



(10) 授权公告号 CN 114464390 B

(45) 授权公告日 2025. 07. 11

(21) 申请号 202111618297.4

(22) 申请日 2017.10.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114464390 A

(43) 申请公布日 2022.05.10

(30) 优先权数据
16196804.5 2016.11.02 EP

(62) 分案原申请数据
201780068060.9 2017.10.25

(73) 专利权人 阿比奥梅德欧洲股份有限公司
地址 德国亚琛

(72) 发明人 T·西斯 C·穆兰

(74) 专利代理机构 北京市磐华律师事务所
11336
专利代理师 汪洋

(51) Int.Cl.

H01F 7/02 (2006.01)

H01F 27/23 (2006.01)

H01F 1/057 (2006.01)

H01F 41/02 (2006.01)

A61M 60/135 (2021.01)

A61M 60/205 (2021.01)

A61M 60/419 (2021.01)

A61M 60/422 (2021.01)

A61M 60/818 (2021.01)

A61M 60/82 (2021.01)

A61M 60/829 (2021.01)

(56) 对比文件

CN 109891533 B, 2022.01.11

JP 2000256878 A, 2000.09.19

JP H02208904 A, 1990.08.20

US 5154978 A, 1992.10.13

审查员 邢亚晶

权利要求书5页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

含有耐腐蚀永磁体的血管内血泵

(57) 摘要

本发明涉及耐腐蚀永磁体,生产耐腐蚀永磁体的方法,以及包含该磁体的血管内血泵。该磁体是由于复合涂层而耐腐蚀,所述复合涂层包括金属层,可选择的金属氧化物层,由聚(2-氯-对二甲苯)形成的层,以及金属氧化物层和聚(2-氯-对二甲苯)层之间的连接层。

1. 一种耐腐蚀永磁体,包括
 - 磁体,和
 - 设在该磁体上并覆盖该磁体的表面的复合涂层,该复合涂层包括
 - (a) 在该磁体上的金属层,
 - (b) 在该金属层上的连接层,其中形成所述连接层的连接剂是双官能化合物,和
 - (c) 在该连接层上由聚(2-氯-对二甲苯)形成的层。
2. 一种耐腐蚀永磁体,包括
 - 磁体,和
 - 设在该磁体上并覆盖该磁体的表面的复合涂层,该复合涂层包括
 - (a) 在该磁体上的金属层,
 - (b) 在该金属层上背离该磁体的表面的金属氧化物层,其中所述金属氧化物层通过所述金属层的氧化形成,
 - (c) 在该金属氧化物层上的连接层,其中形成所述连接层的连接剂是双官能化合物,并且所述连接层通过湿法涂覆形成,和
 - (d) 在该连接层上由聚(2-氯-对二甲苯)形成的层。
3. 根据权利要求1所述的耐腐蚀永磁体,其中所述双官能化合物具有一个与所述金属层键合的分子部分以及另一与聚(2-氯-对二甲苯)键合的分子部分。
4. 根据权利要求3所述的耐腐蚀永磁体,其中,所述与所述金属层键合的分子部分为官能团。
5. 根据权利要求2所述的耐腐蚀永磁体,其中所述双官能化合物具有一个与所述金属氧化层键合的分子部分以及另一与聚(2-氯-对二甲苯)键合的分子部分。
6. 根据权利要求5所述的耐腐蚀永磁体,其中,所述与所述金属氧化层键合的分子部分为官能团。
7. 根据权利要求3或5所述的耐腐蚀永磁体,其中,所述另一与聚(2-氯-对二甲苯)键合的分子部分为官能团。
8. 根据权利要求1或2所述的耐腐蚀永磁体,其中所述磁体是烧结磁体。
9. 根据权利要求1或2所述的耐腐蚀永磁体,其中所述磁体是基于稀土金属的。
10. 根据权利要求9所述的耐腐蚀永磁体,其中所述稀土金属是钕。
11. 根据权利要求1或2所述的耐腐蚀永磁体,其中所述磁体是稀土金属铁硼永磁体。
12. 根据权利要求1或2所述的耐腐蚀永磁体,其中所述磁体是烧结磁体,其具有 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体和围绕所述 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体的钕铁硼材料,所述钕铁硼材料比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体富含钕。
13. 根据权利要求1或2所述的耐腐蚀永磁体,其中,所述磁体是杆状的,所有边缘为圆角。
14. 根据权利要求1或2所述的耐腐蚀永磁体,其中形成所述连接层的连接剂选自硅烷,硫醇,磷化氢类,二硫化物。
15. 根据权利要求14所述的耐腐蚀永磁体,其中所述硅烷具有硫醇,磷化氢类或二硫化物基团。
16. 根据权利要求14所述的耐腐蚀永磁体,其中所述硅烷选自具有丙烯酰氧基或甲基

丙烯酰氧基官能团的三甲氧基硅烷和三乙氧基硅烷,或具有双-三甲氧基硅烷基官能团的连接剂。

17. 根据权利要求14所述的耐腐蚀永磁体,其中所述硅烷具有氢化物官能团。

18. 根据权利要求13所述的耐腐蚀永磁体,其中所述连接剂选自3-(2-吡啶基乙基)硫代丙基三甲氧基硅烷,3-(4-吡啶基乙基)硫代丙基三甲氧基硅烷,2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷,双(2-甲基丙烯酰基)氧基乙基二硫化物和双十六烷基二硫化物。

19. 根据权利要求1所述的耐腐蚀永磁体,其中所述金属层的金属选自铝,钛,钽,铌,锆,铂,金,以及铝的,钛的,钽的,铌的和锆的合金。

20. 根据权利要求2所述的耐腐蚀永磁体,其中所述金属层的金属选自铝,钛,钽,铌,锆及它们的合金,并且所述金属层的背离所述磁体的表面是由以所述金属或金属合金的氧化形成的氧化物层覆盖。

21. 根据权利要求1或2所述的耐腐蚀永磁体,其中所述金属层的金属选自铂,钛和锆。

22. 根据权利要求1或2所述的耐腐蚀永磁体,其中所述金属层的金属是金。

23. 根据权利要求1或2所述的耐腐蚀永磁体,其中所述复合涂层的所有层完全延伸而覆盖在所述磁体的所有表面上。

24. 根据权利要求1所述的耐腐蚀永磁体,其中所述金属层的厚度在 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的范围内。

25. 根据权利要求2所述的耐腐蚀永磁体,其中所述金属层和所述金属氧化物层的组合厚度在 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的范围内。

26. 根据权利要求1或2所述的耐腐蚀永磁体,其中所述连接层的厚度在 20nm 至 150nm 的范围内。

27. 根据权利要求1或2所述的耐腐蚀永磁体,其中所述由聚(2-氯-对二甲苯)形成的层的厚度在 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的范围内。

28. 根据权利要求1或2所述的耐腐蚀永磁体,其中所述复合涂层的厚度不大于 $200\mu\text{m}$ 。

29. 根据权利要求28所述的耐腐蚀永磁体,其中所述复合涂层的厚度不大于 $50\mu\text{m}$ 。

30. 一种用于生产耐腐蚀永磁体的方法,所述方法包括:

- 提供磁体,
- 在该磁体表面上形成金属层,
- 在该金属层上形成连接层,和
- 在该连接层上形成一聚(2-氯-对二甲苯)层。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中所述磁体是烧结磁体,其具有 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体和围绕所述 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体的钕铁硼材料,所述钕铁硼材料比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体富含钕。

32. 根据权利要求30或31所述的方法,其中通过离子气相沉积或等离子体沉积或原子层沉积来涂覆金属以形成所述金属层。

33. 根据权利要求30或31所述的方法,其中通过从离子液体中进行电镀沉积来涂覆金属以形成所述金属层。

34. 根据权利要求30或31所述的方法,其中所述金属层的金属选自铝,钛,钽,铌,锆,铂,金,以及铝的,钛的,钽的,铌的和锆的合金。

35. 根据权利要求30或31所述的方法,其中所述连接层是通过使用等离子体的物理气

相沉积来涂覆连接剂,或通过不使用等离子体的物理气相沉积,或通过湿法,或通过其组合来形成。

36.根据权利要求35所述的方法,其中形成所述连接层的连接剂选自硅烷,硫醇,磷化氢类,二硫化物。

37.根据权利要求36所述的方法,其中所述硅烷具有硫醇,磷化氢类或二硫化物基团。

38.根据权利要求30或31所述的方法,其中所述聚(2-氯-对二甲苯)层通过二氯[2.2]对环芳烷的等离子体沉积而形成。

39.根据权利要求30或31所述的方法,其中所述金属层的厚度在 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的范围内,和/或

所述连接层的厚度在 20nm 至 150nm 的范围内,和/或

所述由聚(2-氯-对二甲苯)形成的层的厚度在 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的范围内,和/或

在该磁体上形成的所有层的厚度不大于 $200\mu\text{m}$ 。

40.一种用于生产耐腐蚀永磁体的方法,所述方法包括:

- 提供磁体,
- 在该磁体表面上形成金属层,
- 在该金属层上背离该磁体的表面上通过所述金属层的氧化形成金属氧化物层,
- 在该金属氧化物层上通过湿法涂覆形成连接层,和
- 在该连接层上形成一聚(2-氯-对二甲苯)层。

41.根据权利要求40所述的方法,其中所述磁体是烧结磁体,其具有 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体和围绕所述 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体的钕铁硼材料,所述钕铁硼材料比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体富含钕。

42.根据权利要求40或41所述的方法,其中通过离子气相沉积或等离子体沉积或原子层沉积来涂覆金属以形成所述金属层。

43.根据权利要求40或41所述的方法,其中通过从离子液体中进行电镀沉积来涂覆金属以形成所述金属层。

44.根据权利要求40或41所述的方法,其中所述金属层的金属选自铝,钛,钽,铌,锆及它们的合金,并且所述金属层的背离所述磁体的表面是由以所述金属或金属合金的氧化形成的氧化物层覆盖。

45.根据权利要求40或41所述的方法,其中形成所述连接层的连接剂选自硅烷,硫醇,磷化氢类,二硫化物。

46.根据权利要求45所述的方法,其中所述硅烷具有硫醇,磷化氢类或二硫化物基团。

47.根据权利要求40或41所述的方法,其中所述聚(2-氯-对二甲苯)层通过二氯[2.2]对环芳烷的等离子体沉积而形成。

48.根据权利要求40或41所述的方法,其中所述金属层和所述金属氧化物层的组合厚度在 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的范围内,和/或

所述连接层的厚度在 20nm 至 150nm 的范围内,和/或

所述由聚(2-氯-对二甲苯)形成的层的厚度在 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的范围内,和/或

在该磁体上形成的所有层的厚度不大于 $200\mu\text{m}$ 。

49.一种耐腐蚀永磁体,包括

- 磁体,该磁体处于从供应商处购买的状态,和

- 设在该磁体的表面上并覆盖该磁体的表面的复合涂层, 该复合涂层包括

(a) 在该磁体上的金属层,

(b) 在该金属层上背离该磁体的表面的金属氧化物层, 其中所述金属氧化物层通过所述金属层的氧化形成,

(c) 在该金属氧化物层上的连接层, 并且所述连接层通过湿法涂覆形成, 和

(d) 在该连接层上由聚(2-氯-对二甲苯)形成的层。

50. 一种耐腐蚀永磁体, 包括

- 磁体, 和

- 设在该磁体的表面上并覆盖该磁体的表面的复合涂层, 该复合涂层具有均匀的厚度并且包括

(a) 在该磁体上的金属层,

(b) 在该金属层上的连接层, 和

(c) 在该连接层上由聚(2-氯-对二甲苯)形成的层。

51. 一种耐腐蚀永磁体, 包括

- 磁体, 和

- 设在该磁体的表面上并覆盖该磁体的表面的复合涂层, 该复合涂层具有均匀的厚度并且包括

(a) 在该磁体上的金属层,

(b) 在该金属层上背离该磁体的表面的金属氧化物层, 其中所述金属氧化物层通过所述金属层的氧化形成,

(c) 在该金属氧化物层上的连接层, 其中, 所述连接层通过湿法涂覆形成, 和

(d) 在该连接层上由聚(2-氯-对二甲苯)形成的层。

52. 一种耐腐蚀永磁体, 包括

- 磁体, 和

- 设在该磁体的表面上并覆盖该磁体的表面的复合涂层, 该复合涂层包括

(a) 在该磁体上的金属层,

(b) 在该金属层上背离该磁体的表面的金属氧化物层, 该金属氧化物层的金属氧化物是天然氧化物, 并且所述金属氧化物层通过所述金属层的氧化形成,

(c) 在该金属氧化物层上的连接层, 其中, 所述连接层通过湿法涂覆形成, 和

(d) 在该连接层上由聚(2-氯-对二甲苯)形成的层。

53. 一种用于生产耐腐蚀永磁体的方法, 所述方法包括:

- 提供非磁化磁体,

- 用有机溶剂洗涤该磁体,

- 在该磁体表面上形成金属层,

- 在该金属层上形成连接层,

- 在该连接层上形成一聚(2-氯-对二甲苯)层, 和

- 磁化该磁体。

54. 一种用于生产耐腐蚀永磁体的方法, 所述方法包括:

- 提供非磁化磁体,

- 用有机溶剂洗涤该磁体,
- 在该磁体表面上形成金属层,
- 在该金属层上背离该磁体的表面上通过所述金属层的氧化形成金属氧化物层,
- 在该金属氧化物层上通过湿法涂覆形成连接层,
- 在该连接层上形成一聚(2-氯-对二甲苯)层,和
- 磁化该磁体。

55. 一种用于生产耐腐蚀永磁体的方法,所述方法包括:

- 提供非磁化磁体,
- 在该磁体表面上形成金属层,
- 通过将该金属层暴露于空气形成金属氧化物层,
- 在该金属氧化物层上通过湿法涂覆形成连接层,
- 在该连接层上形成一聚(2-氯-对二甲苯)层,和
- 磁化该磁体。

56. 一种血管内血泵,包括电动机,其中所述电动机包括根据权利要求1至29或49至52中任一项所述的耐腐蚀永磁体。

含有耐腐蚀永磁体的血管内血泵

[0001] 本申请是申请日为2017年10月25日,申请号为201780068060.9,发明名称为“含有耐腐蚀永磁体的血管内血泵”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及永磁体的腐蚀保护。特别是,本发明涉及具有保护涂层的永磁体,该涂层使得磁体耐腐蚀,并涉及生产耐腐蚀永磁体的方法。本发明还涉及包含本发明的耐腐蚀永磁体的血管内血泵。虽然本发明适用于所有类型的永磁体,但优选稀土永磁体,特别优选钕铁硼(NdFeB)永磁体。

背景技术

[0003] 血管内血泵维持患者血管中的血流。它们经皮置入例如股动脉并通过身体的血管系统被引导至其目的地,例如心脏的心室。

[0004] 血泵通常包括具有血流入口和血流出口的泵壳。为了使血液从血流入口流到血流出口,在泵壳内使叶轮或转子围绕旋转轴被可旋转地支持,该叶轮设有一个或多个用于输送血液的叶片。

[0005] 图1中示出了一示例性的血泵。图1是一示例性血管内血泵10的示意性纵向截面图。该血泵具有电动机部11和泵部12,它们一个接一个地同轴地排列,结果呈杆状构造。泵部通过柔性抽吸软管(未示出)延伸,该抽吸软管在其端部和/或侧壁具有用于血液进入泵的开口。血泵10的背离抽吸软管的端部连接到导管14,其可选择地与用于将血泵引导至其目的地的导丝相结合。

[0006] 图1中所示的示例性血管内血泵具有彼此牢固连接的电动机部11和泵部12。电动机部11具有细长壳体20,电动机21容纳在壳体20中。电动机具有转子和定子。定子是电动机电磁回路的固定部件,而转子是运动部件。转子或定子含有导电绕组,而另一个含有永磁体。在绕组中流动的电流产生与永磁体的磁场相互作用的电磁场,从而产生转动转子的力。在图1的示例性血泵中,电动机21的定子24通常具有许多周向分布的绕组以及沿纵向方向的磁回路28。该定子牢固地连接到与电动机外壳上。定子24围绕着连接到电动机轴25的转子1,该转子1由在有效方向上磁化的永磁体组成。电动机轴25在电动机壳体20的总长度方向上延伸,并且在电动机壳体20的远端侧突出该壳体。在那里,它装载叶轮34,叶轮34具有从其突出的叶片36,或在牢固地连接到电动机壳体20的管状泵壳32内旋转的泵叶片。

[0007] 电动机壳体20的近端具有密封地连接到其上的柔性导管14。在本公开申请中,“近端”和“远端”表示相对于置入血管内血泵的医生的位置,即远端位于叶轮侧。通过导管14延伸出电缆23,用于向电动机21供电和控制电动机21。另外通过导管14延伸出吹扫流体管线29,该吹扫流体管线29穿透电动机壳体20的近端壁22。吹扫流体(由粗箭头示意性地表示)通过吹扫流体管线29被供给到电动机壳体20的内部,流过转子1和定子24之间的空隙26,并通过电动机壳体的远端处的端面30流出。选择的吹扫压力要高于现在的血压,从而防止血液渗入到电动机的壳体内。根据应用情况,在积聚压力的电动机处,吹扫流体的压力在300

和1400mmHg之间。

[0008] 非常适合作为吹扫流体的是粘度高于水的粘度(在37°C下 $\eta=0.75\text{mPa}\cdot\text{s}$)的流体,特别是在37°C下粘度为 $1.2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 或更高的吹扫流体。例如,可以使用5%到40%的葡萄糖注射用水溶液,但生理盐水溶液也是合适的。

[0009] 在叶轮34旋转时,血液(由未填充箭头示意地表示)通过泵壳32的端面吸入口37被吸入,并在泵壳32内沿轴向向后输送。通过泵壳32的出口开口38,血液流出泵部12,并进一步沿着电动机壳体20流动。还可以以输送方向的反方向操作泵部,血液沿着电动机壳体20被吸入,并从开口37流出。

[0010] 电动机轴25安装在径向轴承27和31中,一边在电动机壳体近端,另一边在电动机壳体的远端。此外,电动机轴25也沿轴向安装在轴向轴承40上。如果血泵也或仅用于反向输送血液,则相应的轴向轴承40也/仅以相应的方式设置在电动机壳体20的近端。

[0011] 需要强调的是,上述血泵仅仅是一个例子,本发明也适用于包括电动机的不同血泵,也就是说需要永磁体的不同血泵。

[0012] 血管内血泵必须满足许多要求。由于它们被置入在活体内,它们应该尽可能小。目前使用的最小血泵的外径约为4mm。然而,血泵必须在人体血液循环中输送高体流量的血液。因此,微型血泵必须含有高性能的电动机。

[0013] 此外,植入式血泵必须不能对其生物环境,例如要泵送的血液和周围组织,产生不利影响。因此,广义上讲,血泵应该是生物相容的,也就是说它们不应含有或产生任何潜在的有害物质或可能损害身体或其组分的相当大的热量。

[0014] 另外,更换血泵对患者来说是麻烦的。当然还有就患者的财务方面的考虑,血管内血泵应具有较长的使用寿命,最好是180天或更长。

[0015] 血管内血泵的材料和设计必须适当地选择,并专门调整以满足这些不同的要求。

[0016] 重要的是,必须为电动机选择适当的永磁体。考虑到泵的效率 and 寿命,磁体应具有强磁场,即高剩磁,高抗退磁性,即高矫顽力和高饱和磁化强度。在这方面,稀土永磁体是所选择的磁体,尤其是具有钕作为稀土金属的那些,特别是钕铁硼(NdFeB)永磁体。其他稀土元素铁硼永磁体也可以被使用。

[0017] 磁铁越强,磁铁就可以越小,同时仍能产生足够的旋转力。因此,磁铁越强,电动机就可以越小。NdFeB永磁体是目前可用的最强永磁体。将它们用于血管内血泵,似乎是理想的。

[0018] 众所周知,稀土金属基磁体(例如NdFeB磁体)的磁性取决于特定的合金组成,微观结构和所采用的制造技术。NdFeB磁体可用作聚合物粘结磁体和烧结磁体。烧结磁体具有优异的磁性。它们通过原材料合金化,研磨成粉末,压制和烧结来制备。在制备期间或之后,外部磁场被采用以磁化材料。充分研究的磁体是一种细晶的烧结材料,其中Nd₂Fe₁₄B晶体被一层特别富含钕的薄层包覆。

[0019] 虽然钕铁硼磁体具有磁性,使得它们特别适用于血管内血泵的电动机,但它们也具有严重的缺点。也就是说,主要由钕,铁和硼组成的市售NdFeB磁体,特别是在晶界处具有非常活跃的富含钕的晶相的烧结钕铁硼磁铁非常容易腐蚀。例如,该磁铁可以被空气中的氧气和水分腐蚀,特别是,但不仅是,在晶界处。腐蚀导致磁性能显著降低,并且如果在使用磁体时腐蚀继续进行,则使用该磁体的血泵的性能恶化。该现象因以下趋势而加剧:钕铁硼

磁铁作为腐蚀产物的海绵状物,破坏结构并导致碎片从磁铁表面剥落,最终导致磁铁碎裂。

[0020] 不幸的是,容易腐蚀是所有稀土金属共有的特性。因此,所有稀土金属基永磁体都具有不利的腐蚀倾向,如上文对NdFeB磁体所述。对于目前可用的磁体,根据经验,可以说磁体越强,其越容易腐蚀。

[0021] 在血管内血泵中,磁铁必须在腐蚀性环境中工作,即在转子和定子之间流动的吹扫液中工作(见图1)。如上所述,吹扫流体通常是含水流体,可能是含有氯化物的流体。氯化物对稀土金属基磁体具有高度腐蚀性,溶解在水中的水和氧也会在短短几个小时的时间内引起严重的腐蚀。

[0022] 显然,用于血管内血泵的稀土金属基永磁体,例如钕铁硼磁体,需要被保护以防止腐蚀。

[0023] 已知各种用于保护钕铁硼磁体和其它稀土金属基磁体免受腐蚀的措施。例如,通过用保护涂层涂覆磁体可以改善耐腐蚀性。

[0024] 通常的涂层是镍涂层和基于环氧树脂的涂层,特别是对于血泵,钛涂层和聚对二甲苯(Parylene)涂层是已知的。然而,这些涂层也有缺点。即使分别选择生物相容性金属和有机树脂,例如钛和聚对二甲苯,也存在金属涂层必须相对较厚以便提供足够保护的问题。结果,磁铁和血泵的电动机中的绕组之间的间隙必须相对较大。较大的间隙对电动机的性能具有强烈的负面影响。大的间隙需要更高的电动机电流,并且高的电动机电流产生不希望有的热量,这可能导致血液和组织的损伤。

[0025] 此外,有机材料例如聚对二甲苯具有与磁体的热膨胀系数显著不同的热膨胀系数。因此,在使用磁体期间的温度变化经常导致涂层破裂和/或脱层。

[0026] 目前,已知没有用于永磁体(例如钕铁硼磁体)的生物相容涂层,满足血管内血泵的所有要求。这种涂层本身必须具有优异的耐腐蚀性,必须薄,但是仍然致密,在使用过程中不得产生裂缝或其它缺陷,并且必须可靠且紧密地粘附在磁体上。当然,该涂层必须是生物相容的,并且它必须以均匀厚度涂覆整个磁体或至少在磁体使用期间暴露于腐蚀性环境的那些磁体部分。这是特别苛刻的,因为许多磁体具有多孔表面和包含边缘的形状。因此,用于血管内血泵的永磁体,例如稀土金属基磁体,例如钕铁硼磁体,构成不能被轻易地涂覆以均匀的厚度的物品。

发明内容

[0027] 本发明提供了对上述问题的解决方案。

[0028] 本发明提供一种用于永磁体的涂层,当在长时间内用于血管内血泵时,其可靠地保护磁体免受腐蚀。

[0029] 本发明的主题涉及具有独立权利要求1中所述特征的耐腐蚀永磁体,生产耐腐蚀永磁体的方法,该方法具有独立权利要求21所述的特征,以及具有独立权利要求30中所述特征的血管内血泵。本发明的实施例在各个从属权利要求中公开。

[0030] 如果一磁体通过了实验部分中描述的测试,则该磁体在本发明的意义上是耐腐蚀的。

[0031] 根据本发明,强永磁体包含涂层,其完全包围磁体或至少覆盖当磁体在血管内血泵中操作时暴露于流体的那些表面。当在血管内血泵中使用时,涂层使磁体抵抗腐蚀。优选

的磁体是烧结磁体,主要由钕,铁和硼组成,具有优良的四方磁性 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体和围绕该晶体的富含钕的非磁性相,如上所述。通常,形成主相的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体的平均晶体直径在1-80 μm 的范围内。非磁性富钕相占磁体体积的1%至50%。这些磁铁很容易在市场上买到。它们是优选的,因为它们具有高磁特性,并且因为它们特别强,即具有高磁通密度。由于上述原因,在血管内血泵中的应用需要特别强的磁体。然而,原则上,本发明的耐腐蚀涂层可以应用于需要防腐蚀的任何材料,例如不同的稀土铁硼磁性材料或任何其他磁性材料。

[0032] 本发明的涂层是被提供在磁体即实际的磁性材料的表面上的复合涂层。复合涂层包含在磁体表面上的金属层,任选地在其暴露表面处的金属层上的金属氧化物层,由聚(2-氯-对二甲苯)形成的层,以及在金属层或金属氧化物层和聚(2-氯-对二甲苯)层之间的连接层。

[0033] 从供应商处购买的稀土金属基磁体通常由磷酸盐涂层保护。在涂覆金属层之前,该磷酸盐涂层可以例如通过用酸洗涤来除去。然而,磷酸盐涂层不会不利地干扰根据本发明的涂层或涂覆方法,因此可保留在磁体上。优选地,不除去磷酸盐涂层。不除去磷酸盐涂层节省了一个工艺步骤并避免在这样的工艺步骤中引入杂质。然而,优选在涂覆金属层之前清洁磁体。优选通过用有机溶剂(例如醇)洗涤磁体来进行清洁。特别优选的清洁剂是异丙醇与异丙醇和乙醇的混合物。在用有机溶剂洗涤后,将磁体干燥,例如在真空或空气流中干燥。

[0034] 在清洁和干燥之后,将金属层涂覆到磁体的表面上。用于形成金属层的金属没有特别限制。这里使用的术语“金属”必须理解为包括金属合金。适合于形成金属层的是可以形成致密层并且是生物相容的任何金属(金属合金)。同样,涂覆金属层的方法没有特别限制。示例性涂覆方法包括干法,例如物理气相沉积,特别是离子气相沉积,等离子体涂覆和原子层沉积,以及湿法,例如电镀沉积(离子电镀)。等离子体沉积和离子气相沉积是相当快速且有成本效益的方法,但似乎湿法沉积产生具有更好质量的金属层,即具有增强密度的金属层。然而,通过离子气相沉积或其他干法沉积的层具有优异的长期稳定性。

[0035] 用于形成金属层的优选金属是铝。以本领域常用的方式从离子液体中进行铝的电镀沉积,例如通过使用氯化铝和氯化1-乙基-3-甲基咪唑鎓盐的混合物。铝优选是纯的,例如至少99%纯度,特别优选至少99.9%纯度。

[0036] 当暴露在空气中时,铝形成钝化氧化物层。这种自然形成的(天然)氧化物层仅几纳米薄,并且与下面的金属很好地粘合。形成自然氧化物层的其他金属也是合适的。示例性金属包括钛,钽,铌,锆和这些金属中的两种或更多种的合金,例如,铝合金和铌钛合金。在本发明中,氧化物层是通过氧化涂覆在磁体上的金属形成的,在暴露于空气时自动地氧化,或例如通过阳极氧化等人工地氧化。在任何情况下,氧化物层仅为几纳米厚,例如,约2至5nm。然而,本发明在没有氧化物层的情况下也可以很好地工作,并且可以有利地使用没有氧化物层的生物相容性金属。这些金属和金属合金是,例如贵金属,例如铂金和黄金。

[0037] 金属层和组合的金属/金属氧化物层的厚度优选较小,即约20 μm 或更小。特别优选10 μm 或更小的厚度。

[0038] 为了增强由金属层或金属/金属氧化物层提供的腐蚀保护,将金属层或金属/金属氧化物层与聚(对二甲苯)聚合物层组合。聚(对二甲苯)聚合物以商品名派瑞林(Parylene)已知。聚对二甲苯可以与含羟基的表面反应,并且已知可在低层厚度下形成无针孔的涂层。

此外,它们具有低介电常数(约3),这在植入式血泵中是有利的。包含金属层或金属/金属氧化物层和聚对二甲苯层的复合涂层是生物相容的并且还提供了腐蚀保护。然而,在血管内血泵中的工作条件下,聚对二甲苯层对金属层或金属氧化物层的粘附力不足。在不可接受的短时间后,聚对二甲苯层开始脱层,从而暴露出金属或金属氧化物层。金属层或金属/金属氧化物层不能充分保护磁体,因此磁体的腐蚀开始。

[0039] 根据本发明,通过两种措施的组合来防止这种情况:提供连接金属层或金属氧化物层和聚对二甲苯层的界面层,以及使用特定的聚对二甲苯化合物。

[0040] 形成界面层的化合物,即连接化合物,必须是双官能的。双官能的意思是该连接化合物必须具有两种类型的官能团或具有不同官能团(反应性)的分子部分,一个官能团或分子部分与金属层或金属氧化物层键合,例如,通过与金属或金属氧化物层的表面羟基反应,以及另一官能团或分子部分与聚对二甲苯键合,从而牢固地连接无机金属层或金属氧化物层和有机聚对二甲苯层。连接可以通过共价键或其他键(例如,通过范德华力)提供。

[0041] 具有与金属或金属氧化物键合的官能团或部分,以及与聚对二甲苯键合的官能团或部分的连接剂是已知的。作为示例性连接剂,可以提及硅烷化合物,硫醇,磷化氢类,二硫化物和具有硫醇,磷化氢或二硫化物基团的硅烷。取决于该金属,优选不同的连接化合物。

[0042] 在铝,钛,钽,铌,锆和这些金属的氧化物的情况下,该金属层和金属氧化物层的连接剂优选硅氧烷,例如甲氧基硅烷和乙氧基硅烷,例如具有式 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si-R}$ 的硅烷,其中R为例如甲基丙烯酸酯,烷基胺,苯胺或环氧烷基。为了与聚对二甲苯键合,连接剂优选具有丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基官能团。连接剂的硅烷基部分和(甲基)丙烯酰氧基部分之间的碳链长度通常具有1-16个碳原子(甲基,乙基,丙基,丁基,戊基.....)。烃链通常是饱和的,但也可含有一个或多个不饱和键。特别优选的连接剂是来自Silquest的甲基丙烯酸3-(三甲氧基硅烷)丙基酯(A-174),但其他硅烷化合物如来自Silquest的G-170(乙烯基官能的硅烷偶联剂)也是合适的。另外,可以使用具有双-三甲氧基硅烷基或双-三乙氧基硅烷基官能团的连接剂,例如双(三甲氧基硅烷基乙基)苯。

[0043] 特别是对于钛,锆和铂,如三氢硅烷等具有氢化官能团的连接剂效果很好。可具体提及10-十一碳烯基硅烷和正十八烷基硅烷。硅烷优选在室温下从气相或非质子溶液中涂覆。另外,上述具有(甲基)丙烯酰氧基的烷氧基硅烷和具有双-三甲氧基硅烷基或双-三乙氧基硅烷基官能团的化合物也是合适的。

[0044] 适于将聚对二甲苯层连接到金层的连接剂通常是硫醇,磷化氢类或二硫化物,优选具有较长的烃链,例如带具有10-16个碳原子的烷基的烷基-二硫化物或二烷基-二硫化物。这种烷基在金属或金属氧化物表面上形成致密且有序的层。但是,仅具有1至9个碳原子的烷基也可以被使用。

[0045] 同样适用于金层的是具有硫醇,磷化氢或二硫化物基团的硅烷连接剂化合物。特别优选的实例是3-(2-吡啶基乙基)硫代丙基三甲氧基硅烷,3-(4-吡啶基乙基)硫代丙基三甲氧基硅烷,2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷,双(2-甲基丙烯酰基)氧基乙基二硫化物和双十六烷基二硫化物。

[0046] 双官能连接剂涂覆到金属表面或金属氧化物表面上,优选通过等离子体涂覆工艺或通过无等离子体的物理气相沉积或通过双官能连接化合物的非质子或醇或水溶液涂覆到金属或金属氧化物表面上来进行。在等离子体室中干燥涂覆硅烷化合物产生玻璃状层,

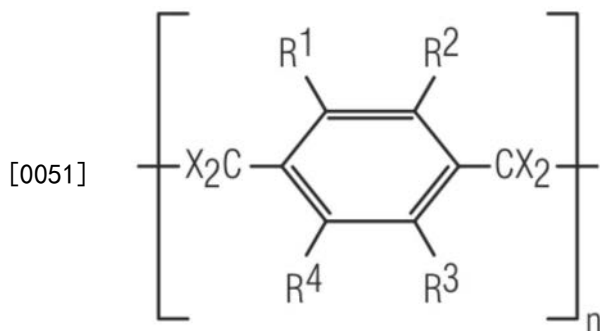
所述玻璃状层包含大致平行于金属氧化物表面排列并通过氧原子键合到表面的Si-O-Si-O-链。有机残基远离该表面,并可用于结合聚对二甲苯。物理气相沉积和湿法涂覆形成具有类似结构但没有玻璃状外观的界面层。

[0047] 等离子体沉积产生致密层,其具有对聚对二甲苯的可接受的粘附性。没有等离子体的物理气相沉积产生密度较小的层,其具有比等离子体沉积层更好的对聚对二甲苯的粘附性。湿法涂覆产生非常致密的单层,其具有不规则网络和高交联度以及高百分比的与硅键合的氧。这些层也非常好地粘附于聚对二甲苯层。因此,特别优选湿法涂覆。

[0048] 作为替代,可以组合等离子体涂覆和物理气相沉积(无等离子体)或湿法涂覆工艺,即首先通过等离子体沉积形成玻璃状界面层,然后通过物理气相沉积或湿法涂覆第二连接层,从而形成复合连接层。在这种复合连接层中,玻璃层的硅原子与第二层的氧原子共价连接,第二层的有机残基(如甲基丙烯酸酯,烷基胺或环氧烷基)可用于键合聚对二甲苯,或者共价或以不同的方式,例如由范德华力。

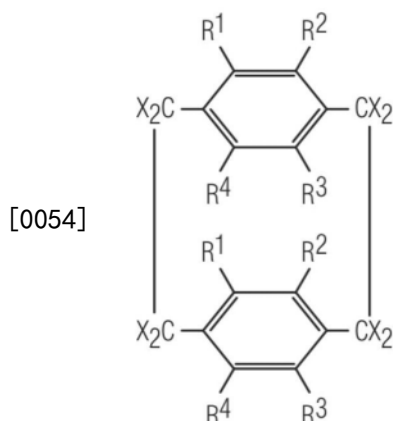
[0049] 界面层的厚度通常为20-150nm,优选50-100nm。

[0050] 最后,在界面层上形成聚对二甲苯层,即聚(对二甲苯)聚合物层,聚(对二甲苯)聚合物具有结构式



[0052] 其中n为聚合度。

[0053] 聚(对二甲苯)化合物的前体是具有以下结构式的[2.2]对环芳烃:



[0055] 二聚体化合物可在市场上获得,例如Parylene N,Parylene C,Parylene D和Parylene F的前体。在Parylene N中,X和R1至R4全部为氢,在Parylene C中,R1至R4中的一个为氯,而其他残基R和X是氢,在Parylene D中,残基R1至R4中的两个是氯,而所有其他残基是氢,而在Parylene F中,残基X是氟,而残基R1至R4是氢。聚对二甲苯(Parylene)层通常用作防潮层和介电阻挡层。

[0056] 在真空高温(高于约500°C,取决于特定的聚对二甲苯)下,二聚体裂化形成相应的对二甲苯基。单体一方面聚合形成聚(对二甲苯)聚合物,另一方面通过其官能团例如甲基丙烯酸酯基团与界面层键合。或者,它们可以简单地粘附到界面层的疏水部分。

[0057] 根据本发明,已经发现,Parylene C,其中R1至R4之一是氯,当用作如上所述复合层的覆盖层时,形成涂层使得在血管内血泵遇到的条件下磁性材料耐腐蚀,。Parylene C层优选通过等离子体沉积涂覆,并且该涂层厚度优选为5-20 μm ,更优选10-16 μm 。

[0058] 当Parylene C直接涂覆到磁性材料的表面上时,在几天内观察到裂纹形成和保护性Parylene C层的脱层以及磁性材料的腐蚀。同样地,如果将Parylene C涂覆到金属层或金属/金属氧化物层上,在血管内血泵的条件下在不可接受的短时间内观察到由于脱层导致的磁性材料的腐蚀。此外,与Parylene C不同的聚对二甲苯化合物不能提供足够的防腐蚀保护,即使使用粘合促进剂,例如,如果应用于硅烷基界面层。

[0059] 本发明的复合涂层很好地粘附在磁体上,并且由于它具有由无机和有机成分组成的结构,它提供了对无机和有机物质的有效屏障。此外,玻璃状界面层也具有阻隔性能。

[0060] 在本发明特别优选的实施方案中,通过将磁体的形状特别改造成适于允许形成具有均匀的厚度的覆盖磁体的涂层,磁性材料的腐蚀保护进一步增强。为此目的,磁体没有尖锐的边缘,而是诸如柔化边缘的圆角形状。优选地,磁体是杆状的,具有沿纵向延伸穿过其中的通道,用于接收血管内血泵的电动机轴,磁体的相反的正端面被朝向通道斜切。通道不需要涂覆复合涂层,因为在血管内血泵中,该通道接收电动机轴并固定到其上。当然,为了安全起见,可以对通道进行涂覆。

[0061] 磁体可以是单件,或者可以由多个区段组成。在后一种情况下,每个区段设有本发明的涂层,以均匀的厚度或者完全围绕它或者至少围绕其暴露的表面。优选地,每个区段具有柔化边缘。

附图说明

[0062] 本发明将被进一步解释,参考附图,其中

[0063] 图1是一血管内血泵的示例性实施方案的纵向截面图,

[0064] 图2a是根据本发明的示例性单件式磁体的示意图,

[0065] 图2b是示出了图2a所示磁铁的细节的局部剖视图,

[0066] 图3是根据本发明的示例性分段式磁体的示意性俯视图。

[0067] 附图不按比例绘制。它们不应被解释为以任何方式限制本发明。

具体实施方式

[0068] 上面已经描述了图1中所示的血管内血泵10。该泵在构造上是常规的,但包括根据本发明的耐腐蚀永磁体1。在图1的泵中,磁体1是杆状的,相反的正端面是平的并且彼此平行。虽然根据本发明的复合涂层可以有效地保护具有如图1所示的尖锐边缘的磁体在长时间内免于被腐蚀,但在本发明中优选具有如图2和3所示形状的磁体。复合涂层的各个层在每个先前涂覆的复合涂层上完全地延伸。

[0069] 图2a示出了单件式磁体1,其具有杆形状和在纵向方向上延伸穿过其中的孔或通道。在如图1所示的血管内血泵10中使用磁体期间,通道接收电动机轴25。磁体的相反的正

端面4朝向通道呈锥形。磁体1在暴露于在间隙26流动的流体和锥形正端面4的外表面2处,设置有根据本发明的复合涂层。与电动机轴25相邻的内表面3可以涂覆或不涂覆。在外表面2和前表面4之间的过渡处的边缘5以及在前表面4和内表面3之间的过渡处的边缘6被涂覆。其边缘是柔化的,因此有利于形成良好粘附的均匀涂层。“N”和“S”表示磁铁的北极和南极。

[0070] 图2b是沿图2a中的点划线的局部剖视图。图2b示出了图2a中的磁体的环内的区域。图2b清楚地显示了柔化边缘5,6。

[0071] 图3示出了分段式磁体7。图3中所示的磁体具有四个区段8,8'。彼此相对的区段8具有相同的磁极性,如图3的俯视图中的“N”所示,并且彼此相对的区段8'具有相同的磁极性,在图3的顶视图中用“S”表示。结果,相邻的区段8,8'具有相反的磁极性。

[0072] 类似于图2中所示的单件式磁体,区段8,8'具有内表面,外表面,相反的正端面,在外表面和前表面之间的过渡处的边缘,以及在前表面和内表面之间的过渡处的边缘。正端面标记为4',边缘分别用5'和6'表示,对应于图2中的标记。另外,区段8,8'具有侧面9,9',在附图中由间隙分开。当然,当使用磁铁时,侧面9,9'彼此接触。磁铁的每个区段的所有表面可以完全被本发明的复合涂层覆盖,但是由于它们彼此接触而不暴露的侧面9,9'和由于它们接触电动机轴而不暴露的内表面,不需要被涂覆。优选地,所有区段的所有边缘都是柔化边缘。

[0073] 表1示出了涂有不同涂层的钕铁硼磁体的腐蚀试验结果。如下所述涂覆12个长度为12mm,直径为2.8mm的相同的圆柱形非磁化Nd₂Fe₁₄B烧结磁体,并在含有0.9重量%氯化钠的60°C水溶液中进行腐蚀试验。每天检查测样样本直至第60天,然后每周检查一次。磁性材料的腐蚀导致涂层的提升或变形。因此,在测试样本表面上涂层提升或形成凸起表明磁性材料的腐蚀。形成高度为0.1mm的凸起以及涂层的提升被确定为磁体失效的指示。

[0074] 以下列方式制备试样:

[0075] 所有试样:用异丙醇清洗未磁化的钕铁硼磁体(购得的,具有磷酸盐钝化物),然后在空气流中干燥。然后,涂覆涂层,并且在涂覆涂层之后,使涂覆的磁体在磁场中经受磁化。在涂覆本发明的复合涂层之前磁化磁体是不适当的。在适用的情况下,铝层的涂层厚度约为7μm,硅烷层的涂层厚度约为100nm,聚对二甲苯层的涂层厚度约为10μm。

[0076] 试样1和2:通过离子气相沉积用铝涂覆干燥磁体。在暴露于空气时,形成氧化铝层(天然氧化铝层)。然后,在其上等离子体涂覆Parylene C。

[0077] 试样3和4:通过离子气相沉积用铝涂覆干燥磁体。在暴露于空气时,在铝层的暴露表面处形成天然氧化铝层。没有进一步涂覆。

[0078] 试样5:通过离子气相沉积用铝涂覆干燥磁体。在暴露于空气时,形成天然氧化铝层。然后,通过等离子体涂覆施加甲基丙烯酸3-(三甲氧基硅烷)丙基酯(硅烷A-174),随后通过等离子体涂覆施加Parylene F。

[0079] 试样6和7:通过离子气相沉积用铝涂覆干燥磁体。在暴露于空气时,形成天然氧化铝层。然后,涂覆含有硅烷A-174的乙醇溶液(水/乙醇;乙酸达到pH约5到6;硅烷浓度约1%;反应时间约5分钟),并蒸发乙醇。最后,通过等离子体涂覆施加Parylene C。

[0080] 试样8:通过离子气相沉积用铝涂覆干燥磁体。在暴露于空气时,形成天然氧化铝层。然后,通过等离子体涂覆施加硅烷A-174,随后通过等离子体涂覆施加Parylene C。

[0081] 试样1至8的离子气相沉积在约10⁻³mbar的氩气中以约1000伏特和1500安培DC的电

势下进行。通常,约400至1000伏特和约500至1500安培DC是合适的。

[0082] 试样9和10:通过喷涂在干燥的磁体上涂覆乙烯和三氟氯乙烯的共聚物。将该涂层磁体进行烘烤,然后冷却。

[0083] 试样11和12:用聚苯硫醚树脂喷涂干燥的磁体,并在135℃下烘烤30分钟。

[0084] 表1

	试样#		直至失效的时间 t		
	实施例	比较例	t < 3 天	3 天 ≤ t < 1 月	t ≥ 6 个月
[0085]		1		x	
		2		x	
		3		x	
		4		x	
		5		x	
	6				x
[0086]	7				x
	8				x
		9	x		
		10	x		
		11	x		
		12	x		

[0087] 在60℃下在0.9%NaCl溶液中涂覆的Nd₂Fe₁₄B磁体的测试结果

[0088] 当涂层提升或屈曲(buckling)达到0.1mm时,磁铁失效

[0089] 当直至失效的时间为至少6个月(1个月=30天)时,磁铁通过测试。

[0090] 当通过测试时,即直至失效的时间至少为180天时,磁体在本发明方面是耐腐蚀的。

[0091] 试样样品9,10,11和12各自具有根据现有技术直接涂覆到钕铁硼磁体上的树脂涂层,在60℃的氯化钠溶液中在不到3天内失效。包含保护性铝/氧化铝层的试样样品1至5使用较长时间。试样样品3和4被铝/氧化铝层防腐蚀而没有任何额外的保护层,在不到1个月的时间内失效。当将由Parylene C组成的涂层直接涂覆在氧化铝层上,即没有基于硅烷的界面层(试样样品1和2)时,获得了相同的结果。另外,当在氧化铝层和聚对二甲苯层之间存在硅烷基界面层但是聚对二甲苯层不是由Parylene C组成时(试样样品5),实现了相同的结果。

[0092] 试样样品8具有与试样样品5基本相同的涂层组成,并且以相同的方式涂覆复合涂层的各个层。然而,在试样样品8中使用Parylene C而不是试样样品5的Parylene F。令人惊讶的是,这种轻微的改变导致试样样品8即使在6个月后也没有失效,而试样样品5在少于1个月时已经失效。

[0093] 试样样品6和7的涂层组成与试样样品8的涂层组成相同。然而,在试样样品8中,界面层通过等离子体涂覆而涂覆,而在试样样品6和7中使用湿法涂覆界面层。结果,试样样品6和7在一年后停止测试时仍然没有任何腐蚀迹象,而试样样品8在腐蚀性环境中不能使用12个月。

[0094] 上述测试结果清楚地表明,具有复合涂层的钕铁硼永磁体(所述复合涂层包括金属层,连接层和由聚(2-氯-对二甲苯)形成的外层),即使在侵蚀性的环境下也具有优异的耐腐蚀性,该永磁体可以有利地用于血管内血泵。

[0095] 测试结果还表明,连接层的涂覆方法影响耐腐蚀性。当连接层是通过湿法涂覆时,实现了特别优异的耐腐蚀性。

[0096] 为了实现最佳的防腐蚀保护,建议将本发明的复合涂层应用于非磁化的磁体,并且仅在涂覆涂层之后磁化该磁体。

[0097] 试样样品6,7和8同时满足上述两种条件。用本发明的复合涂层涂覆非磁化磁体,并在涂覆完整的复合涂层后进行磁化。结果,试样样品6,7和8在0.9重量%NaCl溶液在60℃下至少180天时,未显示任何涂层提升,并且屈曲小于0.1mm。因此,试样样品6,7和8是耐腐蚀磁体。

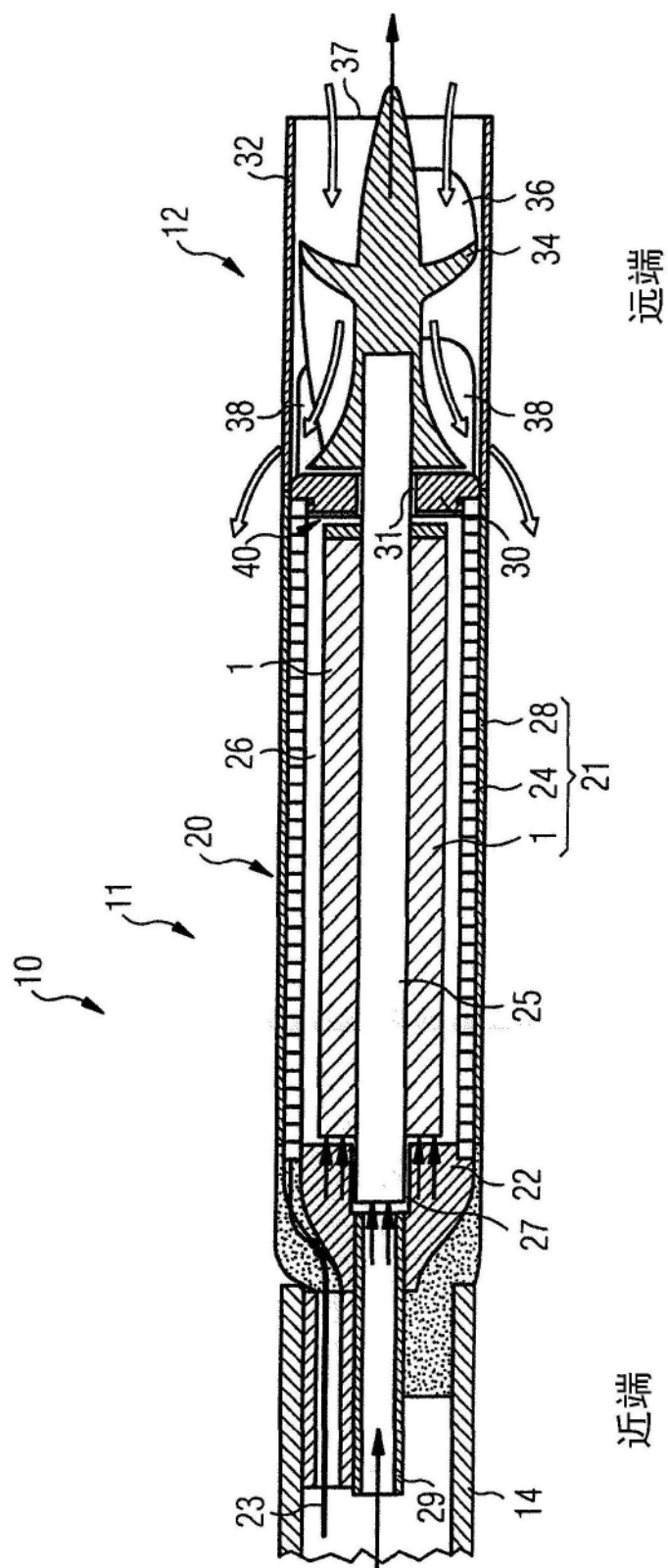


图1

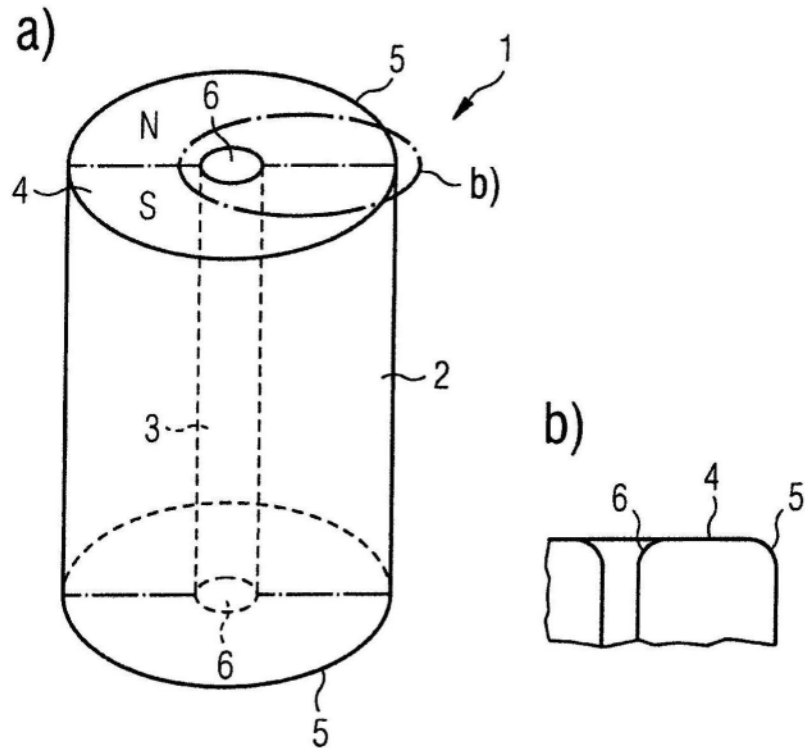


图2

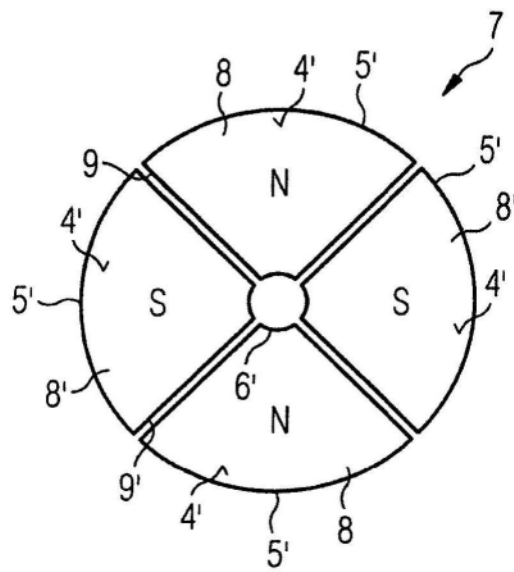


图3