

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Oktober 2009 (15.10.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/124706 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 20/12 (2006.01) *C11D 3/08* (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01) *C11D 3/12* (2006.01)
A61L 9/01 (2006.01) *C11D 3/20* (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/002531

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. April 2009 (06.04.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 017 796.2 8. April 2008 (08.04.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **SÜD-CHEMIE AG** [DE/DE]; Lenbachplatz 6,
80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SOHLING, Ulrich**
[DE/DE]; Alte Poststrasse 49, 85356 Freising (DE).

RUF, Friedrich [DE/DE]; Schlossfeld 7, 84184 Ast
(DE). **KUHN, Hubert** [DE/DE]; Düsseldorfer Str. 79,
42697 Solingen (DE). **THIE, Gordon** [DE/DE]; Am His-
senberg 8, 45527 Hattingen (DE).

(74) Anwälte: **STOLMÁR, Matthias** et al.; Stolmár, Scheele
& Partner, Blumenstrasse 17, 80331 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,

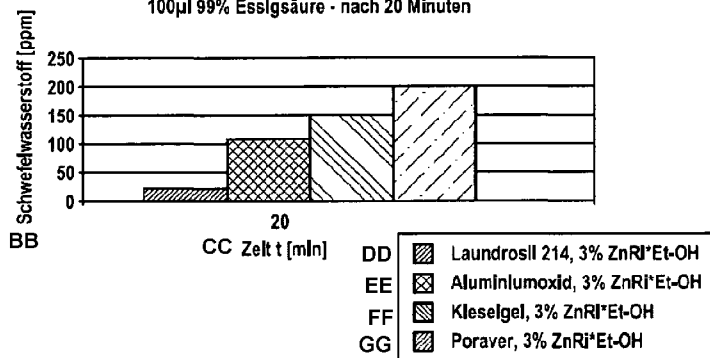
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ODOUR ADSORBERS CONTAINING PHYLLOSILICATE, BASED ON ZINC RICINOLEATES AND RELATED COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: SCHICHTSILICATHALTIGE GERUCHSADSORBER AUF DER BASIS VON ZINKRICINOLEATEN UND VERWANDTEN VERBINDUNGEN

Fig. 1

AA Adsorption von Schwefelwasserstoff, Vergleich verschiedener Substrate
mit ZnRi^{Et}-OH, 1ml 1:100 verd. ges. Natriumsulfidlösung,
100µl 99% Essigsäure - nach 20 Minuten



AA...Adsorption of hydrogen sulfide, comparison of different
substrates with [illegible], 1ml 1:100 dil. sat. sodium sulfide
solution, 100µl 99% ethanoic acid - after 20 minutes

BB...Hydrogen sulfide [ppm]

CC...Time t [min]

DD...Laundrosil

EE...Aluminium oxide

FF...Silica gel

GG...Poraver

(57) Abstract: The invention relates to composi-
tions for adsorbing harmful and/or odorous sub-
stances, such a composition being essentially an-
hydrous and containing the following consti-
tuents: a1) at least one metal ion in the form of a
ligand complex, and a2) at least one solubiliser in
which the ligand complex of the metal ion is fully
soluble; or b) a zinc ether carboxylate. The inven-
tion also relates to methods for producing said
compositions, and to the use of same.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft
Zusammensetzungen zur Adsorption von Schad-
stoffen und/oder Geruchsstoffen, wobei die Zu-
sammensetzung im Wesentlichen wasserfrei ist
und die folgenden Komponenten enthält: a1) min-
destens ein Metallion in Form eines Liganden-
komplexes, und a2) mindestens einen Lösungsver-
mittler, in dem der Ligandenkomplex des Metall-
ions vollständig löslich ist; oder b) ein Zinkether-
carboxylat. Weiterhin sind Verfahren zur Herstel-
lung sowie die Verwendung solcher Zusammen-
setzungen offenbart.



ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

SCHICHTSILICATHALTIGE GERUCHSADSORBER AUF DER
BASIS VON ZINKRICINOLEATEN UND VERWANDTEN
VERBINDUNGEN

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zusammensetzungen mit Schadstoffe bzw. Geruchsstoffe-adsorbierender Wirkung, enthaltend mindestens ein Schichtsilicat sowie Zinkricinoleat oder verwandte Verbindungen.

In vielen Bereichen der Technik stellt sich das Problem einer effizienten Geruchsstoff- oder Schadstoffbindung. So können bspw. Gerüche aus unterschiedlichsten Quellen stammen. Viele Gerüche natürlichen Ursprungs stammen von Mensch oder Tier oder aus landwirtschaftlichen oder industriellen Produktionsprozessen und können unmittelbar oder über die entsprechenden Produkte an die Umgebung abgegeben werden.

Im Stand der Technik sind zahlreiche Mittel und Verfahren zur Unterdrückung oder Entfernung von Gerüchen, insbesondere von unangenehm empfundenen Gerüchen beschrieben. Ein Teil der bekannten Verfahren beschränkt sich auf die Maskierung solcher Gerüche, d.h. die Überdeckung durch als angenehm empfundene Duftstoffe. Ein anderer Teil des Standes der Technik beschäftigt sich mit der irreversiblen Bindung von Geruchsstoffen durch chemische Reaktionen oder physikalische Adsorption und Absorption an geeigneten Materialien. Aus verständlichen Gründen ist die irreversible Bindung der Geruchsstoffe der effektivere und länger anhaltende Weg. Aus dem Stand der Technik sind eine Reihe

von als Geruchsabsorber verwendeten Aktivstoffen, wie z. B. Aktivkohle bekannt.

Die EP 1 319 394 A1 beschreibt Zubereitungen mit desodorierender Wirkung, enthaltend (a) das Zinksalz der Ricinolsäure, (b) aminofunktionelle Aminosäuren, (c) Lösungsvermittler, (d) organische und/oder anorganische Säuren und (e) Wasser. Dabei wurde gefunden, dass durch die Mitverwendung von aminofunktionellen Aminosäuren, deren Salze und/oder Derivaten Mittel mit desodorierender Wirkung erhalten werden, welche verbesserte Eigenschaften aufweisen.

Die EP 1 707 223 A1 beschreibt feste Geruchsabsorber, bestehend aus einem festen Träger mit nanostrukturierter Oberfläche und darin eingelagertem aktivem Zinkricinoleat als Geruchsabsorber. Als nanostrukturierte Materialien werden insbesondere nanoporöses anodisch oxidiertes Aluminium und nanostrukturiertes Titandioxid verwendet.

Es besteht ein starker Bedarf nach weiter verbesserten Geruchsstoffe und/oder Schadstoffe adsorbierenden Zusammensetzungen, die eine möglichst effiziente und lang anhaltende Wirkung aufweisen.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, solche Zusammensetzungen mit möglichst vorteilhafter desodorierender Wirksamkeit zur Verfügung zu stellen.

Dabei wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung überraschend gefunden, dass bei Verwendung von Schichtsilicaten als Träger für die geruchs- und schadstoffabsorbierende Komponente besonders vorteilhafte Zusammensetzungen mit besonderer Wirksamkeit gegen Schadstoffe und/oder Geruchsstoffe erhalten werden. Die Wirksamkeit solcher schichtsilicathaltiger Zusammensetzung ist

erheblich besser als bei Verwendung anderer, aus dem Stand der Technik bekannter Träger.

Ohne dass die Erfindung auf die Richtigkeit dieser Annahme beschränkt wäre, wird vermutet, dass die Schichtsilicatteilchen auf deren planaren Oberflächen eine besonders effiziente Bereitstellung des aktiven Metallions bzw. Ligandenkomplexes ermöglichen, die bei den vorbekannten Trägern des Standes der Technik nicht möglich ist.

Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft daher eine Zusammensetzung zur Adsorption von Schadstoffen und/oder Geruchsstoffen, wobei die Zusammensetzung enthält:

- a) mindestens ein Schichtsilicat; und
- b) mindestens eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Metallion in Form eines Ligandenkomplexes oder einem Zinkethercarboxylat.

Erfindungsgemäß enthält die Zusammensetzung mindestens ein Schichtsilicat. Was unter einem Schichtsilicat zu verstehen ist, ist dem Fachmann geläufig. Vorzugsweise ist das Schichtsilicat ausgewählt aus der Gruppe der Zweischicht- oder der Dreischichtsilicate. Bevorzugte Schichtsilicate umfassen Chyrsotil, Antigorit, Kaolinit, Halloysit und Dreischichttonminerale, insbesondere Talk, Pyrophyllit, Saponit, Hectorit, Montmorillonit, Beidellit, Nontronit, Biotit, Phlogopit, Lepidolith, Muskovit, Paragonit, Margarit und Chlorit.

Weiter bevorzugt handelt es sich bei dem Schichtsilicat um ein smektitisches Tonmineral, insbesondere Montmorillonit, Bentonit, Beidellit, Nontronit, Hectorit, Saponit, Stevensit, besonders bevorzugt Bentonit. Gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst der

Ausdruck „Schichtsilicat“ auch schichtsilicathaltige Zusammensetzungen, d.h. Zusammensetzungen, die neben einem Schichtsilicatanteil auch einen oder mehrere andere Anteile bzw. Komponenten aufweisen. Nach einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den schichtsilicathaltigen Zusammensetzungen um solche, die eine Mischung mit einem Schichtsilicatanteil und einer amorphen Phase aufweisen, insbesondere eine Schichtsilicat-Kieselgel-Mischphase.

Nach einer vorteilhaften erfindungsgemäßen Ausführungsform weist die schichtsilicathaltige Zusammensetzung eine BET-Oberfläche von mehr als $120 \text{ m}^2/\text{g}$, ein Gesamtporenvolumen von mehr als $0,35 \text{ ml/g}$ und einen Siliciumgehalt, berechnet als SiO_2 , von mindestens 60 Gew.% auf. Vorzugsweise sind die Plättchen bzw. Plättchenstapel des Schichtsilicats im Wesentlichen homogen in einer kontinuierlichen amorphen Silica-Phase verteilt bzw. festgelegt. Es kann sich erfindungsgemäß um ein natürliches oder synthetisches Material handeln. Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält die schichtsilicathaltige Zusammensetzung mindestens 1 Gew.-%, insbesondere mindestens 5 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, einer amorphen Phase. Die amorphe Phase wird vorzugsweise von SiO_2 gebildet. Vorzugsweise besteht der Schichtsilicatanteil der schichtsilicathaltigen Zusammensetzung aus einem Smektit. Die schichtsilicathaltige Zusammensetzung enthält nach einer möglichen Ausführungsform weniger als 70 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 60 Gew.-% einer Smektitphase. Die schichtsilicathaltige Zusammensetzung enthält nach einer weiteren möglichen Ausführungsform mindestens 10 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 20 Gew.-% einer Smektitphase. Das Verhältnis von Smektitphase zu amorpher Phase liegt nach einer bevorzugten Ausführungsform im Bereich zwischen 2 und 0,5, weiter bevorzugt zwischen 1,2 und 0,8. Neben der amorphen Phase und der Smektitphase können weitere Mineralphasen in der Zusammensetzung enthalten sein, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 40 Gew.-%,

insbesondere bevorzugt zwischen 1 und 30 Gew.-%. Beispiele solcher Mineralphasen sind Quarz, Kristoballit, Feldspat und Calcit. Andere Nebenminerale können auch vorhanden sein. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die eingesetzten schichtsilicathaltigen Zusammensetzungen kaum quellbar. Vorzugsweise haben diese Zusammensetzungen ein Sedimentvolumen in Wasser nach einer Stunde von weniger als 15 ml/2 g, weiter bevorzugt von weniger als 10 ml/2 g. Weiterhin wird bevorzugt, dass die Zusammensetzung eine Kationenaustauschkapazität von mehr als 40 meq/100 g, weiter bevorzugt mehr als 45 meq/100 g aufweisen. Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als schichtsilicathaltige Zusammensetzung ein Material wie in der internationalen Patentanmeldung PCT/EP2007/009656 A der gleichen Anmelderin beschrieben eingesetzt. Die diesbezügliche Offenbarung wird ausdrücklich durch in Bezugnahme in die vorliegende Beschreibung aufgenommen.

Die Schadstoff- und/oder Geruchstoff absorbierende Komponente kann ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus einem Metallion in Form eines Ligandenkomplexes oder einem Zinkethercarboxylat. Eine bevorzugte Komponente ist hier Zinkricinoleat.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform weist das verwendete Schichtsilicat folgende BET Oberflächen auf: $> 10 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt $> 20 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$. Weiter wird bevorzugt, dass der mittlere Porendurchmesser, bestimmt nach der BJH-Methode über den Bereich von 1,7 bis 300 nm, bei mehr als 8 nm, insbesondere mehr als 9 nm liegt.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann sowohl in flüssiger als auch fester Form vorliegen. Auch sind sowohl wasserhaltige als auch wasserfreie Zusammensetzungen erfindungsgemäß erfasst. Die gewünschte An- bzw. Abwesenheit von Wasser wird erheblich

von der Wahl der Geruchs- und/oder Schadstoff absorbierenden Komponente abhängen.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform umfasst die Zusammensetzung etwa 0,1 - 60 Gew.-% Komponente b), bevorzugt 1- 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 3- 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse des Schichtsilicats.

Nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform können auch aus dem Stand der Technik, z. B. in der vorstehend angegebenen EP 1 707 223 A1 oder der EP 1 319 394 A1 offenbarte geruchsabsorbierende Komponenten bzw. Zusammensetzungen (jeweils ohne die dort genannten Träger) verwendet und erfindungsgemäß auf mindestens ein Schichtsilicat aufgebracht werden. Die diesbezügliche Beschreibung der vorstehenden Druckschriften wird hiermit ausdrücklich durch Inbezugnahme in die vorliegende Beschreibung aufgenommen.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Das Verfahren umfasst mindestens die folgenden Schritte:

a) Bereitstellen mindestens eines Schichtsilicats (z.B. auch einer Schichtsilicat-Kieselgel-Mischphase), und

b) Bereitstellen mindestens einer Komponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Metallion in Form eines Ligandenkomplexes oder einem Zinkethercarboxylat

c) In Kontaktbringen der Komponenten a) und b), um die Komponente b) auf das Schichtsilicat a) aufzubringen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die Zusammensetzung anschließend getrocknet und ggf. zu Granulat, Presslingen oder Tabletten geformt.

Nach einer möglichen erfindungsgemäßen Ausführungsform wurde gefunden, dass sich besonders wirksame Schadstoffe und/oder Geruchsstoffe adsorbierende Zusammensetzungen erhalten lassen, wenn darin neben Zinkricinoleat oder verwandten Metallsalz-Liganden-Verbindungen mindestens ein nicht wässriger Lösungsvermittler enthalten ist, indem der Metallion-Ligandenkomplex löslich ist, wobei die Zusammensetzung im Wesentlichen wasserfrei ist. Im Folgenden wird der Ausdruck Zinkricinoleat stellvertretend auch für die anderen in der vorliegenden Beschreibung offenbarten Metallion-Ligandenkomplexe verwendet.

Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft somit eine Zusammensetzung zur Adsorption von Schadstoffen und/oder Geruchsstoffen, wobei die Zusammensetzung im Wesentlichen wasserfrei ist und neben dem mindestens einen Schichtsilicat die folgenden Komponenten enthält:

a1) mindestens ein Metallion in Form eines Ligandenkomplexes, und

a2) mindestens einen Lösungsvermittler, in dem der Ligandenkomplex des Metallions vollständig löslich ist.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Adsorption von Schadstoffen und/oder Geruchsstoffen, wobei die Zusammensetzung im Wesentlichen wasserfrei ist und neben dem mindestens einen Schichtsilicat mindestens ein Zinkethercarboxylat enthält. Das Zinkethercarboxylat kann vorzugsweise alternativ zu den Komponenten a1) und a2) vor-

handen sein, oder nach einer möglichen Ausführungsform auch zusätzlich.

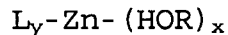
Es wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung unerwartet gefunden, dass durch die Anwesenheit von Wasser bereits ab einem geringen Anteil der Gesamtzusammensetzung die Bereitstellung des Metallion-Ligandenkomplexes bzw. des Zinkethercarboxylats erheblich gestört wird.

Ohne dass dieser Aspekt der Erfindung auf die Richtigkeit dieser Annahme beschränkt wäre, wird als theoretischer Wirkmechanismus angenommen, dass durch die erfindungsgemäß verwendeten nicht-wässrigen Lösungsvermittler eine effiziente Adduktbildung zwischen dem Lösungsvermittler und dem Zinkricinoleat erfolgt, wobei das Zinkion für eine effiziente Wirkung zur Schadstoff- bzw. Geruchsstoffneutralisierung optimal positioniert bzw. "aktiviert" ist. Diese Adduktbildung kann bereits durch die Anwesenheit von einem geringen Anteil an Wasser empfindlich gestört werden. Dabei kann, ohne dass die Erfindung auf diesen theoretischen Mechanismus beschränkt wäre, die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen durch die störenden Wassermoleküle im unmittelbaren Umfeld um das Zinkion angenommen werden, wobei eine vorteilhafte nahe Anlagerung der Lösungsvermittlermoleküle an das Zink beeinträchtigt bzw. verhindert wird. Auch im Falle des Zinkethercarboxylats beeinträchtigt die Anwesenheit von bereits geringen Mengen an Wasser bereits die Wirksamkeit der Komponenten, oder verhindert diese sogar vollständig.

Nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform liegt der Anteil an Wasser bezogen auf die Gesamtzusammensetzung bei weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 4 Gew.-%, insbesondere weniger als 3 Gew.-%, insbesondere weniger als 2 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-%, ins-

besondere weniger als 0,2 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine Verbindung der nachstehenden Formel (I):



wobei L für einen Liganden für das Zinkion und R-OH für einen Alkohol stehen. x und y stellen positive Zahlen dar.

Alternativ zu Zink können, wie bereits vorstehend erwähnt, auch Ionen anderer Metalle eingesetzt werden, für die im Stand der Technik die Eignung zur Geruchsstoff- bzw. Schadstoffbindung beschrieben wurde, wie z. B. Kupfer, Eisen, Cadmium, Quecksilber, Molybdän, Blei, Cobalt, Nickel, Chrom, Vanadium und Wolfram.

Nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform können als Liganden allgemein solche organischen Verbindungen verwendet werden, die mit dem Zink (bzw. dem anderen Metallion) ligieren und in dem Lösungsvermittler in Form des Metallion-Ligandenkomplexes vollständig löslich sind.

Beispiele solcher Liganden sind hydroxylierte, ungesättigte und/oder gesättigte Fettsäuren wie insbesondere Ricinoleat, oder Acetat und dergleichen. Liganden sind allgemein funktionalisierte Fettsäuren, die folgende funktionelle Gruppen enthalten können: -OH, -SO₃⁻, SO₃H, -SO₄⁻, SO₄H, -COO⁻, -COOH, -PO₃⁻, PO₃H, PO₄⁻, PO₄H, -O-(C-C-O-)_n-C-C-OH (n=1, 2, ..., N), -SH, -S⁻, -SR, NO₂, NO₃⁻, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NH₃⁺, -NH₂R⁺, -NHR₂⁺, Glykole, Glycerin, Polyglykole, Polyglycerine, F, Cl, I, Br. Liganden sind auch Sulfate, z.B. Ethersulfate, Sulfonate, Phosphate und Phosphonate.

Erfindungsgemäß können die Zusammensetzungen zur Neutralisierung bzw. Adsorption beliebiger Schadstoffe oder Geruchsstoffe verwendet werden, wobei beispielhaft und ohne Beschränkung Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Amine, Thiole, Thioether, Carbonsäuren, NO_x oder auch ionische Verbindungen wie NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} genannt werden können. Weitere mögliche Schadstoffe sind Sulfonate, Sulfite und Sulfate, aliphatische und aromatische Phosphorverbindungen

Der Begriff Adsorption soll dabei auch eine Absorption, Chemisorption oder anderweitige Bindung umfassen.

Geeignete Lösungsvermittler sind, ohne das die nachstehende Auflistung beschränkend wäre, Alkohole, nichtionische und ionische Tenside wie Alkoxilate, Polyglycerine, Glykolether, Glykole, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole, Glycerinesterthoxylate, Polysorbate, Alkylethersulfaten, Alkyl- und/oder Arylsulfonaten, Alkylsulfaten, Estersulfonate (Sulfofettsäureester), Lingninsulfonate, Fettsäurecyanamide, anionische Sulfobernsteinsäuretenside, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)-Phosphate. Bevorzugte nichtionische Lösungsvermittler sind die, gegebenenfalls einseitig mit einem $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkanol veretherten, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkylenglykole und Poly- $\text{C}_2\text{-C}_3$ -alkylenglykolether mit durchschnittlich 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen, vorzugsweise gleichen Alkylenglykolgruppen pro Molekül wie auch Alkohole und Fettalkoholpolyglykolether, vorzugsweise Propylenglykol, Dipropylenglykol, Trimethylolpropan sowie niederethoxylierte Fettalkohole mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18, insbesondere 8 bis 12 und besonders bevorzugt 8 bis 11 Kohlenstoffatomen.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform wurde gefunden, dass als Lösungsvermittler primäre oder sekundäre Alkohole mit 1

bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere um Ethanol oder Methanol besonders vorteilhaft sind.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können sowohl zur Neutralisierung bzw. Adsorption von Schadstoffen und/oder Geruchsstoffen aus gasförmigen Medien wie Luft oder aus flüssigen Medien wie wässrigen Systemen eingesetzt werden.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Adsorption von Ammoniak und/oder Schwefelwasserstoff, oder auch Nitrat aus wässrigen Medien eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gemäß der Variante a), d.h. mit den Komponenten a1) und a2) wie hierin beschrieben können beispielsweise hergestellt werden, indem eine alkoholische Lösung der entsprechenden Zink-Ligandenkomponente (ZnL_x) in Alkohol unter weitgehendem Ausschluss von Wasser (siehe oben), z.B. von Ethanol mit einem Reinheitsgrad von größer 99,8 %, hergestellt wird. Vorher, gleichzeitig oder vorzugsweise anschließend kann das Schichtsilicat als Träger zugegeben werden. Somit betrifft ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung zur Adsorption von Schadstoffen und/oder Geruchsstoffen, umfassend mindestens die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellen mindestens eines Metallions in Form eines Ligandenkomplexes, und
- b) Bereitstellen mindestens eines Lösungsvermittlers, in dem der Ligandenkomplex des Metallions vollständig löslich ist;
- c) In Kontaktbringen der Komponenten a) und b) .

d) Aufbringen der Zusammensetzung gemäß Schritt c) auf mindestens ein Schichtsilicat.

Nach einem alternativen erfindungsgemäßen Aspekt der Erfindung lässt sich die Herstellung des Aktivstoffes (d.h. der Zusammensetzung ohne den Träger (Schichtsilicat)) und die sich daran anschließende Belegung der Festkörpermateriale (Schichtsilicat) direkt aus den Rohstoffen: Ligand (z.B. Fettsäure), Metallsalz (z.B. ZnSO_4) und der alkoholischen Addukt Komponente (z.B. hochsiedender Fettalkohol), „in-situ“ durchführen.

Dabei erfolgt die Herstellung des Aktivstoffes zunächst in wässriger Lösung. Anschließend wird der Träger zugegeben. Zweckmäßigerweise setzt man hier Alkohole als Addukt Komponenten (Lösungsvermittler) ein, die einen höheren Siedepunkt als Wasser aufweisen (hier als „höhersiedend“ bezeichnet). Nach dem Verdampfen des Wassers erhält man dann auf dem Trägermaterial das wasserfreie Wirkstoff-Addukt. Dieses erfindungsgemäße Material ist ebenso aktiv bezüglich der Schadstoff- und/oder Geruchsstoff-sorption wie die nach dem vorher angeführten Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Materialien.

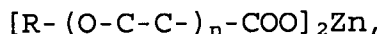
Somit betrifft ein weiterer erfindungsgemäßer Aspekt ein Verfahren, worin die Bereitstellung der vorstehend beschriebenen Komponente b), d.h. insbesondere des Komplexes mit dem Metallion und dem Liganden, (zunächst) in wässriger bzw. wasserhaltiger Lösung erfolgt. Vorzugsweise wird hierzu ein Salz des Metallions in wässriger Lösung mit dem Liganden umgesetzt. Weiterhin, insbesondere anschließend, wird mindestens ein Lösungsvermittler (Adduktbildner) zugegeben. Das Wasser wird anschließend weitgehend (entsprechend der hierin beschriebenen Grenzen für den Wasseranteil der Gesamtzusammensetzung) oder vollständig entfernt, insbesondere abgedampft, vorzugsweise in Anwesenheit des mindestens einen Schichtsilicats (Komponente a), siehe oben), wobei sich

vorzugsweise das Addukt des Lösungsvermittlers mit dem Metall-ion-Ligandenkomplex bildet.

Vorzugsweise wird ein Lösungsvermittler eingesetzt, der einen höheren Siedepunkt aufweist als Wasser, insbesondere ein hochsiedender Alkohol, vorzugsweise ein Fettalkohol.

Nicht beschränkende Beispiele besonders geeigneter Verbindungen der vorstehenden Formel I sind Addukte aus Zinkacetat mit Methanol, Ethanol, einen C3-Alkohol oder einem C4-Alkohol, Addukte aus CuCl_2 und eine C1- bis C4-Alkohol, sowie Addukte aus Zinkricinoleat und einem C1- bis C12-Alkohol.

Nach einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung anstelle oder zusätzlich zu der Verbindung gemäß Formel I eine Verbindung der folgenden Formel II



wobei R einen aliphatischen oder cyclischen bzw. aromatischen organischen Rest darstellt, insbesondere eine aliphatische gesättigte oder ungesättigte C-Kette oder einen aromatischen organischen Rest. n stellt eine positive Zahl (1, 2, ...) dar.

$(\text{O}-\text{C}-\text{C}-)_n$ stellt ein Polyethylenoxid dar.

So wurde nach einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung überraschend gefunden, dass solche Zinkethercarboxylate bei weitgehender Abwesenheit von Wasser hervorragende Wirkstoffe zur Geruchsstoff- und/oder Schadstoffbildung darstellen.

Diese Verbindungen lassen sich beispielsweise herstellen, indem basisches Zinkcarbonat ($\text{ZnCO}_3/\text{Zn}(\text{OH})_2$) in einer Ethercarbonsäure

gelöst wird. Dabei kann folgende Reaktionsgleichung angenommen werden:

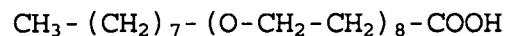


Es entsteht eine klare Lösung (pH=4-5), die mit Wasser beliebig verdünnbar ist. Es wurde jedoch überraschend gefunden, dass nur das im Wesentlichen wasserfreie Konzentrat aktiv gegenüber Schadstoffen bzw. Geruchsstoffen ist. Somit betrifft ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung zur Adsorption von Schadstoffen und/oder Geruchsstoffen, umfassend mindestens die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellen eines basischen Zinkcarbonats, und
- b) Lösen der Komponente a) in mindestens einer Ethercarbonsäure.

Die Zusammensetzung kann dann nach herkömmlichen Verfahren wie Aufsprühen oder Tränken auf das Schichtsilicat als Träger aufgebracht und die Zusammensetzung gegebenenfalls getrocknet werden.

Ein nicht beschränkendes Beispiel einer besonders bevorzugten Ethercarbonsäure ist



Die vorstehenden Verbindungen der Formel II können grundsätzlich zur Neutralisierung bzw. Adsorption der gleichen Schad- und Geruchsstoffe verwendet werden, wie die vorstehenden Verbindungen der Formel I.

Dabei werden die Verbindungen nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform als wasserfreie Lösung bzw. Konzentrat auf den festen Träger (siehe oben) aufgebracht.

Nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung nach der Herstellung getrocknet und gegebenenfalls zu Granulat, Presslingen oder Tabletten geformt.

Es wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch überraschend gefunden, dass in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die Anwesenheit von aminofunktionellen Aminosäuren in vielen Fällen nicht erforderlich oder sogar schädlich, und einer effizienten Wirksamkeit zur Geruchsstoff- und/oder Schadstoffadsorption abträglich ist.

Somit besteht nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform die erfindungsgemäße Zusammensetzung zu mehr als 90 Gew.-%, insbesondere mehr als 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mehr als 98 Gew.-%, noch weiter bevorzugt mehr als 99 Gew.-% und weiter bevorzugt mehr als 99,5 Gew.-% aus den Komponenten a) und b) wie hierin beschreiben sowie Lösungsmittel bzw. Wasser.

Ein weiterer erfindungsgemäßer Gegenstand betrifft die Verwendung der vorstehenden Zusammensetzung zur Herstellung von desodorierend oder Schadstoffe neutralisierenden bzw. adsorbierenden hygienischen und/oder kosmetischen Formulierungen, Haushaltsreinigern, Industriereinigern, Adsorbern in Filtern, Formulierungen für die Anwendung in der privaten und gewerblichen Tierhaltung, Formulierungen für die Behandlung von textilen Fasern und Geweben, Waschmittelzusammensetzungen und dergleichen.

Die Zinksalze der Ricinolsäure bzw. die entsprechenden Metallion-Ligandenkomplexe sind, wie dem Fachmann geläufig ist, im Handel erhältlich. Beispiele von Handelsnamen für zinkhaltige

Ricionolsäure sind z.B. Tego[®] Sorb, Tegodeo[®] der Fa. Goldschmidt AG, DE.

Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung die Komponente a), vorzugsweise die Verbindung der Formel I bzw. II sowie mindestens ein Schichtsilicat in einem Gesamtanteil von 1 bis 99 Gew.%.

Der Rest der erfindungsgemäßen Zusammensetzung besteht vorzugsweise, im Falle der Anwesenheit einer Verbindung der Formel I zu 90 Gew.%, insbesondere 95 Gew.%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.%, insbesondere mindestens 99 Gew.% aus mindestens einem Lösungsvermittler wie hierin beschrieben. Grundsätzlich können auch weitere Hilfs- und Zusatzstoffe eingesetzt werden, die dem Fachmann auf dem jeweiligen Einsatzgebiet bekannt sind und überwiegend CTFA gelistet sind und in den üblichen Mengen eingesetzt werden können.

Methoden:

Oberfläche/Porenvolumen:

Die spezifische Oberfläche (BET-Oberfläche) wurde an einem vollautomatischen Stickstoffporosimeter der Firma Micromeritics, Typ ASAP 2010, gemäß DIN 66131 durchgeführt. Das Porenvolumen wurde unter Anwendung der BJH Methode ermittelt (E.P Barrett, L.G. Joyner, P.P. Haienda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373). Porenvolumina bestimmter Porengrößenbereiche werden durch Aufsummieren inkrementeller Porenvolumina bestimmt, die aus der Auswertung der Adsorptionsisotherme nach BJH erhalten werden. Das Gesamtporenvolumen nach der BJH-Methode bezieht sich auf Poren mit einem Durchmesser von 2 bis 130 nm.

Silicatanalyse:

Diese Analyse beruht auf dem Totalaufschluss des Rohtons bzw. des entsprechenden Produktes. Nach dem Auflösen der Feststoffe werden die Einzelkomponenten mit herkömmlichen spezifischen Analysenmethoden, wie z.B. ICP, analysiert und quantifiziert.

Ionenaustauschkapazität:

Zur Bestimmung der Ionenaustauschkapazität (IUF) wurde der zu untersuchende Rohton über einen Zeitraum von zwei Stunden bei 105°C getrocknet. Danach wurde das getrocknete Material mit einem Überschuss an wässriger 2N NH_4Cl -Lösung eine Stunde unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Nach einer Standzeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur wurde filtriert, worauf der Filterkuchen gewaschen, getrocknet und vermahlen wurde und der NH_4 -Gehalt im Rohton durch Stickstoffbestimmung (CHN-Analysator der Fa. Leco) nach den Herstellerangaben ermittelt wurde. Der Anteil und die Art der ausgetauschten Metallionen wurden im Filtrat durch ICP-Spektroskopie bestimmt.

Bestimmung des Sedimentvolumens

Ein graduierter 100 ml Messzylinder wird mit 100 ml destilliertem Wasser bzw. einer wässrigen Lösung aus 1 % Soda und 2 % Trinatriumpolyphosphat gefüllt. 2 g der zu vermessenden Substanz werden langsam und portionsweise, je etwa 0,1, bis 0,2 g, mit einem Spatel auf die Oberfläche des Wassers gegeben. Nach dem Absinken einer zugegebenen Portion wird die nächste Portion zugegeben. Nachdem die 2 g Substanz zugegeben und auf den Grund des Messzylinders abgesunken sind, wird der Zylinder für eine Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wird an der Graduierung des Messzylinders die Höhe des Quellvolumens in ml/2g abgelesen.

Bestimmung des Montmorillonitgehalts über die Methylenblauadsorption

Der Methylenblauwert ist ein Maß für die innere Oberfläche der Tonmaterialien.

a) Herstellung einer Tetranatriumdiphosphat-Lösung

5,41 g Tetranatriumdiphosphat werden auf 0,001 g genau in einen 1000 ml Messkolben eingewogen und unter Schütteln bis zur Eichmarke mit dest. Wasser aufgefüllt.

b) Herstellung einer 0,5 %-igen Methylenblaulösung

In einem 2000 ml Becherglas werden 125 g Methylenblau in ca. 1500 ml dest. Wasser gelöst. Die Lösung wird abdekantiert und auf 25 l mit dest. Wasser aufgefüllt.

0,5 g feuchter Testbentonit mit bekannter innerer Oberfläche werden in einem Erlenmeyerkolben auf 0,001 g genau eingewogen. Es werden 50 ml Tetranatriumdiphosphatlösung zugegeben und die Mischung 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 10 ml 0,5 molare H_2SO_4 zugegeben und 80 bis 95 % des zu erwartenden Endverbrauchs an Methylenblaulösung zugegeben. Mit dem Glasstab wird ein Tropfen der Suspension aufgenommen und auf ein Filterpapier gegeben. Es bildet sich ein blau-schwarzer Fleck mit einem farblosen Hof. Es wird nun in Portionen von 1 ml weitere Methylenblaulösung zugegeben und die Tüpfelprobe wiederholt. Die Zugabe erfolgt solange, bis sich der Hof leicht hellblau färbt, also die zugegebene Methylenblaumenge nicht mehr vom Testbentonit absorbiert wird.

c) Prüfung von Tonmaterialien

Die Prüfung des Tonmaterials wird in der gleichen Weise durchgeführt wie für den Testbentonit. Aus der verbrauchten Menge an Methylenblaulösung lässt sich die innere Oberfläche des Tonmaterials berechnen.

381 mg Methylenblau/g Ton entsprechen nach diesem Verfahren einem Gehalt von 100 % Montmorillonit.

Röntgendiffraktometrie:

Die Röntgenaufnahmen werden an einem hochauflösenden Pulverdiffraktometer der Fa. Phillips (X'-Pert-MPD(PW 3040)) erstellt, das mit einer Cu-Anode ausgerüstet war. Der Nebenmineralgehalt des Schichtsilicats (z.B. Bentonit) wurde durch Vergleich mit Messungen aus einer Konzentrationsreihe mit nebenmineralfreiem Schichtsilicat, der mit dem entsprechenden Nebenmineral angereichert wurde, bestimmt. Hierzu wurden für die Minerale sog. NIST-Standards NIST (bezogen von National Institute of Standards and Technology, 100 Bureau Drive, Stop 2300, Gaithersburg, MD 20899-2300) eingesetzt. Für jedes Mineral wurde die Reflexintensität (-höhe) des intensivsten Reflexes als Funktion des Gehalts des jeweiligen Nebenminerals im Referenz-Material bestimmt. Aus diesen Daten kann nach Bestimmung der Höhe desselben Reflexes in der unbekannten Probe der Gehalt des entsprechenden Nebenminerals berechnet werden. Dieses Verfahren ist als halbquantitativ zu bewerten.

Die Erfindung wird nun anhand der nachstehenden nicht beschränkenden Beispiele näher erläutert:

Dabei zeigen die nachfolgenden Figuren:

Fig. 1: Adsorption von Schwefelwasserstoff, Vergleich verschiedener Substrate mit Zinkricinoleat-Ethanoladukt

in 1 ml 1:100 verdünnt gesättigter Natriumsulfidlösung, 100 µl 99%ige Essigsäure, nach 20 Min.,

Fig. 2: Adsorption von Ammoniak, 50 µl 1:2 verdünnt 30%ige Ammoniaklösung, 1 g Adsorbens, Adsorption nach 30 Min.

Versuchsbeschreibung zur Schwefelwasserstoff- und Ammoniak-Adsorption:

Verwendete Labor- und Messgeräte für die Schwefelwasserstoff- und Ammoniak-Adsorptionsmessung:

- 500 ml Erlenmeyerkolben (NS 45/40)
- Waschflaschenaufsatz (NS 29/32)
- Reduzierstück H 29/32 - K 45/40
- Rückschlagventil; PE-HD Ventilplättchen aus FKM, z.B. Art.-Nr. GY/09303039 bei Th.Geyer
- 3-Wege-Ventil; z.B. Art.-Nr.: GY/091 I6776 bei Th.Geyer
- Petrischale, Durchmesser 3 cm, Höhe 1 cm
- Dräger Messgerät X-am 7000 mit Pumpe und Pumpenadapter
- DrägerSensor XS EC NH₃; Art-Nr. 6809145
- Dräger Sensor XS EC H₂S HC; Art.-Nr. 6809180
- Viton-Schlauch für das Dräger Messgerät; Art.-Nr. 1203150
- Naturkautschukschlauch

Schwefelwasserstoff:

Ein Gramm des zu untersuchenden Substrates wird in einem abgeschlossenen 500ml Erlenmeyerkolben mit Schliff (NS 45/40) und Waschflaschenaufsatz (NS 29/32) vorgelegt. Der obere Kuppel-Ausgang wird über ein zwei Zentimeter langen Naturkautschuk-Schlauch an ein Rückschlagventil angeschlossen. Der in den Er-

lenmeyerkolben eintauchende Ausgang wird über einen zwei Zentimeter langen Naturkautschuk-Schlauch über ein drei-Wege-Ventil an das Messgerät X-am 7000 angeschlossen.

Eine Petrischale innerhalb des Erlenmeyerkolbens wird mit 1 ml einer 1:100 bzw. 1:200 mit destilliertem Wasser verdünnten vormals gesättigten Natriumsulfidlösung beschickt und die Lösung mit 100 µl bzw. 50 µl konzentrierter Essigsäure angesäuert und damit die Schwefelwasserstoffentwicklung initiiert.

Die gebildete Schwefelwasserstoff/Luft Atmosphäre wird dann mit Hilfe eines Dräger Schadstoffmessgerätes X-am 7000 und zugehöriger Pumpe komplett über das drei-Wege-Ventil aus dem Erlenmeyerkolben entnommen und der Schwefelwasserstoffanteil der Atmosphäre im ppm-Bereich automatisch durch den elektrochemischen Dräger-Sensor angegeben.

Durch die zeitlich versetzte Probennahme jeweils neuer Proben kann die Dynamik der Schwefelwasserstoffadsorption stoffspezifisch ermittelt werden.

Ammoniak:

Ein Gramm des zu untersuchenden Substrates wird in einem abgeschlossenen 500 ml Erlenmeyerkolben mit Schliff (NS 45/40) und Waschflaschenaufsatz (NS 29/32) vorgelegt. Der obere Kuppel-Ausgang wird über ein zwei Zentimeter langen Naturkautschuk-Schlauch an ein Rückschlagventil angeschlossen. Der in den Erlenmeyerkolben eintauchende Ausgang wird über einen zwei Zentimeter langen Naturkautschuk-Schlauch über ein drei-Wege-Ventil an das Messgerät X-am 7000 angeschlossen.

Eine Petrischale innerhalb des Erlenmeyerkolbens wird mit einer auf die Azidität der Oberfläche des Substrats abgestimmten, mit

destilliertem Wasser verdünnten 30% Ammoniak-Lösung beschickt. Bei stark sauren Oberflächen sollten 50 µl einer 1:2 Verdünnung, bei neutralen Oberflächen 10 µl einer 1:10-Verdünnung der 30% Ammoniak-Lösung verwendet werden. Die jeweils genutzte Verdünnung sollte aber nach Blindwertmessung und nach Ergebnissen/Sensorausschlag des Dräger-Messgerätes zwischen 1:2- und 1:10-Verdünnung gewählt werden.

Um die Verdampfung und somit die Entstehung einer homogenen Gasatmosphäre innerhalb des Glasgefäßes zu ermöglichen, wird die ammoniakalische Lösung auf ein aschefreies Filterpapier in der Petrischale gegeben.

Die gebildete Ammoniak/Luft Atmosphäre wird dann mit Hilfe eines Dräger Schadstoffmessgerätes X-am 7000 und zugehöriger Pumpe komplett über das drei-Wege-Ventil aus dem Erlenmeyerkolben entnommen und der Ammoniakanteil der Atmosphäre im ppm-Bereich automatisch durch den elektrochemischen Dräger-Sensor angegeben. Durch die zeitlich versetzte Probennahme jeweils neuer Proben kann die Dynamik der Ammoniakadsorption stoffspezifisch ermittelt werden.

Es wurden folgende Materialien als feste Träger für die Formulierungen mit den Metallkomplexen verwendet (Vergleichsmaterialien, nicht erfindungsgemäß):

KIESELGEL 60, 0,063-0,200 mm	Carl Roth GmbH + Co. KG
Aluminiumoxid-90-Neutral	Carl Roth GmbH + Co. KG
Titandioxid: Hombikat-Formkörper	Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg
Poraver® Glaskugeln, Durchmesser 0,1-0,3 mm	Dennert Poraver GmbH, Schlüsselfeld

Im Folgenden wird die Abkürzung ZnRi für Zinkricinoleat verwendet. Zinkricinoleat in der wässrigen Formulierung TegoSorb A30 ist bei Degussa-Goldschmidt (DE) kommerziell erhältlich.

ZnRi kann auch als feste Reinsubstanz von Degussa-Goldschmidt, Essen (DE) oder von der Firma Franken-Chemie, Wendelstein (DE) bezogen werden unter dem Handelsnamen Tego® DEO PY88.

In den nachstehenden Diagrammen ist immer die vorhandene Menge des Schadstoffes in der Atmosphäre gegenüber der Beprobungszeit aufgetragen. Es ist jeweils der verwendete feste Träger, der darauf aufgebrachte Wirkstoff und der getestete Schadstoff angegeben.

Beispiel 1:

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Materials werden Bentonitgranulate eingesetzt, die von der Süd-Chemie AG, Moosburg, DE, als Laundrosil® 214 vertrieben werden. Es handelt sich um einen natürlichen Calciumbentonit.

Weiterhin wurde anstelle von Laundrosil® 214 eine Schichtsilicat-Kieselgel-Mischphase eingesetzt, die von der Süd-Chemie AG, Moosburg, DE, als Tonsil® Supreme 118 vertrieben wird. Es zeigten sich sehr gute Ergebnisse (in den Figuren nicht dargestellt).

Die bei den Vergleichsmaterialien eingesetzten festen Träger wurden vorstehend angegeben, insbesondere Aluminiumoxid (anodisch oxidiertes Aluminium), Kieselgel, Poraver®.

Messung:	Adsorption aus der Gasphase
Wirkstoff:	ZnRi*Et-OH
Schadstoff:	H ₂ S

Belegung von Festkörpermaterialien mit den Addukten LZn-(HOR)x

Herstellung am Beispiel von Zinkricinoleat-Ethanol-Addukt:

6g Zinkricinoleat werden mit 100ml Ethanol bei 55-60°C in einem 1000ml Becherglas unter Rühren aufgelöst. Die Lösung wird anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und 194g Adsorbens zugegeben. Je nach Füllhöhe des Becherglases muss Ethanol zugegeben werden, damit das Adsorbens vollständig von der Py88 (Zinkricinoleat)-Ethanol-Lösung umgeben ist. Die Belegungsdauer beträgt ca. sechs Stunden. Innerhalb dieser Zeit sollte die Suspension mindestens jede Stunde umgerührt sowie verdunstetes Ethanol durch weitere Zugabe von Ethanol ausgeglichen werden. Über Nacht lässt man das Ethanol anschließend im Abzug verdampfen bis trockenes Substrat zurückbleibt. Noch vorhandenes Ethanol wird anschließend bei 60°C im Trockenschrank verdampft. Die Belegungsmenge von Zinkricinoleat bezogen auf das Adsorbens beträgt 3 Gew.%. :

Die Ergebnisse sind in Fig. 1 dargestellt. Aufgetragen ist dabei die noch in der Atmosphäre vorhandene Schadstoffkonzentration nach einer 20 Minuten-Beprobung.

Wie daraus ersichtlich ist, zeigt die erfindungsgemäße Zusammensetzung (mit Schichtsilicat als Träger) die besten Adsorptionseigenschaften auf.

Beispiel 2:

Medium:	Fester Träger: Schichtsilicat Laundrosil [®] 214, s.o.), Aluminiumoxid (s.o.), Poraver [®] . Adsorption aus der Gasphase
Wirkstoffe:	ZnRi*Et-OH
Schadstoff:	NH ₃

Die Ergebnisse sind in Fig. 2 dargestellt. Aufgetragen ist dabei die noch in der Atmosphäre vorhandene Schadstoffkonzentration nach einer 30 Minuten-Beprobung.

Wie daraus ersichtlich ist, zeigt die erfindungsgemäße Zusammensetzung (Bentonit) die besten Adsorptionseigenschaften auf.

Beispiel 3: In-Situ Herstellung der wasserfreien Wirkstoffe verbunden mit dem Aufbringen auf festen Trägermaterialien

Die Vorgehensweise bei diesem Herstellungsverfahren wurde bereits der vorstehenden Beschreibung erläutert.

Beispielhaft wird im folgenden allgemein die Herstellung des Addukt-Wirkstoffes $(\text{Ri})_2\text{Zn}$ -Lutensol® T07 aus Rizinolsäure, Zinksulfat und dem Fettalkohol Lutensol® T07 (Alkohol Ethoxylat 7EO, BASF, Ludwigshafen) sowie die Beschichtung eines Tonminerals beschrieben:

1,5g Rizinolsäure (0,005mol) werden mit ca. 15ml Wasser gerührt und auf 75°C erhitzt. Anschließend wird 6M Natronlauge so lange tropfenweise zugegeben bis eine klare Lösung resultiert (pH ca. 8,1). Dann werden 15ml Lutensol T07 unter Rühren beigelegt. Sofort werden 0,725g (0,0025mol) Zinksulfat Heptahydrat, gelöst in 10ml Wasser, mit Hilfe einer Pipette tropfenweise zugeführt.

In die entstandene Suspension wird dann Tonmineral zugemischt und das Wasser anschließend langsam bei 80 °C verdampft.

Führt man dies mit dem Bentonit-Pulver EX 0242 der Süd-Chemie AG so durch, dass ein Wirkstoffgehalt von 3 Gew % im Endprodukt eingestellt wird, so läßt sich ein Pulver gewinnen, welches dieselbe Wirksamkeit aufweist wie das erfindungsgemäße Material nach Beispielen 1 und 2.

PATENTANSPRÜCHE

1. Zusammensetzung zur Adsorption von Schadstoffen und/oder Geruchsstoffen, wobei die Zusammensetzung enthält:
 - a) mindestens ein Schichtsilicat; und
 - b) mindestens eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Metallion in Form eines Ligandenkomplexes oder einem Zinkethercarboxylat.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Metallion in Form eines Ligandenkomplexes Zinkricino-
leat darstellt.
3. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsilicat eine Schichtsilicat-Kieselgel-Mischphase darstellt.
4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsilicat ausgewählt ist aus der Gruppe der Zweischicht-, insbesondere Chrysotil, Antigorit, Kaolinit, Halloysit und Dreischichttonminerale, insbesondere Talk, Pyrophyllit, Saponit, Hectorit, Montmorillonit, Beidellit, Nontronit, Biotit, Phlogopit, Lepidolith, Muskovit, Paragonit, Margarit und Chlorit.
5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsilicat ein smek-
tisches Tonmineral, insbesondere Montmorillonit, Bentonit, Beidellit, Nontronit, Hectorit, Saponit, Stevensit, besonders bevorzugt Bentonit umfasst.

6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsilicat eine schichtsilicathaltige Zusammensetzungen darstellt, die eine Mischung mit einem Schichtsilicatanteil und einer amorphen Phase aufweist, insbesondere eine schichtsilicathaltige Zusammensetzung mit einer BET-Oberfläche von mehr als $120 \text{ m}^2/\text{g}$, einem Gesamtporenvolumen von mehr als $0,35 \text{ ml/g}$ und einem Siliciumgehalt, berechnet als SiO_2 , von mindestens 60 Gew. %.
7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallion Zink, Kupfer, Eisen, Cadmium, Quecksilber, Molybdän, Blei, Cobalt, Nickel, Chrom, Vanadium und Wolfram, und insbesondere Zink darstellt.
8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand eine hydroxylierte, ungesättigte und/oder gesättigte Fettsäure oder Acetat, bevorzugt Ricinoleat darstellt, oder allgemein funktionalisierte Fettsäuren, die folgende funktionelle Gruppen enthalten können: $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3^-$, SO_3H , $-\text{SO}_4^-$, SO_4H , $-\text{COO}^-$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3^-$, PO_3H , PO_4^- , PO_4H , $-\text{O}-(\text{C}-\text{C}-\text{O})_n-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ ($n=1, 2, \dots, N$), $-\text{SH}$, $-\text{S}^-$, $-\text{SR}$, NO_2 , NO_3^- , $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NH}_2\text{R}^+$, $-\text{NHR}_2^+$, Glykole, Glycerin, Polyglykole, Polyglycerine, F, Cl, I, Br, oder Sulfate, z.B. Ethersulfate, Sulfonate, Phosphate und Phosphonate.
9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Schadstoffen und/oder Geruchsstoffen um Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Amine, Thiole, Thioether, Carbonsäuren, NO_x oder ionische Verbindungen wie NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , Sulfona-

te, Sulfite und Sulfate oder aliphatische und aromatische Phosphorverbindungen handelt.

10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Wasser bezogen auf die Gesamtzusammensetzung bei weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 4 Gew.-%, insbesondere weniger als 3 Gew.-%, insbesondere weniger als 2 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,2 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% liegt sie im Wesentlichen wasserfrei ist,
11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für das Metallion in Form eines Ligandenkomplexes ein Lösungsvermittler in der Zusammensetzung enthalten ist, insbesondere ausgewählt aus einem Alkohol, insbesondere einem primären oder sekundären Alkohol mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, nichtionischen oder ionischen Tensiden wie Alkoxylate, Polyglycerine, Glykolether, Glykole, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole, Glycerinesterthoxylate, Polysorbate, Alkylethersulfaten, Alkyl- und/oder Arylsulfonaten, Alkylsulfaten, Estersulfonate (Sulfofettsäureester), Ligninsulfonate, Fettsäurecyanamide, anionische Sulfobernsteinsäuretenoside, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren oder Alkyl(ether)-Phosphate, gegebenenfalls einseitig mit einem C₁-C₆-Alkanol veretherten, C₂-C₆-Alkylenglykolen und Poly-C₂-C₃-alkylenglykolethern mit durchschnittlich 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen, vorzugsweise gleichen Alkylenglykolgruppen pro Molekül, Fetalkoholpolyglykolether, vorzugsweise Propylenglykol, Dipropylenglykol, Trimethylolpropan sowie niederethoxylierte

Fettalkohole mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18, insbesondere 8 bis 12 und besonders bevorzugt 8 bis 11 Kohlenstoffatomen, oder deren Mischungen.

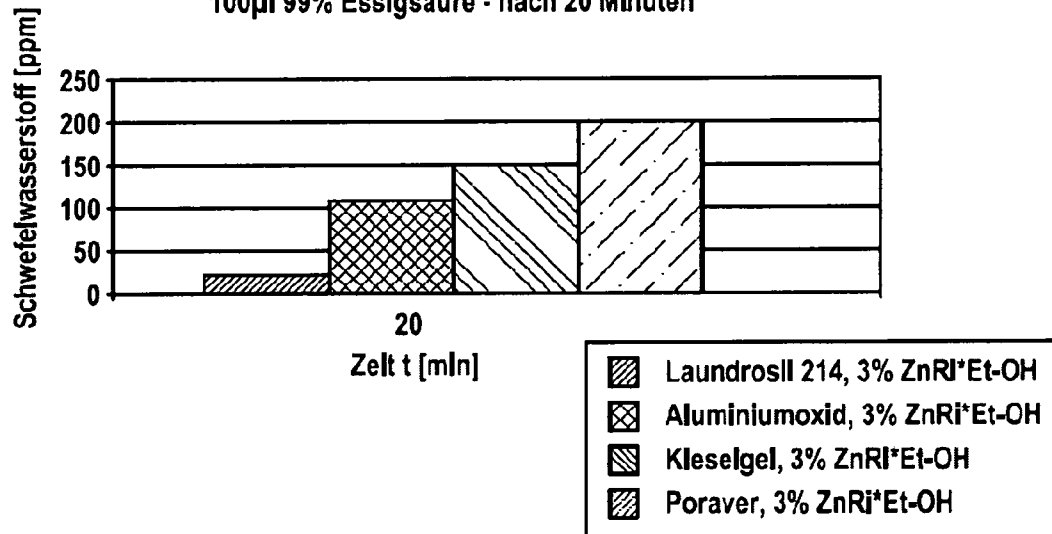
12. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Lösungsvermittler um einen primären oder sekundären Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere um Ethanol oder Methanol handelt.
13. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung zur Adsorption von Schadstoffen und/oder Geruchsstoffen gemäß Anspruch 1, umfassend mindestens die folgenden Schritte:
 - a) Bereitstellen mindestens eines Schichtsilicats, und
 - b) Bereitstellen mindestens einer Komponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Metallion in Form eines Ligandenkomplexes oder einem Zinkethercarboxylat;
 - c) In Kontaktbringen der Komponenten a) und b), um die Komponente b) auf das Schichtsilicat a) aufzubringen.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Bereitstellung des Metallions in Form eines Ligandenkomplexes (Komponente b) gemäß Anspruch 13) in wässriger bzw. wasserhaltiger Lösung erfolgt, ein Lösungsvermittler gemäß Anspruch 11 oder 12 zugegeben wird, und Wasser anschließend entfernt, insbesondere abgedampft wird, vorzugsweise in Anwesenheit des mindestens einen Schichtsilicats (Komponente a) gemäß Anspruch 13).
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass ein Lösungsvermittler eingesetzt wird, der einen

höheren Siedepunkt aufweist als Wasser, insbesondere ein hochsiedender Alkohol.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung getrocknet und gegebenenfalls zu Granulat, Presslingen oder Tabletten geformt wird.
17. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 oder herstellbar nach einem der Ansprüche 13 bis 16 zur Adsorption von Schad- und/oder Geruchsstoffen aus flüssigen oder gasförmigen Medien.
18. Verwendung nach Anspruch 17 zur Adsorption von flüchtigen Schwefel-, und/oder Stickstoff- und/oder Carbonsäureverbindungen, insbesondere Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Aminen, Thiolen, Thioethern, Carbonsäuren, NO_x oder auch ionische Verbindungen wie NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} .
19. Verwendung nach Anspruch 17 oder 18 zur Adsorption von H_2S und/oder NH_3 .
20. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 bis 19 in Filteranlagen, vorzugsweise in Luftfilteranlagen, besonders bevorzugt in Automobilen.
21. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 bis 20 in Waschmittelzusammensetzungen.

Fig. 1

Adsorption von Schwefelwasserstoff, Vergleich verschiedener Substrate
mit ZnRi*Et-OH, 1ml 1:100 verd. ges. Natriumsulfidlösung,
100µl 99% Essigsäure - nach 20 Minuten

**Fig. 2**

Adsorption von Ammoniak, 50µl 1:2 verd. 30% Ammoniak-Lösung,
1g Adsorbens, -Adsorption nach 30 Minuten

