[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C14C 11/00 (2006.01)
C08K 7/22 (2006.01)
C08K 9/08 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480030956.0

[43] 公开日 2006 年 12 月 6 日

[11] 公开号 CN 1875119A

[22] 申请日 2004.10.16
[21] 申请号 200480030956.0
[30] 优先权
[32] 2003.10.20 [33] AT [31] GM727/2003
[86] 国际申请 PCT/EP2004/011689 2004.10.16
[87] 国际公布 WO2005/040431 德 2005.5.6
[85] 进入国家阶段日期 2006.4.20
[71] 申请人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 P·谢弗

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 林柏楠 刘金辉

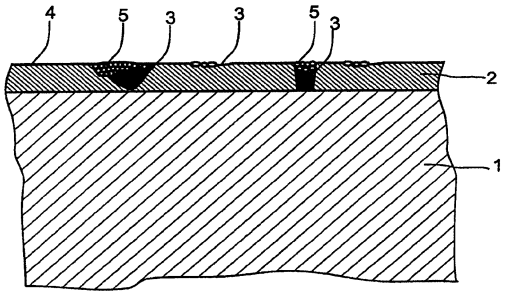
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用分散的合成树脂涂覆皮革的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种修正在粒面皮革(1)的粒面层(2)中由压痕引起的缺陷的方法，其中将任选轻度发泡的、含有微小密实颗粒的分散合成树脂通过涂漆辊例如滚印机压入所述缺陷中，然后干燥皮革(1)。 然后，粒面层(2)的表面(4)通过滚过所述表面的压力辊在至少 100℃的温度下经受压力和热处理，从而在压痕中产生合成物质，在该合成物质中存在由密实颗粒形成的微球(5)，并且完全填充了压痕。



1. 一种清除在全粒面皮革（1）的粒面层（2）中的缺陷（3）的方法，其中塑料化合物被涂覆到缺陷（3）上，其中将在合适时被轻度发泡的、含有非常小的密实颗粒的塑料水分散液压入缺陷（3）中，然后干燥皮革（1），其中粒面层（2）经受压力和热处理，结果是至少部分地由在已固化的塑料分散液中的密实颗粒形成中空微球（5）。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述皮革是牛皮。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中塑料分散液通过优选逆向旋转的涂漆辊被压入缺陷（3）中，该涂漆辊在合适时具有精细结构化的表面。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的方法，其中压力和温度处理是使用被加热到至少 100℃的温度、优选 120-180℃并与粒面层（2）接触的压力辊进行。

5. 如权利要求 1、2、3 或 4 所述的方法，其中压力辊具有精细结构化的表面。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的方法，其中尺寸小于 10 微米、优选小于 7 微米的密实颗粒的用量是 15-60g，基于 1kg 的 40%浓度的塑料分散液计。

7. 如权利要求 1-6 中任一项所述的方法，其中使用含有热塑性材料的密实颗粒，其含有液体发泡剂。

8. 如权利要求 1-7 中任一项所述的方法，其中使用在低于 120℃、优选低于 80℃的温度下膨胀的密实颗粒。

9. 如权利要求 1-8 中任一项所述的方法，其中水和溶剂的混合物，例如 90 份水和 10 份溶剂例如乙酸乙酯的混合物，被涂覆到、优选喷涂到已固化的塑料分散液上，然后进行压力和热处理。

10. 如权利要求 1-9 中任一项所述的方法，其中使用着色的密实颗粒，其颜色与粒面层和/或塑料分散液的颜色对应。

11. 一种全粒面皮革，在其部分粒面层上具有被塑料填充化合物修正

的缺陷，其中塑料填充化合物包含固化的塑料水分散液，该水分散液含有通过供应热由密实颗粒形成的中空微球（5），并在涂覆时被压入缺陷中。

12. 根据权利要求 11 的全粒面皮革，其是牛皮。

13. 根据权利要求 11 或 12 的全粒面皮革，其中在与粒面层的表面（4）邻近的区域中形成的中空微球（5）多于在距离该表面（4）远的区域中形成的中空微球（5）。

用分散的合成树脂涂覆皮革的方法

本发明涉及一种清除全粒面皮革、特别是牛皮的粒面层中的缺陷的方法，其中用于清除缺陷的塑料材料被涂覆到所述缺陷上。

全粒面皮革、特别是牛皮的粒面层经常具有缺陷，这些缺陷例如是由于灌木的撕裂、铁丝网导致的伤痕、昆虫叮咬等引起的，并且仅仅在生皮的个别区域中以不超过10%的面积存在，但是却降低了生皮的价值。通过填充这些缺陷并随后对粒面层进行打磨，这些皮革被转化成修正粒面革，但是具有较低的价值并且仅仅以相当的折扣投放市场。

已经知道未穿过粒面层的缺陷可以用塑料填充化合物填充，这些填充化合物可以被干燥，然后粒面层进行打磨，除去了整个最上层的粒面层。

为了清除粒面层中的缺陷，还已经建议将高度粘稠的含水塑料填充化合物施用到粒面层的整个表面上，这些化合物被发泡或含有中空微球，使这些填充化合物干燥，然后进行打磨，在这里，同样除去了最上面的粒面层。这两种方法的缺点是含水塑料填充化合物的固含量不超过80%，所以这些化合物在除去水时收缩，即沉入缺陷中，并且在其边缘分离开，存在当挠曲皮革时落在缺陷之外的危险。

此外，已经知道具有高粘度的搅打的泡沫材料可以用辊施用到粒面层的整个表面上，并可以压入伤痕中。这种搅打的泡沫材料不可避免地含有发泡剂和泡沫稳定剂，这些试剂降低了固化后的泡沫材料的耐水性。在全粒面革的情况下，固化后的搅打泡沫材料层还导致随后施用的塑料修饰层对该层的低粘合性，这是因为搅打的泡沫材料通常分裂并与皮革分离。

还已经建议提供全粒面革或在具有塑料层的粒面一侧上轻度打磨的皮革，该塑料层由含有密实颗粒的塑料水分散液形成，并且在固化之后用热压花辊或压花板处理。在此过程中，密实颗粒膨胀，塑料层发泡成在热压

花辊或压花板表面上的负性珠状压花结构。

然后，皮革进行研磨，并被赋予修饰层。这种发泡的塑料层必须具有使得它能填充在该辊或板表面上的负性珠状压花结构的厚度，所以，以此方处理过的皮革不再称为真皮革，因为珠状压花效果是通过压花实现。

本发明的目的是提供一种可以清除全粒面革、特别是牛皮的粒面层中的缺陷的方法，使得粒面层的已有损伤不再被注意到，但是不存在已知方法的缺陷，然后也可以涂覆非常薄的修饰层，使得这种皮革可以称为真皮革。

特别是，本发明的方法要填充粒面层中的缺陷，这些缺陷一般由压痕产生，使得填充化合物即使在皮革使用过程中出现的连续挠曲的情况下也不会掉出，此外填充化合物不会在其固化之后收缩，它是耐水性的，和它主要仅仅修补缺陷和，如果有的话，仅仅用非常小的厚度覆盖粒面层的整个表面。

为了实现此目的，本发明方法建议将在合适时轻度发泡的、含有非常小的密实颗粒的塑料水分散液压入缺陷中，然后干燥皮革，其中粒面层经受压力和热处理，结果是中空微球至少部分地由密实颗粒在固化的塑料分散液中形成。因为代替糊状填充化合物，在本发明方法中，塑料水分散液用于填充缺陷，所以对缺陷的粘合性得到显著改善，用于形成中空微球的密实颗粒由于压力和热处理而膨胀，进而形成过度的压力，使得在干燥后形成的塑料化合物在缺陷处粘合到缺陷的表面上和特别粘合到形成缺陷的痕迹边缘，并能经受任何挠曲。塑料化合物在合适时存在于不具有缺陷的粒面层表面上并由固化的塑料分散液形成，在该塑料化合物中的中空微球至少大部分被压力和热处理破坏，或者完全不能形成，使得至多在这些区域中形成厚度一般不能被检测到但在任何情况下小于 60 微米的塑料层。

根据本发明的优选实施方案，通过优选逆向旋转的涂漆辊（如果合适的话具有精细结构化的表面）将塑料分散液压入缺陷中，使得塑料分散液以用刮刀涂覆器涂覆的涂层的方式以非常小的厚度涂覆在缺陷之外。

压力和热处理是根据本发明通过压力辊进行，该压力辊被加热到至少

100℃的温度，优选 120-180℃，并与粒面层接触，由此至少部分固化的塑料分散液被坚固地压入缺陷中，密实颗粒膨胀，从而形成在固化的塑料分散液中的中空微球。

压力辊的表面可以是光滑的。但是，优选压力辊具有精细结构化的表面，这可以例如通过砂磨实现，结果是填充缺陷的塑料化合物的表面也具有了这种结构。

特别有利的是，尺寸小于 10 微米、优选小于 7 微米的密实颗粒的用量是 15-60g，基于 1kg 的 40%浓度塑料分散液计，并且包含热塑性材料和包含液体发泡剂。在这种情况下，确保了用由塑料分散液形成的塑料化合物完全填充形成缺陷的压痕，且紧密粘合到压痕的表面上。

方便地使用在低于 120℃、优选低于 80℃的温度下膨胀的密实颗粒。在这种温度下，在粒面层的未损伤表面上涂覆的任何塑料分散液固化后，在粒面层的未损伤表面上没有形成明显的三维结构。

如果根据本发明将水和溶剂的混合物、例如 90 份水和 10 份溶剂（特别是乙酸乙酯）的混合物涂覆到、优选喷涂到固化的塑料分散液上并然后进行压力和热处理，则在与缺陷邻近的区域中存在的已固化的塑料分散液中，麻烦的中空微球被清除，或者完全防止了它们的形成。那么，以湿态存在的中空微球在少量溶剂的存在下即使在低于 65℃的温度和低于 0.5kg/cm 的压力下也会崩溃，或者它们完全不会形成。

为了使填充缺陷的塑料化合物的外观与粒面层的外观相适应，方便地使用着色的密实颗粒，其颜色与粒面层和/或塑料分散液的颜色对应。

在全粒面层中，特别是对于牛皮（在牛皮的粒面层的一部分上具有被塑料填充化合物修正的缺陷），根据本发明的塑料填充化合物包含已固化的塑料水分散液，其含有通过供应热由密实颗粒形成的中空微球，该塑料分散液在涂覆时被压入缺陷中。

优选，在与粒面层表面邻近的区域中形成的中空微球多于在距离该表面远的区域中形成的中空微球，这具有的优点是在释放压力之后，含有中空微球的已固化的塑料分散液不会分布在粒面层的整个表面上。

唯一的附图在大幅度放大的规模上显示了全粒面革，其中存在于粒面层中的缺陷根据本发明方法被修正。

皮革 1 在图中仅仅显示中最上部的区域，皮革 1 具有粒面层 2，该粒面层具有由于粒面层受伤引起的缺陷 3，该缺陷是通过粒面层 2 中的压痕形成。这些压痕可以穿过粒面层的整个厚度，但也可以仅仅存在于粒面层 2 的表面上。为了清除由这些压痕形成的缺陷 3，这些压痕被任何需要的塑料或塑料混合物的水分散液填充，该水分散液在液态时是非常粘的，但是在其固化之后不再发粘，并具有大于 300%的断裂伸长率。该塑料分散液含有热塑性共聚物的密实颗粒，由这些颗粒通过供应热形成中空微球。

塑料水分散液向粒面层 2 的表面 4 的涂覆是通过涂漆辊进行，该辊的表面上被精细结构化，并通过该辊象在刮刀涂覆器中那样将塑料水分散液分布到压痕中。然后，具有涂覆的塑料分散液的皮革进行干燥，粒面层 2 的表面 4 通过被加热到 120-180℃温度的压力辊进行压力和热处理。密实颗粒膨胀，使得在压痕中形成这样的塑料化合物：它含有小的中空微球 5，并被施加的压力坚固地压入压痕中，并与压痕的边缘紧密结合。通过选择合适的压力，而且特别是选择压力辊的合适温度及其在表面 4 上的停留时间，确保了仅仅主要在形成与表面 4 邻近的缺陷 3 的那些压痕的区域中形成中空微球，而在较低区域中形成较少的微球或密实颗粒完全不膨胀。因此，例如在约 1 秒的压力辊停留时间和约 145℃的辊温度下，中空微球仅仅形成达到 0.12mm 的深度。但是，压痕被已固化的塑料分散液完全填充。在高于 170℃的压力辊温度下，停留时间减半，并且由于热的作用，防止了在没有缺陷 3 的那些区域中形成中空微球。

此外，在通过施加压力涂覆到表面 4 中与压痕邻近处的塑料分散液中完全防止了中空微球的形成，或现有的中空微球被压缩，使得（如果有的话）仅仅在那里形成不会引起麻烦的且具有几乎不可检测的厚度的塑料涂层，且不会影响皮革的粒面层。

任何在这些区域中存在的塑料涂层中的中空微球可以进一步通过如下操作被清除：喷涂上约 90 份水和 10 份溶剂例如乙酸乙酯的混合物，然后

使这些区域进行压力和热处理。在这种湿态下，中空微球即使在低于 65℃的温度在小于 $0.5kg/cm^2$ 的压力下也会崩溃，使得在该过程中中空微球崩溃或者完全不形成中空微球。

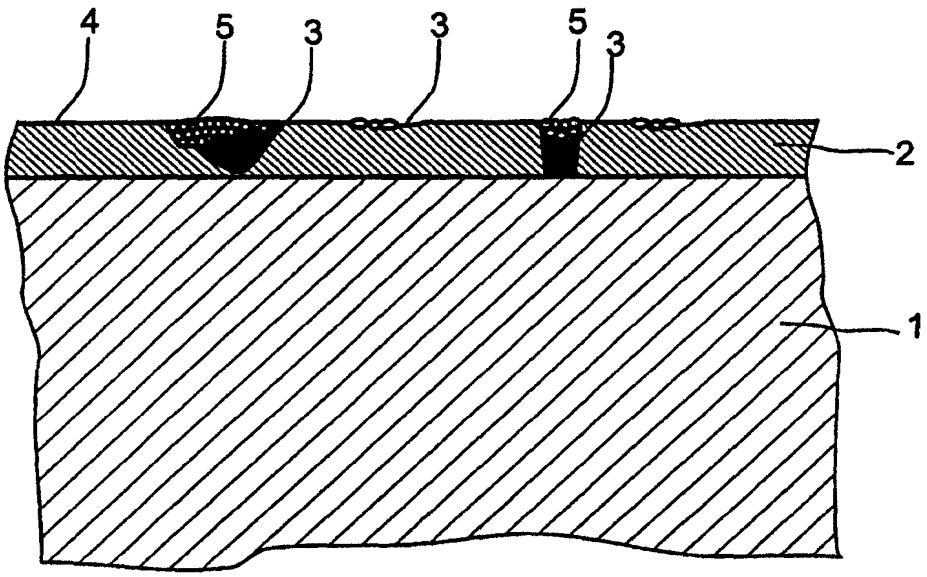


图 1