



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105683398 B

(45)授权公告日 2018.01.12

(21)申请号 201480042045.3

N.舒尔特

(22)申请日 2014.07.25

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105683398 A

代理人 赵胜宝 徐厚才

(43)申请公布日 2016.06.15

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C14C 3/20(2006.01)

13178154.4 2013.07.26 EP

C14C 3/22(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.01.25

C14C 3/28(2006.01)

C14C 3/10(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/066066 2014.07.25

C14C 9/02(2006.01)

C14C 11/00(2006.01)

C09D 175/04(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/011272 EN 2015.01.29

(56)对比文件

CN 101360837 A,2009.02.04,

CN 1875119 A,2006.12.06,

EP 1279746 A1,2003.01.29,

(73)专利权人 TFL 皮革技术有限责任公司
地址 德国魏尔

审查员 杨瑞

(72)发明人 J.芬宁 E.基恩茨 F.德佩尔特

权利要求书1页 说明书20页 附图1页

(54)发明名称

复鞣皮革的方法

(57)摘要

本发明涉及一种复鞣皮革的方法,这种方法包括以下步骤:a)提供鞣制或预鞣制的皮革,b)用包含空心微球的组合物,优选地作为含水组合物,处理步骤a)的鞣制皮革,所述空心微球具有0.01-0.10 g/cm³ (25°C)的真密度和/或0.005-0.06 g/cm³ (25°C)的干粉末体积密度,c)干燥,皮革在干燥期间的温度由此不超过75°C,以及涉及通过所述方法得到的皮革。

1. 用于复鞣皮革的方法,所述方法包括以下步骤:
 - a) 提供鞣制或预鞣制的皮革,
 - b) 用包含空心微球的组合物,处理步骤a)的鞣制皮革,所述空心微球具有25℃下0.01-0.10 g/cm³的真密度和/或25℃下0.005-0.06 g/cm³的干粉末体积密度,
 - c) 干燥,其中皮革在干燥期间的温度不超过75℃。
2. 权利要求1的方法,其特征在于在步骤b)中,所使用的空心微球的量为基于皮革的干重,按重量计0.05-1.0%。
3. 权利要求1或2的方法,其特征在于步骤b)的组合物为具有按重量计0.5-15%空心微球固体含量的含水组合物。
4. 权利要求1或2的方法,其特征在于步骤b)的空心微球具有1-200 μm的直径。
5. 权利要求1或2的方法,其特征在于步骤b)的空心微球具有2-100 μm的直径。
6. 权利要求1或2的方法,其特征在于步骤b)的空心微球具有5-50 μm的直径。
7. 权利要求1或2的方法,其特征在于在23℃下,在步骤b)的空心微球中存在的少于10%腔体体积包含在大气压力下具有少于80℃的沸点的液体。
8. 权利要求1或2的方法,其特征在于在步骤c)的干燥期间,微球基本上不膨胀。
9. 权利要求1或2的方法,其特征在于在步骤c)的干燥之后,空心微球基本上具有与步骤b)中使用的组合物相同的粒度分布和/或相同的球形。
10. 权利要求1或2的方法,其特征在于在步骤c)的干燥之后,空心微球基本上嵌入皮革中。
11. 权利要求1或2的方法,其特征在于干燥步骤c)实施1秒-48小时。
12. 权利要求1或2的方法,其特征在于在步骤c)的干燥期间,皮革的表面温度不超过80℃。
13. 权利要求1或2的方法,其特征在于步骤b)的组合物进一步包含其它添加剂,所述其它添加剂选自:染料、合成鞣剂、植物鞣剂、天然聚合物、软化复鞣剂、加脂剂和染色助剂,以及铬、铝和锆化合物。
14. 权利要求13的方法,其特征在于所述合成鞣剂包括树脂鞣剂。
15. 权利要求13的方法,其特征在于所述合成鞣剂包括基于丙烯酸酯共聚物的聚合物鞣剂。
16. 权利要求13的方法,其特征在于在步骤b)之前、同时或之后,皮革用复鞣剂和/或染色剂和/或加脂剂处理。
17. 权利要求1或2的方法,其特征在于步骤b)的组合物进一步包含复鞣剂和/或染色剂。
18. 权利要求17的方法,其特征在于在步骤b)之后,将皮革洗涤并用加脂剂处理。
19. 权利要求1或2的方法,其特征在于步骤b)的组合物进一步包含加脂剂。
20. 权利要求19的方法,其特征在于在步骤b)之前皮革用复鞣剂和/或染色剂处理。
21. 通过权利要求1-20中任一项的方法得到的皮革。
22. 权利要求21的皮革,其特征在于空心微球基本上嵌入皮革中。
23. 权利要求21或22的皮革作为磨面的或全粒面皮革,或者作为用于汽车、家具、服装、手套、袋子、航空器、衬里和/或面革制品的剖层革的用途。

复鞣皮革的方法

[0001] 本发明涉及一种复鞣皮革的方法以及因此产生的皮革。

[0002] 本领域已经描述了空心微球在复鞣皮革过程中的用途。所有方法的共同之处是所采用的空心微球填充有推进剂,该推进剂由于热处理步骤而使微球膨胀。

[0003] US 5368609涉及一种用于皮革的软化填充剂,其包含热塑性树脂的热膨胀性微胶囊。通过在浸渍期间进入皮革纤维之间的空间,随后热处理,此时微胶囊膨胀,空间扩大,使得皮革柔软并且体积巨大。

[0004] EP 1279746 A1涉及一种用于制备皮革的方法,所述方法包括向湿表皮(wet skin)加入热膨胀性微球的步骤。所采用的热膨胀性微球具有包封推进剂的热塑性聚合物壳。向湿表皮加入所述热膨胀性微球,随后为在足以导致表皮中捕获的微球膨胀的温度下进行热处理的步骤。在热处理期间,壳软化,并屈服于蒸发推进剂的内部压力,导致微球显著膨胀,通常为其直径的约2-约5倍。使微球在表皮内包封和膨胀的目的是给出更多的物质(皮革更厚),以及增大表皮的面积产率。然而,由于热处理步骤,皮革受到不利影响,因为其变得略脆。

[0005] 同样,WO 2008/043643 A1涉及一种采用空心微球复鞣皮革的方法,其中鞣制的皮革在填充有发泡剂的空心微球存在下以含水液体处理。在进一步任选的复鞣步骤后干燥所得到的皮革,并在80-120°C下用蒸汽和红外线处理。由于用蒸汽处理,存在于微球中的发泡剂膨胀,导致微球膨胀其直径的2-5倍。同样对于该方法,由于热处理步骤,皮革受到不利影响,因为其变得略脆。暴露于蒸汽和IR很短的时间也可能带有在皮革的截面,微球未完全膨胀的风险。

[0006] 用于WO 2008/043643 A1的空心微球为填充有发泡剂的未膨胀微球。因此,这种未膨胀微球的干粉末在25°C下的真密度和体积密度分别在1.0-1.2 g/cm³ (真密度)和0.4-0.8 g/cm³ (体积密度)的范围内。真密度可用氦比重瓶测定,并且为微球本身的密度。体积密度通过优选地按照ISO 8460,章节1 (自由流动的体积密度的测定)测量确定体积干粉末的质量来测定。

[0007] 然而,上述方法有几个缺点。首先,由于对使微球膨胀必要的热处理,皮革变得略脆,在无铬皮革尤其明显。另外,需要大量的微球,膨胀微球的方法复杂并且高能耗。热处理过程还提供了在整个皮革截面,没有完全和均匀的粒子膨胀的风险。电子扫描显微镜显示,在蒸汽或IR膨胀处理之后,一些粒子已经变形或者甚至毁坏。

[0008] 因此,本领域需要一种提供以下益处的方法:

[0009] 首先,必须提供一种简单的方法,该方法使得制革厂能够避免复杂和昂贵的用蒸汽或红外线烘箱膨胀微球的过程。此外,所改进的方法应提供用比目前技术水平明显更少量的空心微球填充的显著效果。另外,要提供在整个皮革截面更加均匀的分布,所得到的皮革由此具有良好的整体充满度和主要是在胁腹部(flanks)良好的选择性填充,因此得到具有明显更高的切割产率的物品。惯常的皮革制备过程也包括大量的复鞣和加脂剂以及染料。因此期望减少这些产品的需要量,而不损害皮革性能。这将另外导致皮革比重的减少。

[0010] 本发明潜在的技术问题通过一种复鞣皮革的方法得到解决,这种方法包括以下步

骤:

[0011] a) 提供鞣制或预鞣制的皮革

[0012] b) 用包含空心微球的组合物,优选地作为含水组合物,处理步骤a)的鞣制皮革,空心微球具有 $0.01-0.10 \text{ g/cm}^3$ (25°C)的真密度和/或 $0.005-0.06 \text{ g/cm}^3$ (25°C)的干粉末体积密度。

[0013] c) 干燥,由此皮革在干燥期间的温度不超过75°C。

[0014] 真密度可用氮比重瓶测定,并且为微球本身的密度。或者,真密度可测定为空心微球的中值质量与空心微球的中值体积的商(中值质量空心微球/中值体积空心微球(g/cm^3))。

[0015] 体积密度通过优选地按照ISO 8460,章节1(自由流动的体积密度的测定)测量确定体积干粉末的质量来测定。

[0016] 在本发明的上下文中,鞣制或预鞣制的皮革包括铬鞣皮革。无铬预鞣的皮革和植物预鞣的皮革可原样使用。含有矿物鞣剂的皮革或不含矿物鞣剂的皮革为优选的。为了准备用于步骤a)的皮革,可使用所有种类动物的表皮和生皮(hides)。

[0017] 在步骤b)中,所使用的空心微球的量优选地为基于皮革的干重,按重量计0.05-1.0%(假定削匀革(shaved leather)具有50 wt-%含水量)。优选地,在步骤b)中,所使用的空心微球的量为按重量计0.1-0.7%。

[0018] 优选地,用于步骤b)的组合物为具有按重量计0.5-15%空心微球固体含量的含水组合物。

[0019] 空心微球具有外壳和内部(腔)。外壳优选地包含有机聚合物或共聚物。适合于合成空心微球外壳的单体具体地讲为含有腈基的单体,比如丙烯腈、甲基丙烯腈、反丁烯二腈和丁烯腈;丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,比如丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸羟乙酯;乙烯基卤化物,比如氯乙烯和偏二氯乙烯;乙烯基酯,比如醋酸乙烯酯和甲酸乙烯酯以及苯乙烯和取代的苯乙烯化合物。在外壳的合成中,也为有利的是采用用作交联剂的多不饱和化合物。这种交联剂的量通常为基于所有共聚单体的总和,按重量计0.1-2%。合适的多不饱和化合物为例如甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、双(甲基丙烯酰氧基甲基)三环癸烷(bis(methacryloyloxymethyl) tricyclodecane)及相应的二丙烯酸酯、二乙烯基苯等。

[0020] 包含偏二氯乙烯、丙烯腈和(甲基)丙烯酸酯单体的聚合物和共聚物、及其混合物为特别优选的。聚氨酯或聚氨酯脲也适合作为壁材。

[0021] 薄的外壳特别优选地由多于75%的聚偏二氯乙烯和少于25%的聚丙烯腈的共聚物组成。

[0022] 优选地,步骤b)的空心微球具有1-200 μm ,优选地2-100 μm ,和更优选地5-50 μm 的直径分布。

[0023] 优选地,在23°C(大气压力)下,在步骤b)的空心微球中存在的少于20%,甚至更优选地少于15%,优选地少于10%,优选地少于5%,甚至更优选地少于2.0%,优选地少于1.0%和最优选地少于0.5%的腔体积包含在大气压力下具有低于80°C,优选地低于70°C,甚至更优

选地低于60℃,和最优选地低于50℃的沸点的液体(推进剂,发泡剂)。

[0024] 优选地,在23℃(大气压力)下,在步骤b)的空心微球中存在的至少80%,甚至更优选地至少85%,优选地至少90%,优选地至少95%,甚至更优选地至少98%,优选地至少99%和最优选地至少99.5%的腔体积包含通过蒸发液体(推进剂,发泡剂)得到的气体。

[0025] 优选地,在步骤b)的空心微球的腔中存在的所有组分的体积总计达100%。

[0026] 优选地,按重量计少于20%,优选地少于15%,并且甚至更优选地按微球总重量的重量计少于10%为液体(推进剂,发泡剂)。

[0027] 所使用的微球优选地为膨胀的微球,导致真密度为0.01-0.1 g/cm³,优选地为0.02-0.05 g/cm³(25℃)。

[0028] 所使用的微球优选地为膨胀微球,导致体积密度为0.005-0.06 g/cm³,优选地为0.01-0.045 g/cm³(25℃)。

[0029] 除了微球以外,用于步骤b)的组合物还可含有其它添加剂,比如染料、合成鞣剂、树脂鞣剂、植物鞣剂、聚合物鞣剂像丙烯酸共聚物和聚氨酯、天然聚合物、软化复鞣剂、加脂剂和染色助剂,以及铬、铝或锆化合物。组合物还可含有增稠或稳定剂、生物杀灭剂、切削剂及惯常用作配制剂的其它组分。优选地,添加剂为聚合物和增稠剂。优选地,空心微球与添加剂之间的比率为在5:1-1:20的范围内,与组分的质量有关。尤其优选的是比率在3:1-1:10之间。

[0030] 在步骤b)中,其它助剂可在应用上述组合物之前、同时或之后使用。这些助剂可包含合成鞣剂像基于芳族化合物比如苯酚、萘、酚磺酸、萘磺酸和甲醛的缩合产物;植物鞣剂像含羞草属(Mimosa)、Tara、白坚木(Quebratcho)和栗木;聚合物复鞣剂像丙烯酸的丙烯酸共聚物和天然聚合物。其它助剂为可作为基于以下的市售产品得到的加脂剂:动物脂肪像例如鱼油、猪油或羊毛脂;植物脂肪像例如蓖麻油、椰子油、橄榄油或卵磷脂;合成加脂剂像例如氯化或磺基氯化石蜡及合成脂肪酸酯和矿物油。所有这些产品为本领域技术人员熟知的。

[0031] 优选地,步骤b)的组合物进一步包含其它添加剂,比如染料、合成鞣剂、树脂鞣剂、植物鞣剂;基于丙烯酸酯共聚物、天然聚合物的聚合物鞣剂;软化复鞣剂、加脂剂和染色助剂,以及铬、铝或锆化合物。组合物还可含有增稠和/或稳定剂、生物杀灭剂、切削剂及惯常用作配制剂的其它组分。

[0032] 复鞣和加脂剂可使用按组合物的重量计0.5%多至40%。复鞣步骤可任选地随后进行染色和用例如甲酸最终固定。在大多数使用的染料中为多偶氮染料、酸性染料、硫化染料和金属络合染料。

[0033] 当使滚筒在20℃-60℃的温度下整个晚上运行时,复鞣、加脂和染色操作运行时间为0.5小时多至24小时。

[0034] 优选地,在步骤c)的干燥期间,微球基本上不膨胀。

[0035] 优选地,在步骤c)的干燥之后,空心微球基本上具有与步骤b)中使用的组合物相同的粒度分布和/或相同的球形。

[0036] 优选地,在步骤c)的干燥之后,空心微球基本上嵌入皮革中。

[0037] 干燥步骤c)可采用用于制革厂的常规方法实施,像1)在45℃多至最高65℃下真空干燥1秒-5分钟,随后在室温下,于最高35℃下悬挂2小时多至48小时,2)在室温下,于最高

45°C下悬挂并干燥2小时多至48小时,3)从室温高至70°C下绷板或夹紧干燥(生皮通过使用夹子拉伸)2小时多至48小时,或者4)像以上描述的真真空干燥随后在最高45°C下进行强迫通风调节的干燥。

[0038] 在步骤c)的干燥期间,皮革的温度不超过75°C,优选地不超过70°C,甚至更优选地不超过65°C,和最优选地不超过60°C。

[0039] 在步骤c)后得到的皮革可按照惯常的制革工艺进一步处理,所述工艺包括机械操作像刮软、抛光、研磨、绷板、剖层等,以及施用这种包含例如聚丙烯酸酯粘合剂、聚氨酯、聚丁二烯、酪蛋白、硝基纤维素漆(laquers)、颜料、染料、硅酮、消光剂、交联剂以及通常用于皮革整饰的任何其它组分的涂层。涂层可通过喷涂、逆转辊涂、转移涂布、幕帘涂布、揩涂等进行施用。

[0040] 在一个进一步优选的实施方案中,在步骤b)同时或之后,皮革用复鞣剂和/或染色剂和/或加脂剂处理。

[0041] 在一个进一步优选的实施方案中,在步骤b)之前,皮革用复鞣剂和/或染色剂处理。

[0042] 本发明的另一个方面涉及通过上述方法得到的皮革。

[0043] 优选地,空心微球基本上嵌入皮革中。

[0044] 在一个进一步优选的实施方案中,皮革用作磨面的、全粒面皮革,或者作为用于汽车、家具、服装、手套、袋子、航空器、衬里和/或面革制品的剖层革。

实施例

[0045] 实施例1

[0046] 空心微球描述

[0047] 用于以下实施例的膨胀的空心微球样品为基于丙烯腈与偏二氯乙烯(vinylidenechloride)的热塑性共聚物,含有基于固体重量6-11 wt%之间异丁烷作为推进剂或发泡剂。作为具有0.22 g/cm³密度的“湿滤饼”提供,其含有15%具有0.04 g/cm³的真密度和0.025 g/cm³的体积密度的干燥膨胀的空心微球。体积密度通过按照ISO 8460,章节1(自由流动的体积密度的测定)测量确定体积的微球干粉末的质量来测定。

[0048] 粉末形式空心微球的粒度采用得自马尔文公司(Malvern company)的Mastersizer 2000设备,用激光散射测量。平均粒度D(0,5)为20微米,和粒度分布为2.6。

[0049] 膨胀的空心微球的市售样品的实例可为来自AKZO的Expancel 461 WE20。

[0050] 膨胀的空心微球浆料

[0051] 在良好的搅动下,向含有1.0 g硅油消泡剂像来自瓦克化学股份有限公司(Wacker Chemie AG)的SILFORM SE 2的750 ml去离子水中,加入具有15%的干含量的200 g膨胀的空心微球461 WE20,直到分散体均匀。经20-30分钟的时间段向混合容器中连续不断地加入25.0 g含有28%固体丙烯酸溶胀性乳液增稠剂的ACRYSOL ASE-60。

[0052] 然后用95%的2-氨基-2-甲基-1-丙醇中和剂(来自Angus Chemie GmbH的AMP-95)溶液把溶液的pH调节在7-9的范围内。这导致分散体的粘度上升至2000-5000 cps (23°C)。因此得到的分散体在室温下稳定几个月。所测量的分散体密度为0.55-0.60 g/cm³(采用比重瓶)。

[0053] 实施例2

[0054] 未膨胀的微球浆料

[0055] 在良好的搅动下,向含有1.0 g硅油消泡剂像来自瓦克化学股份有限公司(Wacker Chemie AG)含有25%固体的SILFORM SE 2的750 ml去离子水中,加入具有68%的干含量和密度为1.1 g/cm³的45 g基于丙烯腈与偏二氯乙烯的共聚物的未膨胀的微球(像EXPANCEL 460 WU 400),直到分散体均匀。

[0056] 经20-30分钟的时间段向混合容器中连续不断地加入25.0 g含有28%固体丙烯酸溶胀性乳液增稠剂的ACRYSOL ASE-60。

[0057] 然后用95%的2-氨基-2-甲基-1-丙醇中和剂(来自Angus Chemie GmbH的AMP-95)溶液把溶液的pH调节在7-9的范围内。这导致分散体的粘度上升至2000-5000 cps (23°C)。因此得到的分散体在室温下稳定几个月。采用Mastersizer 2000测量的粒度给出粒度D(0, 5)为15微米。

[0058] 实施例3

[0059] 微球浆料

[0060] 在良好的搅动下,向含有1.0 g硅油消泡剂像来自瓦克化学股份有限公司(Wacker Chemie AG)含有25%固体的SILFORM SE 2的750 ml去离子水中,加入具有15%的固体含量,用于实施例1的200 g膨胀的空心微球,直到分散体均匀。

[0061] 未加入丙烯酸增稠剂。所得到的分散体必须立即使用,并可直接加入含有皮革表皮的滚筒。

[0062] 实施例4

[0063] 含有丙烯酸粘合剂分散体的制剂

[0064] 在良好的搅动下,向含有1.0 g硅油消泡剂像来自瓦克化学股份有限公司(Wacker Chemie AG)含有25%固体的SILFORM SE 2的710 g具有30%固体的丙烯酸与丙烯酰胺共聚物中,加入具有15%的干含量,基于丙烯腈与偏二氯乙烯的共聚物(像用于实施例1的共聚物)的163 g膨胀的空心微球,直到分散体均匀。

[0065] 经20-30分钟的时间段向混合容器中连续不断地加入71.0 g含有28%固体丙烯酸溶胀性乳液增稠剂的ACRYSOL ASE-60。

[0066] 然后用中和剂(像2-氨基-2-甲基-1-丙醇的20%溶液)把溶液的pH调节在7-9的范围内。这导致分散体的粘度上升至2000-5000 cps (23°C)。因此得到的分散体具有23-25%的固体含量、2.4%的干的微球含量,并且在室温下稳定几天。

[0067] 实施例5

[0068] 含有丙烯酸粘合剂分散体的制剂

[0069] 在良好的搅动下,向250 g去离子水中,加入具有15%的干含量,基于丙烯腈与偏二氯乙烯的共聚物(像用于实施例1的共聚物)的100 g膨胀的微球,直到分散体均匀。

[0070] 然后经15-20分钟的时间段,向混合容器中加入用乳液聚合得到的甲基丙烯酸甲酯苯乙烯共聚物(30%固体)。

[0071] 当均匀时,在搅动下连续不断地加入150 g基于改性卵磷脂的乳液(70%固体)。

[0072] 因此得到的制剂具有25-26%的总固体含量、1.5%的干的微球含量,并且在室温下稳定几周。

- [0073] 实施例6
- [0074] 含有加脂乳液的制剂
- [0075] 在良好的搅动下,于15-20分钟内,向180 g甘油中连续不断地加入120 g卵磷脂乳液。当混合物均匀时,在良好的搅动下,加入基于脂肪酸磺酰胺磺基琥珀酸酯含有50%固体的380 g加脂乳液,随后加入具有15%的干含量,基于丙烯腈与偏二氯乙烯的共聚物(像实施例1的共聚物)的100 g膨胀的空心微球。
- [0076] 制剂为均匀的,具有33-34%的固体含量、1.5%的干微球,并且在室温下稳定几周。
- [0077] 在湿铬鞣革(wet blue)生皮上应用
- [0078] 实施例7 (发明)
- [0079] 材料
- [0080] 采用具有1.4-1.6 mm厚度的2个相应的半张湿铬鞣革生皮。
- [0081] 把生皮称重。所有原料浓度以基于生皮重量的%表示。
- [0082] 复鞣工艺采用实施例1的制剂(膨胀的微球浆料)。
- [0083] 洗涤和铬复鞣
- [0084] 半张生皮置于充满300%水的旋转式钢滚筒中,并加热高达35℃。然后加入0.3%甲酸(85%),并使滚筒旋转30分钟。液体的pH为3.9。
- [0085] 然后自滚筒去除水溶液。向滚筒加入100%水,并加热至35℃。加入4.0%铬33%,并使滚筒旋转60分钟。
- [0086] 然后漂浮物用有机酸盐的3.0%混合物(像来自TFL Ledertechnik的SELLASOL NG gran)中和20分钟。为了得到pH 4.6,在60分钟内加入1.0%碳酸氢钠(最终pH 5.0)。然后自滚筒去除水溶液。
- [0087] 复鞣/染色
- [0088] 向滚筒加入50%水,并加热至35℃。向水中加入5.0%的芳族砒合成鞣剂混合物(像来自TFL Ledertechnik的SELLATAN GSB液(liq.)),并旋转10分钟。
- [0089] 然后通过向滚筒加入3.0%染料(像来自TFL的SELLA STAR Havanna)获得染色。使滚筒旋转20分钟。
- [0090] 然后向混合物加入丙烯酸与丙烯酰胺的丙烯酸共聚物(MAGNOPAL PGN, 来自TFL Ledertechnik)。滚筒的旋转时间为20分钟。测量到pH为5.1。
- [0091] 在这一步骤之后,向滚筒加入来自实施例1的5.0%本发明制剂(微球浆料),并旋转90分钟。通过加入100%水(50℃)和3.0%甲酸(85%)把最终pH调节至3.7。
- [0092] 洗涤
- [0093] 在这些不同的步骤之后,把滚筒排干,并把生皮用300%热水(50℃)冲洗10分钟。
- [0094] 加脂
- [0095] 把含有如以上描述的那样制备的生皮的滚筒充满50℃下的100%水。向滚筒加入实施例1的5.0%制剂(微球浆料),并使得旋转20分钟。
- [0096] 加入两种加脂乳液,例如4.0%的硫酸酯化脂肪酸钠盐与羊毛脂脂肪酸的组合(像来自TFL的CORIPOL BZE)及8.0%的硫酸酯化和磺酸酯化的天然和合成物质的组合(像来自TFL的CORIPOL UFB/W),并使滚筒旋转40分钟。通过加入2.0%甲酸(85%)把pH设定在3.5(滚筒运行30分钟)。然后自滚筒去除水溶液。

- [0097] 最后清洗
- [0098] 然后把生皮用300%温水(40℃)洗涤10分钟,随后用25℃下的300%水洗涤10分钟。
- [0099] 最后的皮革放置过夜,然后在65℃下真空干燥2分钟。
- [0100] 实施例8
- [0101] 未用实施例1的制剂(膨胀的微球浆料)的复鞣工艺
- [0102] 皮革制备与实施例7相同,但未向滚筒加入微球浆料。
- [0103] 在表1中给出用实施例7和8得到的结果。
- [0104] 表1.
- [0105]

生皮	左侧 实施例7(发明)	右侧 实施例8(参照)
脊柱部(backbone)的厚度	1.7-1.8 mm	1.6 mm
腹部(belly)和肋腹部的厚度	腹部: 1.8-1.9 mm 肋腹部: 1.9-2.1 mm	腹部: 1.6-1.7 mm 肋腹部: 1.7-1.8 mm
颜色	更均匀	肋腹部明显略微不太均匀
硬度	0	-1/0 略微更柔软
紧密度	+1 尤其在肋腹部更紧密	0
充满度 总体	+1 在腹部和肋腹部选择性填充	0 脊柱部相似, 肋腹部空的
整体	肋腹部小, 更紧密, 在松散和空的部分明显更加充满	肋腹部大

- [0106] +2—很好/显著性差异
- [0107] +1—良好/明显差异
- [0108] 0—中度/标准
- [0109] 皮革评价显示,生皮的松散结构区域的充满度明显增加,物质可测量的增加。肋腹部皮革质量用实施例1制剂(微球浆料)的比未用微球浆料制备的皮革更坚固、更均匀和更紧密。
- [0110] 使在实施例7中制备的皮革经受SEM分析(图1),以检查施用方法之后皮革的颗粒分布均匀性和空心微球的完整性。照片显示皮革结构的孔隙用空心粒子均匀填充,并且基

本上所有粒子保留其球形及其初始大小。

[0111] 在无铬汽车用生皮 (FOC皮革) 上的应用

[0112] 这些试验的目的是评价本发明微球浆料与丙烯酸共聚物组合用于减少或部分取代传统的合成鞣剂和加脂剂,同时保持皮革特性和物理性能的能力。

[0113] 材料

[0114] 已使用了一种具有1.1 mm厚度的汽车用湿白削匀的生皮。已经剪下4块,并称为实施例9、实施例10、实施例11和实施例12。

[0115] 生皮已经称重。所有的原料浓度以基于生皮重量的%表示。

[0116] 实施例9 (参照)

[0117] 标准皮革制备

[0118] 洗涤和中和

[0119] 把生皮置于充满200%水的旋转式钢滚筒中,并加热高达35°C。使滚筒旋转10分钟。pH为4.9。然后自滚筒去除水溶液。向滚筒加入100%水,并加热至35°C。然后漂浮物用基于酚磺酸缩合产物(像来自TFL Ledertechnik的SELLATAN MBS)的6.0%阴离子合成鞣剂中和60分钟。通过经60分钟,加入2.0%甲酸钠和0.5%碳酸氢钠把pH调节至5.2。然后自滚筒去除水溶液。

[0120] 复鞣/染色

[0121] 向滚筒加入100%水,并加热至35°C。向水中加入合成鞣剂混合物像基于酚磺酸缩合产物的6.0%阴离子合成鞣剂(像来自TFL Ledertechnik的SELLATAN MBS)和基于缩合的磺化苯酚的4.0%合成复鞣剂(像SELLATAN RP),并旋转60分钟。再次加入相同的合成鞣剂混合物,并旋转另外60分钟。皮革用2.0% SELLA FAST Grey VW-L和0.5% SELLA FAST Beige GL染色30分钟。

[0122] 通过在混合60分钟后,向混合物中加入100%水和1.5%甲酸(85%)把pH设定在4.0。滚筒的旋转时间为20分钟。测量到pH为5.1。

[0123] 洗涤

[0124] 在这些不同的步骤之后,把滚筒排干,并把生皮用300%热水(50°C)冲洗10分钟。

[0125] 加脂

[0126] 把含有如以上描述的那样制备的生皮的滚筒充满加热至50°C的100%水。加入两种加脂剂,6.0%的改性卵磷脂乳液(像来自TFL的CORIPOL ALF)和基于长链醇磺基琥珀酸酯的10.0%加脂乳液(50%固体像CORIPOL ESA),并使滚筒旋转90分钟。通过加入3.0%甲酸(85%)把pH设定在3.5,滚筒运行40分钟。然后自滚筒去除水溶液。

[0127] 洗涤

[0128] 把生皮用300%水(25°C)洗涤10分钟,并然后把水排干。

[0129] 固定

[0130] 向滚筒加入300%水,并加热高达35°C。经10分钟加入0.2%甲酸(85%),随后经15分钟加入二甲胺表氯醇共聚物(像来自TFL的SELLA FIX E)的0.5%溶液。随后把水排干。

[0131] 最后清洗

[0132] 然后把生皮用300%水(25°C)洗涤10分钟。随后把水排干。

[0133] 最后的皮革干燥12小时,并随后在45°C下真空干燥2分钟。

[0134] 实施例10 (发明)

[0135] 在复鞣步骤期间降低合成鞣剂含量

[0136] 这是与用于实施例9相同的皮革制备,但在复鞣步骤期间使用的一半合成鞣剂混合物用实施例1的6.0%微球浆料和4.0%丙烯酸-丙烯酰胺共聚物(像来自TFL的MAGNOPAL PGN)替代。

[0137] 复鞣/染色

[0138] 向滚筒加入100%水,并加热至35°C。向水中加入实施例1的6.0%微球浆料、4.0%丙烯酸-丙烯酰胺共聚物、基于酚磺酸缩合产物的3.0%阴离子合成鞣剂(像来自TFL Ledertechnik的SELLATAN MBS)和基于缩合的磺化苯酚的2.0%合成复鞣剂(像SELLATAN RP),并旋转60分钟。再次加入相同的合成鞣剂组合物,并使得旋转另外60分钟。皮革用2.0% SELLA FAST Grey VW-L和0.5% SELLA FAST Beige GL染色30分钟。通过在混合60分钟后向混合物中加入100%水和1.5%甲酸(85%)把pH调节至4.0。滚筒的旋转时间为20分钟。测量到pH为5.1。

[0139] 实施例11 (发明)

[0140] 在复鞣步骤期间降低合成鞣剂含量

[0141] 与用于实施例10相同的皮革制备,但去除了基于合成复鞣剂(基于缩合的磺化苯酚(像SELLATAN RP))的第二种合成鞣剂,并用基于酚磺酸缩合产物的3.0%第一种合成鞣剂(像来自TFL Ledertechnik的SELLATAN MBS)替代。

[0142] 复鞣/染色

[0143] 向滚筒加入100%水,并加热至35°C。向水中加入实施例1的6.0%微球浆料、4.0%丙烯酸-丙烯酰胺共聚物(像MAGNOPAL PGN)和基于酚磺酸缩合产物的6.0%阴离子合成鞣剂(像来自TFL Ledertechnik的SELLATAN MBS),并使得旋转60分钟。再次加入基于酚磺酸缩合产物的6.0%阴离子合成鞣剂(像来自TFL Ledertechnik的SELLATAN MBS),并使得旋转另外60分钟。

[0144] 皮革用2.0% SELLA FAST Grey VW-L和0.5% SELLA FAST Beige GL染色30分钟。通过在混合60分钟后加入100%水和1.5%甲酸(85%)把pH设定在4.0。滚筒的旋转时间为20分钟。测量到pH为5.1。

[0145] 实施例12 (发明)

[0146] 在加脂步骤期间降低加脂剂含量

[0147] 这是与用于实施例9相同的皮革制备,但在加脂步骤期间使用的一半加脂剂混合物用实施例1的6.0%微球浆料和4.0%丙烯酸-丙烯酰胺共聚物(像来自TFL的MAGNOPAL PGN)替代。

[0148] 加脂

[0149] 把含有如以上描述的那样制备的生皮的滚筒充满在50°C下加热的100%水。加入实施例1的6.0%微球浆料、4.0%丙烯酸-丙烯酰胺共聚物(像来自TFL的MAGNOPAL PGN)和两种加脂剂(3.0%的改性卵磷脂乳液(CORIPOL ALF)和5.0%的基于长链醇磺基琥珀酸酯的加脂乳液(50%固体像CORIPOL ESA)),并使滚筒旋转90分钟。

[0150] 通过加入3.0%甲酸(85%)把pH设定在3.5,滚筒运行40分钟。然后自滚筒去除水溶液。

[0151] 在表2中给出皮革评价与物理性能。

[0152] 表2.

[0153]

	实施例9 (参照)	实施例10 (发明)	实施例12 (发明)	实施例11 (发明)
颜色	0	0+	0	0
柔软度	0 非常柔软	0	0-	0
紧密度 研磨图案	0	0-	0+ 第二好	0+ 最好
充满度 总体	0	0- 略微更空	0+1 充满和圆润 第二好	+1 最好
整体	非常柔软, 不错(nice)	非常柔软 略微不太圆 润	令人惊讶地 柔软, 圆润 和紧密 很不错	充满, 圆润, 柔软, 紧密 很不错
用于密度的 样品厚度	1.5 mm	1.5 mm	1.6 mm	1.5 mm
撕裂强度	37 N	42 N	39 N	41 N
抗拉强度	213 N 91%伸长率	198 N 106%伸长率	220 N 83%伸长率	233 N 96%伸长率
缝合撕裂	106 N	105 N	94 N	90 N
比重	0.592 g/m ³	0.584 g/m ³	0.571 g/m ³	0.561 g/m ³
研磨后平方 英尺(sqf)的 重量	885 g/m ²	873 g/m ²	911 g/m ²	839 g/m ²

[0154] +2—很好/显著性差异

[0155] +1—良好/明显差异

[0156] 0—中度/标准

[0157] 由于存在微球浆料, 实现了合成鞣剂和加脂剂的减少和替代, 从而保持皮革特性和物理性能。所述结果令技术人员惊讶。

[0158] 在湿铬鞣革生皮上的应用

[0159] 材料

[0160] 已使用了一种具有1.1 mm厚度的湿铬鞣革削匀的生皮。已经剪下4块,并称为实施例13、实施例14、实施例15和实施例16。生皮已经称重。所有的原料浓度以基于生皮重量的%表示。

[0161] 实施例13 (发明)

[0162] 复鞣工艺描述

[0163] 洗涤和铬复鞣

[0164] 把生皮置于充满300%水的旋转式钢滚筒中,并加热高达35℃。然后加入0.3%甲酸(85%),并使滚筒旋转30分钟。漂浮物的pH为3.8-3.9。然后自滚筒去除水溶液。向滚筒加入100%水,并加热至35℃。加入4.0%铬33%,并使滚筒旋转60分钟。然后漂浮物用3.0%的有机酸盐的混合物(像Sellasol NG gan TFL Ledertechnik)中和20分钟。测量到pH为4.6,并经60分钟加入1.0%碳酸氢钠,以得到最终pH为5.0。然后自滚筒去除水溶液。

[0165] 复鞣/染色

[0166] 向滚筒加入50%水,并加热至35℃。向水中加入6.0%的芳族砷合成鞣剂(像来自TFL Ledertechnik的SELLATAN GSB液),并旋转40分钟。

[0167] 加脂

[0168] 把含有如以上描述的那样制备的生皮的滚筒充满在50℃下加热的100%水。向滚筒加入实施例1的8.0%微球浆料和基于长链醇磺基琥珀酸酯的14%加脂剂(像来自TFL Ledertechnik的CORIPOL MK),并旋转120分钟。通过加入2.0%甲酸(85%)把pH设定在3.5,并使滚筒运行30分钟。随后自滚筒去除水溶液。

[0169] 最后清洗

[0170] 然后把生皮用300%温水(40℃)洗涤10分钟,随后用25℃的300%水洗涤10分钟。

[0171] 最后的皮革放置过夜,然后在65℃下真空干燥2分钟,悬挂晾干并研磨48小时。

[0172] 以上制备的最终皮革制品进行了整饰。

[0173] 实施例14 (参照)

[0174] 皮革制备与用于实施例13的相同,除了未加入微球浆料以外。

[0175] 实施例15 (发明)

[0176] 皮革制备与用于实施例13 (含有8.0%微球浆料)的相同,除了用14.0%的羧基化聚酰胺聚合物替代了加脂剂以外。

[0177] 实施例16 (参照)

[0178] 皮革制备与用于实施例15的相同,除了未加入微球浆料以外。

[0179] 以上制备的所有皮革制品进行了整饰。

[0180] 实施例13、14、15和16的皮革制品的整饰。

[0181] 预基底(prebase)施用

[0182] 采用RRC辊21 SS,经辊涂机施用一个预基底涂层。

[0183] 如下配制预基底:用100 g水稀释通过混合丙烯酸共聚物与聚氨酯分散体和填充剂制备的800 g组合物。然后按以下顺序加入:100 g基于聚醚的聚氨酯分散体、30 g颜料和20 g基于亚乙基脲的交联剂。

[0184] 设定施用条件,以施用3 g/ sqf (平方英尺)湿料(wet)。然后把生皮静置12小时,之后研磨2小时。

[0185] 底涂层施用

[0186] 在施用了预涂层之后,然后制备用于在生皮上施用的底涂层。如下配制底涂层。

[0187] 把770份含有丙烯酸共聚物、聚氨酯分散体、消光剂和添加剂的混合物与30 g二氧化硅消光剂混合,并稀释到200 g水中。然后在良好的搅动下向混合物中加入200 g颜料化合物。

[0188] 在25"下用Cup Ford 4 (23°C)调节粘度后,以8-10 g/sqf湿料的一个涂层,无空气施用底涂层。

[0189] 在80°C下干燥2分钟后,使生皮静置12小时,并然后研磨4小时。

[0190] 彩饰层施用

[0191] 通常在最后的表面涂层之前施用彩饰层。这使得能够调节底涂层颜色,并略微交联。如下制备彩饰层。

[0192] 把330 g消光聚氨酯分散体与250 g无NMP的基于聚醚的聚氨酯分散体和120 g水混合。加入50 g硅酮添加剂和110 g颜料。

[0193] 在施用之前,向该混合物中加入100 g聚异氰酸酯交联剂。以25-27" Cup Ford 4 (23°C)调节彩饰层粘度。以3.0-3.4 g/sqf湿料的一个涂层,施用彩饰层。使皮革在80°C下干燥2分钟。

[0194] 表面涂层施用

[0195] 如下配制表面涂层。

[0196] 把330 g用于制备彩饰层的消光聚氨酯分散体与60 g无NMP的基于聚酯聚醚的聚氨酯分散体和120 g水混合。加入硅酮添加剂和5 g颜料的90 g混合物。在施用之前,向该混合物中加入20 g聚碳二亚胺交联剂和160 g聚异氰酸酯交联剂。以25-30" Cup Ford 4 (23°C)调节表面涂层粘度。以2.0-2.4 g/sqf湿料的2个连续涂层,施用表面涂层。每一次施用后,使皮革在80°C下干燥2分钟。

[0197] 在表3和4中给出皮革评价与物理性能。

[0198] 表3.

[0199]

硬外皮(crust)评价	实施例 13 (发明)	实施例 14 (参照)
脊柱部厚度	1.2-1.3 mm	1.1 mm
腹部和肋腹部的厚度	1.2-1.3 mm	1.0-1.1 mm
颜色	0	0
柔软度	+1	0
研磨	+1 肋腹部	0
充满度 总体	+1	0
整体	+1	0
整饰后的评价		
整体	更加充满, 更圆润	0
肋腹部的填充效果	+1	0
柔软度	0+	0
整饰后测试样品的厚度	1.30 mm	1.25 mm
面积重量	872 g/m ²	872.6 g/m ²
比重	0.673 g/m ³	0.700 g/m ³
撕裂强度	38 NF 最大	33 NF 最大
缝合撕裂	90 N 最大 71 N/mm	73 N 最大 56 N/mm
抗拉强度	202 N 最大 92%伸长率	201 N 最大 80%伸长率

[0200] +2—很好/显著性差异

[0201] +1—良好/明显差异

[0202] 0—中度/标准

[0203] 实施例13的肋腹部填充和肋腹部磨破的改善。

[0204] 甚至在研磨48小时后效果仍然保持。类似地评价整饰印制的保持。

[0205] 在整饰的区域(quarters)填充效果仍然可见。

[0206] 采用8.0%微球浆料的物理性能提高,尤其是缝合撕裂。实施例13的比重也减小。

[0207] 表4

[0208]

	实施例 15 (发明)	实施例 16 (参照)
脊柱部厚度	1.2-1.3 mm	1.1 mm
腹部和肋腹部的厚度	1.2-1.3 mm 在肋腹部强劲增加	1.0-1.1 mm
颜色	0	0
柔软度	+1	0
研磨	+1 尤其在肋腹部, 更加充满并且甚至磨破	0
充满度	+1	0
总体		
整体	+1	0
整饰过的皮革		
面积重量的样品厚度	1.25 mm	1.2 mm
面积重量	778 g/m ²	789 g/m ²
比重	0.625 g/m ³	0.660 g/m ³
抗拉强度	201 N 69%伸长率	182 N 83%伸长率
撕裂强度	52 N	51 N
柔软度	0+	0
研磨	0+ 肋腹部更规则	0
充满度	+1	0
总体	尤其是肋腹部和腹部部分	
整体	在肋腹部更加充满	0

[0209] +2—很好/显著性差异

[0210] +1—良好/明显差异

[0211] 0—中度/标准

[0212] 评价了实施例15的肋腹部填充和肋腹部磨破的明显改善。

[0213] 甚至在研磨48小时后选择性填充效果仍然保持。

- [0214] 在整饰后微球的效果保持仍然可见,尤其是在肋腹部和腹部区域。
- [0215] 此外,本发明的皮革变得更加充满,并且压花后肋腹部和腹部区域的研磨更加规则。
- [0216] 轻的湿铬鞣革生皮上的植物施用
- [0217] 用微球浆料降低植物单宁含量
- [0218] 材料
- [0219] 已使用了一种具有1.8 mm厚度的湿铬鞣革削匀的生皮。已经剪下两块,并称为实施例17和实施例18。
- [0220] 生皮已经称重。所有的原料浓度以基于生皮重量的%表示。
- [0221] 实施例17 (发明)
- [0222] 复鞣工艺描述
- [0223] 洗涤
- [0224] 把生皮置于充满300%水的旋转式钢滚筒中,并加热高达35℃。然后加入0.5%的乙二胺四乙酸四钠盐(像来自TFL的BORON ST),并使滚筒旋转30分钟。pH为3.9-4.0。随后自滚筒去除水溶液。
- [0225] 中和/复鞣/染色
- [0226] 把滚筒充满100%水,并加热高达35℃。
- [0227] 向漂浮物相继加入2.0%的有机酸盐混合物(像Sellasol NG gan TFL Ledertechnik)、2.0%甲酸钠和基于中性芳族砒的4.0%合成鞣剂(像来自TFL的SELLATAN AG液(liq.)),并使滚筒旋转30分钟。加入甲酸钠后pH为4.8,和旋转30分钟后pH为4.9。
- [0228] 相继加入两种合成鞣剂(6.0%的SELLATAN SU-V和6.0%的SELLATAN RP),并使得旋转40分钟。然后向滚筒加入两种加脂剂(2.0%的硫酸酯化脂肪酸钠盐与羊毛脂脂肪酸(像来自TFL的CORIPOL BZE)的组合)、2.0%的改性卵磷脂的乳液(像来自TFL的CORIPOL ALF),并使得旋转20分钟。
- [0229] 然后向滚筒加入8.0%的实施例1的微球浆料和10%的含羞草(Mimosa),并使得旋转60分钟。pH为4.8。
- [0230] 加入0.5% INVADERM LU和两种棕色染料的混合物(1.0%的SELLA FAST BROWN HF-G和2.0%的SELLA FAST BROWN HF-R),并继续旋转180分钟。
- [0231] 然后向含有1.0%甲酸的滚筒中加入50℃下的100%水,以使pH处于4.0。
- [0232] 使滚筒在夜间旋转。
- [0233] 第二天用50℃下的300%水洗涤生皮。
- [0234] 加脂
- [0235] 把含有如以上描述的那样制备的生皮的滚筒充满在50℃下加热的150%水。加入4.0%的丙烯酸共聚物,并旋转20分钟。加入5.0%的硫酸酯化脂肪酸钠盐与羊毛脂脂肪酸(像来自TFL的CORIPOL BZE)的组合及5.0%的改性卵磷脂的乳液(像来自TFL的CORIPOL ALF),并使滚筒旋转40分钟。加入基于缩合的磺化苯酚的2.0%复鞣剂(像来自TFL的SELLATAN RP),并使滚筒旋转20分钟。然后加入1.0%甲酸(85%),随后在20分钟后加入1.5%甲酸(85%)。30分钟后,最终pH为3.5。生皮用300% 35℃热水洗涤。
- [0236] 然后自滚筒去除水溶液。

[0237] 固定

[0238] 向滚筒加入150%的35℃水,随后加入1.0%的二甲胺表氯醇共聚物的溶液(像SELLA FIX E TFL)。30分钟后,用300%水洗涤生皮。

[0239] 最终的皮革放置过夜,然后在60℃下真空干燥2分钟,并悬挂晾干。

[0240] 实施例18 (参照)

[0241] 皮革制备与用于实施例17的相同,不同之处在于替代6.0%空心微球浆料,加入了10%的植物提取物(白坚木鞣质)。

[0242] 在表5中给出皮革评价与物理性能。

[0243] 表5.

[0244]

评价:	实施例 18 (参照)	实施例 17 (发明)
颜色 / 匀染性 (levellness)	0	0
充满度 总体	+1	0
充满度 肋腹部	+1	+1
柔软度	0+	0
紧密度	0 更加海绵状, 不太紧 密	+1 更致密
整体		在紧密度和韧度略微 更好的皮革特性
面积重量	1575 g/m ²	1488 g/m ²
比重	630 g/m ³	588 g/m ³
缝合撕裂	167 N	202 N

[0245] - 2 =差/不能接受的

[0246] -1 =不令人满意的

[0247] 0 =中度

[0248] +1 =良好

[0249] +2 =很好

[0250] 该试验的目的是直接比较用植物/合成复鞣系统制备的相应的低铬鞣制的湿铬鞣革上的10%白坚木(Quebracho)与6.0%空心微球浆料(来自实施例1)。

[0251] 本发明的方法导致皮革质量、比重和面积重量及线缝抗撕裂强度是有优势的。

- [0252] 实施例19-26
- [0253] 材料
- [0254] 采用具有约1.0-1.1 mm厚度的来自一个生皮的4块相应的湿铬鞣革。
- [0255] 把生皮称重。所有原材浓度以基于生皮削匀的重量的%表示。对于所有实施例，皮革已在60°C下干燥。
- [0256] 复鞣工艺采用实施例1的制剂(可得自AKZO的膨胀的微球浆料Expancel 461 WE 20),与未膨胀的微球Expancel 820 SL 40 (浆料)相比较。
- [0257] 施用制剂及工艺对于两个样品相同,除了改变了重量以外。
- [0258] 实施例19
- [0259] 洗涤和铬复鞣
- [0260] 半张生皮置于充满300%水的旋转式钢滚筒中,并加热高达40°C。
- [0261] 然后加入0.3%甲酸(85%),并使滚筒旋转20分钟。液体的pH为3.6。
- [0262] 然后自滚筒去除水溶液。
- [0263] 向滚筒加入150%水,并加热至40°C。加入铬合成鞣剂(TANNESCO HN gran, 来自TFL Ledertechnik, 氧化铬含量12%)的3.0%溶液,并使滚筒旋转30分钟。
- [0264] 漂浮物用2.0%的甲酸钠中和20分钟,随后经60分钟加入1.5%碳酸氢钠,以获得最终pH为5.0。
- [0265] 然后自滚筒去除水溶液。随后,生皮用35°C下的200%水洗涤10分钟。
- [0266] 复鞣/染色
- [0267] 向滚筒加入100%水,并加热至35°C。向水中加入3.0%的基于尿素-甲醛缩合的磺化酚醛树脂的合成鞣剂(来自TFL Ledertechnik的SELLATAN FL液(liq.)),并旋转20分钟。
- [0268] 然后通过向滚筒加入2.0%染料(像SELLA FAST Grey A TFL)获得染色。使滚筒旋转60分钟。
- [0269] 接着通过加入50°C下的100%水和14%的长链醇磺基琥珀酸酯(来自TFL的CORIPOL MK)实施加脂。
- [0270] 在这一步骤之后,向滚筒加入10.0%的本发明制剂(实施例1,0.3%固体膨胀微球),并旋转120分钟。通过加入2.5%甲酸(85%)把最终pH调节为3.4。
- [0271] 洗涤
- [0272] 在这些不同的步骤之后,把滚筒排干,并把生皮用200%热水(50°C)冲洗10分钟,随后用25°C下的200%水进行最后清洗。
- [0273] 干燥
- [0274] 皮革在60°C下真空干燥2分钟,随后悬挂晾干并进行拉软(staked)。
- [0275] 实施例20
- [0276] 采用了0.98%的固体膨胀微球(来自AKZO的Expancel 461 WE20)。另外,采用了与以上实施例19描述的相同制剂和施用工艺。
- [0277] 未膨胀的微球(目前技术水平)
- [0278] 实施例21
- [0279] 采用了10%的未膨胀的微球(来自AKZO的Expancel 820 SL40)的3%水溶液。另外,采用了与在实施例19中描述的相同制剂和施用工艺。

[0280] 实施例22

[0281] 采用了2.5%的未膨胀的微球(来自AKZO的Expancel 820 SL40)的40%水溶液(相当于1.0%固体未膨胀微球)。另外,采用了与在实施例19中描述的相同制剂和施用工艺。

[0282] 表6

[0283]

	参照	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22
		膨胀的微球	膨胀的微球	未膨胀的微球	未膨胀的微球
固体含量wt%		15	15	40	40
直径d(0.5) ^a μm		20	20	13	13
密度(g/cm ³)		0.22	0.22	1.164	1.164
体积密度 ^b (g/cm ³)		0.027	0.027	0.475	0.475
皮革特性					
%固体微球	0	0.3	0.98	0.3	1.0
充满度	0	1	1	0	0
腹部充满度	0	1	1.5	0	0
柔软度	0	0	0.5	0	0
平均厚度脊柱区域(mm)	1.0-1.1	1.2-1.3	1.2-1.3	1.0-1.1	1.0-1.1
平均厚度中心区域(mm)	1.0-1.1	1.2-1.3	1.2-1.3	1.0-1.1	1.0-1.1
平均厚度腹部区域(mm)	1.0	1.3-1.4	1.4-1.5	1.0-1.1	1.0

[0284] +2/-2 与参照相比较有显著性差异

[0285] +1/-1 与参照相比较有差异

[0286] 0 参照

[0287] a) 用Malvern Mastersizer 2000测量

[0288] b) 按照ISO 8460测量(产物为100%干粉末)

[0289] 皮革评价/结果

[0290] 当与不含微球的参照相比较时,以及当与用未膨胀的微球Expancel 820 SL处理的实施例21和22相比较时,用膨胀的微球Expancel 461 WE20制备的实施例19和20发现显著的填充效应,尤其是在腹部。

[0291] 当采用1.0%膨胀的微球Expancel 461 WE20时,腹部的皮革厚度自1.0-1.1 mm增大至1.4-1.5 mm。

[0292] 当与未处理的皮革相比较时,对于用未膨胀的微球Expancel 820 SL40处理的皮件没有填充效果。

[0293] 实施例23

[0294] 把含有膨胀的空心微球Expancel 461 WE20的加脂乳液制剂如下配制为加脂剂:

[0295] 向配备有螺旋桨式搅拌器的3000 ml玻璃反应器中加入5000 g加工油。在25℃下,在连续不断搅拌下,向膨胀的空心微球(来自AKZO的Expancel 461 WE20)的100.0 g浆料中相继加入20.0 g的乙氧基化异癸醇(20摩尔)(来自Elementis)、200.0 g卵磷脂、700.0 g去离子水和最后20.0 g的脱水山梨糖醇单油酸酯(来自CRODA的Span 80)。

[0296] 得到含有0.97%固体空心微球的粘性棕色分散体。

- [0297] 实施例24
- [0298] 除了未加入微球以外,像实施例23一样配制参照样品。
- [0299] 得到粘性棕色分散体。
- [0300] 用实施例23和实施例24的加脂剂制剂的皮革制备。
- [0301] 材料
- [0302] 采用具有1.4-1.6 mm厚度的2个相应的半张湿铬鞣革生皮。
- [0303] 把生皮称重。所有原料浓度以基于生皮重量的%表示。
- [0304] 实施例25 (发明)
- [0305] 采用实施例23的制剂(膨胀的微球加脂剂)的复鞣工艺
- [0306] 洗涤和铬复鞣
- [0307] 把半张生皮置于充满300%水的旋转式钢滚筒中,并加热高达35℃。
- [0308] 然后加入0.3%乙氧基化硫酸酯化脂肪醇(来自TFL Ledertechnik的Borron SAF)和0.3%甲酸(85%),并使滚筒旋转20分钟。液体的pH为3.3。
- [0309] 然后自滚筒去除水溶液,并如下中和生皮:向滚筒加入100%水,并加热高达35℃。
- [0310] 然后经20分钟向漂浮物加入2.0%甲酸钠和2.0%的有机酸盐混合物(像来自TFL Ledertechnik的SELLASOL NG gran),以得到pH为4.9。最后,加入0.5%碳酸氢钠,并使滚筒旋转60分钟(最终pH 5.3)。
- [0311] 然后自滚筒去除水溶液。生皮用35℃下的300%水洗涤10分钟。
- [0312] 复鞣
- [0313] 向滚筒加入50%水,并加热至35℃。向水中加入基于缩合的磺化苯酚的复鞣剂的5.0%合成鞣剂混合物(像来自TFL Ledertechnik的SELLATAN RP),并旋转40分钟。然后加入200%水,并旋转60分钟。用1.0%甲酸把pH调节至4.5。生皮用50℃下的300%水洗涤10分钟。
- [0314] 加脂
- [0315] 在50℃下向滚筒加入200%水,并随后加入来自实施例23的15%加脂乳液。使滚筒旋转120分钟。在这一处理步骤之后,最终pH为4.0,并调节至3.6(经25分钟加入1.0%甲酸)。
- [0316] 洗涤
- [0317] 在这些不同的步骤之后,把滚筒排干,并把生皮用200%水(25℃)冲洗10分钟。
- [0318] 最后的皮革在室温下储存12小时,并随后在60℃下真空干燥2分钟。
- [0319] 实施例26 (参照)
- [0320] 采用实施例24的制剂(不含膨胀的微球加脂剂的加脂剂)的复鞣工艺
- [0321] 洗涤和铬复鞣
- [0322] 把半张生皮置于充满300%水的旋转式钢滚筒中,并加热高达35℃。
- [0323] 然后加入0.3%乙氧基化硫酸酯化脂肪醇(来自TFL Ledertechnik的Borron SAF)和0.3%甲酸(85%),并使滚筒旋转20分钟。液体的pH为3.3。
- [0324] 然后自滚筒去除水溶液,并如下中和生皮:向滚筒加入100%水,并加热高达35℃。
- [0325] 经20分钟向漂浮物加入2.0%甲酸钠和2.0%的有机酸盐混合物(像来自TFL Ledertechnik的SELLASOL NG gran),以得到pH为4.9。最后,加入0.5%碳酸氢钠,并使滚筒旋转60分钟(最终pH 5.3)。

[0326] 然后自滚筒去除水溶液。生皮用35℃下的300%水洗涤10分钟。

[0327] 复鞣

[0328] 向滚筒加入50%水,并加热至35℃。向水中加入5.0%的基于缩合的磺化苯酚的复鞣剂的合成鞣剂混合物(像来自TFL Ledertechnik的SELLATAN RP),并旋转40分钟。然后加入200%水,并旋转60分钟。用1.0%甲酸把pH设定为4.5。然后生皮用50℃下的300%水洗涤10分钟。

[0329] 加脂

[0330] 在50℃下向滚筒加入200%水。然后加入来自实施例24的15%加脂剂(不含空心微球的加脂乳液)。使滚筒旋转120分钟。在这一处理之后,最终pH为4.0,并通过经25分钟加入1.0%甲酸调节至3.6。

[0331] 洗涤

[0332] 在这些不同的步骤之后,把滚筒排干,并把生皮用200%水(25℃)冲洗10分钟。

[0333] 最后的皮革在室温下储存12小时,并随后在60℃下真空干燥2分钟。

[0334] 结果

[0335] 已用含有膨胀的微球的加脂剂(实施例23)处理的皮革与用不含微球的加脂剂(实施例24)处理的皮革相比较具有好得多的充满度。

[0336] 表7

[0337]

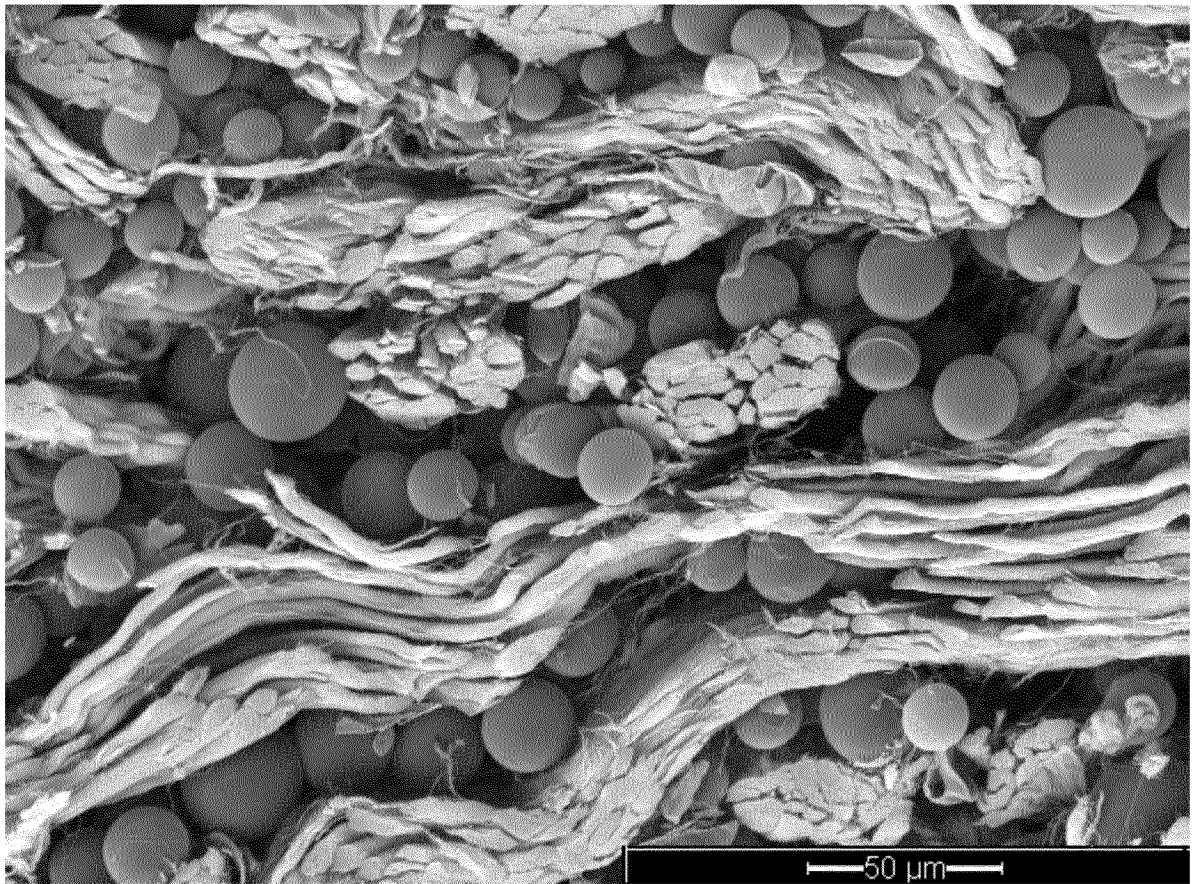
	实施例 23 (含有微球)	实施例 24 (不含微球)
颜色	0	0
触摸	略微柔滑	略微柔滑
柔软度	+1	+1
充满度	+1	0
紧密度	0	0
填充/软化/复鞣效果	+1 软化/复鞣	+1
酸化后耗竭	0 乳状 几乎不可见微球	0 乳状

[0338] - 2 =差/不能接受的/强烈差异

[0339] -1 =不令人满意的/明显差异

[0340] 0 =中度/标准

[0341] +1 =良好/明显差异。



按照实施例 7 制备的皮革的 SEM 分析

图 1