølv kan bli dekket på ikke-ledende substrater ved elektrofri prosesser. Et eksempel er fremgangsmåten som ble anvendt for å dekke sølv på speil, men slike tildekninger er til sammenligning tykke. Et annet eksempel er tørravsetningsteknikker slik som dampavsetninger eller katodeforstøving, men disse kan ikke bli anvendt til å dekke uregelmessig formede substrater eller innsiden av lengre boringer.

Fordi sølv kan være toksisk under en del omstendigheter, og kostbart, er det ønskelig å dekke sølv som et meget fint lag på det elektrisk ikke-ledende substratet. Tildekningen bør være sterkt fasthengende til substratet, fordi tap av tildekningen kan resultere i infeksjon eller passasje av sølv inn i kroppen. Det finnes, for det nåværende, ikke kjente teknikker for avsetning av sølv på forskjellige typer ikke-ledende substrater som tillater avsetning av et meget tynt, men uniformt, gjennomsiktig lag med sølv, i størrelsesorden fra 0,2 nm til 200 nm tykk, som fremstiller et meget fasthengende lag med gode mekaniske egenskaper og blir raskt tilpasset til storskalakommersiell fremstilling av tildekningsprodukter.

Det eksisterer derfor et behov for en slik tildekning-

teknologi. Foreliggende oppfinnelse tilfredsstiller dette behov og frembringer videre ytterligere fordeler.

Foreliggende oppfinnelse bringer til veie en fremgangsmåte for å avsette tynne, uniforme lag med sølv på en lang rekke ikke-ledende substrater. Sølvlaget er fasthengende og effektivt i forskjellige anvendelser, inkludert f.eks. antimikrobiologiske medisinske anvendelser, barriereinnpakning og optiske filtere. Fremgangsmåten kan bli gjennomført ved omgivelsestemperatur, eller for det meste ved svakt forhøyet temperatur ved å anvende konvensjonelle industrielle kjemiske prosedyrer. Den er meget regulerbar og reproduserbar, og fremstiller i hovedsak identiske lag på et stort antall substrater. Undersøkelser har vist at utbyttene med god kvalitet på tildekkede deler som anvender fremgangsmåten i oppfinnelsen, er meget høy.

Oppfinnelsen angår mer spesifikt en gjenstand som motstår mikrobiologisk vekst, kjennetegnet ved at den omfatter et ikke-ledende substrat, der det ikke-ledende substratet er belagt over minst en del av dens overflate med et tynt, adhesivt belegg som omfatter et sølvlag som er dekket av et lag av en eller flere platinagruppemetaller eller gull eller kombinasjoner av disse, der sølvlaget er 0,2-200 nm i tykkelse, og der sølvlaget er i kolloidal form.

Videre angår oppfinnelsen en fremgangsmåte for å avsette et edelmetallbelegg på en gjenstand som skal motstå mikrobiologisk vekst, der gjenstanden omfatter et ikke-ledende substrat, der fremgangsmåten omfatter

(a) aktivering av minst en del av overflaten med en vandig løsning som inneholder minst 0,001 g/l av et salt som inneholder tinn (II) ioner; etterfulgt av

(b) kjemisk avsetting av et sølvlag ved å behandle den aktiverte overflaten med en vandig oppløsning av

minst et salt av sølv i nærvær av et avsetnings-kontrollmiddel og eventuelt et reduksjonsmiddel, idet sølvlaget avsettes i kolloidal form i en tykkelse på 0,2-200 nm,

(c) skylling av det ferdige belegget i demineralisert vann og tørking av belegget, kjennetegnet ved at

(c) sølvlaget behandles med en oppløsning av minst 0,001 g/l av et salt av et platinagruppemetall eller gull eller begge deler, alt i fravær av en elektrisk strøm.

Tykkelsen på overflatelaget kan enkelt bli regulert. Det resulterende sølvlaget er fasthengende på overflaten av det ikke-ledende substratet. Andre trekk og fordeler vil fremkomme fra den følgende mer detaljerte beskrivelsen av foretrukne utførelsesformer, som ved hjelp av eksempler illustrerer prinsippene i oppfinnelsen.

Ifølge et foretrukket trekk ved oppfinnelsen omfatter prosessen for avsetning av et uniformt tynt lag med sølv på overflaten av et elektrisk ikke-ledende substrat trinnet med å rengjøre overflaten i en vandig rengjøringsoppløsning, aktivere overflaten i en vandig aktiverende oppløsning som inneholder minst ca. 0,001 g pr. liter med et salt som inneholder tinn(II)-ioner; avsetning av sølv på overflaten fra en avsetningsoppløsning som har en pH på ikke mindre enn ca. 8, og som inneholder sølvnitrat, et reduksjonsmiddel utvalgt fra gruppen som består av formaldehyd, hydrazinsulfat, hydrazinhydroksid og hypofosforsyre i en konsentrasjon som er tilstrekkelig til å redusere sølvsaltet slik at det danner metallisk sølv på overflaten av substratet, og et avsetningsreguleringsmiddel utvalgt fra gruppen som består av invertose, suksinatsyre, natriumcitrat, natriumacetat, natriumhydroksid, kaliumhydroksid og ammoniakk i en konsentrasjon som er tilstrekkelig til å forhindre at sølvet i

oppløsningen felles ut fra oppløsningen, og for å tillate at det avsettes på overflaten av substratet, trinnet med avsetning blir gjennomført i mørke; og stabilisering av det avsatte sølvet ved å bringe overflaten som kolloidalt sølv er avsatt på, i minst ca. 5 sekunder med en stabiliseringsoppløsning på minst ca. 0,001 g pr. liter av et salt med et metall utvalgt fra et medlem i platinagruppen og gull oppløst i fortynnet salpetersyre, der den resulterende oppløsningen har pH-verdi fra ca. 3,0 til ca. 4,8.

Foreliggende oppfinnelse kan avsette et kolloidalt metallisk sølvlag på overflatene til mange forskjellige ikke-ledende substratmaterialer. Substratet kan i seg selv være en fleksibel film, eller kan være et stivt fast stoff. Slike materialer innbefatter ved eksempler som ikke er begrensende: lateks, polystyren, polyester, polyvinylklorid, polyuretan, ABS-polymerer, keramer slik som aluminiumoksid, glass, polyamid, polyimid, polykarbonat og syntetisk gummi. Overflatenaturen til disse materialene varierer vidt, men foreliggende fremgangsmåte kan anvendes på alle.

Det er viktig at overflaten til substratet er tilstrekkelig renset slik at det kan bli fuktet ved etterfølgende aktiver-ing-, avsetnings- og stabiliseringsoppløsninger. Forurensende lag med fett, olje, skitt, kjemikalier og andre materialer, kan forstyrre disse oppløsningenes evne til å reagere med overflaten. Hvis overflaten er tilstrekkelig ren til å begynne med slik at fuktning kan bli gjennomført, er ingen videre rengjøring nødvendig. For mange ikke-ledende substrat-materialer i kommersielle anvendelser, er imidlertid rengjøring nødvendig fordi overflaten ikke har blitt tilstrekkelig beskyttet mot skitt og organiske materialer forut for sølvavsetningsoperasjonen. Overflaten på et slikt substrat blir fortrinnsvis rengjort ved en teknikk som er hensiktsmessig i forhold til det spesielle ikke-ledende materialet.

For eksempel kan polykarbonat, polyamid, polyvinylklorid, polyuretan og polyester bli rengjort i en 5% natriumhydroksidoppløsning ved 40°C i 10 minutter. Polystyren kan bli rengjort i en 10% natriumhydroksidoppløsning ved 30-40°C i 5-20 minutter. Lateks og syntetisk gummi blir rengjort i en 3% natriumhypoklorittoppløsning ved omgivelsestemperatur i 1-5 minutter. Keramer slik som aluminiumoksid kan bli rengjort i en 20% svovelsyreoppløsning ved 60°C i 20 minutter, med minst ca. 5 minutters inkludert samtidig ultrasonisk risting. Polyimidfilm kan bli vasket i aceton. Glass blir rengjort i en vandig oppløsning med 0,5% hydrofloursyre og 10% svovelsyre, som gir en svak etsing på glasset. ABS-polymer kan bli rengjort i en vandig oppløsning som inneholder 350 til 400 g pr. liter kromsyre, og 25% svovelsyre, ved 65-70°C i 5 til 10 minutter. Disse rengjøringsbehandlingene er illustrative og ikke begrensende.

Rengjøringen, hvis nødvendig, gjennomføres normalt ved nedsenking av substratet i rengjøringsoppløsningen, men rengjøringsmidlet kan bli sprayet, børstet eller på annen måte påført overflaten. Hvis rengjøring er nødvendig, blir overflaten grundig skylt i demineralisert vann etter rengjøring, men overflaten blir ikke tørket. På flere punkter i fremgangsmåten som fortrinnsvis blir praktisert, blir substratoverflaten skylt i demineralisert (eller deionisert) vann. Det er viktig at dette er en grundig skylling, fordi kjemikalier overført fra ett fremgangsmåtetrinn til et annet kan forstyrre etterfølgende trinn.

Den rene overflaten til substratet blir aktivert, også betegnet sensitert, for å forberede den for avsetningstrinnet. Aktiveringen blir gjennomført i en fortynnet aktiveringsoppløsning som inneholder minst 0,001, fortrinnsvis 0,01 til 0,5, og mest å foretrekke 0,01 til 0,2 g pr. liter av et salt som inneholder tinn(II)-ioner."Tinn(II)" indikerer at tinnionene til saltet er i +2 eller (II)-oksidasjonstrinnet. Foretrukne salter er tinn(II)-klorid

($SnCl_2$) og tinn(II)-fluorid ($SnFl_2$). Det utvalgte saltet blir oppløst i surgjort demineralisert vann for å danne aktiveringsoppløsning. pH i oppløsningen er fortrinnsvis fra ca. 1,2 til ca. 3,5, mest å foretrekke ca. 2,5, som er oppnådd ved tilsetning av den nødvendige mengden saltsyre. Den aktiverte oppløsningen blir fortrinnsvis friskt fremstilt, ikke lagret i mer enn ca. 1 dag, selv om oppløsningens holdbarhet er lenger når det gjelder mer fortynnede konsentrasjoner.

Behandling av overflaten i den aktiverte oppløsningen skjer fortrinnsvis i ca. 5-30 minutter ved omgivelsestemperatur. Etter at behandlingen er fullstendig, blir overflaten fjernet fra oppløsningen og skylt grundig i demineralisert vann, men ikke tørket.

Det aktiverte og skylte substratet blir overført til avsetningsoppløsningen. Overføringen skjer fortrinnsvis umiddelbart, men undersøkelser har vist at det aktiverte substratet kan bli lagret i demineralisert vann i minst flere dager. Sølvavsetningsoppløsningen er fortrinnsvis nylig fremstilt, ikke mer enn omtrent fire timer før bruk, og har en pH på ikke mindre enn 8. Avsetningsoppløsningen blir fortrinnsvis ikke anvendt til for mange substrater, ved at kvalitet av den avsatte filmen kan bli redusert hvis oppløsningen blir anvendt for mange ganger. Den innbefatter et sølvinneholdende salt, fortrinnsvis sølvnitrat ($AgNO_3$) i en effektiv mengde på ikke mer enn ca. 0,10 g pr. liter, fortrinnsvis ca. 0,015 g pr. liter. Hvis sølvinnholdet er over 0,10 g pr. liter, kan elementært sølv dannes ikke-uniformt, i oppløsningen eller på beholderveggene. Kostbart sølv kan være bortkastet, fordi avsetningsoppløsningen fortrinnsvis blir sendt ut etter 2-3 anvendelser. Hvis sølvinnholdet er under en effektiv mengde, er det utilstrekkelig med sølv for å danne en film i løpet av den ønskede tiden.

En annen komponent i avsetningsoppløsningen er et reduksjonsmiddel som reduserer det sølvinneholdende saltet til elementært sølv. Reduksjonsmidlet må være til stede i en mengde som er tilstrekkelig til å gjennomføre den kjemiske reduksjonen. Aksepterbare reduksjonsmidler innbefatter formaldehyd, hydrazinsulfat, hydrazinhydroksid og hypofosforsyre. Den er fortrinnsvis tilstede i en mengde fra ca. 0,001 ml pr. liter oppløsning. For stor konsentrasjon av reduksjonsmidlet forårsaker avsetning av sølv i hele oppløsningen og på beholderveggene, mens for lav konsentrasjon kan resultere i en utilstrekkelig dannelse av metallisk sølv på substratet.

En annen komponent i avsetningsoppløsningen er et avsetningsreguleringsmiddel som er tilstede i en mengde som er tilstrekkelig til å bremse avsetningsreaksjonen for å forhindre at redusert metallisk sølv utfelles direkte fra oppløsningen som et fint metallisk pulver, eller utfelling på veggene i beholderen. Anvendbare avsetningsreguleringsmidler innbefatter invertert sukker, også kjent som invertose, suksinatsyre, natriumcitrat, natriumacetat, natriumhydroksid, kaliumhydroksid og ammoniakk. Avsetningsreguleringsmidlet er fortrinnsvis tilstede i en mengde fra 0,05 g pr. liter oppløsning. Hvis for lite er tilstede, kan den ovenfor beskrevne utfellingen fra oppløsningen med metalliske sølvpartikler forekomme. Hvis for mye er tilstede, kan det sølvinneholdende saltet bli for stabilt for at det skal skje ønsket utfelling på substratet.

Konsentrasjonen av reduksjonsmidlet og avsetningsreguleringsmidlet kan bli justert etter som det er nødvendig for å oppnå de ønskede resultatene, avhengig av substratmaterialet, tykkelsen på filmen som ønskes, avsetningsbetingelsene og konsentrasjon av sølv i oppløsning. For eksempel vil sølvsaltkonsentrasjonen være relativt lavt for tynne filmer, og det samme gjelder for konsentrasjonene av reduksjonsmidlet og for avsetningsreguleringsmidlet.

Under fremstilling av avsetningsoppløsningen blir hver av komponentene i oppløsningen fortrinnsvis individuelt oppløst i demineralisert vann. De forskjellige for-oppløsningene blir deretter blandet og fortynnet der det er nødvendig, i korrekte mengder for å oppnå konsentrasjonene som nylig er angitt. Sammenblanding av komponentene under oppløsningsdanningstrinnet kan resultere i ustabilitet og for tidlig utfelling av sølv. Hvis oppløsningen må bli lagret før bruk, må den bli lagret i mørke for å hindre uønsket utfelling.

Sølvsaltet som er kilden for avsetning av sølv er meget sensitiv til dekomponering av lys i det synlige område, og slikt lys må derfor ekskluderes fra avsetningsprosedyren. Kombinasjonen av sølvsalt og reduksjonsmiddel, anvendt i mørke, tillater at sølv blir redusert fra salt i en kolloidal tilstand slik at det blir avsatt på overflaten til substratet. Denne kolloidale tilstanden er spesielt fordelaktig for å oppnå god fasthenging av den samlede sølvfilmen til substratoverflaten, god gjennomsiktighet som en tynn film, bioforlikelighet, vevsvennlighet og ikke-toksisitet. Forskjellige av disse egenskapene kan være viktig i forskjellige anvendelse av den tynne filmen. God fasthenging er viktig i nesten alle anvendelser. Bioforlikelighet, vevsvennlighet og ikke-toksisitet er særlig viktig i medisinske anvendelser. Uniform gjennomsiktighet er kritisk for krav i elektriske instrumenter.

Substratoverflaten blir eksponert til avsetningsoppløsningen ved en hvilken som helst passende fremgangsmåte. Dypping i oppløsningen er normalt foretrukket. Men oppløsningen kan bli påført ved en hvilken som helst hensiktsmessig teknikk slik som spraying eller børsting. Sølvfilmen avsettes uniform fra oppløsningen ved en hastighet som kan bli regulert ved konsentrasjonen av sølvsalter, med en konsentrasjon fra ca. 0,015 g pr. liter sølvnitrat, avsetningshastigheten er ca. 5 ångstrøm pr. sekund ved omgivelsestemperatur, selv om under

noen omstendighet kan hastigheten være så høy som ca. 7 ångstrøm pr. sekund ved omgivelsestemperatur, med avsetningshastigheten økende med økende temperatur. Hvis en tynn film er nødvendig, bli temperaturen på avsetningen opprettholdt tilstrekkelig lav slik at avsetningen blir regulerbar langsom. Således kan en repeterbar, uniform tynn film på ca. 5 nm tykkelse bli fremstilt ved nedsenking i 10 sekunder. Økning i avsetningstiden øker proporsjonalt filmtykkelsen, minst opp til tykkelse på ca. 200 nm. Dette forhold mellom avsetningstid og filmtykkelse presenteres som en retningslinje, og en virkelig kalibrering kan raskt bli oppnådd for en hvilken som helst spesiell kombinasjon av substrat og behandlingsprosedyrer.

Etter at avsetningen er fullstendig, blir det dekkede substratet fjernet fra avsetningsoppløsningen og renset i demineralisert vann, men ikke tørket.

Ved dette punktet er sølv tilstede som et metallag avsatt på den behandlede overflaten av substratet. Det kan bli anvendt under disse betingelser i noen anvendelser, men blir fortrinnsvis stabilisert for å unngå kjemiske og fysiske endringer under bruk. Den metalliske sølvavsetningen blir stabilisert ved å eksponere overflaten til en stabiliseringsoppløsning. Denne oppløsningen blir fremstilt ved å oppløse minst ca. 0,001, fortrinnsvis fra ca. 0,001 til ca. 0,1, og mest å foretrekke fra ca. 0,02 til ca. 0,05 g pr. liter salt av et platinagruppemetall (slik som platina, palladium, rhodium, iridium, rutenium og osmium) eller gull, fortrinnsvis et platinasalt i fortynnet saltsyre. Den fortynnede syren blir fortrinnsvis fremstilt ved å koke konvensjonelt konsentrert saltsyre for å fjerne vann, og deretter fortynnes syren med demineralisert vann til en pH fra ca. 3,0 til ca. 4,8. Stabiliseringsoppløsningen bør bli anvendt innenfor 8 timer fra fremstilling, og blir fortrinnvis tømt ut etter 2-3 anvendelser. Stabiliseringsoppløsningen bringes i kontakt med

overflaten i minst ca. 5 sekunder ved omgivelsestemperatur, og fortrinnsvis i 1-20 minutter ved omgivelsestemperatur.

Etter stabiliseringsbehandlingen blir substratoverflaten skylt i demineralisert vann og tørket. Den er deretter klar for bruk, og har et fasthengende sølvdekke som er uniformt med en tykkelse som er bestemt av avsetningstiden. Et stort antall kan bli tildekket ved samme tid ved å anvende denne tilnærmelsesmåten, og stykkene kan være uregelmessig størrelse og form. Tildekking blir gjennomført på innsiden av til og med små boringer hvis oppløsningene kan komme i kontakt med innsideveggene. I noen tilfeller kan det være nødvendig å presse de forskjellige oppløsningene gjennom små boringer for å oppnå fuktning og reaksjon. Ved å anvende teknikken i oppfinnelsen har sølv blitt dekket på boringer så små som 0,002 mm i diameter.

Den foregående bearbeidingsbehandlingen er følsom overfor urenheter i oppløsningene. Det er derfor foretrukket av reagenskvalitetskjemikalier og demineralisert (deionisert) vann ble anvendt i alle fremgangsmåter.

De følgende eksemplene blir presentert som illustrasjoner på fremgangsmåten og gjenstandene i oppfinnelsen.

Eksempel 1

Et uniformt lag av sølv ble avsatt på overflaten av et polykarbonatsubstrat. Polykarbonatet ble først nedsenket i en 5% natriumhydroksid rengjøringsoppløsning ved 40°C i 10 minutter etterfulgt av en skylling i demineralisert vann. Substratet ble deretter aktivert ved nedsenking i en oppløsning med 0,05 g pr. liter tinn(II)-fluorid som hadde en pH på 2,5, ved 25°C i 15 minutter, og skylt i demineralisert vann. Overflaten ble deretter plettert med sølv ved nedsenking i en nylig fremstilt avsetningoppløsning som inneholder 0,015 g pr. liter sølvnitrat, 0,05 ml pr. liter ammoniakk, 0,05 g pr. liter natriumcitrat, 0,05 g pr. liter invertose og

0,001 ml pr. liter formaldehyd. Avsetningstrinnet ble gjennomført i et mørkt rom ved omgivelsestemperatur. I et tilfelle ble substratet nedsenket i 2 minutter, og det ga et sølvlag som var ca. 50 nm tykt. I et annet tilfelle ble substratet nedsenket i 5 minutter, og dette ga et sølvlag med ca. 120 nm tykkelse. I hvert tilfelle ble substratet skylt i demineralisert vann etter at avsetningen av fullstendig. I hvert tilfelle ble det avsatte laget stabilisert ved å dyppe overflaten i en stabiliseringsoppløsning med 0,06 g pr. liter gullklorid ved 35°C i 30 sekunder. Det stabiliserte substratet ble deretter skylt i demineralisert vann og tørket med en stråle med trykkluft.

Eksempler 2-7

Fremgangsmåten ifølge krav 1 ble gjentatt ved å anvende de respektive substrater, syntetisk gummi, polyester, polyuretan, polyvinylklorid, polystyren og polyamid. Avsetningen var vellykket i hvert tilfelle.

Eksempel 8

Et aluminiumoksidsubstrat ble rengjort med nedsenking ved 60°C i 20 minutter i en rengjøringsoppløsning med 25% konsentrasjon svovelsyre. I løpet av 5 av de 20 minuttene ble rengjøringsoppløsningen ultrasonisk ristet. Substratet ble skylt i demineralisert vann. Substratet ble deretter aktivert ved å plassere det i en nylig fremstilt aktiveringsoppløsning med 0,2 g pr. liter tinn(II)-klorid i 15 minutter ved omgivelsestemperatur og deretter skylt i demineralisert vann. Substratet ble dekket med sølv ved nedsenking i den samme avsetningsoppløsning som beskrevet for eksempel 1, med unntakelse av at kontakttiden var 20 minutter, og skylt i demineralisert vann. Aluminiumoksid ble deretter stabilisert ved nedsenking i en stabiliseringsoppløsning med 0,01 g pr. liter platinaklorid i 1 minutter etterfulgt av en skylling i demineralisert vann og tørking.

Eksempel 9

Et annet aluminiumoksidsubstrat ble rengjort ved nedsenking i en 5% natriumhydroksidoppløsning ved 60°C i 20 minutter, etterfulgt av skylling i demineralisert vann som inneholder saltsyre med en pH på 1,5. Substratet ble aktivert ved nedsenking i en oppløsning med 0,2 g pr. liter tinn(II)-klorid i 15 minutter ved omgivelsestemperatur, etterfulgt av skylling i demineralisert vann. Et sølvlag ble avsatt ved nedsenking av substratet i mørke ved 15°C i 90 sekunder i en avsetningsoppløsning med 0,01 g pr. liter sølvnitrat, 0,05 ml pr. liter ammoniakk og 0,08 g pr. liter natriumcitrat. Substratet ble vasket i demineralisert vann og tørket. Ingen stabiliseringsbehandling ble gjennomført i dette eksemplet. Det resulterende sølvlaget hadde ca. 35 nm tykkelse.

Eksempel 10

Et polyimidsubstrat ble rengjort i 5 minutter i aceton ved omgivelsestemperatur og deretter skylt i demineralisert vann. Det ble nedsenket i 0,15 g pr. liter tinn(II)-fluorid-aktiverende oppløsning som også inneholdt 10% aceton ved en temperatur på 30°C i 10 minutter, etterfulgt av skylling i demineralisert vann. Sølvavsetningen ble gjennomført som i eksempel 1, med en nedsenkingstid på 5 minutter, etterfulgt av skylling i demineralisert vann. Den tildekkede overflaten ble stabilisert i en oppløsning med 0,005 g pr. liter platinaklorid og 0,005 g pr. liter gullklorid med tilstrekkelig saltsyre tilsatt for å senke pH til 4,1. Stabiliseringsbehandlingen var ved 40°C i 10 minutter.

Eksempel 11

Et sølvlag ble avsatt på innsiden og utsiden av et kateter laget av lateks (naturgummi). Lateksarket ble rengjort i en rengjøringsoppløsning som inneholdt 1-5% natriumhypoklorid ved omgivelsestemperatur i 2 minutter, etterfulgt av skylling i demineralisert vann. Det ble plassert i en aktiveringsoppløsning med 0,05 g pr. liter tinn(II)-klorid ved omgivelsestemperatur i 10 minutter, etterfulgt av skylling i

demineralisert vann. Sølvet ved avsatt ved å plassere lateksarket i et bad som inneholder 0,01 g pr. liter sølvnitrat, 0,10-0,12 g pr. liter natriumcitrat, og tilstrekkelig ammoniakk til å oppnå en pH fra ca. 8,5 til ca. 9,5. Sølvlaget ble stabilisert i en oppløsning med 0,1% platinaklorid i saltsyre til en pH på 4,1, i et tidsrom på 1 minutt ved omgivelsestemperatur.

Eksempel 12

En borsilikatglassplate ble nedsenket i rengjøringsoppløsning med 0,5% fluorsyre med 10% svovelsyre i 5 minutter ved omgivelsestemperatur og skylt grundig i demineralisert vann. Den ble aktivert i en 0,01% oppløsning med tinn(II)-fluorid og skylt. Den ble deretter dyppet i en oppløsning med sølvnitrat med 0,05 g pr. liter sammen med 0,02% hydrazinhydratreduserende middel og natriumhydroksid og ammoniakk til en pH-verdi på 2,5, i et tidsrom på 10 minutter. Etter skylling ble substratet stabilisert i en syreoppløsning med 0,05 g pr. liter palladiumklorid og tørket.

Eksempel 13

Et substrat med ABS-plastpolymer ble rengjort i en oppløsning med 350 g pr. liter kromsyre og 25% svovelsyre ved 67°C i 5 minutter. Etter rengjøring ble substratet sprayet med en 0,05 g pr. liter oppløsning tinn(II)-klorid og skylt. Sølv ble avsatt fra en oppløsning med 0,01 g pr. liter sølvnitrat, 0,05 g pr. liter natriumacetat, 0,01 ml pr. liter hydrazinsulfat og ammoniakk til en pH-verdi på 9,0 ved nedsenking av substratet i 5 minutter. Sølvfilmen ble stabilisert i en 0,1% syreoppløsning med platinaklorid.

Eksempel 14

8 satser med latekskatetre som hadde 25 katetre pr. sats, ble dekket med sølv ved å anvende tilnærmelsen i eksempel 11, og deretter senere undersøkt for antimikrobiologisk aktivitet. Alle katetrene viste øket motstand mot mikrobiologisk aktivitet sammenlignet med utildekkede latekskatetre, og

dette indikerte at satsprosessen var vellykket i å oppnå et høyt utbytte med dekkede katetre.

Eksempel 15

Et latekskateter dekket med hydrogel ble videre dekket med et sølvlag ved å anvende fremgangsmåten i eksempel 11.

Eksempel 16

Eksempel 11 ble gjentatt og deretter ble et hydrogellag dekket over sølvdekkingen ved å anvende en konvensjonell dyppefremgangsmåte.

Eksempel 17

Et polyuretankateter ble dekket med sølv ved å anvende fremgangsmåten i eksempel 1.

Eksempel 18

Et teflon (polytetrafluoretylen) dekket latekskateter ble dekket med sølv ved å anvende fremgangsmåten i eksempel 11 etter først etsing av teflontildekkingen i flytende natrium.

Eksempel 19

Det indre av en polyetylenflaske ble dekket med sølv ved å anvende metoden fra eksempel 1, for å frembringe en barriere-tildekking.

Eksempel 20

Fasthengingen av sølvlagene på lateksprøvene, fremstilt ved metoden i eksempel 19 og en elektrolytisk avsetning ifølge nåværende teknikk, ble evaluert kvalitativt og kvantitativt på flere måter. I en ble ultralyd energi introdusert i prøven, og økt inntil båndet mellom sølvlaget og substratet ble svakere i en slik grad at sølvlaget kunne bli fjernet. Prøven fremstilt ved foreliggende måte motsto fire ganger så mye ultralyd energi som de elektrolytisk dekkede prøvene før sølvlaget kunne bli fjernet. Grensesnittene fra andre prøver ble undersøkt i et elektronmikroskop. I hvert tilfelle

inneholdt grensesnittene små porer. Porestørrelsen for prøvene fremstilt i foreliggende fremgangsmåte var mindre enn 0,3 nm, mens porestørrelsene for elektrolytisk fremstilte prøver var 1,5-2 nm. En mindre porestørrelse antyder bedre grensesnittegenskaper hos prøvene fremstilt på foreliggende måte.

Eksempel 21

Et antall katetre med forskjellige sammensetninger og dekker ble fremstilt. De sølvdekkede katetrene ble fremstilt ved fremgangsmåten i foreliggende oppfinnelse. Et 10 cm^2 areal av hvert kateter ble plassert i et medisinglass som inneholder 5 ml av et dyrkingsmedium. Etter inkubering ved 37°C i 48 timer, ble ekstraktet fortynnet med medium for å gi slutt-ekstraktkonsentrasjoner på 5, 25, 50, 75 og 100%. Cellemonolagere med musefibroblastcellelinje L929 ble etablert i plastplater med mange brønner. 1 ml med cellemedium ble erstattet med kateterekstrakt fra fortynningene. Platene ble inkubert i ytterligere 48 timer. Ekstraktkonsentrasjonen ble fremstilt og vurdert i tre paralleller.

1 time før avslutning av kulturene ble 1,0 mikrocurie ^3H-tymidin tilsatt til hver brønn. Cellen ble skylt med iskald 1,5% perklorsyre, 0,7 ml 5% perklorsyre ble tilsatt til hver brønn, og brønnen ble oppvarmet til 65°C i 1 time. Etter avkjøling ble fluidet overført til et scintrasjonsglass og tellinger pr. minutt ble registrert. Resultatene er uttrykt som gjennomsnittlig prosentverdi av kontroll plottet mot ekstraktkonsentrasjonen. Ekstraktkonsentrasjonen som undertrykket opptak til 50% av kontroll, betegnet IC_{50}, ble bestemt for hvert materiale. Det er kjent at dess høyere IC_{50}-verdien er, dess mindre urethral betennelse blir fremstilt av katetret.

Katetermaterialene og tildekkinger med IC_{50}-verdi for hver er; lateks, 21,7; sølvdekket lateks, 71,2; sølvnitratdekket lateks, 36,3; sølvsulfatdekket lateks, 43,8; teflondekket

lateks, 55,3; sølvdekket teflon, 81,2; sølvnitratdekket teflon, 62,4; sølvsulfat dekket teflon, 64,9; silikon, ingen toksisitet; sølvdekket silikon, ingen toksisitet; sølvnitrat-dekket silikon, 66,4; sølvsulfatdekket silikon, 75,6. De sølvdekkede katetermaterialene er ypperlige i IC_{50}-verdi i forhold til udekkede materialer og de som er dekket med et sølvsalt.

Eksempel 22

Kunstig urin som inneholder P. aeruginosa, ble sirkulert gjennom katetre laget av lateks og lateksdekket med sølv ved måten i eksempel 11. Etter opp til 10 timer sirkulering, ble skiver av hvert kateter fjernet for undersøkelse i scanning-elektronmikroskop, etter behandling for å gjøre bakteriene synlige. Den synlige undersøkelsen viste at til å begynne med hadde ingen av materialene bakterielle celler. Etter 10 minutters eksponering til det kunstige urinet, viste lateksprøven betydelige antall bakterier, mens den sølv-dekkede prøven hadde ingen observerebare bakterier. Etter 10 timers eksponering, ble lateksskivene fullstendig tettet igjen av fasthengende bakterier, men det ikke var noe kolonisering på de sølvdekkede lateksskivene.

Foreliggende oppfinnelse frembringer en fremgangsmåte for å dekke forskjellige typer og konfigurasjoner av ikke-ledende substrater med tynne lag sølv. Disse sølvlagene blir fordelaktig anvendt i medisinske, optiske anvendelses- og barriereanvendelser. Medisinske innretninger slik som tilgangsinnretninger, ledeinnretninger, implanteringer, hansker, kondomer, katetre og sårområder, kan bli tildekket. Flasker blir tildekket for å bringe til veie en gassbarriere. Gjennomsiktig ikke-ledende substrater blir dekket med en tynn, usynlig film med sølv for å absorbere termisk energi. Sølvfilmene i foreliggende oppfinnelse blir mest fordelaktig anvendt i tykkelse på mindre enn det som er nødvendig for å være synlig for øyet.

Fremgangsmåten i oppfinnelsen skaffer således til veie en viktig forbedring i forhold til dagens teknikk med fremstilling av uniformt tynne filmer med sølv på ikke-ledende substrater.

Patentkrav

1.
Gjenstand som motstår mikrobiologisk vekst, karakterisert ved at den omfatter et ikke-ledende substrat, der det ikke-ledende substratet er belagt over minst en del av dens overflate med et tynt, adhesivt belegg som omfatter et sølvlag som er dekket av et lag av en eller flere platinagruppemetaller eller gull eller kombinasjoner av disse,

der sølvlaget er 0,2-200 nm i tykkelse, og

der sølvlaget er i kolloidal form.

2.
Gjenstand ifølge krav 1, karakterisert ved at belegget er gjennomsiktig for det menneskelige øye.

3.
Gjenstand ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at det ikke-ledende substratet blir valgt fra gruppen bestående av lateks, polystyren, polyester, polyvinylklorid, polyuretan, ABS polymerer, polykarbonat, polyamid, polytetrafluoretylen, polyimid og syntetisk gummi.

4.
Gjenstand ifølge krav 3, karakterisert ved at platinagruppemetallet er palladium.

5.
Gjenstand ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at den er en medisinsk innretning.

6.
Gjenstand ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at den er videre belagt med et hydrogellag.

7.

Fremgangsmåte for å avsette et edelmetallbelegg på en gjenstand som skal motstå mikrobiologisk vekst, der gjenstanden omfatter et ikke-ledende substrat, der fremgangsmåten omfatter

(a) aktivering av minst en del av overflaten med en vandig løsning som inneholder minst 0,001 g/l av et salt som inneholder tinn (II) ioner; etterfulgt av

(b) kjemisk avsetting av et sølvlag ved å behandle den aktiverte overflaten med en vandig oppløsning av minst et salt av sølv i nærvær av et avsetningskontrollmiddel og eventuelt et reduksjonsmiddel, idet sølvlaget avsettes i kolloidal form i en tykkelse på 0,2-200 nm,

(c) skylling av det ferdige belegget i demineralisert vann og tørking av belegget, k a r a k t e r i s e r t v e d at

(c) sølvlaget behandles med en oppløsning av minst 0,001 g/l av et salt av et platinagruppemetall eller gull eller begge deler, alt i fravær av en elektrisk strøm.

8.

Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at avsetning blir gjennomført i fravær av et reduksjonsmiddel, og/eller

hvor nevnte aktivering blir gjennomført ved behandling av overflatearealdelen med en oppløsning av tinnion; og/eller

hvor nevnte avsetningskontrollmiddel blir valgt fra gruppen bestående av natriumcitrat, natriumacetat, natriumhydroksid,

kaliumhydroksid, ammoniakk og en kombinasjon av en eller flere av de foregående.

9.

Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte overflatedel blir behandlet med en aktiverende oppløsning av tinnklorid etterfulgt av vasking, etterfulgt av behandling med en vandig oppløsning sølvnitrat inneholdende minst et avsetningskontrollmiddel, etterfulgt av behandling med en oppløsning av et salt av et platinagruppemetallion eller gullion eller både platinagruppemetallion og gullion.

10.

Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre omfatter behandling av nevnte belagte del med et hydrogellag.