



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102223801 A

(43) 申请公布日 2011. 10. 19

(21) 申请号 200980147357. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 11. 20

A01N 59/16 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 23/68 (2006. 01)

102008059164. 5 2008. 11. 24 DE

B01J 23/889 (2006. 01)

B01J 37/02 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 05. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/065540 2009. 11. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02010/057969 DE 2010. 05. 27

(71) 申请人 西门子公司

地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 克里斯琴·多耶 厄瑟斯·克鲁格

尤维·派里茨

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 贾静环

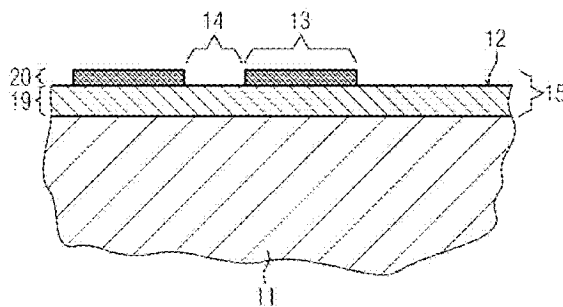
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

具有抗微生物表面的组件及其用途

(57) 摘要

本发明涉及具有抗微生物表面 (12) 的组件 (11)。根据本发明, 该表面 (12) 包括金属表面部份 (14) 和接触前者的 MnO₂ 表面部份 (13), 其中金属表面部份由 Ag 和 / 或 Ni 构成。出人意料地发现, 与纯金属相比, 这类材料配对提供了显著改进的抗微生物作用。特别是当使用毒理学上无害的 Ni 时, 这种抗微生物表面例如也可以用于食品工业中。该表面可以例如以组件的涂层 (15) 的方式进行施用, 其中金属表面部份和 MnO₂ 表面部份施用为两层 (19, 20)。



1. 具有抗微生物表面 (12) 的组件,其特征在于,所述表面 (12) 包括金属表面部份 (14) 和接触前者的 MnO_2 表面部份 (13),其中所述金属表面部份 (13) 由 Ag 和 / 或 Ni 构成,以及其中氧化锰至少部分地以 MnO_2 的 γ 晶型存在。

2. 根据权利要求 1 所述的组件,其特征在于,所述 MnO_2 的以 γ 晶型存在的结构部份大于 MnO_2 的 50 重量%。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的组件,其特征在于,所述组件包括提供抗微生物表面 (12) 的金属表面部份 (13) 的金属,以及将 MnO_2 层 (18) 仅部分覆盖地施用在该组件上。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的组件,其特征在于,所述组件包括提供抗微生物表面 (12) 的 MnO_2 表面部份 (13) 的陶瓷,以及将金属层仅部分覆盖地施用在该组件上。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的组件,其特征在于,所述组件包括涂层 (15),其提供了表面 (12) 的金属表面部份 (14) 和 MnO_2 表面部份 (13)。

6. 根据权利要求 5 所述的组件,其特征在于,所述涂层 (15) 包括金属层 (19),在所述金属层 (19) 上仅部分覆盖地施用 MnO_2 层 (20)。

7. 根据权利要求 5 所述的组件,其特征在于,所述涂层 (15) 包括提供 MnO_2 表面部份 (13) 的陶瓷层,在所述陶瓷层上仅部分覆盖地施用金属层。

8. 根据权利要求 5 所述的组件,其特征在于,所述涂层 (15) 包括提供 MnO_2 表面部份 (13) 的陶瓷,金属颗粒 (23) 嵌入该陶瓷中。

9. 根据权利要求 5 所述的组件,其特征在于,所述涂层 (15) 包括金属基体 (17), MnO_2 颗粒 (16) 嵌入所述金属基体 (17) 中。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的组件,其特征在于,所述组件或施用在该组件上的层包括不同于金属表面部份 (14) 和 MnO_2 的材料 (24),在该材料 (24) 中和 / 或上存在有颗粒 (25),其中各颗粒 (25) 在其表面上提供金属表面部份 (14) 和 MnO_2 表面部份 (13)。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的组件,其特征在于,所述表面的可润湿性低。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的组件用于对抗与组件接触的微生物和 / 或真菌的用途。

具有抗微生物表面的组件及其用途

[0001] 本发明涉及具有抗微生物表面的组件 (Bauteil) 及其使用方法。现有技术已知, 将不同的物质混合在一起以产生抗微生物作用。这些物质也可能适用于组件的涂层处理中。例如, JP 2001-152129 A 公开了一种粉末混合物, 其中也包含 MgO 和 Ni 等。将大量的不同物质混合在一起从而实现针对尽可能广谱的微生物的抗微生物作用 (参见 JP 2001-152129 A 的德温特 (Derwent) 摘要)。该粉末因此可以用于对抗微生物。“对抗 (Bekämpfung)” 广义上理解为抑制微生物的繁殖、杀灭微生物或使它们失活, 即阻止它们产生可能的有害作用。除了微生物如病毒和细菌外, 也可以实现针对真菌的抗微生物作用。

[0002] 然而, 根据 JP 2001-152129 A 的大量物质使得难以预测具体的抗微生物作用。另外, 抗微生物物质的混合物的作用尽管是广谱的, 但是最终作用不会很强劲。因此目的是获得一种组件及其用途, 该组件具有比较简单配置的抗微生物表面和比较强的抗微生物作用。

[0003] 从 WO 2006/050477 A2 中已知例如可以使用具有抗微生物作用的表面用于保持饮用水不含微生物。提出将过渡金属、过渡金属的氧化物、过渡金属的盐或这些物质的组合物用作抗微生物组件。过渡金属包括锰、银和镍, 作为过渡金属的氧化物包括氧化锰等。优选地, 可以同时使用大量活性物质以实现对抗不同微生物的广谱作用。

[0004] 该目的通过本发明开始所述的组件得以实现, 其中该表面包括金属表面部份和接触前者的 MnO_2 表面部份, 其中金属表面部份由 Ag 和 / 或 Ni 构成。在测试不同的由金属和陶瓷构成的物质配对时, 意外地发现 MnO_2 和 Ag 和 / 或 Ni 的配对具有特别强的抗微生物作用。以此方法, 可以以相对简单的方法生产具有抗微生物层的组件, 其中由于使用了相对少的抗微生物物质, 可以在目前的应用情况中更好地预测这些组件的作用及其与其他组件的相容性。

[0005] 组件的表面无需用金属表面部份和 MnO_2 表面部份完全覆盖。部分的涂层已足够实现抗微生物作用。根据具体的用途, 选择涂层的尺寸使得所获得的抗微生物表面足够获得所需的对抗微生物和 / 或真菌的作用。 MnO_2 表面部份占两个部份所形成的总表面的份额应为至少 10%, 优选为 30 至 70%, 特别为 50%。

[0006] 此外, 本发明还提出了 MnO_2 至少部分地以 γ 晶型 (Modifikation) 存在。 γ 晶型是由 MnO_2 形成的晶体的组织构型, 其有利地显示强效的催化作用。然而, MnO_2 的真正结构不只有 γ 晶型, 部分也以其他晶型 (例如 MnO_2 的 β 晶型) 存在。然而, 根据本发明一具体的实施方案, 以 γ 晶型存在的 MnO_2 结构部份应该大于 50 重量%。

[0007] 根据本发明的另一实施方案, 组件包括提供抗微生物表面的金属表面部份的金属, 将 MnO_2 层仅部分覆盖地施用在该组件上。在此涉及由 Ag 或 Ni 构成的组件, 由于它们的材料组成, 它们已经提供了一种制备抗微生物表面所需的成分。能够以特别有利的简单方式通过施用表面的其他部份构成的非覆盖性层 (即 MnO_2) 在这些组件上制备本发明表面。

[0008] 相反地, 以下也是可能的: 组件包括提供抗微生物表面的 MnO_2 表面部份的陶瓷, 以及将金属层仅部分覆盖地施用在该组件上。例如, 应该将组件设计成耐磨的陶瓷组件。这个陶瓷组件也不必仅由 MnO_2 构成。例如, 陶瓷可以是由不同类型的颗粒制备的烧结陶瓷, 其中

MnO₂ 是所述颗粒的其中一种。然而在该方案中,应该注意组件的加工温度必须低于 535℃, 因为 MnO₂ 在该温度转变至 MnO 从而失去了它在本发明的材料配对中极好的抗微生物性质。

[0009] 根据本发明的另一实施方案,组件包括涂层,该涂层提供了表面的金属表面部份和 MnO₂ 表面部份。在该方案中,可以对不同材料的组件进行涂覆,在此,本发明的层的抗微生物性质有利地仅通过层的性质或由其形成的抗微生物表面的性质而获得。在各情况中必须选择合适的涂覆方法用于相关的组件材料。

[0010] 作为组件上的层的制备方法,例如可以使用冷喷涂 (Kaltgasspritzen),其中抗微生物表面通过喷涂 MnO₂ 颗粒生成。在此,MnO₂ 仅形成抗微生物表面的一部份,金属表面部份由 Ni 和 / 或 Ag 形成。如已描述的,金属表面部份可以由组件自身提供,或者作为颗粒加入冷气流中,从而表面的金属表面部份通过形成的层而形成在一起。

[0011] 特别地,也可以使用仅部分具有 γ 晶型 MnO₂ 结构的 MnO₂ 颗粒。在这种情况下,冷喷涂必须在低于 γ 晶型的分解温度的操作温度下进行。这个温度是 535℃。当选择冷气流的温度时,在工艺上可以维持冷气流的温度距离该分解温度一定的安全间距。然而,已发现:在 MnO₂ 颗粒撞击表面时短时间超过这个温度不会对结构产生影响,因为这种温度的增加仅非常局限在加工的 MnO₂ 颗粒的表面区域中发生。保持在非临界温度范围内的颗粒的各个核表现出可以充分地稳定 γ 晶型的颗粒结构,从而 MnO₂ 结构的 γ 晶型也保持在颗粒的抗微生物活性表面上。

[0012] 此外,加热 MnO₂ 至超过 450℃ 将导致 MnO₂ 转化成 Mn₂O₃。然而这个过程仅缓慢进行,因此例如在冷喷涂时温度暂时高于该温度不会引起损害。

[0013] 为了保持 MnO₂ 的极好的抗微生物性质,MnO₂ 颗粒中必须至少部分含 γ 晶型结构。这可以通过混合 MnO₂ 颗粒和氧化锰 (Manganoxid) 颗粒的其他晶型实现。另一方案是颗粒包括混合相,其中 γ 晶型的 MnO₂ 不是颗粒中唯一存在的相。

[0014] 也有利的是,将 MnO₂ 颗粒加工为直径 > 100nm 的纳米颗粒。本发明含义内的纳米颗粒理解为直径 < 1 μ m 的颗粒。事实上意外发现了这样的 MnO₂ 小颗粒可以高效沉积在抗微生物表面上。一般的假定与此相反,即小于 5 μ m 的颗粒不能通过冷喷涂进行沉积,这是因为这些颗粒的质量小使得冷气流所给予的动能不足够进行沉积。还不能解释为什么该假定不具体适用于 MnO₂ 颗粒。除了运动变形 (kinetisch Deformation) 的作用外,层形成过程中的其他粘附机制似乎也起作用。

[0015] MnO₂ 纳米颗粒的加工过程具有的优势是,通过相对少的材料可以实现相对大的比表面以及显著提高抗微生物作用。抗微生物表面的 MnO₂ 表面部份和金属表面部份之间的界限也有利地以这种方式加长,这也显著提高了抗微生物性质。

[0016] 有利的是使用了 MnO₂ 颗粒和用于抗微生物表面的金属表面部份的金属颗粒 (即 Ni 和 / 或 Ag) 的混合物。具体地,通过选择冷气流中的合适温度和颗粒速度可以控制进入颗粒的能量输入,从而控制所制备层的形成抗微生物表面的特定 (或内部) 表面。借由所制备的层的高孔隙率,可以增大内部表面以获得增大的抗微生物表面。以此方式,可以增加抗微生物作用。与此相反但是也有利的是,表面尽可能地光滑以抵抗被污染的倾向。

[0017] 除了通过冷喷涂进行沉积外,其他的制备方法当然也是可能的。例如,抗微生物表面可以电化学方式制备。在这个情况中,从电解液中以电化学方式沉积出抗微生物表面的金属表面部份作为层,其中 MnO₂ 颗粒悬浮在电解液中。在电化学沉积过程中,这些颗粒然

后结合入形成的层中,并因此也在层的表面上形成 MnO_2 表面部份。

[0018] 另一方法可以如下获得:层由至少含有 MnO_2 的陶瓷制备。为此目的,形成所需陶瓷前体的陶瓷先驱体聚合物(*präkeramisch Polymer*)与金属颗粒的混合物可以在溶液中施用至待涂覆的组件上。首先溶剂蒸发,然后通过热处理转化成陶瓷,优选低于 MnO_2 的 γ 晶型的分解温度 ($535^\circ C$)。更好的是,温度保持低于 $450^\circ C$ 以防止形成 Mn_2O_3 。

[0019] 通过所述方法,也可以实现本发明组件的以下实施方案。如此所制备的涂层可以具有金属层,在所述金属层上仅部分覆盖地施用 MnO_2 层。金属层因此形成了表面的金属表面部份,表现为没有被 MnO_2 层覆盖的位置。在这个组件设计中有利的是,需要仅非常少量的 MnO_2 。也可以组合使用以上所述的制备方法。例如,以电镀方式制备金属层,通过冷喷涂方式制备仅部分覆盖的 MnO_2 层。

[0020] 另一方案是涂层包括提供 MnO_2 表面部份的陶瓷层,其中在该陶瓷层上仅部分覆盖地施用金属层。如果陶瓷层的性能在结构条件上(例如腐蚀防护)有利于组件时,这个组件设计是重要的。

[0021] 还可行的方案是,该涂层由提供 MnO_2 表面部份的陶瓷构成,并且金属颗粒嵌入该陶瓷中。这特别有利于陶瓷层经受磨损的情况,并且在渐进的磨损(例如层脱落)的情况下可以保持其抗微生物性质。后者通过以下得到保证:在陶瓷层脱落时,暴露了越来越多的 MnO_2 颗粒,这保证了表面上的 MnO_2 表面部份。当然如下也是可行的,该层具有金属基体并且 MnO_2 颗粒嵌入该金属基体中。以下论点也适用于所述层:在层脱落时可以保持抗微生物性质。

[0022] 也可以这样设计组件,使得组件或组件上施用的层由不同于金属表面部份和 MnO_2 的材料构成,以及在该材料中(在经受磨损时,见上)和/或材料上存在有颗粒,各颗粒在其表面(意为颗粒表面)上提供了金属表面部份和 MnO_2 表面部份。在此涉及的是有利的特制(*maßgeschneidert*)的具有抗微生物性质的颗粒,其可以普遍地引至任何表面上或引入任何基体中。在具体的情况中,必须选择适于引入或施用的方法。以这种方式,例如也可以制备具有抗微生物性质的由塑料构成的组件。引入层或组件中的颗粒当经受磨损时会暴露出来,或者在组件具有多孔结构的情况下,如果颗粒形成孔壁,它们也可以参与抗微生物作用。

[0023] 特别有利的是组件具有可润湿性差的表面。该表面适用于应当具有自洁净性能的组件,因为例如它们暴露在大气条件下。已发现:自洁净性质,其基本上取决于表面有限的可湿性,如果微生物在该表面上接种时该自洁净性质会减弱。这可以通过该表面的抗微生物作用进行抑制,使得自洁净作用有利地长时间保持。

[0024] 最后,本发明也涉及上述组件用于对抗与组件接触的微生物和/或真菌的用途。类似地,上述描述也适用于该组件的用途。

[0025] 以下参考附图描述本发明的其他细节。各个图中通过相同的附图标记表示相同或相应的附图元素,并且仅当各个图之间存在差别时进行多次解释。图 1 至 5 示出了具有不同抗微生物表面的本发明组件的各个实施方案。

[0026] 图 1 至 5 分别示出了具有表面 12 的组件 11,表面 12 具有抗微生物性质。这些性质是由如下产生的:表面分别具有由 MnO_2 构成的部份 13,以及进一步提供由 Ag 或 Ni 构成的金属表面部份 14。

[0027] 然而,在各截面中所示的组件 11 的结构存在着差异。根据图 1 的组件自身由 Ni 或 Ag 构成,从而其表面 12 自动提供金属表面部份 14。另外,在表面 12 上形成了 MnO_2 岛状区域,由此提供部份 13。这些可以例如通过冷喷涂施用为非覆盖性涂层。

[0028] 图 2 示出了组件 11,其由不适合于产生表面抗微生物性质的材料制备。因此,在该组件 11 上使用 Ni 或 Ag 的金属层 15。在该提供部份 14 的层上, MnO_2 以图 1 中所述方式施用从而也生成部份 13。

[0029] 图 3 示出了金属层也可以用 MnO_2 颗粒 16 掺杂,即这些颗粒位于金属层 15 的金属基体 17 中。就此而言,它们也形成了提供部份 13 的表面 12 的那些部分。该表面的其余部分形成部份 14。

[0030] 在图 4 中,涂层 15 通过陶瓷基体 21 形成,其中陶瓷基体 21 具有孔 22,其增加相对组件的外表面 12 的内表面,因此也增强了抗微生物作用。在陶瓷基体 21 中,提供了金属颗粒 23,其在表面 12 上提供部份 13 以及在孔中也可以产生抗微生物作用。也如图 2 和图 3 中的情况,根据图 4 的组件 11 可以由任何材料制备,其中仅需要确保涂层 15 粘附在组件 11 上。

[0031] 根据图 5 的组件 11 包括由任何材料 24(如塑料)制备的基体。向这个基体中引入颗粒 25,各颗粒的表面包括由 Ni 或 Ag 构成的金属表面部份以及 MnO_2 表面部份。在根据图 5 的实施方案中,颗粒自身由金属构成,陶瓷部份形成在颗粒的表面上。相反的结构当然也是可能的。组件 11 的表面 12 上的颗粒有一部分是暴露的,由此形成金属表面部份 14 和 MnO_2 表面部份 13。也存在由不具有抗微生物作用的塑料制备的表面 26 的部份 26。可以直接通过材料 24 中的颗粒 25 的填充度影响所述各部份的比率。

[0032] 下文所示的表格显示根据本发明的表面样本具有抗微生物性质。在试验中测试以下表面。纯 Ni 表面,由 Ni 和 Pd 形成的表面,根据本发明的具 Ni 和 MnO_2 的表面,作为进一步参考的由 Ni、Pd 和 MnO_2 构成的表面以及最后的根据本发明由 Ag 和 MnO_2 构成的表面。检测具有 Pd 的参考表面,因为是强效的抗微生物作用归因于该材料自身及其与 Ag 的组合。研究纯 Ni 表面为了得到该金属本身的抗微生物作用的参考值。Ag 和 Ag/Pd 的抗微生物作用是广为人知并且得到证实的,所以未对这样的样本进行测试。

[0033] 所测的表面通过借助冷喷涂制备层而产生。根据所需的表面组成,喷涂合适的粉末混合物。发现:特别地可以出人意料的的高的浓度加工 MnO_2 ,使得可以在表面上获得较大部份的 MnO_2 。

[0034] 为了证实抗微生物作用,表面上接种大肠杆菌 (*Escherichia coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*)。根据 ASTM E 2180-01 测试材料。将测试微生物在相关表面上培育半小时或 4 小时,然后确定存活的微生物。测试表面在测试期间放置于 $20^{\circ}C$ 。悬浮测试微生物,悬浮液的微生物为 10^6 至 10^7 个 /ml。通过分别涂覆 0.5ml 的微生物悬浮液污染测试表面,其中微生物悬浮液在测试期间中水平放置。在不同的时间后,即在半小时后和在 4 小时后确定可以回收 (rückgewinnbar) 的微生物的数目。为了确定菌落形成单位 (CFU) 的数目,培育从样本中移去的残留微生物。将回收的 CFU 数目除以算术上在整个测试表面上存在的初始微生物得到比值,从而表格中示出的百分比数值是仍存活的剩余微生物的数量的指标。

[0035]

培育时间	大肠杆菌				
	Ni	Ni+Pd	Ni+MnO ₂	Ni+MnO ₂ +Pd	Ag+MnO ₂
0.5 小时	18.9%	23.3%	2.3%	15.2%	1.4%
4 小时	3.0%	<0.1%	<0.1%	<0.1%	<0.1%

[0036]

培育时间	金黄色葡萄球菌				
	Ni	Ni+Pd	Ni+MnO ₂	Ni+MnO ₂ +Pd	Ag+MnO ₂
0.5 小时	18.0%	36.3%	1.3%	31.7%	7.7%
4 小时	7.9%	0.1%	<0.1%	<0.1%	<0.1%

[0037] 通过比较表格中示出的测试结果得出：仅由 Ni 和 MnO₂ 或者 Ag 和 MnO₂ 构成的表面显示了最突出的抗微生物性质，其特别通过半小时后的数值得到证实。因此，杀微生物作用不仅几乎完全而且快速。也已示出：Ni 和 MnO₂ 的配对不差于 Ag 和 MnO₂ 的配对，尽管单独的 Ni 与单独的 Ag 不同，并不具有出色的抗微生物性质。

[0038] 因此本发明具有以下优势：取代常用于杀微生物的银，可以使用生理学上完全安全的 Ni。这使得根据本发明的表面也可以应用于例如食品工业中，这排除了由于使用含银表面而进入溶液中的银离子。

[0039] 此外还注意到，抗微生物作用不能使用 MnO₂ 和金属的任意配对而产生。如通过 Ni+Pd 实例以及 Ni+Pd+MnO₂ 实例所示，抗微生物作用由于 Pd 的存在而减弱，在产生抗微生物表面时这是必须要考虑的。在这种情况下，如果金属组件自身的表面削弱 Ni-MnO₂ 或 Ag-MnO₂ 系统的抗微生物性质，则该金属组件应该通过提供抗微生物表面的层完全覆盖。

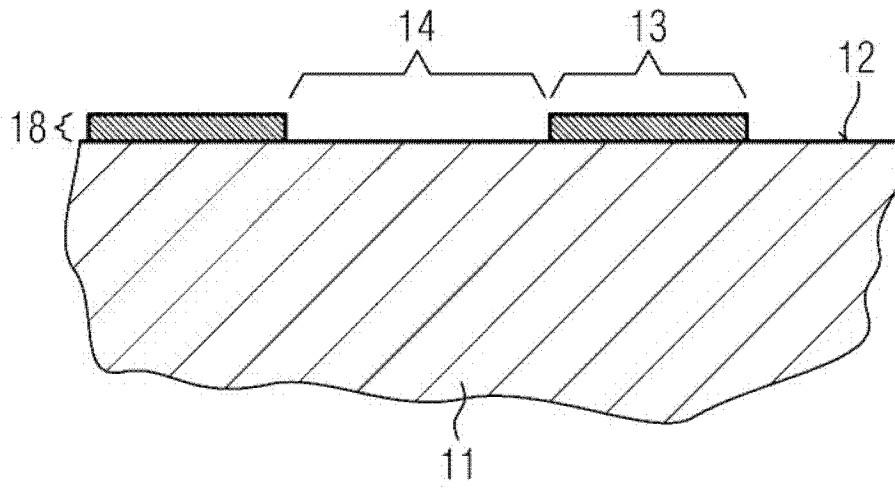


图 1

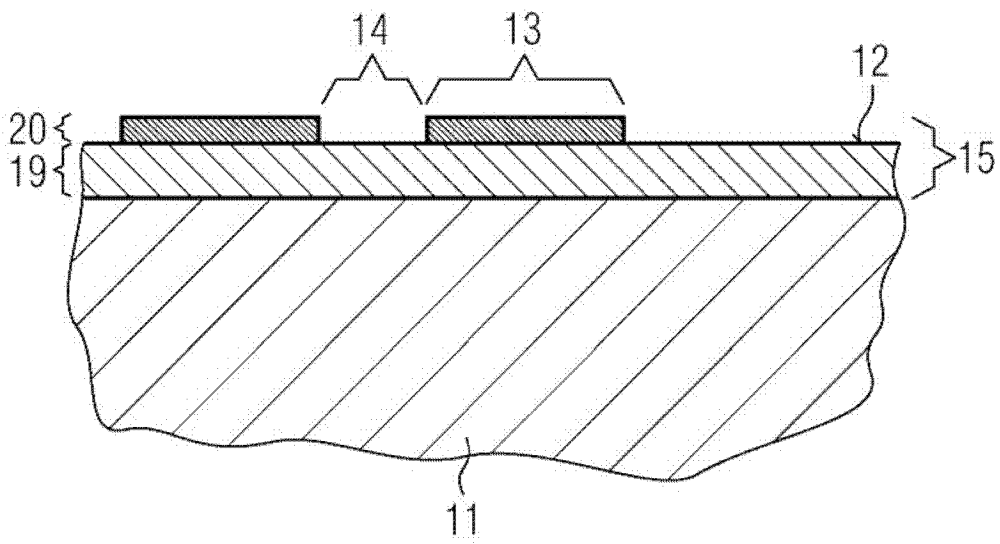


图 2

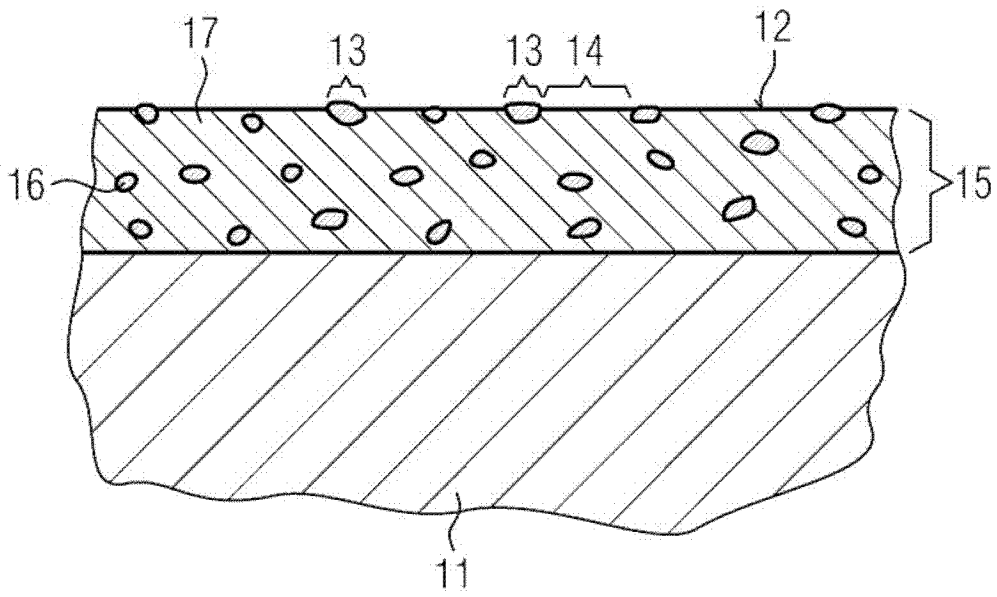


图 3

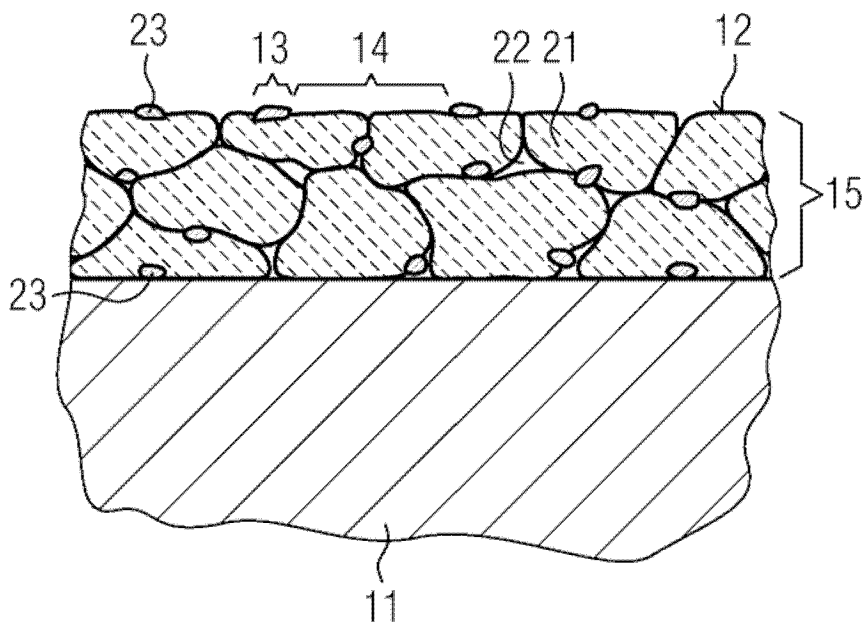


图 4

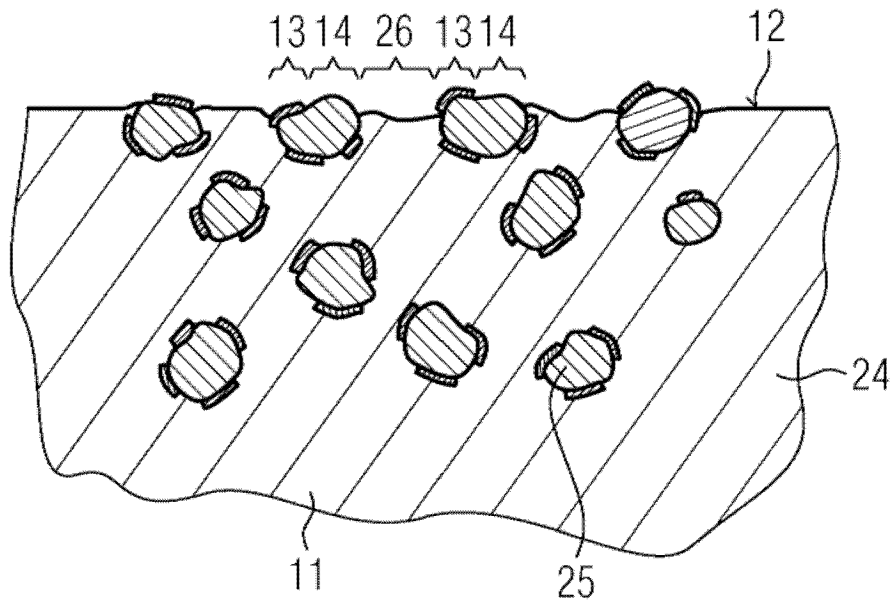


图 5