

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103619493 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 05

(21) 申请号 201280029886. 1

B05D 3/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 06. 13

B05D 3/04 (2006. 01)

### (30) 优先权数据

13/162, 837 2011. 06. 17 US

### (85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 17

### (86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/042162 2012. 06. 13

### (87) PCT国际申请的公布数据

W02012/174054 EN 2012. 12. 20

### (71) 申请人 伊西康公司

地址 美国新泽西州

### (72) 发明人 R. 维特雷欣

### (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

72001

代理人 赵胜宝 梁谋

### (51) Int. Cl.

B05D 3/14 (2006. 01)

B05D 1/18 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页 附图3页

### (54) 发明名称

用于外科缝针的有机硅涂料的原位等离子聚合的方法

### (57) 摘要

本发明公开了一种对医疗装置例如外科缝针的表面上的有机硅聚合物涂料进行原位固化的新方法。所述方法提供了用等离子固化所述涂料。

1. 一种固化医疗装置的涂料的方法，包括：

将涂料溶液施加到医疗装置的表面，所述涂料溶液包含有机硅聚合物、含有机硅的交联剂、和溶剂，其中所述涂料溶液不包含催化剂；以及

将所述涂布表面暴露于等离子足够的时间段，以有效固化所述有机硅聚合物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述等离子包括选自氩气、氦气、氮气，以及它们的组合的气体。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述气体为氦气。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述有机硅聚合物选自羟基封端的聚二甲基硅氧烷、乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷，以及它们的组合。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其中所述含有机硅的交联剂包括甲基氢聚二甲基硅氧烷。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述涂料具有约 2 微米至约 10 微米的厚度。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述等离子具有约 5 瓦特至约 500 瓦特的外加功率。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述等离子具有约 0.01 托至约 1 托的压力。

9. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述溶剂包括有机溶剂。

10. 根据权利要求 1 所述的方法，还包括在将所述涂料暴露于所述等离子之前风干所述涂料的步骤。

11. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述溶剂选自二甲苯、甲苯、苯、庚烷、Isopar K，以及它们的共混物。

12. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述医疗装置包括外科缝针。

13. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述医疗装置包括外科网片。

14. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述有机硅聚合物和所述交联剂在所述涂料溶液中的浓度为约 4.0 重量 % 至约 10.0 重量 %。

15. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述交联剂包括包含氢化物的有机硅聚合物。

16. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述等离子选自 RF 等离子、微波等离子和直流(DC) 等离子。

17. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述医疗装置包括选自金属、合金、聚合物、陶瓷、玻璃、复合物，以及它们的组合的材料。

18. 根据权利要求 16 所述的方法，其中所述等离子包括 RF 等离子。

19. 根据权利要求 18 所述的方法，其中所述 RF 等离子具有约 5MHz 至约 100MHz 的频率。

20. 根据权利要求 19 所述的方法，其中所述频率被调制。

## 用于外科缝针的有机硅涂料的原位等离子聚合的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及的技术领域为用于固化涂料的方法,更具体地讲,为用于固化医疗装置如外科缝针上的有机硅涂料的方法。

### 背景技术

[0002] 外科缝针是本领域所熟知的。缝针通常具有尖的远侧组织穿刺端部和近侧缝合线安装端部。近侧缝合线安装端部可以具有用于容纳外科缝合线远端的镗孔或通道,然后将外科缝合线远端以常规方式(包括机械型锻、胶合等)附连到镗孔或通道。外科缝针通常具有弯曲的或直的构型,以便于伤口的缝合或其他组织拉近手术。外科缝针还可以具有切割边缘,以便于穿过组织。

[0003] 在制造过程中通常为外科缝针提供润滑涂料。向外科缝针施加此类涂料的主要原因之一是减小组织阻力。已知的是,添加疏水表面(如由有机硅型涂料形成的那些)还提高了润滑涂料最小化组织阻力的能力。可以用多种常规方法(包括浸涂、喷涂、帘式涂布方法等)施加涂料。用于外科缝针的涂料需要具有使其可用的若干特性。涂料必须是生物相容的,并且必须提供所需的润滑性。涂料还必须在制造过程中提供施加便利性,并且必须容易固化。此外,涂料需是耐用的,以便能够经受对组织的多次穿过。

[0004] 通常用已知的热固化方法(包括在空气烘箱、氮气烘箱或真空烘箱中加热)使常规用于涂布外科缝针的有机硅涂料固化。在高温(例如,最高200°C)下进行固化,并且固化时间足以提供所需的固化,例如,可以在几小时至最长几百小时内。可以任选地将由有机铂络合物、二月桂酸二丁基锡或辛酸亚锡组成的常规催化剂添加到涂料组合物中,以缩短固化或交联反应时间。

[0005] 已知的是,现有的固化方法具有若干缺点。一种已知的缺点与热场的不均匀以及缺乏相关联的固化效果的可预测性有关。此外,使用固化催化剂的方法可能具有潜在的生物相容性问题,例如,在使用铂催化剂时。此外,涂料中使用的催化剂可不利地影响加工。使用环境空气的热固化方法还可引起在加工或工艺转移步骤过程中暴露于过量的水分,导致交联能力的丧失,从而导致涂料性能的劣化。另外,热固化方法可引起有机硅氢化物(如果存在的话)的热分解。还已知的是,热固化反应可以是可变的,并且通常需要较长的反应时间。这可导致缺乏再现性,因为较长的反应时间会导致不可靠的热固化过程。

[0006] 如前文所述,已知的是,用常规的润滑涂料涂布外科缝针。此类涂料包括常规的聚合物有机硅和硅氧烷,包括诸如聚二甲基硅氧烷的聚合物,其具有多个不同的端基和分子量。涂料还可以包含常规的添加剂,如交联剂、催化剂等。这些涂料添加剂有助于确保有机硅和硅氧烷在用作缝针涂料时具有足够的粘附性和耐用性。

[0007] 用于包括外科缝针在内的医疗装置的有机硅涂料在美国专利号7,041,088中有所描述,该专利公开了具有反复暴露于身体组织的接触表面的医疗装置,该接触表面上涂有涂料混合物,该涂料混合物包含约40重量%至约86重量%的有机硅聚合物和约14重量%至约60重量%的非有机硅疏水性聚合物。美国专利号6,936,297公开了用于制造硅

化外科缝针的方法,该方法由以下步骤组成:提供具有组织穿刺端部、缝合线附接端、和表面的外科缝针,以及在缝针的表面上施加涂料混合物。涂料混合物由有机溶剂、至少一种具有足以使涂料混合物提供至少约 10,000cp 的粘度的分子量的聚二烷基硅氧烷,以及至少一种其他硅化材料组成。涂料混合物在缝针的表面上固化,以在上面提供有机硅涂料。美国公开专利申请号 20110112565 公开了用于涂布医疗装置的方法。该方法由以下步骤组成:提供医疗装置,以及为医疗装置表面的至少一部分施加厚度在约 1 微米至约 12 微米范围内的均匀涂料。均匀涂料由乙烯基官能化有机聚硅氧烷和聚二甲基硅氧烷组成。

[0008] 美国专利号 5,944,919 公开了用于使金属合金外科缝针或金属合金外科器械的表面变黑的方法。该方法由以下步骤组成:使金属合金外科缝针或外科器械的表面暴露于气态等离子足够长的时间,以便有效地使缝针或器械的表面变黑。

[0009] 在医疗装置领域,对由生物相容性材料制成的可植入医疗装置使用等离子处理通常局限于表面调整,即,改变装置表面上的官能团,而不注意表面形态。用射频 (RF) 等离子体对植入物和其他装置进行的表面改性可见于以下美国专利:3,814,983;4,929,319;4,948,628;5,055,316;5,080,924;5,084,151;5,217,743;5,229,172;5,246,451;5,260,093;5,262,097;5,364,662;5,451,428;5,476,509;和 5,543,019。

[0010] 美国专利号 6,558,409 公开了用于涂布外科缝针的方法,该方法包括以下步骤:提供具有表面的外科缝针,以及通过氢环硅氧烷单体的等离子聚合在缝针表面的至少一部分上形成聚合物涂料。

[0011] 美国专利号 7,553,529 公开了一种具有减小的启动力和减小的滑动摩擦力的制品,其由一个或多个表面组成,至少一个表面上施加了润滑剂,所述润滑剂包括聚硅氧烷型化合物。随后在约大气压下将涂布润滑剂的表面暴露于能量源,其中能量源为电离气体等离子。

[0012] 美国专利号 5,364,662 公开了对聚二甲基硅氧烷硅橡胶的表面进行改性的方法。该方法由以下步骤组成:在基本上不含氧气的等离子中且在不会将反应性氢基团从硅橡胶表面剥去以在其表面上产生 Si-H 部分的条件下处理硅橡胶。

[0013] 美国专利号 6,765,069 公开了等离子交联的亲水性和润滑涂料,其由与等离子沉积的双键单体原位交联的亲水性聚合物单元组成。

[0014] 美国专利号 6,630,243 公开了用于处理有机硅医疗装置的表面的方法,该方法具有以下步骤:(a) 使有机硅医疗装置的表面在含烃气氛中经受等离子聚合反应,从而在有机硅医疗装置的表面上形成厚度为 50-500 埃的聚合物碳质层;(b) 在碳质层表面上形成反应性官能团;以及(c) 将有机硅医疗装置的表面暴露于在碳质层上具有互补反应性官能团的亲水性反应性聚合物的溶液,从而在有机硅医疗装置上形成生物相容性表面,其中有机硅医疗装置为有机硅接触镜片或有机硅眼内装置。

[0015] 美国专利号 5,463,010 公开了由任选地与共聚单体共聚的聚合脂肪族氢环硅氧烷单体组成的等离子聚合膜,以及它们的制备方法。该膜由氢环硅氧烷单体的等离子聚合形成。

[0016] 除上述与常规的热固化方法相关联的缺点之外,并且虽然用等离子处理医疗装置表面上的有机硅涂料或用等离子在表面上涂布有机硅涂料的方法是已知的,但还有与此类常规等离子方法的使用相关联的缺点。例如,在等离子环境中涂布医疗装置的方法据信具

有与在气相中反应然后凝结在装置表面上的单体的使用相关联的缺点。这些方法被认为具有低构建速率并需要较长的反应时间才能产生厚度足够有效的涂料。还已知的是，现有技术中使用的等离子处理可能具有使涂料劣化的可能性。

[0017] 因此，本领域需要用于固化包括外科缝针在内的医疗装置的表面上的有机硅涂料的新型方法。

## 发明内容

[0018] 本发明公开了用于固化诸如外科缝针的医疗装置的表面上的有机硅涂料的新型方法。在该方法中，首先将有机硅涂料施加到医疗装置的表面上。有机硅涂料不包含催化剂。然后，将涂布表面暴露于等离子，使得涂料固化，从而形成耐用的润滑涂料。任选地，在等离子处理之前干燥涂料。特别优选地使用用于外科缝针的本发明的新型方法。

[0019] 本发明的这些和其他特征及优点将通过下列具体实施方式和附图变得更为显而易见。

## 附图说明

[0020] 图 1 示出了根据本发明的实施例的缝针涂布方法的示意性框图。

[0021] 图 2 示出了随距离和对介质穿过次数而变化的施加到涂布的缝针（根据实例 1-3 制成）的穿过模拟的组织介质所需的力的试验性关系图；测试根据实例 4 进行。

[0022] 图 3 为曲线图，示出了随具有根据本发明的等离子处理过的涂料的缝针的穿过次数而变化的缝针阻力，与随具有根据实例 5 的热处理过的涂料的缝针的穿过次数而变化的缝针阻力，与随未涂布的缝针的穿过次数而变化的缝针阻力的比较。

[0023] 图 4 为曲线图，示出了涂有 RF 等离子固化的涂料的缝针的测试结果，其可变暴露于 RF 处理，并且根据实例 6 穿过测试介质十次。

## 具体实施方式

### 表面制备

[0025] 通常在涂布之前用常规清洁方法清洁医疗装置的表面，该表面可以用本发明的新型方法处理，所述医疗装置包括但不限于外科缝针。这些清洁方法可以包括，例如，含碳氟化合物的方法中的蒸汽脱脂，然后是碱洗步骤，以及冲洗和干燥。用常规的合适等离子清洁方法也可促进清洁。清洁可以是任选的，取决于表面状况。

### 基底

[0027] 可以用本发明的涂料和方法涂布的医疗装置可由多种常规的生物相容性材料形成，所述材料包括但不限于奥氏体或马氏体不锈钢，例如 304ss、316ss、420ss、455ss、ETHALLOY 金属合金（或 ASTM F899 中所述的任何不锈钢）、耐火合金、陶瓷、玻璃和生物相容性聚合物，包括聚烯烃和氟化聚合物，例如聚偏二氟乙烯。医疗装置还可以包括这些材料与复合材料的组合。可以用本发明方法在其上涂布有机硅聚合物涂料的医疗装置包括但不限于外科缝针、缝钉、解剖刀、植入物和外科工具。特别优选地使用外科缝针。此外，其他医疗装置可以用本发明方法进行涂布，包括，例如，聚丙烯网片型植入物，以提供改善的润滑性，从而改善例如在腹腔镜式手术过程中通过套管针的部署。

[0028] 涂布方法

[0029] 将有机硅涂料施加到包括外科缝针在内的医疗装置的方法以及多种涂料组合物在美国专利号 7,041,088、美国公开专利申请号 20110112565 和美国专利号 5,944,919 中有所公开,所述专利以引用方式并入本文中。使用常规的涂布技术和方法以及常规的涂布工艺设备将可用于本发明实践的有机硅涂料组合物施加到医疗装置的一个或多个表面。可以通过例如浸涂、刷涂、辊涂、喷涂法、帘式法或任何其他合适的涂布技术施加涂料。

[0030] 在涂布步骤之前,可以任选地进行常规的表面修整或制备步骤,例如电解抛光、发黑、清洁、等离子处理或任何其他表面处理和制备步骤。

[0031] 任何表面制备之后,将反应性有机硅(例如羟基或乙烯基封端的有机硅)溶液施加到医疗装置例如外科缝针的一个或多个表面上,其中反应性有机硅溶液具有足以确保有效耐用性的分子量并包含本文如下所述的交联剂,例如甲基氢聚二甲基硅氧烷。

[0032] 有机硅聚合物

[0033] 本发明新型方法中使用的润滑涂料组合物将包含足量的有机硅聚合物,以便有效地在医疗装置的一个或多个表面上提供足够厚度和官能团的均匀涂料。可用于本发明实践的有机硅涂料包括包含常规有机硅聚合物的常规有机硅涂料。涂料组合物中使用的有机硅聚合物包括具有不同分子量和官能团的常规有机硅聚合物。如本文所用,术语有机硅是指聚硅氧烷和它们的衍生物、聚二甲基硅氧烷衍生物,以及任何具有能够与有机硅氢化物或其他合适的交联剂反应的合适功能化学结构的硅氧烷聚合物。术语有机硅和硅氧烷在本文中可互换使用。优选的聚合有机硅为聚硅氧烷,具体地讲,为聚烷基硅氧烷。

[0034] 可商购获得用于涂料的具有不同分子量、端基化学结构和功能接枝的常规生物相容性有机硅。优选的和常用的硅氧烷为聚二甲基硅氧烷(PDMS)。聚二甲基硅氧烷通常提供有便于粘结到金属基底的专有端基化学结构,并以“润滑性有机硅”涂料出售和销售。PDMS(聚二甲基硅氧烷)可以是乙烯基封端的、羟基封端的或氨基封端的。为了可用,它们还必须能够交联,以便获得稳定性和耐用性。用于本发明方法的特别优选的有机硅聚合物为羟基封端的聚二甲基硅氧烷,例如 NUSIL Technology(Capreteria, CA) 提供的 MED4162(Nusil4162)。其他可商购获得的有机硅,例如 Applied Silicone40114(得自 Applied Silicone Corporation(Santa Paula, CA))也可用于所述涂料。

[0035] 有机硅聚合物可以包括分子量通常在约 300,000 至约 800,000 道尔顿,优选地约 400,000–600,000 道尔顿范围内的羟基或乙烯基封端的有机硅。

[0036] 交联剂

[0037] 用于本发明新型方法的润滑涂料组合物还将包含足量的至少一种交联剂,以便使涂料组合物的有机硅聚合物组分有效交联,从而提供多次穿过组织所需的涂料耐用性。交联剂可以包括甲基氢聚二甲基硅氧烷、四乙基硅氧烷或能够化学连接硅氧烷聚合物链的任何常规生物相容性交联剂。聚合物涂料组合物将通常包含至多约 10 重量% 的有机硅交联剂,例如包含氢化物的有机硅,以促进反应性有机硅的交联,并优选地包含约 4 重量% 至约 6 重量%。本领域的技术人员将会了解到,包含易受等离子激发影响的官能团的其他有机硅也可以用作交联剂。交联剂的分子量将通常在约 3,000 道尔顿至约 15,000 道尔顿范围内,优选的分子量范围为约 4,000 道尔顿至约 6,000 道尔顿。

[0038] 优选的涂料配方将包含用作具有不同分子量的交联剂的甲基氢聚二甲基硅氧烷,

其中分子量至多但不限于 10,000 道尔顿。根据有机硅聚合物的重量计算在可用于本发明实践的涂料配方中使用的交联剂的浓度，并用重量百分比表示。

[0039] 结合有机硅（例如聚二甲基硅氧烷或如上所述的任何合适硅氧烷）中存在的活性端基，确定交联剂的浓度。交联剂对硅氧烷的浓度通常为硅氧烷重量的约 1.0 重量% 至约 10.0 重量%。交联剂的优选浓度为存在的硅氧烷的约 2.0 重量% 至约 8.0 重量%。最优先的交联剂浓度为占存在的硅氧烷的总重量的约 4.0 重量% 至约 8 重量%。

#### [0040] 涂料溶液

[0041] 根据本发明，涂料不包含催化剂。没有作为涂料溶液组分的催化剂（例如，有机铂络合物、二月桂酸二丁基锡或辛酸亚锡）的优点涉及更佳的生物相容性、溶液稳定性和较低的成本。

[0042] 在合适蒸汽压的相容溶剂，例如二甲苯、甲苯、Isopar K 或其他 Isopar 型溶剂中制备用于本发明方法的有机硅涂料溶液。可以使用水性体系，包括水乳液。按溶液的总重量计，有机硅（包括有机硅聚合物和交联剂）在这些溶剂中的总浓度通常在约 5 重量% 至约 10 重量% 的范围内。在一个例子中，包含 23 重量% 与 30 重量% 之间的具有合适官能团的合适硅氧烷，例如羟基封端的 PDMS，和 2 重量% 至约 6 重量% 的交联剂（甲基氢 PDMS），且余量为二甲苯的二甲苯中的储备（即，可商购获得的）有机硅溶液用聚合物可溶于其中的任何合适烃溶剂进行稀释，所述溶剂例如 Isopar K、二甲苯、甲苯、庚烷或它们的混合物，以获得可用于本发明方法的工作涂料组合物。可用于本发明实践的用于浸涂的工作涂料溶液将通常包含溶剂中的约 4 重量% 至约 10 重量% 的有机硅和交联剂共混物，更通常为约 4 重量% 至约 8.4 重量%，并优先地为约 6 重量% 至约 8.4 重量%。本领域的技术人员将会了解到，溶剂中的有机硅和交联剂的浓度可根据施加方法、所需的膜厚度等而有所不同。

[0043] 可用于混合、稀释并通过降低涂料的粘度以及调节涂料溶液的表面张力而有利于施加涂料的溶剂包括任何用于有机硅聚合物的普通的常规使用的溶剂，包括芳烃溶剂（如，二甲苯、苯、甲苯），和挥发性烷烃，例如己烷、庚烷等。也可以使用水性体系。分子量较低的挥发性溶剂非常容易挥发，实践中通常避免使用此类溶剂。用以混合可用于本发明实践的涂料溶液的组分的优选溶剂为高分子量烷烃，例如 EXXON Isopar K。Isopar K 为挥发性较小、沸点较高的溶剂，通常被认为更适用于制造操作。以足以允许涂料溶液组分的有效混合的浓度添加该溶剂。通常，用足量的溶剂为涂料混合物提供有效的混合和涂布特性，例如，存在的溶剂量可占混合物重量的约 70–95 重量%。

[0044] 通常在合适的容器中用常规的混合设备，例如高剪切搅拌器，进行可用于本发明的等离子方法的涂料溶液的混合。通常在室温下进行混合，但如果需要，也可以根据涂料溶液的特性使用其他合适的温度。考尔斯 (Cowles) 叶轮搅拌器和球磨机是常规的高剪切搅拌器的例子。混合时间将足以有效混合涂料溶液的组分，并将取决于包括要制备的涂料溶液的体积等在内的各种因素。

#### [0045] RF 等离子固化

[0046] 用合适的涂布方法将有机硅涂料溶液施加到医疗装置的表面之后，任选地对制品进行风干，以便使过量的溶剂蒸发。所施加的涂料在干燥时粘度可增大，据信这可有助于使涂料保持在合适位置。在本发明新型方法的实践中，用 RF 等离子处理有机硅涂料来形成固化和耐用的润滑涂料。不希望受到具体理论的约束，从理论上讲，该固化方法可以通过使交

联剂上可用的或存在的有机硅聚合物官能团（如，氢化物）的一个或多个反应性端部交联来进行。

[0047] 可以用冷等离子技术，例如射频 (RF)、微波、直流 (DC) 等，完成用本发明方法对施加的涂料进行的等离子处理。在一个实施例中，等离子为 RF 等离子。等离子处理通过某些变量和参数来控制，包括使用的气体类型、射频、功率、处理时间、大气压力等。

[0048] 常规用于等离子处理方法的气体类型为常规的反应性气体，例如氧气，或者常规的惰性气体，如氩气。通常，反应性气体用于在处理的表面上提供不同的化学组合物。在本发明实践中，惰性气体用于使有机硅涂料物理聚合。合适的惰性气体包括但不限于氮气、氩气和氦气。

[0049] 当在本发明实践中使用 RF 等离子处理方法时，RF 等离子射频将足以在涂料内有效产生交联反应所需的自由基，并通常将在约 5MHz 至约 100MHz 范围内，优选地在约 10MHz 至约 45MHz 范围内。在一个实施例中，射频为约 13.56MHz。在另一个实施例中，使用约 30MHz 至约 45MHz 范围内的更高的射频。射频也可以进行调制，即，在等离子处理过程中改变频率。RF 等离子的频率、功率、强度和调制可进行调整以获得具有所需特性（特别是减少消融）的等离子。有效的和所需的等离子特性包括具有足以产生交联而不会使正在制备的涂料产生消融或负面影响的能量的等离子。为等离子提供的 RF 功率足以在涂料内有效生成自由基，以便有效地使聚合物涂料聚合，而不会导致涂料消融，该功率通常将在约 5 瓦特至约 500 瓦特 (W) 之间。在一个实施例中，该功率在约 100W-500W 范围内。在另一个实施例中，等离子功率范围可以在 75W 至约 250W 范围内。在另一个实施例中，等离子处理的功率为约 250W。功率范围将选择成获得所需等离子特性。本领域的技术人员将会了解到，等离子的类型 (RF、DC、微波等) 和使用的功率将随涂料体系和所需的效果而有所不同。

[0050] 任选地，可以在等离子处理过程中调制 RF 功率电平，以改变固化特性。可以采用射频能量（即，提供给等离子的功率）的量的人工和 / 或编程的快速和 / 或缓慢改变。一般来讲，将 RF 功率设定为初始水平，例如 100 瓦特，随后在聚合期间的过程中以指定的时间间隔从初始功率设定值提高和降低例如 25%。据信，功率的变化将会影响等离子产生自由基的能力。据信，自由基引发硅氧烷的交联反应。施加的功率越大，将更可能产生更高浓度的自由基。但是如果施加过大的功率，则可能会导致涂料消融，并会损害涂料的润滑性。因此，通过调节功率来获得最佳的交联量或速率。

[0051] 等离子处理压力将足够有效，以提供所需的处理，例如，可以在约 0.01 托至约 0.50 托范围内。在一个实施例中，等离子处理压力为约 0.03 托。据信，压力越低，自由分子的浓度越低，因此平均自由程增大，从而导致离子或分子或电子的速率更高，并且碰撞强度更高。

[0052] 等离子处理的持续时间将为足以提供形成耐用润滑涂料的有效处理的一段时间，该持续时间与硅氧烷涂料的聚合程度直接相关，并且，例如，可以在约 10 分钟至约 45 分钟范围内，或者为提供足够有效交联的一段充足时间。在一个实施例中，等离子处理的持续时间为约 20 分钟至约 30 分钟。

[0053] 在一个实施例中，将聚合物样品或金属样品置于非偏置架上的等离子中央，其基本上为浮动电极，室压力为 0.03 托。在其他实施例中，将其上放置样品的电极电连接到 RF 发生器和 / 或施加 DC 偏压。

[0054] 可用于本发明方法实践的等离子真空室或设备将具有常规的构型并将通常由具有入口和出口的常规室组成。入口用于感兴趣的气体的送入。用常规方式控制流量，例如用质量流量控制器。出口连接到抽吸源（例如真空泵），并用于将室抽空，以移除空气并且还移除流入的过量气体。室本身具有金属电极，通过该电极可以施加高压，从而用感兴趣的气体生成等离子。

[0055] 通过 RF 等离子处理，使聚合物有机硅涂料在医疗装置的一个或多个表面上固化和交联。用本发明方法获得的有机硅涂料的厚度将通常在约 1 至约 20 微米范围内，更优选地在约 1 至约 10 微米范围内。通过 RF 等离子处理，使涂料完全或至少部分地交联，如通过用不溶性（交联的）级分测量的，交联程度相当于热处理的样品。等离子中，可以在 30–60 分钟内获得相当的交联程度，而热处理需要在 190°C 下至多 5 小时。

[0056] 使用等离子处理使包括外科缝针在内的医疗装置的一个或多个表面上的有机硅涂料固化的本发明新型方法具有许多优点。一个优点是等离子固化的涂料消除了用以缩短固化反应时间的催化剂的需要。另外，由于室处于低压下，还可以将残余的溶剂和未反应的物类从缝针表面上移除。另一个优点是，由于可以精确控制等离子的强度，所以可以开发确保涂布过程的可预测效果的可靠方法。

[0057] 图 1 所示的示意性框图示出了根据本发明的实施例的缝针涂布方法。根据本发明的实施例，该方法包括以下工序。在步骤 10 中，任选地清洁医疗装置的金属或聚合物表面，以移除与制品制造相关联的污染物，如油脂、灰尘、漆等。然后进行步骤 20，用本文此前所述的涂料溶液和涂布方法或等同物在表面上涂布有机硅涂料溶液。在任选的步骤 30，在环境条件下（例如在室温和压力下的空气中）干燥医疗装置的涂布表面。将涂布的医疗装置转移到等离子室中进行等离子处理步骤 40。在步骤 40 中，在气体气氛（如，氩气、氦气或氮气）中用 RF 等离子在足以固化涂料的有效条件下处理装置的涂布表面，然后从室中取出装置。

[0058] 根据本发明，令人惊奇和意想不到地发现，当对医疗装置表面上的有机硅涂料施加 RF 等离子处理时，通常用于破坏性处理（例如清洁）的 RF 等离子处理产生了耐用的润滑涂料。令人惊奇的是，用 RF 等离子使不含任何催化剂的涂料成功固化，并且周期时间比常规的热固化方法短得多。不含催化剂提高了有机硅涂料的生物相容性，原因在于不含重金属，例如锡或铂。

[0059] 以下实例旨在说明本发明的原理和实施，而非限制本发明。

[0060] 实例 1

[0061] 涂料溶液的制备

[0062] 将包含 23–30 重量% 之间的总固体（其为有机硅聚合物）、包含 2–6 重量% 的交联剂（甲基氢 PDMS）、总重量余量为二甲苯的商购获得的储备溶液（得自 NuSil Silicones Corp. 的 MED14162）转移到合适的混合容器中并用 Exxon Isopar K 异链烷烃稀释，以获得包含大约 6 重量% 的羟基封端的聚二甲基硅氧烷、至多 1.2 重量% 的甲基氢硅氧烷、约 15 重量% 的二甲苯和约 77.8 重量% 的 Exxon Isopar K 异链烷烃的工作溶液。用高剪切搅拌器（考尔斯）在室温下进行混合约 10 分钟。该涂料溶液不含任何催化剂。然后如实例 2 所述用该工作溶液对外科缝针进行浸涂。

[0063] 实例 2

[0064] 浸涂

[0065] 直的、渐尖不锈钢缝针（直径 23 密耳）得自常规的外科缝针制造方法。通过在典型的四氟甲烷 / 氧等离子中的等离子清洗对缝针进行脱脂。用商购获得的等离子处理系统在约 100W 下运行等离子，具体地讲，所述系统为等离子技术系统 (Plasma Technology System)，型号 PS0150，RF 室具有 500 瓦特 RF 功率源；该系统具有三个质量流量控制器。使用的补充气体为在约 0.05 托下约 30 分钟作为气体气氛的 60 体积% 的四氟甲烷和 40 体积% 的氧气。在每个缝针的基部将缝针单独夹在常规的缝针夹持器中。然后通过将缝针单次浸入包含实例 1 中所述的工作溶液的常规的 1 升浸槽中若干秒而对缝针进行浸涂。然后提起缝针并从槽中取出，将它们末端朝上放置在夹持块缝针夹持器中。然后在环境条件下让缝针风干至多 4 小时。

[0066] 实例 3

[0067] 等离子固化

[0068] 用商购获得的等离子处理系统进行等离子固化，具体地讲，所述系统为等离子技术系统 (Plasma Technology System)，型号 PS0150，RF 室具有 500 瓦特 RF 功率源；该系统具有三个质量流量控制器。用夹持块缝针夹持器将具有如实例 2 所述通过浸涂方法施加的涂料的涂布的缝针定位在 RF 室中。然后施加真空，以建立约 0.01 托的基压。氦气吹扫气体流确定为 20–50cc/min。然后在 450 瓦特下施加 RF 功率，并使室中的真空保持在 30–40 毫托，未调制的频率为 13.56MHz。处理 30 分钟之后，使室置于大气压力下，然后从室中取出缝针进行测试。移除时涂料是无粘性的。还观察到，有机硅涂料完全固化，也就是已聚合，如缺乏粘性所证实的。

[0069] 实例 4

[0070] 缝针性能评估

[0071] 用以下方式对实例 3 的涂布的缝针进行润滑性和耐用性分析。使用的设备为由 Stable Micro Systems (Scarsdale, NY) 制造的型号为 TA.XT Plus 并运行 Texture Exponent32 软件的质构分析仪，并且其配备有适于保持每个测试的缝针的夹具。质构分析仪以 5mm/min 的十字头速度驱动缝针，RedSeptum 橡胶 (3.35mm 厚，并具有通过 65 的肖氏硬度 A 表征的硬度，由 McMaster Carr (Chicago, IL) 提供) 用作测试介质。将缝针保持在质构分析仪中的定制缝针夹头中。

[0072] 通过测量推动涂布有机硅并经 RF 等离子处理过的缝针穿过橡胶介质所需的力来测试该缝针。绘制所得的力随缝针位移而变化的关系图。图 2 按照施加到涂布的缝针使其穿过橡胶片测试介质的力 (kg) 随穿透距离 (mm) 和穿过介质的次数而变化的关系图，示出了单个缝针的实验数据。第一个峰值表示穿透基底，而从约 8mm 或更高开始的下一个平台表示与缝针的直的主体相关联的缝针阻力，其中距离 15mm 处的平台高度 (图上用附图标号 200 表示) 表示缝针润滑性。对多个缝针进行类似的实验 (通常使用 10 个缝针，并进行 10 次穿透测试)，并对结果的平均值进行分析。

[0073] 图 2 的关系图中所示的五条曲线对应于缝针穿过介质的逐渐增加的次数，从用标号 110 表示的对应第 1 次穿过的最低曲线，到用标号 150 表示的对应第 5 次穿过的最高曲线，标为 120、130 和 140 的曲线分别对应第 2、3 和 4 次穿过。缝针阻力随穿过次数增大的程度是涂料耐用性的指标。该数据表明，经过每次连续穿透，润滑性由于涂料磨损而逐渐降

低。

[0074] 实例 5

[0075] 比较研究

[0076] 进行涂布有机硅的缝针的比较研究,将所测试的实例 3 中所述的 RF 等离子固化的涂料与具有热固化涂料的类似缝针进行比较,并与未涂布的缝针进行比较。用实例 2 中针对等离子固化缝针涂料所述的相同方法通过浸涂在实例 2 所述的相同测试缝针上施加热固化的涂料。热固化涂料所用的涂料溶液与 RF 处理过的涂料所用的涂料溶液完全相同,如实例 1 所述。然后在空气气氛中在 195°C 的常规烘箱中对比较性热固化缝针进行 4 小时的热固化。热固化缝针的涂料溶液中未使用催化剂。图 3 示出了具有等离子处理涂料的缝针、具有热处理涂料的缝针与未涂布的缝针在 15mm 缝针穿透深度处的缝针阻力随穿过次数而变化的关系图。图 3 的数据还示于表 1 中。用五个缝针获得图 3 和表 1 中所示的每个平均数据点。如从图 3 和表 1 可以看出,涂有相同涂料并在烘箱中热处理过的类似缝针显示,在测试介质中测得的平均主体阻力明显高于 RF 等离子处理过的缝针。对缝针的比较性能测试的结果显示,等离子处理产生更耐用的润滑涂料,如随穿过介质的次数增加,拖曳阻力增加量较小所指示。

[0077] 表 1

[0078] 五个缝针在 15mm 缝针穿透处的平均缝针阻力 (g)

[0079]

固化类型	第 1 次穿过	第 2 次穿过	第 3 次穿过	第 4 次穿过	第 5 次穿过
未涂布的 缝针	472.4	526.8	567.4	543.4	571
热	142	326.4	480	559.2	504
RF 等离子	387.8	276.6	261	322.8	293

[0080] 重要的是,图 3 中的数据表明,与标准的热固化方法相比,本发明的等离子固化方法能在更短的时间内用更可靠的方法获得耐用和润滑的涂料。该方法的可靠性由更易于进行和调节的 RF 处理方法证明。此外,与具有 RF 等离子固化涂料的缝针的缝针阻力相比,示出具有热固化涂料的缝针的缝针阻力随着每次穿过测试介质而显著更快地增大,表明磨损更快。

[0081] 实例 6

[0082] 现在参见图 4,示出了用 RF 等离子固化的涂料涂布的缝针的测试结果。用如实例 1 和 2 中所述的相同方式施加涂料,如实例 3 所述进行 RF 等离子处理,但 RF 等离子处理时间不同,然后如实例 4 所述评估其性能。

[0083] 图 4 示出了单次浸涂并具有 RF 氩等离子处理过的涂料的 23 密耳缝针在 15mm 缝针穿透深度处的缝针阻力随穿过次数而变化的关系图。使用十个缝针获得图 4 中所示的每个平均数据点。如从图 4 中可以看出,通过用 30 分钟至 60 分钟的短周期时间在不含催化剂的情况下对涂料进行 RF 等离子固化,获得了高质量润滑涂料。在至多 3 次穿过测试介质的情况下,对涂料的 30 分钟的 RF 等离子固化获得了与 45-60 分钟的 RF 等离子固化几乎相同的涂料性能。然而,对于 4-10 次的穿透次数而言,45-60 分钟的 RF 等离子固化的涂料显示比用 30 分钟的 RF 等离子固化的涂料具有更佳的性能(即,更低的主体阻力)。

[0084] 虽然本发明已通过其详细实施例得到了显示和描述,但本领域技术人员将理解,在不背离受权利要求书保护的本发明的实质和范围的情况下可对本发明作出形式上和细节上的各种变化。

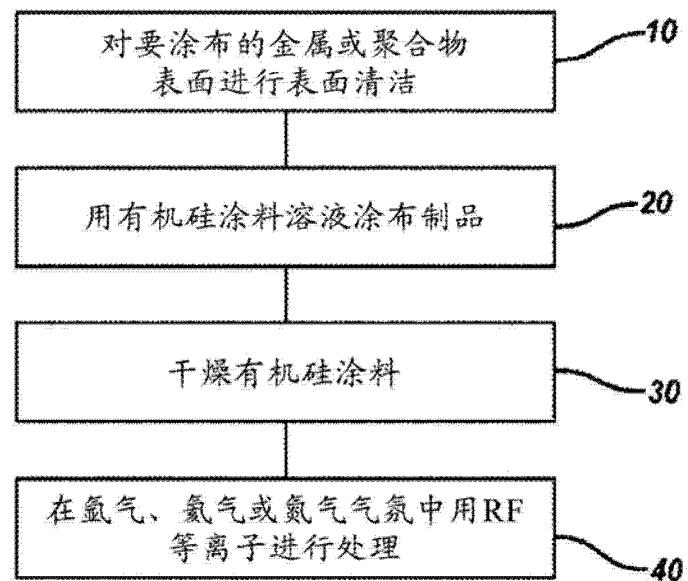


图 1

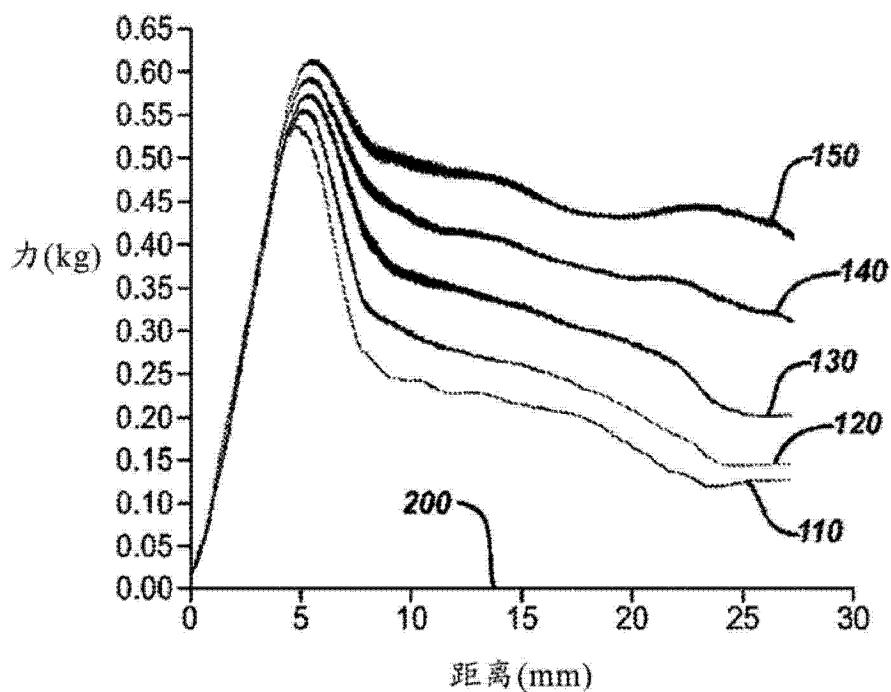


图 2

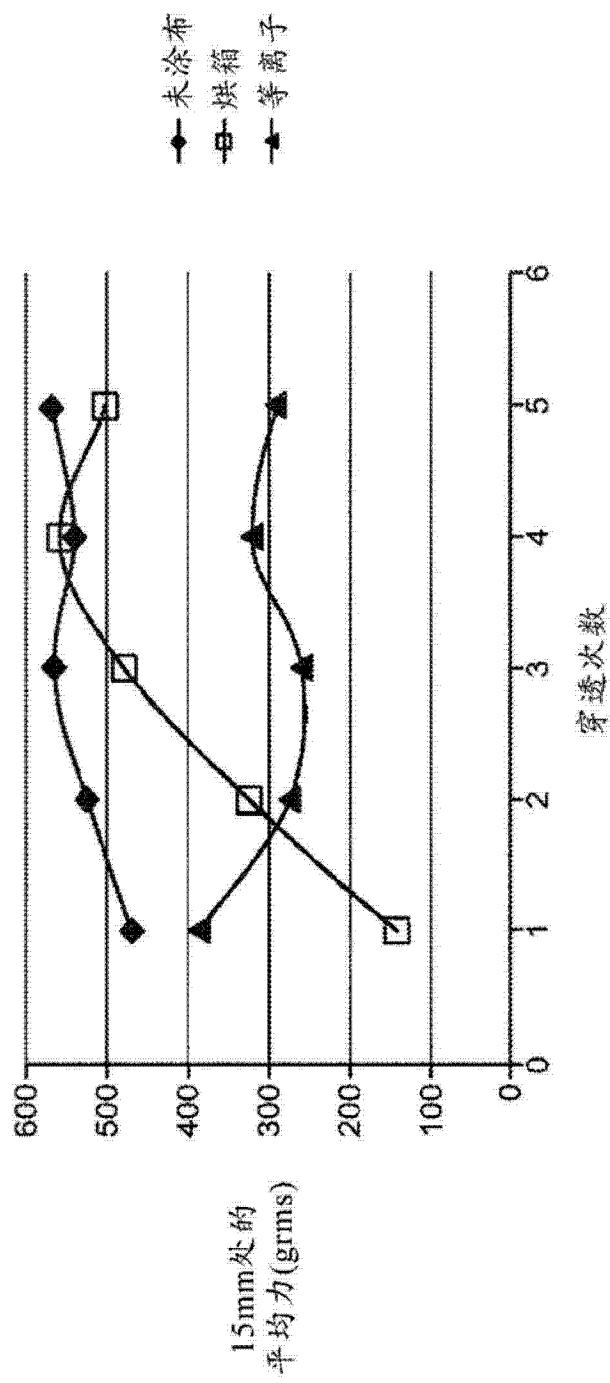


图 3

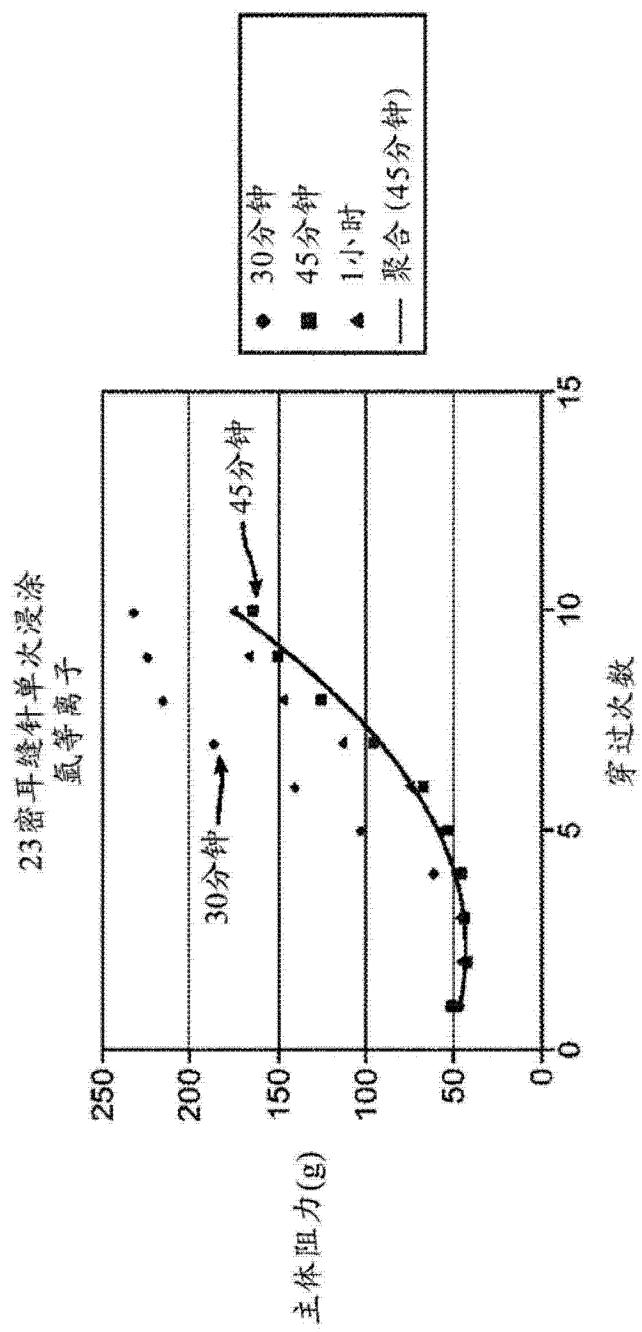


图 4