

(19)



(11)

EP 3 981 888 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.04.2022 Patentblatt 2022/15

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C14C 11/00^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **21190109.5**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C14C 11/006; C14C 11/003

(22) Anmeldetag: **06.08.2021**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
 GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
 PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
 Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
 Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(72) Erfinder:

- **Nagel, Siegfried**
71101 Schönaich (DE)
- **Schelle, Stefan**
71069 Sindelfingen (DE)
- **Schweizer, Andy**
71101 Schönaich (DE)
- **Armbruster, Wolfgang**
72525 Münsingen (DE)

(30) Priorität: **19.08.2020 DE 202020104808 U**

(71) Anmelder: **Schill + Seilacher GmbH**
71032 Böblingen (DE)

(74) Vertreter: **Prinz & Partner mbB**
Patent- und Rechtsanwälte
Rundfunkplatz 2
80335 München (DE)

(54) **ZURICHTMITTEL FÜR LEDER**

(57) Die Erfindung betrifft ein Zurichtmittel für Leder, welches eine Polymerdispersion sowie ein Zinkderivat einer N-Acylaminosäure als geruchsreduzierendes Mittel umfasst. Die Polymerdispersion umfasst ein Polyurethan, ein Poly(meth)acrylat oder einer Kombination davon.

EP 3 981 888 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Zurichtmittel für Leder, umfassend ein Zinkderivat einer N-Acylaminosäure als geruchsreduzierendes Mittel.

[0002] Bei der Herstellung und Behandlung von Leder, Fasern und Textilien kommt es oftmals zu einer Belastung mit geruchsintensiven Substanzen. Bei diesen Substanzen handelt es sich überwiegend um volatile Stoffe, die Stickstoff oder Schwefel enthalten. Zur Geruchsreduzierung werden daher Zusätze verwendet, die eine desodorierende Wirkung aufweisen, also als Geruchsabsorber genutzt werden können.

[0003] Im Stand der Technik ist zur Geruchsreduzierung die Verwendung des Zinksalzes der Rizinolsäure, das Zinkrizinoleat, bekannt. Zinkrizinoleat kann geruchsintensive Substanzen chemisch binden, wodurch der Geruch der gebundenen Substanzen nicht mehr wahrnehmbar ist.

[0004] Zinkrizinoleat weist jedoch den großen Nachteil auf, dass es nicht wasserlöslich ist. Daher müssen für die Verwendung von Zinkrizinoleat aufwendige Formulierungen gewählt werden, die beispielsweise Lösungsvermittler oder zusätzliche komplexierende Hilfsstoffe enthalten und so das Zinkrizinoleat in wässrige Lösung bringen können.

[0005] Aus der DE 10 2008 010 774 A1 sind komplexierte Metallsalze bekannt, die zusammen mit Liganden, die ein hydrophobes Kohlenstoffgerüst mit hydrophilen Gruppen aufweisen, zur Adsorption von Schadstoffen eingesetzt werden können. Diese komplexierten Metallsalze mit Liganden benötigen jedoch einen zusätzlichen Komplexbildner, beispielsweise Ethercarbonsäuren, um eine ausreichend hohe Löslichkeit und Aktivität des komplexierten Metallsalzes als Geruchsabsorber zu erreichen.

[0006] In der DE 10 2010 062 807 A1 ist die Verwendung von N-Acylaminosäuren und deren Salzen als Korrosionsschutzmittel beschrieben.

[0007] Die EP 1 319 394 A1 offenbart Zubereitungen mit desodorierender Wirkung, die das Zinksalz der Rizinolsäure, eine aminofunktionelle Aminosäure, einen Lösungsvermittler, eine Säure und optional Wasser enthalten. Als aminofunktionelle Aminosäuren werden beispielsweise Lysin, Hydroxylysin und Arginin eingesetzt. Als Alternativen werden auch Derivate der aminofunktionellen Aminosäuren erwähnt, beispielsweise Arginin- und Lysinsalze mit langkettigen Fettsäuren. Ebenso werden N-Acylderivate von Lysin und Arginin vorgeschlagen.

[0008] Die JPH 10328280 A beschreibt antibakterielle Zusammensetzungen für Deodorants, die basisches Zinkcarbonat und/oder Zinkoxid sowie eine Oxycarbonsäure umfassen. Die Zinkverbindung und die Oxycarbonsäure liegen in einem molaren Verhältnis von 1:0,7 bis 1:5 vor. Der pH-Wert der Zusammensetzung beträgt 4 bis 9.

[0009] Die EP 0 213 480 A2 zeigt die Verwendung eines Salzes von N-(C₉-C₂₀-Acyl)-Aminosäuren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzen. Das Salz der N-Acylaminosäure dient als Emulgator für ein Silikonöl, das für die Hydrophobierung genutzt wird. Als N-Acylaminosäure kann N-Oleoylsarkosin eingesetzt werden. Die Salze sind insbesondere Alkalisalze, Ammoniumsalze oder Salze eines Mono-, Di- oder Trialkanolamins

[0010] Zur Veredelung einer Oberfläche des Leders kann eine Zurichtung erfolgen. In diesem Prozess werden durch Auftragen meist mehrerer zusätzlicher Schichten die Eigenschaften der Lederoberfläche gezielt eingestellt, beispielsweise hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit gegen chemische und/oder mechanische Beeinflussungen und der gewünschten Farb-, Glanz- und/oder Griffeigenschaften des Leders.

[0011] Als Zurichtmittel können Kunststoffdispersionen eingesetzt werden, die einen auf der Oberfläche des Leders aushärtenden Kunststoff umfassen, beispielsweise ein Poly(meth)acrylat oder ein Polyurethan. Wünschenswert ist der Einsatz von wässrigen Kunststoffdispersionen, um die Belastung mit organischen Lösungsmitteln möglichst gering zu halten. Nachteilig am Zurichten ist, dass durch das Zurichtmittel selbst ebenfalls eine Belastung des Leders mit geruchsintensiven Substanzen auftreten kann.

[0012] Zinkrizinoleat ist für den Einsatz als Geruchsabsorber in Zurichtmitteln nicht geeignet, da die bei Einsatz von Zinkrizinoleat notwendigen Lösungsvermittler oder zusätzlichen komplexierenden Hilfsstoffe nicht mit den im Zurichtmittel verwendeten Kunststoffdispersionen kompatibel sind. Dies kann zu einer Koagulation, also einer Flockung, der eingesetzten Polymere führen, wodurch das zu veredelnde Leder unbrauchbar würde.

[0013] Die Aufgabe der Erfindung ist es, eine Möglichkeit zur Geruchsreduzierung und/oder Geruchsabsorption in einem Zurichtmittel bereitzustellen.

[0014] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Zurichtmittel für Leder, umfassend eine Polymerdispersion sowie ein Zinkderivat einer N-Acylaminosäure als geruchsreduzierendes Mittel. Die Polymerdispersion umfasst ein Polyurethan, ein Poly(meth)acrylat oder eine Kombination davon.

[0015] Unter dem Begriff "geruchsreduzierend" wird insbesondere auch "geruchsabsorbierend" verstanden.

[0016] Der Begriff "Poly(meth)acrylat" umfasst Polyacrylate, Polymethacrylate und Copolymere von Acrylaten und Methacrylaten.

[0017] Der Begriff "Kunststoffdispersion" umfasst alle Arten der Dispersion von Kunststoffen in Flüssigkeiten, einschließlich von Emulsionen.

[0018] Aminosäuren sind Carbonsäuren mit einer oder mehreren Aminogruppen. In einer N-Acylaminosäure bindet an mindestens eine der vorhandenen Aminogruppen der Aminosäure ein Acyl-Rest.

[0019] Es hat sich gezeigt, dass Zinkderivate von N-Acylaminosäuren eine hervorragende Wirkung als Geruchsabsorber zeigen. Die Wirkung als geruchsabsorbierende bzw. geruchsreduzierende Substanz wird unter anderem auf das kationisch wirkende Stickstoffatom der N-Acylaminosäure zurückgeführt. Der Zusatz eines weiteren Komplexbildners ist nicht erforderlich. Die geruchsabsorbierende Wirkung wird alleine durch das Zinkderivat der N-Acylaminosäure erzielt.

[0020] Entsprechend kann das Zinkderivat der N-Acylaminosäure volatile geruchsintensive Substanzen zu nicht mehr flüchtigen Verbindungen umsetzen und auf diese Weise den wahrnehmbaren Geruch mindern.

[0021] Geruchsintensive Substanzen können aliphatische und aromatische Stickstoffverbindungen, beispielsweise Amine und Indole, sowie anorganische Stickstoffverbindungen sein, beispielsweise Stickoxide, Nitrate und Nitrite.

[0022] Weiterhin können geruchsintensive Substanzen aliphatische und aromatische Schwefelverbindungen sein, beispielsweise Sulfonate, Thiole, Thioether und Thiophene, sowie anorganische Schwefelverbindungen, beispielsweise Schwefelwasserstoff, Sulfate und Sulfite.

[0023] Auch kurzkettige aliphatische und aromatische organische Säuren, beispielsweise Carbonsäuren wie Butansäure, können geruchsintensive Substanzen im Sinne der Erfindung sein.

[0024] Erfindungsgemäß ist kein Zinkrizinoleat als geruchsreduzierendes Mittel im Zurichtmittel vorgesehen, sodass auf komplexierende Hilfsstoffe verzichtet werden kann, die notwendig wären, um Zinkrizinoleat in wässrigen Formulierungen des Zurichtmittels einsetzen zu können.

[0025] Das Zinkderivat der N-Acylaminosäure ist insbesondere erhältlich durch:

a) Dispergieren einer Zinkverbindung in der N-Acylaminosäure; und

b) Umsetzen der Dispersion aus Zinkverbindung und N-Acylaminosäure unter Bildung des Zinkderivats der N-Acylaminosäure.

[0026] Das Umsetzen der Zinkverbindung und der N-Acylaminosäure erfolgt bevorzugt bei 20 bis 90 °C, weiter bevorzugt bei 50 bis 80 °C.

[0027] Die vollständige Umsetzung der N-Acylaminosäure mit der Zinkverbindung ist daran zu erkennen, dass die Säurezahl der Dispersion nicht mehr sinkt. Ebenso sollte die anfangs trübe Dispersion bei vollständiger Umsetzung klar bis opal werden. Somit kann der Reaktionsverlauf auf eine einfache Weise kontrolliert werden.

[0028] Die N-Acylaminosäure und die Zinkverbindung können in einem Molverhältnis von wenigstens 2:1 eingesetzt werden, bevorzugt in einem Molverhältnis von 2:1 bis 4:1.

[0029] Das Molverhältnis kann in Abhängigkeit der gewünschten Viskosität des hergestellten Zinkderivats der N-Acylaminosäure gewählt werden, wobei ein niedrigeres Molverhältnis, entsprechend einem geringeren Überschuss an N-Acylaminosäure, generell eine höhere Viskosität des Reaktionsprodukts ergibt.

[0030] Ein höheres Molverhältnis, entsprechend einem höheren Überschuss an N-Acylaminosäure, resultiert in einem höheren Anteil der freien N-Acylaminosäure im Zurichtmittel, sodass selbstemulgierende Eigenschaften der N-Acylaminosäure vorteilhaft im Zurichtmittel ausgenutzt werden können.

[0031] Dazu wird die überschüssige N-Acylaminosäure, die nicht mit der Zinkverbindung umgesetzt wurde, insbesondere mittels einer alkalischen Verbindung und/oder Lösung neutralisiert. Die alkalische Verbindung und/oder Lösung ist insbesondere eine wässrige Lösung eines Alkali- und/oder Erdalkalimetallsalzes, beispielsweise eines Alkali- und/oder Erdalkalimetallhydroxids, eines Übergangsmetallhydroxids, eines Schwermetallhydroxids und/oder von Ammoniumhydroxid.

[0032] Als Zinkverbindungen eignen sich basische Zinkverbindungen, insbesondere Zinkoxid, Zinkcarbonat, Zinkphosphat und Zinkacetat.

[0033] Bevorzugt wird Zinkoxid eingesetzt. Zinkoxid ist leicht zugänglich, kostengünstig und erzeugt keine störenden Nebenprodukte bei der direkten Umsetzung mit der N-Acylaminosäure.

[0034] Vor dem Dispergieren der Zinkverbindung in der N-Acylaminosäure kann die N-Acylaminosäure in einem polaren oder unpolaren Lösungsmittel vordispersiert werden, insbesondere in einem Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus kurzkettigen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Glykolen, Glykolethern, natürlichen und synthetischen Ölen, Mineralölen, Paraffinen, natürlichen und synthetischen Fetten, Triglyceriden und Mischungen davon.

[0035] Das Lösungsmittel kann in diesem Fall so ausgewählt werden, dass das erhaltene Zinkderivat der N-Acylaminosäure als Lösung oder Dispersion zur Polymerdispersion unter Bildung des erfindungsgemäßen Zurichtmittels hinzugegeben werden kann.

[0036] Mit anderen Worten ist das Zurichtmittel erhältlich durch Zugabe einer Lösung oder Dispersion des Zinkderivats der N-Acylaminosäure in einem polaren oder unpolaren Lösungsmittel zur Polymerdispersion, insbesondere in einem Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, kurzkettigen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Glykolen, Glykolethern, natürlichen und synthetischen Ölen, Mineralölen, Paraffinen, natürlichen und synthetischen Fetten, Triglyceriden und Mischungen davon.

[0037] Auf diese Weise kann für das Vordispersieren der N-Acylaminosäure bereits das gleiche Lösungsmittel ver-

wendet werden, welches auch in der Herstellung des Zurichtmittels zum Einsatz kommen soll, in dem das Zinkderivat der N-Acylaminosäure als Geruchsabsorber bzw. Geruchsminderer dient.

[0038] Durch das Vordispersieren der N-Acylaminosäure in einem Lösungsmittel lassen sich zudem die Eigenschaften des hergestellten Zinkderivats der N-Acylaminosäure beeinflussen, beispielsweise die Viskosität der erhaltenen Zubereitung.

[0039] Wird das erhaltene Zinkderivat der N-Acylaminosäure in Wasser oder einer wässrigen Lösung aufgenommen, kann der pH-Wert der Lösung oder Dispersion durch Zugabe einer Lauge angepasst werden. Der pH-Wert der Lösung oder Dispersion liegt nach Anpassung insbesondere in einem Bereich von 5 bis 9, bevorzugt in einem Bereich von 7,5 bis 8,5. Die Lauge dient zur Neutralisation von überschüssiger N-Acylaminosäure, so dass die Menge an zuzusetzender Lauge in Abhängigkeit des zur Herstellung des Zinkderivats eingesetzten Molverhältnisses von Zinkverbindung und N-Acylaminosäure variiert.

[0040] Als Lauge können wässrige Lösungen eines Alkali- oder Erdalkalimetallsalzes eingesetzt werden, beispielsweise wässrige Lösungen eines Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxids. Auch ist der Einsatz einer wässrigen Lösung von Ammoniumhydroxid als Lauge möglich. Ebenso kommen wässrige Lösungen von Übergangs- und/oder Schwermetallhydroxiden in Betracht.

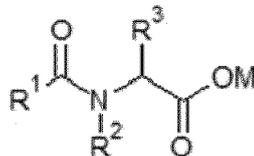
[0041] Die N-Acylaminosäure kann sich von jeder Aminosäure ableiten, die mittels einer Schotten-Baumann-Reaktion mit Carbonsäurehalogeniden zu einer N-Acylaminosäure umgesetzt werden kann.

[0042] Bevorzugt leitet sich die N-Acylaminosäure von Alpha-Aminosäuren ab. Diese alpha-Aminosäuren können aliphatische Aminosäuren, insbesondere Glycin, Alanin, Valin, Leucin und Isoleucin, aromatische Aminosäuren, insbesondere Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan, saure Aminosäuren, insbesondere Glutaminsäure, Sarkosin, Asparaginsäure, sowie basische Aminosäuren, insbesondere Arginin, Lysin, Histidin, sein. Gemische dieser Aminosäuren können ebenfalls eingesetzt werden.

[0043] Besonders bevorzugt ist die N-Acylaminosäure von Sarkosin (N-Methylglycin) oder Glycin abgeleitet.

[0044] Der Acylrest der N-Acylaminosäure leitet sich bevorzugt von einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure ab, insbesondere von Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Undecylensäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Margaroleinsäure, Rizinolsäure und Ölsäure und Kombinationen davon, besonders bevorzugt von Ölsäure, einschließlich von technischen Ölsäuregemischen.

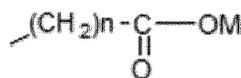
[0045] Die N-Acylaminosäure kann eine Verbindung der Struktur



aufweisen, wobei R¹ ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit neun bis neunzehn Kohlenstoffatomen,

R² ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit einem bis vier Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen und

R³ ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe



mit n = 1 oder 2 ist, wobei M unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder ein Äquivalent eines einwertigen Kations oder eines Zinkkations ist.

[0046] Entsprechend ist R¹ bevorzugt ein Rest, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Undecenyl, Tridec-9-enyl, Pentadec-9-enyl, Hexadec-9-enyl, Heptadec-9-enyl, 12-Hydroxy-Octadec-9-enyl und Octadec-9-enyl, besonders bevorzugt Octadec-9-enyl.

[0047] Reste R¹ mit weniger als neun sowie mit mehr als neunzehn Kohlenstoffatomen weisen schlechtere geruchshemmende Eigenschaften auf, lassen sich schwerer verarbeiten und/oder besitzen schlechtere selbstdispersierende Eigenschaften.

[0048] Der Rest R² steht bevorzugt für einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus einem Wasser-

stoffatom, Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl und 2-Hydroxyethyl. Besonders bevorzugt steht der Rest R² für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe.

[0049] Der Rest R³ steht besonders bevorzugt für ein Wasserstoffatom.

[0050] In einer bevorzugten Ausführungsform kann R¹ ein Kohlenwasserstoffrest mit siebzehn Kohlenstoffatomen sein, insbesondere kann die N-Acylaminosäure N-Oleoylsarkosin sein.

[0051] N-Oleoylsarkosin eignet sich in besonderer Weise zur Verwendung als geruchsreduzierende oder geruchsabsorbierende Substanz. N-Oleoylsarkosin leitet sich von Ölsäure, einer einfach ungesättigten Fettsäure, sowie der Aminosäure Sarkosin (N-Methylglycin) ab. Diese Rohstoffe sind leicht und kostengünstig zugänglich. Zudem ist N-Oleoylsarkosin einfach zu verarbeiten, da es bei Raumtemperatur flüssig bis viskos ist.

[0052] Das Zinkderivat liegt im Zurichtmittel insbesondere in einem Anteil von 10 Gewichtsprozent oder weniger vor, bezogen auf den Feststoffgehalt des Zurichtmittels, insbesondere in einem Anteil von 1 bis 5 Gewichtsprozent. Der Feststoffgehalt bezeichnet den Anteil an Polymerbindemittel und wahlweise anderen aktiven Materialien im Zurichtmittel, ohne Lösungsmittel. Bei höheren Anteilen des Zinkderivats im Zurichtmittel können die vorteilhaften Eigenschaften der eingesetzten Polymerdispersion beeinträchtigt sein, beispielsweise könnte die Beständigkeit eines mit dem Zurichtmittel behandelten Leders gegen chemische und/oder mechanische Belastung beeinträchtigt sein.

[0053] Das Zinkderivat der N-Acylaminosäure weist in Wasser selbstemulgierende Eigenschaften auf, lässt sich also leicht unter Bildung einer stabilen Emulsion dispergieren, insbesondere nach Neutralisierung von überschüssiger N-Acylaminosäure.

[0054] Insbesondere kann das Zinkderivat der N-Acylaminosäure auch direkt als Additiv in Formulierungen hinzugefügt werden, die Wasser enthalten. Im Zurichtmittel werden in diesem Fall keine weiteren Emulgatoren oder komplexierende Hilfsstoffe zur Dispergierung des Zinkderivats der N-Acylaminosäure benötigt und sind bevorzugt nicht im Zurichtmittel enthalten.

[0055] Das im Zurichtmittel enthaltene Zinkderivat ist besonders bevorzugt ein Zinkderivat von N-Oleoylsarkosin, weiter bevorzugt ein durch direkte Umsetzung von Zinkoxid mit N-Oleoylsarkosin erhältliches Zinkderivat.

[0056] Die Polymerdispersion umfasst ein Poly(meth)acrylat, ein Polyurethan oder Kombination davon wie im Stand der Technik für Zurichtmittel bekannt.

[0057] Die Polymerdispersion weist insbesondere einen Feststoffgehalt im Bereich von 5 bis 70 Gewichtsprozent auf, insbesondere im Bereich 20 bis 50 Gewichtsprozent.

[0058] Geeignete kommerziell erhältliche Polymerdispersionen sind beispielsweise die von der Fa. Schill + Seilacher GmbH angebotenen Produkte Struktol C 681, Struktol P 14, Struktol P 78 NF, Struktol R 9 und Struktol R 514.

[0059] Die Polymerdispersion des Zurichtmittels kann ein Lösungsmittel enthalten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, organischen Lösungsmitteln mit 1 bis 5 Kohlenstoffen, Glykolen und Mischungen davon, bevorzugt Wasser als Lösungsmittel.

[0060] Bevorzugt ist die Polymerdispersion eine wässrige, anionische Polymerdispersion.

[0061] Ist das Zinkderivat ebenfalls als Lösung oder Dispersion im Zurichtmittel enthalten, wird als Lösungsmittel für das Zinkderivat bevorzugt ein mit dem Lösungsmittel der Polymerdispersion kompatibles Lösungsmittel eingesetzt.

[0062] Insbesondere wird in beiden Fällen Wasser als Lösungsmittel eingesetzt, wobei durch den Einsatz des Zinkderivats der N-Acylaminosäure als Geruchshemmer bzw. Geruchsabsorber insbesondere keine zusätzlichen komplexierenden Hilfsstoffe zugesetzt werden müssen. Dadurch wird verhindert, dass die Dispersion von Poly(meth)acrylat und/oder Polyurethan durch die zusätzlichen Hilfsstoffe zerstört wird und koaguliert.

[0063] Ferner kann das Zurichtmittel einen Entschäumer umfassen, insbesondere in einem Anteil von 2 Gewichtsprozent oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Zurichtmittels, bevorzugt von 0,5 Gewichtsprozent oder weniger.

[0064] Weitere Vorteile und Eigenschaften ergeben sich aus den nachfolgenden Beispielen, die jedoch nicht in einem einschränkenden Sinn verstanden werden sollen.

Beispiel 1: Herstellung von Zink-Oleoylsarkosin als Zinkderivat ohne Lösungsmittel

[0065] In einer geeigneten Rührapparatur wird 2 mol Oleoylsarkosin (M = 353,54 g/mol) bei Raumtemperatur vorgelegt und unter Rühren langsam 1 mol Zinkoxid (M = 81,39 g/mol) eingestreut. Das Molverhältnis von Zinkoxid : Oleoylsarkosin entspricht somit 1:2.

[0066] Das Rühren wird unter Temperaturerhöhung bis zu einer maximalen Temperatur von 90 °C fortgesetzt, vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 bis 80 °C, bis das Zinkoxid vollständig, oder im Wesentlichen vollständig, in Lösung gegangen ist. Die Säurezahl der Mischung wird überwacht. Die Reaktion ist abgeschlossen, wenn die Säurezahl konstant bleibt.

[0067] Je nach Qualität des verwendeten Zinkoxides kann es zur Bildung eines geringen Anteils an unlöslichen Stoffen kommen, die abfiltriert werden.

[0068] Das erhaltene Endprodukt ist eine hochviskose, gelbliche bis gelb-orangene Flüssigkeit.

Beispiel 2: Herstellung von Zink-Oleoysarkosin als Zinkderivat ohne Lösungsmittel

[0069] Die Herstellung erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben. Jedoch wird eine reduzierte Menge von 0,5 mol Zinkoxid verwendet. Dies entspricht einem Molverhältnis Zinkoxid : Oleoysarkosin von 1:4.

[0070] Auf diese Weise wird nach 2 Stunden Rühren ein niedriger viskoses Endprodukt erhalten, welches unter Verwendung einer Pumpe noch transportiert werden kann.

Beispiel 3: Überführung des Zinkderivats in eine wässrige Emulsion

[0071] In einer geeigneten Rührapparatur werden von dem nach Beispiel 2 erhaltenen Endprodukt 20 Gewichtsteile bei Raumtemperatur vorgelegt und mit 80 Gewichtsteilen einer 1,25%igen (w/w) wässrigen Natriumhydroxidlösung versetzt.

[0072] Die so entstandene Emulsion wird mit wässriger Natriumhydroxidlösung der Konzentration 1 mol/L auf einen pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 8,5 eingestellt.

Beispiel 4: Herstellung eines erfindungsgemäßen Zurichtmittels

[0073] In einer geeigneten Rührapparatur werden 94,7 Gewichtsteile einer Emulsion einer Mischung aus Polyacryl- und Polyurethanharzen vorgelegt.

[0074] Es werden 0,3 Gewichtsteile eines auf α -Tris-(2-butoxyethyl)-phosphat basierenden Entschäumers zugegeben und unter ständigem Rühren mit 5 Gewichtsteilen der nach Beispiel 3 erhaltenen Emulsion versetzt.

[0075] Das Produkt wird bis zur Bildung einer uniformen Emulsion gerührt. Der Anteil des Zinkderivats im Zurichtmittel, bezogen auf den Feststoffgehalt, lag bei 1,8 Gewichtsprozent.

Beispiel 4: Herstellung von Zink-Oleoysarkosin als Zinkderivat in Lösungsmittel

[0076] In einer geeigneten Rührapparatur werden 2 mol Oleoysarkosin ($M = 353,54 \text{ g/mol}$) bei Raumtemperatur vorgelegt und mit einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise einem Mineralöl oder einem Triglycerid versetzt. Es wird eine homogene Mischung erhalten, in der das Oleoysarkosin vollständig gelöst ist. Die verwendete Menge an Lösungsmittel richtet sich nach der gewünschten Endanwendung.

[0077] Unter Rühren wird langsam 1 mol Zinkoxid ($M = 81,39 \text{ g/mol}$) eingestreut. Das Rühren wird unter Temperaturerhöhung bis zu einer maximalen Temperatur von $90 \text{ }^\circ\text{C}$ fortgesetzt, vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$, bis das Zinkoxid vollständig, oder im Wesentlichen vollständig, in Lösung gegangen ist. Die Säurezahl der Mischung wird überwacht. Die Reaktion ist abgeschlossen, wenn die Säurezahl konstant bleibt.

Beispiel 5: Verwendung von Zink-Oleoysarkosin zur Geruchsreduzierung von Skatol

[0078] Es wurde eine Testlösung durch Lösen von Skatol (3-Methylindol, stickstoffhaltig) in Wasser hergestellt.

[0079] Anschließend wurde eine Probe der Testlösung in einem Headspace-Gläschen verdampft und mittels gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) analysiert. Als Probenvolumen wurde ein Volumen von $100 \mu\text{L}$ gewählt.

[0080] Für eine erste Vergleichsprobe wurde eine Probe der Testlösung im Molverhältnis 1:5 mit dem erfindungsgemäßen Zink-Oleoysarkosin versetzt und die Analyse mittels GC-MS bei gleichem Probenvolumen wiederholt.

[0081] Für eine zweite Vergleichsprobe wurde eine Probe der Testlösung im Molverhältnis 1:20 mit dem erfindungsgemäßen Zink-Oleoysarkosin versetzt und die Analyse mittels GC-MS bei gleichem Probenvolumen wiederholt.

[0082] Ein Vergleich der Gaschromatogramme der Probe mit den beiden Vergleichsproben ergibt, dass bei erfindungsgemäßer Verwendung des N-Oleoysarkosins der Anteil an freiem Skatol deutlich absinkt. Dies wird anhand der Reduzierung der Peak-Flächen ersichtlich. Somit wird eine effektive Reduktion des Anteils an geruchsintensiver Substanz erzielt.

Beispiel 6: Verwendung von Zink-Oleoysarkosin zur Geruchsreduzierung von Thiophen

[0083] Es wurde eine Testlösung durch Lösen von Tetrahydrothiophen (schwefelhaltig) in Wasser hergestellt.

[0084] Anschließend wurde eine Probe der Testlösung in einem Headspace-Gläschen verdampft und mittels gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) analysiert. Als Probenvolumen wurde ein Volumen von $100 \mu\text{L}$ gewählt.

[0085] Für eine Vergleichsprobe wurde eine Probe der Testlösung im Molverhältnis 1:10 mit dem erfindungsgemäßen Zink-Oleoysarkosin versetzt und die Analyse mittels GC-MS bei gleichem Probenvolumen wiederholt.

EP 3 981 888 A1

[0086] Ein Vergleich der Gaschromatogramme der Probe mit der Vergleichsprobe zeigt dass bei erfindungsgemäßer Verwendung des N-Oleoylsarkosins der Anteil an freiem Thiophen deutlich absinkt. Dies wird anhand der Reduzierung der Peak-Fläche ersichtlich. Somit wird eine effektive Reduktion des Anteils an geruchsintensiver Substanz erzielt.

5 Beispiel 7: Geruchstest von Zurichtmitteln nach VDA 270

[0087] Um den geruchsreduzierenden bzw. geruchsabsorbierenden Effekt des Zinkderivats der N-Acylaminosäure zu untersuchen, wurden mehrere Testleder mit applizierten Zurichtmitteln für 2 Stunden bei einer Temperatur von 80°C behandelt. Die Zurichtmittel unterschieden sich lediglich im zugesetzten Geruchsabsorber, wie in Tabelle 1 angegeben. Die Anteile an Geruchsabsorber sind in Massenprozent angegeben, bezogen auf den Feststoffgehalt (m/m).

Tabelle 1: Verwendete Zurichtmittel.

Versuchsnummer	Zurichtmittel	Bestandteile
01 (Referenz)	VP20CV07	Zurichtmittel Standard (Polyacryl- und Polyurethandispersion)
02	VP20CV56	Zurichtmittel mit Zinkderivat von N-Oleoylsarkosin (2%)
03	VP20CV59	Zurichtmittel mit Zinkderivat von Ricinolsarkosin (6%)
04	VP20CV61	Zurichtmittel mit Zinkderivat von N-Oleoylsarkosin (4%)
05	VP20CV62	Zurichtmittel mit Zinkderivat von N-Oleoylsarkosin (6%)

[0088] Die so erhaltenen Leder wurden nach VDA-Norm 270 für den Automobil-Innenraum von vier fachkundigen Prüfern nach einem Tag sowie nach acht Tagen Lagerung getestet. Die Geruchsbelastung wird anhand der in Tabelle 2 angegebenen Notenskala eingestuft.

Tabelle 2: Notenskala der Geruchstests nach VDA-Norm 270.

Note	Bewertung
1	nicht wahrnehmbar
2	wahrnehmbar, nicht störend
3	deutlich wahrnehmbar, aber noch nicht störend
4	störend
5	stark störend
6	unerträglich

[0089] Die Testergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt. Wie zu erkennen ist, reduziert sich die Geruchsbelastung der behandelten Leder bei Verwendung des Zinkderivats von N-Oleoylsarkosin erheblich, wobei der Unterschied zur Referenzprobe desto stärker wird, je höher der Anteil an eingesetztem geruchsreduzierendem Mittel ist.

[0090] Zudem ist bei Verwendung aller erfindungsgemäßen Zurichtmittel der fäkale Geruch des Testleders nach 8 Tagen erfolgreich beseitigt.

Tabelle 3: Ergebnisse des Geruchstests nach VDA-Norm 270.

Versuchsnummer		01 (Referenz)	02	03	04	05
Leder		Crust "bad odor"	Crust "bad odor"	Crust "bad odor"	Crust "bad odor"	Crust "bad odor"
Zurichtmittel		VP20CV07	VP20CV56	VP20CV59	VP20CV61	VP20CV62
Behandlung						
Schnitt (4 Prüfer)	2h @ 80 °C Nach 1 Tag	4,5 (fäkaler Geruch)	4,17 (fäkaler Geruch)	3,33 (fäkaler Geruch)	4,17 (fäkaler Geruch)	4,33 (fäkaler Geruch)

(fortgesetzt)

	Behandlung						
5	Schnitt (4 Prüfer)	20 °C @ 80 °C Nach 8 Tagen	5 (fäkaler Geruch)	4,5	3,17	4	3,83
	Verbesserung nach 8 Tagen		-0,5 (-11 %)	-0,33 (-8 %)	0,16 (5 %)	0,17 (4 %)	0,5 (12%)
10	Verbesserung zu VPC20CV07 (Nach 8 Tagen)		//	0,5 (10 %)	1,83 (37 %)	1 (20 %)	1,17 (23 %)

Patentansprüche

- 15
1. Zurichtmittel für Leder, umfassend eine Polymerdispersion sowie ein Zinkderivat einer N-Acylaminosäure als geruchsreduzierendes Mittel, wobei die Polymerdispersion ein Polyurethan, ein Poly(meth)acrylat oder einer Kombination davon umfasst.
 - 20 2. Zurichtmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zinkderivat der N-Acylaminosäure erhältlich ist durch
 - a) Dispergieren einer Zinkverbindung in der N-Acylaminosäure; und
 - 25 b) Umsetzen der Dispersion aus der Zinkverbindung und der N-Acylaminosäure unter Bildung des Zinkderivats der N-Acylaminosäure.
 3. Zurichtmittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die N-Acylaminosäure und die Zinkverbindung in einem Molverhältnis von wenigstens 2:1 eingesetzt werden, bevorzugt in einem Molverhältnis von 2:1 bis 4:1.
 - 30 4. Zurichtmittel nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zinkverbindung Zinkoxid ist.
 5. Zurichtmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zurichtmittel erhältlich ist durch Zugabe einer Lösung oder Dispersion des Zinkderivats der N-Acylaminosäure in einem polaren oder unpolaren Lösungsmittel zur Polymerdispersion, insbesondere in einem Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, kurzkettigen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Glykolen, Glykolethern, natürlichen und synthetischen Ölen, Mineralölen, Paraffinen, natürlichen und synthetischen Fetten, Triglyceriden und Mischungen davon.
 - 35 6. Zurichtmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zurichtmittel und/oder die Lösung oder Dispersion des Zinkderivats einen pH-Wert im Bereich von 5 bis 9 hat, bevorzugt von 7,5 bis 8,5.
 - 40 7. Zurichtmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die N-Acylaminosäure von einer Alpha-Aminosäure abgeleitet ist, bevorzugt von einer aliphatischen Aminosäure, einer aromatischen Aminosäure, einer sauren Aminosäure oder einer basischen Aminosäure, weiter bevorzugt von Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan, Glutaminsäure, Sarkosin, Asparaginsäure, Arginin, Lysin oder Histidin, besonders bevorzugt von Sarkosin oder Glycin, sowie von Kombinationen der Alpha-Aminosäuren.
 - 45 8. Zurichtmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Acylrest der N-Acylaminosäure von einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen abgeleitet ist, bevorzugt von Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Undecylensäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Margaroleinsäure, Rizinolsäure und Ölsäure und Kombinationen davon, besonders bevorzugt von Ölsäure, einschließlich von technischen Ölsäuregemischen.
 - 50 9. Zurichtmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zinkderivat in einem Anteil von 10 Gewichtsprozent oder weniger, bezogen auf das Feststoffgehalt des Zurichtmittels, vorliegt, insbesondere in einem Anteil von 1 bis 5 Gewichtsprozent.
 - 55

EP 3 981 888 A1

10. Zurichtmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerdispersion ein Lösungsmittel enthält ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, organischen Lösungsmitteln mit 1 bis 5 Kohlenstoffen, Glykolen und Mischungen davon, bevorzugt Wasser als Lösungsmittel enthält.

5 11. Zurichtmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zurichtmittel einen Entschäumer umfasst, insbesondere in einem Anteil von 2 Gewichtsprozent oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Zurichtmittels, bevorzugt von 0,5 Gewichtsprozent oder weniger.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 21 19 0109

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	<p>US 2016/101033 A1 (FINJAN TALAL [CA] ET AL) 14. April 2016 (2016-04-14)</p> <p>* Absatz [0023] - Absatz [0031] *</p> <p>* Absatz [0040] - Absatz [0046] *</p> <p>* Zusammenfassung; Ansprüche 12, 21; Beispiele 1-3 *</p> <p>-----</p>	1-11	<p>INV.</p> <p>C14C11/00</p>
X	<p>JP 4 880078 B1 (JO COSMETICS KK) 22. Februar 2012 (2012-02-22)</p> <p>* Absatz [0024] - Absatz [0032] *</p> <p>* Absatz [0040] - Absatz [0050] *</p> <p>* Zusammenfassung; Ansprüche 1, 2 *</p> <p>-----</p>	1-11	<p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)</p> <p>C14C</p>
<p>1 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
<p>Recherchenort München</p>		<p>Abschlußdatum der Recherche 2. März 2022</p>	<p>Prüfer Glomm, Bernhard</p>
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A : technologischer Hintergrund</p> <p>O : nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P : Zwischenliteratur</p>		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>.....</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 21 19 0109

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02-03-2022

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	US 2016101033 A1	14-04-2016	AU 2015333654 A1	04-05-2017
			CA 2964763 A1	21-04-2016
			CN 106999415 A	01-08-2017
			EP 3206662 A1	23-08-2017
			ES 2787399 T3	16-10-2020
			JP 6639052 B2	05-02-2020
			JP 2017530994 A	19-10-2017
			KR 20170068542 A	19-06-2017
20			US 2016101033 A1	14-04-2016
			WO 2016061109 A1	21-04-2016
25	JP 4880078 B1	22-02-2012	JP 4880078 B1	22-02-2012
			JP 2012240999 A	10-12-2012
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102008010774 A1 **[0005]**
- DE 102010062807 A1 **[0006]**
- EP 1319394 A1 **[0007]**
- JP H10328280 A **[0008]**
- EP 0213480 A2 **[0009]**