

- 1 -

Zinkmolybdat mit trikliner Kristallstruktur als antimikrobieller Wirkstoff

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer triklinen Form von Zinkmolybdat
5 (ZnMoO₄) als antimikrobieller Wirkstoff, Verbundwerkstoffe, welche solches
Zinkmolybdat umfassen und Verfahren zur deren Herstellung.

Um die Anlagerung von Mikroorganismen zu verhindern werden Oberflächen
von Gegenständen mit antimikrobiellen Wirkstoffen behandelt oder mit
10 antimikrobiellen Eigenschaften ausgestattet. Zur Bekämpfung der
Mikroorganismen werden unter anderem Desinfektionsmittel bzw. Biozide
eingesetzt. Ein großer Nachteil der Verwendung von organischen Bioziden
ist jedoch die Entwicklung von Resistenzen und Kreuzresistenzen unter den
Mikroorganismen. Daher wird vermehrt nach Alternativen gesucht, um
15 Mikroorganismen wirkungsvoll zu bekämpfen und die Besiedelung von
Oberflächen mit Mikroorganismen zu verhindern. Eine Möglichkeit besteht in
der Verwendung von Metallen und Metallverbindungen. Aufgrund ihrer guten
antimikrobiellen Wirkung werden insbesondere Silber und Kupfer häufig
eingesetzt. Dabei wird in einer ersten Variante das elementare Metall in einer
20 Form mit möglichst großer Oberfläche bereitgestellt, um eine hohe Aktivität
zu erzielen. In Frage kommen hier insbesondere Nanopartikel, geschäumtes
Metall oder auf einem Träger fixierte Nanopartikel. Eine zweite Variante sieht
die Bereitstellung von löslichen Metallsalzen vor, die beispielsweise in
Zeolithen oder direkt in ein Verbundmaterial eingebracht sind. Nachteilig ist
25 jedoch, dass die genannten Edelmetalle bzw. Edelmetallionen
vergleichsweise teuer sind und zudem durch schwefelhaltige Verbindungen
oder hohe Elektrolytkonzentrationen nahezu vollständig inaktiviert werden.

- 2 -

In letzter Zeit wurde auch die Verwendung von Molybdaten und Wolframaten als antimikrobielle Wirkstoffe diskutiert. Diese Verbindungen sind vergleichsweise kostengünstig und zudem ungiftig, da sie in Wasser praktisch unlöslich sind. Die antimikrobielle Wirksamkeit der bisher
5 untersuchten Molybdate und Wolframate ist jedoch häufig nicht ausreichend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen anti-mikrobiellen Wirkstoff mit verbesserter Aktivität und eine kostengünstige Möglichkeit zum effektiven Schutz von Materialien und Oberflächen gegen die Ansiedelung
10 von Mikroorganismen bereitzustellen.

Zinkmolybdat, dessen antimikrobielle Wirkung im Fachbereich bereits beschrieben wurde, liegt üblicherweise in tetragonaler Kristallstruktur vor. Es ist in Wasser unlöslich und daher praktisch ungiftig. In der vorliegenden
15 Erfindung wurde jedoch überraschend gefunden, dass Zinkmolybdat neben der bekannten tetragonalen Kristallstruktur auch in trikliner Kristallstruktur stabil vorliegen kann und in dieser Form eine deutlich höhere antimikrobielle Wirksamkeit zeigt als in andern Kristallformen. Die Wirkung ist im Vergleich zu der von tetragonalem Zinkmolybdat bei gleicher Korngröße signifikant
20 verbessert.

Triklines Zinkmolybdat kann durch Ultraschall-unterstützte Umsetzung einer Lösung eines oder mehrerer wasserlöslicher Molybdate mit einer Lösung eines oder mehrerer wasserlöslicher Zink(II)salze erhalten werden. In
25 Gegenwart von Ultraschall fällt das bei der Umsetzung der Eduktsalze entstehende wasserunlösliche Zinkmolybdat in Form trikliner Kristalle aus. Abhängig von der Dauer der Reaktion und der Beschallung kann dabei die Korngröße der triklinen Kristalle variieren.

30 Eine besonders gute antimikrobielle Wirksamkeit wurde erfindungsgemäß für Zinkmolybdat in Form von Partikeln mit trikliner Kristallstruktur und einer

- 3 -

mittleren Korngröße im Bereich von 0,10 µm bis 5,0 µm, bevorzugt zwischen 0,25 µm und 5,0 µm gefunden.

Ein erster Aspekt der Erfindung betrifft daher die Verwendung von
5 Zinkmolybdat als antimikrobieller Wirkstoff, wobei ZnMoO_4 in Form von
Partikeln mit trikliner Kristallstruktur und einer mittleren Korngröße zwischen
0,1 µm und 5,0 µm, bevorzugt 0,25 µm und 5,0 µm vorliegt. Gemäß einer
weiteren Ausführungsform ist die Verwendung von triklinem ZnMoO_4 mit
einer mittleren Korngröße im sub-mikron Bereich, d.h. von 0,1 µm bis kleiner
10 1,0 µm, bevorzugt.

Triklines Zinkmolybdat ist für Menschen und Tiere nicht toxisch und weist
damit eine exzellente Biokompatibilität auf. Es kann vergleichsweise
kostengünstig hergestellt werden und zeigt bereits in geringen Mengen eine
15 starke antimikrobielle Wirkung. Darüber hinaus wird Zinkmolybdat durch
schwefelhaltige Verbindungen oder durch eine hohe Elektrolytkonzentration
nicht inaktiviert, sondern behält seine Wirksamkeit.

Zinkmolybdat mit trikliner Kristallstruktur und der oben angegebenen
20 Korngröße zeigt eine hohe antimikrobielle Aktivität gegen ein breites
Spektrum an Mikroorganismen, einschließlich Algen, Pilzen und Viren, sowie
grampositiven und gramnegativen Mikroorganismen ungeachtet deren
Antibiotikaresistenz. Beispiele für Mikroorganismen, gegen die triklinen
Zinkmolybdat gemäß der Erfindung wirksam ist sind unter anderem
25 *Lactobacillus acidophilus*, *Pseudomonas*, z.B. *P. aeruginosa*, Salmonellen,
z.B. *S. aureus*, *E. coli*, *Candida Spp*, *C. albicans*, *C. glabrata* und *C.*
tropicalis, Legionellen, Listerien; Viren wie z.B. Influenza, Ebstein Barr
Viren, Rotaviren und Noroviren; sowie *Aspergillus niger*, *fumigatus* und
flavus. Die antimikrobielle Wirkung ist bei gleicher Korngröße im Vergleich zu
30 Zinkmolybdat anderer Kristallstruktur deutlich erhöht. In einer bevorzugten
Ausführungsform der Erfindung weist das erfindungsgemäße Zinkmolybdat
eine besondere Wirksamkeit gegen Algenwachstum auf.

- 4 -

Bevorzugt liegt die Korngröße von ZnMoO_4 im Bereich von im Bereich von 0,10-2,5 μm , stärker bevorzugt im Bereich von 0,15-2,5 μm , und stärker bevorzugt im Bereich von 0,2 μm bis kleiner 1,0 μm . Kleinere Partikel als
5 0,10 μm und insbesondere Nanopartikel sind erfindungsgemäß nicht vorgesehen. Es wurde gefunden, dass bei einer triklinen Kristallstruktur von Zinkmolybdat bei einer mittleren Korngröße in Mikrometerbereich eine hervorragende antimikrobielle Wirksamkeit erreicht wird, sodass die mit Nanopartikeln verbundenen Risiken vermieden werden können. Im sub-
10 mikron Bereich ist Zinkmolybdat mit trikliner Kristallstruktur besonders wirksam.

Triklines Zinkmolybdat selbst ist wasserunlöslich. Bei Kontakt mit Wasser, oder Luftfeuchtigkeit bewirkt Zinkmolybdat eine Absenkung des pH-Werts.
15 Das Zinkmolybdat selbst geht dabei nicht in Lösung und wird nicht abgebaut oder aus einem Material ausgewaschen.

Für eine antimikrobielle Verwendung kann triklines Zinkmolybdat allein oder in Kombination mit weiteren Wirkstoffen und/oder Hilfsstoffen eingesetzt
20 werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird triklines Zinkmolybdat mit Molybdänoxid MoO_3 kombiniert, da sich dadurch die antimikrobielle Wirksamkeit noch weiter verbessern lässt. MoO_3 kann in grundsätzlich beliebiger Kristallstruktur vorliegen, beispielsweise orthorhombisch oder monoklin. MoO_3 mit orthorhombischer Kristallstruktur hat
25 sich erfindungsgemäß als besonders vorteilhaft erwiesen. Triklines ZnMoO_4 und MoO_3 können in Form eines Gemischs von Kristallen oder als Mischkristalle vorliegen. Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines Gemischs oder Mischkristalls von triklinem ZnMoO_4 und orthorhombischem MoO_3 .

30

Weitere Vorteile ergeben sich, wenn triklines Zinkmolybdat in Kombination mit wenigsten einem Hydrophilierungs- oder Hygroskopierungsmittel

- 5 -

verwendet wird. Besonders bevorzugte Hydrophilierungs- und Hygroskopierungsmittel werden nachstehend beschrieben.

Erfindungsgemäß kann triklines Zinkmolybdat in ein Material, welches mit
5 antimikrobiellen Eigenschaften ausgestattet werden soll, eingebaut oder zumindest auf dessen Oberfläche abgelagert werden. Auf diese Weise resultiert ein antimikrobiell wirksamer Verbundwerkstoff.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein
10 antimikrobiell wirksamer Verbundwerkstoff umfassend ZnMoO_4 in Form von Partikeln mit trikliner Kristallstruktur und einer mittleren Korngröße zwischen $0,1\ \mu\text{m}$ und $5,0\ \mu\text{m}$, stärker bevorzugt zwischen $0,20\ \mu\text{m}$ und $5,0\ \mu\text{m}$, stärker bevorzugt zwischen $0,25\ \mu\text{m}$ und $5,0\ \mu\text{m}$, stärker bevorzugt im Bereich von $0,50\ \mu\text{m}$ und $2,5\ \mu\text{m}$ und nochmals stärker bevorzugt im Bereich von $0,70\ \mu\text{m}$
15 bis $1,5\ \mu\text{m}$. Gemäß einer Ausführungsform ist die Verwendung von triklinem ZnMoO_4 im Verbundwerkstoff mit einer mittleren Korngröße im submikron Bereich, d.h. von $0,1\ \mu\text{m}$ bis kleiner $1,0\ \mu\text{m}$, bevorzugt.

Unter einem Verbundwerkstoff wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein
20 Werkstoff verstanden, der aus zwei oder mehreren miteinander verbundenen Materialien besteht, wobei zumindest eines der Materialien das trikline Zinkmolybdat wie oben definiert ist. Der weitere Werkstoff kann grundsätzlich aus einem beliebigen Material ausgebildet sein und beispielsweise auch selbst einen Verbundwerkstoff darstellen.

25 Die Anwesenheit von triklinem Zinkmolybdat verleiht einem erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff eine antimikrobielle Wirkung. Die Haftfähigkeit pathogener Keime ist stark reduziert. Die Proliferation von Mikroorganismen und die Biofilmbildung werden gehemmt. Dies ist
30 beispielsweise in Krankenhäusern, Pflegeheimen usw. von besonderer Bedeutung, da Mikroorganismen in Biofilmen durch Antibiotika, organische Biozide, Desinfektionsmittel und dergleichen nicht oder zumindest nicht

- 6 -

dauerhaft entfernbar sind. Da eine Absenkung des pH-Werts lediglich im Bereich der Oberflächengrenzschicht des Verbundwerkstoffs, bzw. eines aus diesem gefertigten Bauteils oder Produkts benötigt wird, sind entsprechend geringe Mengen an Zinkmolybdat im Bereich der Oberfläche ausreichend,
5 um die gewünschte antimikrobielle Wirksamkeit zu erreichen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Haftfähigkeit von Algen und/oder Biofilmen auf Oberflächen reduziert. Entsprechend stellt die Verwendung des erfindungsgemäßen Zinkmolybdats zur Verhinderung von
10 Fouling, d.h. der unerwünschten Ansiedlung von Organismen auf technischen Oberflächen, wie z.B. Schiffsrümpfen, eine bevorzugte Ausführungsform der der Erfindung dar.

Triklines Zinkmolybdat ist im Wesentlichen nicht wasserlöslich, sodass es
15 aus dem Verbundwerkstoff nicht ausgewaschen wird, sondern dort verbleibt und über die gesamte Lebensdauer des Verbundwerkstoffs seine antimikrobielle Wirksamkeit aufrechterhalten bleibt. In diesem Zusammenhang wurde überraschend gefunden, dass triklines Zinkmolybdat sogar noch besser im Werkstoff zurückgehalten wird als Zinkmolybdat mit
20 anderer Kristallstruktur.

Der wenigstens eine weitere Werkstoff des Verbundwerkstoffs kann grundsätzlich aus beliebigen Werkstoffklassen ausgewählt sein. Beispielsweise kann es sich um einen anorganischen, metallischen,
25 keramischen oder organischen Werkstoff oder beliebige Kombinationen davon handeln. Als weitere Werkstoffe kommen grundsätzlich beispielsweise Kunststoffe, Farben, Lacke, Silikone, Gummi, Kautschuk, Melamin, Acrylate, Methylacrylate, Wachse, Epoxydharze, Glas, Metall, Keramik und weitere in Frage. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der
30 erfindungsgemäße Verbundwerkstoff als weiteren Werkstoff zumindest ein organisches Polymer, bzw. ein Compound und/oder ein Silikon. Der Werkstoff, in oder auf welchen zum Zwecke der antimikrobiellen Ausstattung

- 7 -

das triklone Zinkmolybdat eingebracht wird, kann eine feste und/oder flüssige Matrix bilden. Es kann vorgesehen sein, dass triklines Zinkmolybdat derart zugegeben wird, dass es zwischen 0,1 % und 10 % (Gewichts- oder Volumenprozent) des Gesamtgewichts bzw. Gesamtvolumens ausmacht.

5

Der Verbundwerkstoff kann grundsätzlich als Schichtverbund, Faserverbund, Teilchenverbund oder Durchdringungsverbund ausgebildet sein.

Im Prinzip kann der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff bei
10 Standardbedingungen fest oder flüssig vorliegen. Beispielsweise kann der Verbundwerkstoff in Form einer Lösung, Suspension und/oder Dispersion, beispielsweise als Lack bzw. flüssiges Beschichtungsmittel ausgebildet sein. Bevorzugt ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Zinkmolybdat als Lack oder flüssiges Beschichtungsmittel. Erfindungsgemäße Lacke oder
15 Beschichtungsmittel können auf jegliche geeignete Oberfläche wie Kunststoffe, Metalle, Holz, Stein und andere Baumaterialien aufgetragen werden. Eine Aushärtung des Verbundwerkstoffs erfolgt in einem solchen Fall nach dem Aushärten.

20 Triklones Zinkmolybdat kann auf der Oberfläche des Verbundwerkstoffs angeordnet und/oder im Verbundwerkstoff verteilt sein. Bevorzugt ist gemäß der Erfindung eine Anordnung von triklinem Zinkmolybdat im Bereich der Oberfläche des Verbundwerkstoffs, da hier eine antimikrobielle Wirkung gewünscht ist. Beispielsweise kann Zinkmolybdat als Schicht oder
25 Bestandteil einer Schicht auf ein Substrat bzw. Trägermaterial aufgebracht sein. Grundsätzlich können dabei nur ein oder mehrere Bereiche der Oberfläche oder die gesamte Oberfläche des Verbundwerkstoffs durch triklines Zinkmolybdat antimikrobiell ausgestattet sein. Alternativ oder zusätzlich kann triklines Zinkmolybdat auch innerhalb des Verbundwerkstoffs
30 angeordnet bzw. im Verbundwerkstoff verteilt vorliegen. Dadurch wird gewährleistet, dass die antimikrobielle Wirkung auch bei einer oberflächlichen Abnutzung des Verbundwerkstoffs dauerhaft erhalten bleibt.

In Abhängigkeit des Verwendungszwecks kann der Verbundwerkstoff im Rahmen der vorliegenden Erfindung grundsätzlich als Halbzeug, d.h. als halbfertiges Material vorliegen, das erst nach weiteren Verarbeitungsschritten
5 seine endgültige Verwendungsform erreicht. Alternativ kann der Verbundwerkstoff bereits als fertiges Bauteil ausgebildet sein, welches ohne weitere Verarbeitungsschritte seinem gewünschten Verwendungszweck zugeführt werden kann.

10 In einem erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff kann triklines Zinkmolybdat allein oder in Kombination mit weiteren Wirkstoffen und/oder Hilfsstoffen enthalten sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird triklines Zinkmolybdat mit Molybdänoxid MoO_3 kombiniert, da sich dadurch die antimikrobielle Wirksamkeit noch weiter verbessern lässt. MoO_3 kann in
15 grundsätzlich beliebiger Kristallstruktur vorliegen, beispielsweise orthorhombisch oder monoklin. MoO_3 mit orthorhombischer Kristallstruktur hat sich erfindungsgemäß als besonders vorteilhaft erwiesen. Triklines ZnMoO_4 und MoO_3 können in Form eines Gemischs von Kristallen oder als Mischkristalle vorliegen. Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines
20 Gemischs oder Mischkristalls von triklinem ZnMoO_4 und orthorhombischem MoO_3 .

In einer bevorzugten Ausführungsform weist ein erfindungsgemäßer Verbundwerkstoff neben triklinem ZnMoO_4 und ggf. MoO_3 keine zusätzlichen
25 antimikrobiell wirksamen Verbindungen, wie beispielsweise Silber oder Silberverbindungen, insbesondere Nanosilber oder lösliche Silberverbindungen wie Silbernitrat oder dergleichen auf. Kupfer, organische Biozide, Zeolithe und dergleichen sind vorzugsweise ebenfalls nicht in einem erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff enthalten. Auf diese Weise werden
30 eine bessere Umweltverträglichkeit und eine erhebliche Kostensenkung erreicht.

- 9 -

Der Massegehalt von triklinem Zinkmolybdat bezogen auf die Gesamtmasse des Verbundwerkstoffs liegt vorteilhafterweise zwischen 0,1 und 80 Gew.-%, insbesondere zwischen 1,5 und 30 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 1,8 und 5,0 Gew.-%. Bei diesem Massenverhältnis wird eine besonders hohe
5 antimikrobielle Wirksamkeit bei möglichst geringem Materialeinsatz an Zinkmolybdat sichergestellt.

Die Verwendung von Partikeln mit den genannten mittleren Korngrößen bietet den besonderen Vorteil, dass einerseits eine besonders hohe
10 antimikrobielle Wirksamkeit realisiert werden kann und der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff andererseits frei von Nanopartikeln ist. Darüber hinaus führt die Einbringung von ZnMoO_4 mit erfindungsgemäßer Korngröße zu keiner Eintrübung der entsprechend dotierten Verbundwerkstoffe. Klare Lacke bleiben auch nach Einbringung von
15 erfindungsgemäßigem ZnMoO_4 klar.

Weitere Vorteile ergeben sich, wenn triklines Zinkmolybdat in Kombination mit wenigsten einem Hydrophilierungs- oder Hygroskopierungsmittel verwendet wird, das zumindest im Bereich der Oberfläche des
20 Verbundwerkstoffs angeordnet ist. Auf diese Weise wird die antimikrobielle Wirksamkeit in besonders trockenen Umgebungen, also beispielsweise bei sehr geringer Luftfeuchtigkeit und dementsprechend geringen verfügbaren Wassermengen, die für das Ausbilden einer sauren Oberflächengrenzschicht wichtig sind, wesentlich erhöht. Beispiele für geeignete Hydrophilierungs-
25 und/oder Hygroskopierungsmittel sind insbesondere SiO_2 , insbesondere in Form von Kieselgel oder als pyrogenes Siliziumdioxid. Diese bilden eine Art Feuchtigkeitspuffer und gewährleisten so eine Mindestfeuchte im Produkt. Außerdem wurde gefunden, dass die Assoziation von triklinem Zinkmolybdat mit SiO_2 bewirkt, dass triklines Zinkmolybdat besonders gut in dem
30 Verbundwerkstoff zurückgehalten wird und ein Auswaschen vollständig verhindert werden kann. SiO_2 wird vorzugsweise mit einer

- 10 -

Partikelgrößenverteilung im Bereich zwischen 0,25 µm und 25 µm mittlerer Partikeldurchmesser verwendet.

Weitere Beispiele für weitere erfindungsgemäß verwendbare

5 Hydrophilierungs- und/oder Hygroskopierungsmittel sind organische Säuren, wie etwa Abietinsäure, Arachidonsäure, Arachinsäure, Behensäure, Caprinsäure, Capronsäure, Cerotinsäure, Erucasäure, Fusarinsäure, Fumarsäure, Gallensäuren, Icosensäure, Isophthalsäure, Lactonsäure, Laurinsäure, Lignocerinensäure, Linolensäure, Lävopimarsäure, Linolsäure,

10 Margarinsäure, Melissinsäure, Montansäure, Myristinsäure, Neoabietinsäure, Nervonsäure, Nonadecansäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Pelargonsäure (Nonansäure), Pimarsäure, Palustrinsäure, Palmitinsäure, Rizinolsäure, Stearinsäure, Sorbinsäure, Tanninsäure, Tridecansäure, Undecansäure und Vulpinsäure. Weiterhin haben sich Malonsäure,

15 Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid, Milchsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Salicylsäure und Ascorbinsäure, sowie deren Salze als vorteilhaft erwiesen. Ebenfalls verwendet können Säureanhydride, ampholytische Substanzen, Puffersysteme, Polymersäuren, Ionentauscherharze, sowie Säuresulfonate und Säurehalogenide.

20

Der Massengehalt an Hydrophilierungs und/oder Hygroskopierungsmittel bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundwerkstoffs liegt vorteilhafterweise im Bereich von 0,1 % und 15 %. Beispielsweise kann der Massengehalt 0,5 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 9 %, 10 %, 25 11 %, 12 %, 13 % oder 14 % betragen. Besonders vorteilhaft ist ein Massengehalt im Bereich zwischen 1 und 5 %, bevorzugt im Bereich von 2-4 %. Weiterhin kann der Massengehalt bzw. das Massenverhältnis des Hydrophilierungs- und/oder Hygroskopierungsmittels derart eingestellt werden, dass er dem gewählten Massengehalt an triklinem Zinkmolybdat

30 entspricht.

- 11 -

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird triklines Zinkmolybdat zumindest teilweise mit dem Hydrophilierungs- und/oder Hygroskopierungsmittel, insbesondere SiO_2 beschichtet und/oder agglomeriert. Dadurch wird auf einfache Weise eine räumliche Nähe der
5 beiden Verbindungsklassen sichergestellt, sodass Zinkmolybdat auch unter besonders trockenen Bedingungen unmittelbar mit der zur Senkung des pH-Werts erforderlichen Feuchtigkeit versorgt wird.

In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung
10 eines antimikrobiell wirksamen Verbundwerkstoffs wie oben definiert zur Herstellung eines antimikrobiell wirksamen Produkts vorgesehen.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines antimikrobiell wirksamen Verbundwerkstoffs wie vorstehend definiert. Hierzu
15 wird Zinkmolybdat bevorzugt in Form von Partikeln in einer mittleren Korngröße zwischen 0,10 und 5,0 μm , stärker bevorzugt im Bereich von 0,15 μm bis kleiner 1,0 μm , stärker bevorzugt 0,20 μm bis kleiner 1,0 μm und noch stärker bevorzugt 0,25 μm bis kleiner 1,0 μm bereitgestellt und mit wenigstens einem weiteren Werkstoff verbunden.

20 Triklines Zinkmolybdat kann hergestellt werden, durch Ultraschall-unterstützte Umsetzung eines oder mehrerer wasserlöslicher Molybdate mit einem oder mehreren wasserlöslichen Zink(II)salzen. Hierfür werden separat voneinander jeweils wässrige Lösungen von Molybdat und Zinksalz
25 bereitgestellt und unter Einwirkung von Ultraschall in Kontakt gebracht. Die Gegenwart von Ultraschall bewirkt dabei, dass Zinkmolybdat in trikliner Kristallstruktur auskristallisiert. Durch Dauer und Intensität des Ultraschalls kann die Teilchengröße des Zinkmolybdats eingestellt werden. In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung wird triklines Zinkmolybdat hergestellt
30 durch in Kontakt bringen einer wässrigen Lösung eines oder mehrerer Alkali oder Erdalkali-Molybdate mit einer wässrigen Lösung eines oder mehrerer Zink(II)-Salze. Als wasserlösliches Zinkmolybdat kann beispielsweise

- 12 -

Natriummolybdat-Dihydrat eingesetzt werden. Als Zink(II)-Salz kann beispielsweise ein Zinkhalogenid wie Zinkchlorid verwendet werden. Die Umsetzung der beiden Salzlösungen erfolgt vorzugsweise bei Raumtemperatur in Gegenwart von Ultraschall mit einer Frequenz von mehr
5 als 15 kHz, insbesondere 20-30 kHz. Für eine bestmögliche Effektivität muss Zinkmolybdat in möglichst fehlerfreiem Kristallgitter vorliegen. Dies wird durch Ultraschallbehandlung sichergestellt. Eine Mischung der Reaktionspartner wie wasserlöslicher Molybdate mit einem oder mehreren wasserlöslichen Zinksalzen ohne Energiezufuhr führt nicht zur Bildung einer
10 optimalen Kristallstruktur sich durch fehlende bzw. verminderte Wirksamkeit im Vergleich zur optimalen erfindungsgemäßen Kristallstruktur ausdrückt.

Die Herstellung von triklinem ZnMnO_4 mittels Ultraschall ermöglicht insbesondere auch die definierte Bereitstellung von Partikeln im
15 Submikronbereich, d.h. im erfindungsgemäßen Sinne größer $0,1\ \mu\text{m}$ und kleiner $1\ \mu\text{m}$.

Vorteilhafterweise wird bei der Herstellung eines Verbundwerkstoffs das triklone Zinkmolybdat mit wenigstens einem Hydrophilierungs- und/oder
20 Hygroskopierungsmittel wie vorstehend definiert kombiniert, wobei das Hydrophilierungs- und/oder Hygroskopierungsmittel zumindest im Bereich der Oberfläche des Verbundwerkstoffs angeordnet wird. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, Zinkmolybdat zumindest teilweise mit dem Hydrophilierungs- und/oder Hygroskopierungsmittel, insbesondere SiO_2 zu
25 beschichten und/oder zu agglomerieren.

Die fehlende Wasserlöslichkeit von erfindungsgemäßigem Zinkmolybdat wurde in Wischttests nachgewiesen. Nach 10000 Mal Wischen mit einem Wasser-Alkohol-Gemisch von Melaminharzproben umfassend erfindungsgemäßes
30 Zinkmolybdat konnte im Wischtexil weder Zinkmolybdat noch Zink noch Molybdän nachgewiesen werden. Die antimikrobielle Wirkung der entsprechenden Melaminharzproben war hingegen unverändert.

Die vorliegende Erfindung soll durch die nachfolgenden Figuren und Beispiele weiter veranschaulicht werden.

5 Figuren

Fig. 1 zeigt die antimikrobielle Wirksamkeit unterschiedlicher Kristallformen von Zinkmolybdat: 1) monoklines ZnMoO_4 mit orthorhombischem MoO_3 ; 2) triklines ZnMoO_4 mit orthorhombischem MoO_3 ; 3) monoklines ZnMoO_4 mit amorphem MoO_3 . Triklines Zinkmolybdat ist anderen Kristallformen klar überlegen und zeigt bereits nach 6 h eine völlige Keimfreiheit der untersuchten Probe.

Die Untersuchungen auf Wirksamkeit wurden mit 3 ATCC Referenzkeimen (*S. aureus* ATCC 25923, *E. coli* ATCC 25022 und *P.aeruginosa* ATCC 15442) durchgeführt. Alle angeführten Keime waren empfindlich. Es wurde kein resistenter Keim gefunden; auch *Lactobacillus acidophilus* (säureresistent) wurde eradiziert.

Fig. 2 zeigt die antimikrobielle Wirksamkeit von zwei unterschiedlichen SiO_2 Beschichtungen auf Krankenhaustischen (Beschichtung I & Beschichtung II) mit $0,2 \mu\text{m}$ Korngröße von Zinkmolybdat gegen *Staphylococcus aureus*. Die Beschichtungen umfassend erfindungsgemäßes Zinkmolybdat zeigen nach 1 bzw. 3 Stunden eine deutliche Reduktion bzw. nach 6 Stunden eine vollständige Keimfreiheit.