

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>  
A61M 5/32



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98102131.X

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1168509C

[22] 申请日 1998.5.11 [21] 申请号 98102131.X

[30] 优先权

[32] 1997.5.12 [33] JP [31] 121264/1997

[71] 专利权人 尼普洛株式会社

地址 日本大阪市

[72] 发明人 有松义一 二冢健

审查员 孙茂宇

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 王维玉

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 注射器针头

[57] 摘要

提供了一种注射器针头，其刺穿阻力得到降低，即使在反复刺穿的情况下其阻力也不会增加，并且对消毒方法没有限制。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 注射器针头，在其外面涂布的一种混合物为，

(1) 第一种聚有机硅氧烷，选自于

5

(i) 一种 a)具有烷氧甲硅烷基和在两个末端具有氨基的聚有机硅氧烷同 b)具有环氧基的烷氧硅烷进行反应生成的反应产物；和

(ii) 一种 a)在两末端具有硅醇基的聚有机硅氧烷同 b)具有环氧基的烷氧硅烷和在两末端具有氨基的烷氧硅烷的反应产物进行反应生成的反应产物；及

10

(2) 第二种非反应性聚有机硅氧烷；所述第二种聚有机硅氧烷与所述第一种聚有机硅氧烷相比，硅氧烷部分具有较低的平均聚合度。

2. 按照权利要求 1 的注射器针头，其中所述第一种聚有机硅氧烷(1)的硅氧烷部分的平均聚合度为 10~10,000。

15

3. 按照权利要求 1 或 2 的注射器针头，其中所述非反应性的聚有机硅氧烷(2)在所述混合物中的量为聚有机硅氧烷(1)重量含量的 1/10~7/10。

## 注射器针头

5 本发明涉及表面涂有聚有机硅氧烷的注射器针头。

10 人们已经实践过用硅氧烷化合物处理金属表面以降低表面阻力。在特公昭 46-3627 中，公开了一种金属切割刀片，所述刀片在其表面具有粘性层，该粘性层具有含氨基的硅氧烷单元及有机硅氧烷单元。当将该粘性涂层施用于注射器时，在反复注射的情况下会发生粘性涂层物质分离的问题。在用针头穿透小瓶的橡皮塞以将药液引入注射器针管中，并在药液流入注射器针管后将其注入人体，此时就要进行反复注射。另外由于 $\gamma$ 射线阻抗必定会增加该发明中的刺穿阻力，因此必须找出一种不同于 $\gamma$ 射线照射的有效的消毒方法。

15 同时，在特公昭 61-35870 中所介绍的是具有较好刺穿性能的注射针头，通过将其与末端具有硅烷醇基团的聚二有机环氧烷进行反应，并在室温下或加热至 100~150 °C 将其硬化。由于将施用于注射器针头的涂布剂与含环氧基的硅烷进行混和，并因此获得了良好的硬化性能，刺穿阻力并未显著降低并且给病人带来的疼痛也不能减少。

20 另外，按照特开平 7-178159，介绍了这样一种注射器针头，用包含含氨基的特异的聚有机硅氧烷及特异聚有机硅氧烷的涂布剂对其进行涂布，并用包括 $\gamma$ 射线照射的硬化方法等处理方法进行表面处理。虽然在该发明中通过处理涂布剂降低了注射器针头的刺穿阻力，刺穿阻力低到了不必要的程度，问题是消毒方法仅限于 $\gamma$ 射线照射法。

25 本发明是为了解决以上所提到的问题并且旨在提供一种刺穿阻力得到降低的，在反复刺穿时阻力也不会增加的注射器针头，并且还提供了对消毒方法无限制的刺穿针头。

30 为解决这些常规缺陷进行了深入的研究之后，本发明的发明人发现用一种聚有机硅氧烷的混合物涂布注射器针头可以解决上面所提到的问题，所述聚有机硅氧烷来自含环氧基的烷氧硅烷与末端氨基反应所得到的聚有机硅氧烷的混合物，从而完成本发明。

即，本发明涉及这样一种注射器针头，在其外表面涂布有用含环氧基的烷氧硅烷与两末端氨基进行反应得到的第一种聚有机硅氧烷的混合物，以及硅氧烷部分的平均聚合度较第一种聚有机硅氧烷低的第二种非反应性聚有机硅氧烷。

含环氧基烷氧硅烷与两末端氨基进行反应所得到的第一种聚有机硅氧烷的平均聚合度优选为 10~10,000。以重量比计，第二种非反应性聚有机硅氧烷的量优选占聚有机硅氧烷的 1/10~7/10。

通过使用在两末端具有硅烷醇基团的聚有机硅氧烷，用含环氧基的烷氧硅烷与末端氨基进行反应以合成第一种聚有机硅氧烷。即，如下所述，在溶液中该反应分两步进行。在第一步骤中，使含氨基的烷氧硅烷与两末端均有硅烷醇基团的聚有机硅氧烷进行反应。在第二步骤中，使含硅烷醇基的反应产物与含烷氧基-甲硅烷基的烷氧甲硅烷基进行反应。在第二步骤的反应中，使含氨基的烷氧硅烷中的氨基与含环氧基的烷氧硅烷的环氧基进行反应。在第一步骤的反应中，硅烷醇基团与含氨基的烷氧硅烷的烷氧甲硅烷基进行反应。在第二步骤的反应中，含氨基的烷氧硅烷的大部分氨基与含环氧基的烷氧硅烷的环氧基进行反应。这样得到的第一种聚有机硅氧烷在其两末端具有氨基和烷氧甲硅烷基。含氨基的烷氧硅烷可以为 N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷，N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基三乙氧基硅烷，γ-氨基丙基甲氧基硅烷，γ-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷，γ-氨基丙基三乙氧基硅烷等。含环氧基的烷氧硅烷可以为γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷，γ-缩水甘油丙基甲基二乙氧基硅烷，γ-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷，β-(3,4-环氧-环己基)乙基三甲氧基硅烷等。

在前述反应的第一步骤中含氨基的烷氧硅烷可与含环氧基的烷氧硅烷进行反应，并且在第二步骤中，该反应产物可与在两端具有硅烷醇基团的聚有机硅氧烷进行反应。这样，在第一步骤中，含氨基烷氧硅烷的氨基与含环氧基烷氧硅烷中的环氧基进行反应。在反应的第二步骤中，作为反应产物的烷氧基甲硅烷基与具有硅烷醇基的末端硅烷醇基团进行反应。总之，所需要的组合物由已知方法获得。

可将所得到的组合物与第二种非反应性的聚有机硅氧烷进行混合并用溶剂稀释至约 5%的不挥发浓度。第二种非反应性聚有机硅氧烷的

硅氧烷部分的平均聚合度比来自含环氧的烷氧硅烷与两末端氨基反应得到的第一种聚有机硅氧烷的硅氧烷部分的平均聚合度要低。如果第二非反应性聚有机硅氧烷的平均聚合度较高，聚有机硅氧烷的交联反应在引起含环氧基的烷氧硅烷与两末端的氨基进行反应的同时不能形成很好的交联单元，并且所得到的注射器针头的刺穿阻力很高，而且在进行反复注射时刺穿性能较差。

通过在涂布液中反复浸渍针头，然后在室温下放置可得到本发明的浸渍的注射器针头。当于室温下放置时，通过缩合反应在其表面可形成烷氧甲硅烷基，并可因此形成烷氧甲硅烷基型的薄层。通过加入适当的有机酸例如乙酸可促使此类反应的进行，并且可通过将反应温度升至 100 °C 或在必要时延长加时间来加速反应进程。当置于室温下时，在注射器针头上沉积了一层烷氧基从而形成交联薄膜。为了促进反应可加入有机酸例如乙酸或者在 100 °C 下延续加热约 1 小时。这样，尽管有一些促进润滑性的反应，第二种非反应性的聚有机硅氧烷存在于交联单元中。即，所得到的注射器针头被与两末端氨基反应的含环氧基烷氧硅烷所涂覆。注射器针头可以为注射针头，带翼针头，夹持针头等，并没有特别的限定。

在第一种硅氧烷和第二种非反应性的聚有机硅氧烷的混合物中，由含环氧基的烷氧硅烷与末端基团反应所得到的第一种聚有机硅氧烷的硅氧烷部分的平均聚合度优选为 10~10,000。如果硅氧烷部分的聚合度小于 10，与第二种非反应性聚有机硅氧烷混合时交联将很困难，并且更难形成较好的交联单元。其更优选的范围为 10~1,000。第二种非反应性的聚有机硅氧烷与第一种聚有机硅氧的比率优选为 1/10~7/10。如果该比率小于 1/10，在刺穿时的阻力就会增加，而在进行反复刺穿时如果注射器针头性能不佳，那么比率可能超过了 7/10。

涂布这种交联单元的注射器针头不仅在刺穿时的阻力小，而且也不会有刺穿阻力增加的危险，这是因为在长时间放置时刺穿性能也不会下降，并且也不会有变色的危险。而且，由于它是与金属牢固连接的优选的交联单元，因而没有金属溶入血液的危险。金属已进行了很好的硬化，不会因为连续的硬化作用而导致对 $\gamma$ 射线照射的抗性，并且与环氧乙烷气体的接触减少了而不是增加了(见表 1)。这样，对本发明的注射器针头的消毒方法不限于照射。

下面将对本发明的实例进行说明。

### 实施例 1

5 5 重量份的硅氧烷化合物(MD × 4-4159, Dow Corning Inc., 平均聚合度:约 70)与 0.2 重量份的 $\gamma$ -缩水甘油丙基甲基二甲氧基硅烷(KBM-402, 由 Shinetsu Chemical Co., Ltd. 生产)在 80 °C 下反应 3 个小时。在反应完全后, 加入 2.5 重量份的聚二甲基硅氧烷(KF-96 5cSt, 由 Shin-etsu Chemical Co., Ltd. 生产, 平均聚合度: 约 50)以及 82.3 重量份的二氯五氟戊烷(AK-225, 由 Asahi Glass Co., Ltd. 生产), 即可得到无色透明的涂布液。将 21G 的注射针头浸入该涂布液中并在 100 °C 下连续处理 1 小时。

15 将所得到的注射器针头以 100mm/分钟的速率穿过 1.5mm 厚, 硬度为 30 的天然橡皮块, 然后用 Shimadza Corp. 的万能测试机 AG-500 测量阻力值。当边缘穿透天然橡胶板(第一次和第五次)时的阻力以及硅氧烷到达板表面的情况都示于表 1 中。

### 实施例 2

20 0.1 重量份的 $\gamma$ -氨基丙基三氧基硅烷(KBE-903, 由 Shin'etsu Chemical Co., Ltd. 生产)与 0.1 重量份的 $\gamma$ -缩水甘油丙基甲基二甲氧基硅烷(KBM-402, 由 Shin'etsu Chemical Co., Ltd. 生产)在 80 °C 下反应 3 小时。将该反应产物加入 3 重量份的在两端含硅烷醇基团的聚二甲基硅氧烷(平均聚合度约为 300)与 10 重量份甲苯的混合物中, 并在 80 °C 下使其反应 12 小时。在反应完全后, 加入 3 重量份的聚二甲基硅氧烷(DC-360 350cSt, Dow Cornin Corp., 平均聚合度约为 200), 5 重量份的正癸烷和 78.8 重量份的二氯五氟丙烷, 得到无色, 透明的涂布液。将 21G 注射器针头浸入涂布液中并在 100 °C 下热处理 1 小时。将所得到的注射器针头以与实施例 1 相同的方式进行研究, 结果示于表 1 中。

### 30 实施例 3

将 21G 的注射器针头浸入涂布液中并用环氧乙烷气体进行消毒, 而不是在 100 °C 下热处理 1 小时。将所得到的注射器针头用与实施例 1 相同的方式进行研究, 结果示于表 1 中。

### 35 实施例 4

将 21G 注射器针头浸于涂布液中并用 $\gamma$ 射线照射法消毒, 而不是在

100 °C下热处理 1 小时。将所得到的注射器针头用与实施例 1 相同的方式进行研究，结果示于表 1 中。

#### 对比实施例 1

5 用粘度为 12,500cSt(DC-360, 12,500cSt, Dow Corning Inc., 平均聚合度约 850)的聚二甲基硅氧烷取代实施例 1 中使用的聚二甲基硅氧烷。将所得到的注射针头用与实例 1 相同的方式进行研究，结果示于表 1 中。

#### 10 对比实施例 2

用粘度为 12,500cSt 的聚二甲基硅氧烷(DC-300, 12,500cSt, Dow Corning Inc., 平均聚合度约 850)取代粘度为 350cSt 的聚二甲基硅氧烷，结果示于表 1 中。

15

表 1

	刺穿阻力(g)		硅氧烷的 粘附
	第一次	第五次	
实施例 1	11.3	11.5	较少
实施例 2	9.1	9.7	较少
实施例 3	8.5	9.2	很少
实施例 4	9.3	9.5	很少
对比实施例 1	14.7	23.5	很多
对比实施例 2	11.5	17.3	较多

20

从表 1 中显示的结果可以清楚看出，对比实施例中的注射器针头的刺穿阻力很高，而且在多次刺穿后更高。对于对比实施例中的注射器针头，粘附到橡胶板上的硅氧烷的量有增加。与之形成鲜明对比，实施方案中给出的注射器针头的刺穿阻力很低，并且在反复刺穿后并无增加。粘附在橡胶板上的硅氧烷的量很小。而且，当用环氧乙烷气体或用 $\gamma$ 射线照射法进行消毒时阻力没有增加。

25

按照本发明，具有刺穿阻力的注射器针头，其阻力在反复刺穿后不会增加，并且对消毒方法没有限制。