



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108842010 B

(45) 授权公告日 2021.01.08

(21) 申请号 201810729210.2

(22) 申请日 2018.07.05

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108842010 A

(43) 申请公布日 2018.11.20

(73) 专利权人 西安理工大学  
地址 710048 陕西省西安市碑林区金花南路5号

(72) 发明人 董宁

(74) 专利代理机构 西安利泽明知识产权代理有限公司 61222

代理人 贾晓玲

(51) Int. Cl.

C14C 3/28 (2006.01)

C14C 9/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103834751 A, 2014.06.04

CN 105154597 A, 2015.12.16

CN 103958701 A, 2014.07.30

审查员 常国勋

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

制备白色排球皮革的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种制备白色排球皮革的方法,通过使用包含浓有机酸和分子筛的无铬鞣制剂,省去了铬的使用,减轻了环境负担,并直接可以获得白色的皮革。本发明还进一步改善了复鞣和加脂工艺,引入能够嵌入有机聚合网络中、并均匀充分地填充皮革空隙的的纳米TiO<sub>2</sub>和其他类型的纳米粒子,增强了色泽的稳定性,有效解决了排球皮革容易泛黄的现象,无需特别地保养,在长期使用后能够保持鲜艳的色泽。

1. 一种制备白色排球皮革的方法,其特征在于至少包含下述步骤:

(1) 使用无铬鞣制剂进行鞣制,包括:

将浓有机酸加入到分子筛粉中,并不断搅拌,加入速度控制为整个体系的温度不超过50℃,然后加入硅铝酸钠或硫酸铝,得到无铬鞣制剂溶液,使用该无铬鞣制剂溶液对牛皮鞣制;所述浓有机酸选自甲酸、乙酸、甲酸、乙酸、丙酸、乙二酸中的一种或多种,所述浓有机酸的体积浓度不低于80%;

(2) 使用含TiO<sub>2</sub>凝胶的复鞣剂进行复鞣,包括:

将钛酸四丁酯缓慢滴加到含有甲基丙烯酸酯、乳酸、聚乙烯醇和丙烯醛中至少一种物质的乙醇溶液中,同时进行搅拌,最后加入引发剂,引发聚合,形成聚合溶液,将其作为复鞣剂对牛皮复鞣;

(3) 使用含有无机纳米粒子的加脂剂进行加脂,包括:

在加脂剂中添加10-20wt%的无机纳米粒子,并搅拌均匀,得到含有无机纳米粒子的加脂剂,使用该加脂剂对牛皮进行加脂,其中,所述无机纳米粒子选自TiO<sub>2</sub>、ZnO、碳纳米管、纳米石墨烯中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的制备白色排球皮革的方法,其中所述步骤(1)中的浓有机酸为甲酸和乙二酸的混合物,甲酸和乙二酸的体积比为0.5:1至0.8:1。

3. 根据权利要求1所述的制备白色排球皮革的方法,其中所述步骤(1)中的浓有机酸和分子筛的重量比为1:1.5至1:2.5。

4. 根据权利要求1所述的制备白色排球皮革的方法,其中所述步骤(1)中的分子筛的硅铝比为15-20,并选择ZSM型、丝光沸石、八面型沸石中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的制备白色排球皮革的方法,其中所述步骤(2)中的钛酸四丁酯的用量为所述乙醇溶液的8-25wt%。

6. 根据权利要求5所述的制备白色排球皮革的方法,其中所述步骤(2)中的乙醇溶液为含有甲基丙烯酸酯、乳酸、聚乙烯醇和丙烯醛的乙醇溶液,甲基丙烯酸酯、丙烯酸、聚乙烯醇和丙烯醛的重量比为15-30:45-60:10-20:15-20。

7. 根据权利要求1所述的制备白色排球皮革的方法,其中所述步骤(1)的无铬鞣制剂溶液中进一步加入柠檬酸,所述柠檬酸的用量为分子筛重量的5wt%-10wt%。

8. 根据权利要求1所述的制备白色排球皮革的方法,其中所述步骤(3)中无机纳米粒子包含TiO<sub>2</sub>、ZnO中的至少一种,其由55-80wt%的TiO<sub>2</sub>、20-45wt%的ZnO构成。

9. 根据权利要求1所述的制备白色排球皮革的方法,其中所述步骤(3)中无机纳米粒子经过硅烷偶联剂处理。

## 制备白色排球皮革的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种皮革处理方法,特别涉及一种直接制备白色排球皮革的方法。

### 背景技术

[0002] 白色皮革泛黄的问题,是长期困扰排球生产厂家的技术难题。相比于一般的皮革的使用环境,排球在使用过程中会经受更多的室外环境,例如经历更多的暴晒从而接触到更多的紫外线辐照,经受更多雨水、汗水、碳酸饮料等各种潮湿源的沾染或侵蚀,接触到更多的石子、灰尘等,并且更少地进行日常的保养。因此,排球皮革更容易发生泛黄。传统的鞣制一般采用的都是含铬鞣制剂,对环境污染很大,并且鞣制后的皮革一般为蓝色,必须通过染色工序获得白色皮革,而染色剂的耐光性、耐蚀性难以满足复杂环境的要求。为此,一般解决方案主要添加各种白色填料,典型的如钛白粉,或是减少处理剂汇总的杂质含量,典型地如减少原料中杂质铁等有色金属离子的含量,或是调剂鞣质工艺等手段来增加色泽的稳定性。

[0003] 因此,目前仍需要开发能够获得白色排球革并能够在各种室外使用环境中长期保持色泽稳定的皮革处理方法。

### 发明内容

[0004] 为克服现有白色排球皮革制备方法的缺陷,减少排球皮革的泛黄倾向,发明人经过长期研究,提出了一种全新的制备白色排球皮革的方法。

[0005] 本发明的通过对皮革的鞣制过程、复鞣过程、以及加脂过程中的处理剂进行了全面的改进,可以直接获得白色皮革,无需染色处理,并且这种皮革经过长期的室外使用,不会发生明显地色泽变化,尤其对室外使用环境中的紫外线、和各种酸碱水蚀的抵抗力大幅增加,特别适合于排球等白色球类的皮革处理。

[0006] 具体而言,本发明的方法至少包含以下步骤:

[0007] (1) 使用无铬鞣制剂进行鞣制,包括:将浓有机酸加入到分子筛粉中,并不断搅拌,加入速度控制为整个体系的温度不超过50℃,然后加入硅铝酸钠或硫酸铝,得到无铬鞣制剂溶液,使用该无铬鞣制剂溶液对牛皮鞣制;所述浓有机酸选自甲酸、乙酸、甲酸、乙酸、丙酸、乙二酸中的一种或多种。所述浓有机酸的体积浓度不低于80%;

[0008] (2) 使用含TiO<sub>2</sub>凝胶的复鞣剂进行复鞣,包括:将钛酸四丁酯缓慢滴加到含有甲基丙烯酸酯、乳酸、聚乙烯醇和丙烯醛中至少一种物质的乙醇溶液中,同时进行搅拌,最后加入引发剂,引发聚合,形成聚合溶液,将其作为复鞣剂对牛皮复鞣。

[0009] (3) 使用含有无机纳米粒子的加脂剂进行加脂,包括:在加脂剂中添加10-20wt%的无机纳米粒子,并搅拌均匀,得到含有无机纳米粒子的加脂剂,使用该加脂剂对牛皮进行加脂,其中,所述无机纳米粒子选自TiO<sub>2</sub>、ZnO、碳纳米管、纳米石墨烯中的一种或多种。

[0010] 本发明在鞣制处理中使用包含浓有机酸和分子筛的无铬鞣制剂,一方面完全省去了铬的使用,减少了污染的排放,减轻了环境负担,另一方面,与经过铬鞣制剂处理得到的

蓝色皮革不同,本发明的无铬鞣制剂鞣制处理后,直接可以获得白色的皮革。为了增加白色的长期稳定性,本发明进一步改善了复鞣和加脂工艺。

[0011] 其中,在复鞣处理中,通过添加钛酸四丁酯,在复鞣剂中形成了TiO<sub>2</sub>凝胶,在复鞣过程中,TiO<sub>2</sub>凝胶与交联聚合的有机物一起进入到皮革中,和有机聚合物的网络交织在一起,填充到皮革空隙中,在随后的皮革干燥、加工和使用过程中,TiO<sub>2</sub>凝胶会部分转变为新生的纳米TiO<sub>2</sub>粒子,这种纳米TiO<sub>2</sub>粒子直接嵌于有机聚合物的交联网络中。由于TiO<sub>2</sub>粒子本身具有增白效果,因此上述TiO<sub>2</sub>凝胶的使用增加了白色的色泽度,同时由于采用溶胶方式,可以更为充分地填充到皮革空隙中,颜色更为均匀稳定,同时,嵌于有机聚合物的交联网络中的新生的纳米TiO<sub>2</sub>粒子一方面自身可以具有较好地紫外吸收能力,能够抵抗紫外线辐照对皮革色泽的影响,另一方面增加了有机聚合物的稳定性,尤其能够有效减缓紫外辐照和酸碱侵蚀导致的有机物变性的过程,从而减少了因有机物变性而导致的泛黄倾向。同时,优选使用的含有甲基丙烯酸酯、乳酸、聚乙烯醇和丙烯醛的乙醇溶液,能够增加皮革的耐酸、耐碱、耐汗性能。

[0012] 其中,在加脂工艺中,添加了无机纳米粒子,这些无机粒子一方面起到了颜色填料作用,另一方面同样由于其纳米尺度而具有较好地光化学活性,能够提高皮革的抗紫外线能力,其中,最为优选地是TiO<sub>2</sub>和ZnO同时使用,由于二者具有不同的禁带宽度,以及可以再更宽的光谱范围内吸收光的能力。更为优选地是,这些纳米粒子事先经过硅烷偶联剂地改性处理,从而使得其与皮革及皮革中处理中使用到的各类有机物具有更好地相容性,增加其附着能力。另外,这种纳米粒子部分还会成为上述TiO<sub>2</sub>凝胶后续结晶转换的晶核,从而会形成以这些直接添加的纳米粒子为中心,以TiO<sub>2</sub>凝胶结晶转换新生的纳米TiO<sub>2</sub>为包覆的类似于核壳状的纳米结构,这种结构将具有更好的抵抗光辐照和酸碱侵蚀、稳定色泽的能力。

[0013] 进一步,本发明的方法的效果可以通过如下措施或者措施的组合获得进一步的改进和提高:

[0014] 步骤(1)中的浓有机酸优选为甲酸和乙二酸的混合物,甲酸和乙二酸的体积比为0.5:1至0.8:1。

[0015] 步骤(1)中的浓有机酸和分子筛的重量比优选为1:1.5至1:2.5。

[0016] 步骤(1)中的分子筛的硅铝比优选为15-20,并优选选择ZSM型、丝光沸石、八面型沸石中的一种或多种。

[0017] 步骤(2)中的钛酸四丁酯的用量优选为所述乙醇溶液的8-25wt%。

[0018] 步骤(2)中的乙醇溶液优选为含有甲基丙烯酸酯、乳酸、聚乙烯醇和丙烯醛的乙醇溶液,甲基丙烯酸酯、丙烯酸、聚乙烯醇和丙烯醛的重量比优选为15-30:45-60:10-20:15-20。

[0019] 步骤(3)中的无机纳米粒子优选包含TiO<sub>2</sub>、ZnO中的至少一种,更优选由55-80wt%的TiO<sub>2</sub>、20-45wt%的ZnO构成。

[0020] 步骤(3)中的无机纳米粒子优选经过硅烷偶联剂处理。

[0021] 步骤(1)的无铬鞣制剂溶液中优选加入硫酸铝,所述硫酸铝和分子筛的重量比10:80到50:40。

[0022] 步骤(1)的无铬鞣制剂溶液中优选进一步加入柠檬酸,所述柠檬酸的用量为分子筛重量的5wt%-10wt%。

[0023] 下面,将通过一些具体的实施例对本发明作进一步的阐述和说明。

### 具体实施方式

[0024] 实施例1

[0025] 1、准备使用无铬鞣制剂进行鞣制

[0026] 准备体积浓度为95%的甲酸和体积浓度为80%的乙二酸,二者体积比为为0.5:1,混合后加入到硅铝比为18的ZSM型分子筛粉中,后者分别同时加入到上述分子筛粉中,并不断搅拌,加入速度控制为整个体系的温度不超过50℃,然后加入硫酸铝,得到无铬鞣制剂溶液,其中以100重量份的分子筛粉计,甲酸和乙二酸的总用量为70份、硫酸铝的用量为80份。加料完毕后,继续搅拌1小时,之后使用该无铬鞣制剂溶液对牛皮鞣制2-4小时;

[0027] 2、准备复鞣剂进行复鞣

[0028] 准备甲基丙烯酸酯、乳酸、聚乙烯醇和丙烯醛的乙醇溶液,其中,甲基丙烯酸酯、丙烯酸、聚乙烯醇和丙烯醛的重量比为20:55:10:15。将钛酸四丁酯缓慢滴上述乙醇溶液中,同时进行搅拌,钛酸四丁酯的总计加入量为上述乙醇溶液的15wt%,最后加入引过硫酸铵水溶液和巯基丙醇,引发聚合,形成聚合溶液,将其作为复鞣剂对牛皮复鞣2-4小时。

[0029] 3、准备加脂剂进行加脂

[0030] 在常规的加脂剂中加入15wt%的ZnO纳米粒子,并搅拌均匀,得到含有无机纳米粒子的加脂剂,使用该加脂剂对牛皮进行加脂处理。

[0031] 最终得到的皮革为纹理清晰、色泽鲜明、手感柔软、富有弹性的白色皮革,并将其用于排球的制作。

[0032] 实施例2

[0033] 按照实施例1中的工艺制备白色排球皮革,区别仅在于:在加脂处理中,加入的12wt%的TiO<sub>2</sub>纳米粒子和8%的ZnO纳米粒子。

[0034] 实施例3

[0035] 按照实施例1中的工艺制备白色排球皮革,区别仅在于:在鞣制处理中,使用的浓有机酸为体积浓度为90%的乙酸,分子筛为硅铝比为15的八面型分子筛,并以分子筛重量计,额外添加8wt%的柠檬酸。

[0036] 实施例4

[0037] 按照实施例2中的工艺制备白色排球皮革,区别仅在于:在鞣制处理中,使用的甲酸和乙二酸的体积比为0.8:1,并以分子筛重量计,额外添加10wt%的柠檬酸。

[0038] 实施例5

[0039] 按照实施例4中的工艺制备白色排球皮革,区别仅在于:在复鞣处理中,钛酸四丁酯的总计加入量为上述乙醇溶液的20wt%,甲基丙烯酸酯、丙烯酸、聚乙烯醇和丙烯醛的重量比为为30:45:15:20。

[0040] 实施例6

[0041] 按照实施例2中的工艺制备白色排球皮革,区别仅在于:在加脂处理中,加入的10wt%的TiO<sub>2</sub>纳米粒子和7%的ZnO纳米粒子。