



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114514331 A

(43) 申请公布日 2022.05.17

(21) 申请号 202080069542.8

(22) 申请日 2020.10.02

(30) 优先权数据

102019000017942 2019.10.04 IT

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.04.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2020/059256 2020.10.02

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2021/064669 EN 2021.04.08

(71) 申请人 皮革加责任有限公司

地址 意大利索洛弗拉

(72) 发明人 保罗·安东尼奥·内蒂

玛利亚·亚农

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

专利代理师 殷爽

(51) Int.Cl.

C14C 9/00 (2006.01)

C14C 11/00 (2006.01)

C14C 13/02 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 7/61 (2018.01)

C09D 7/63 (2018.01)

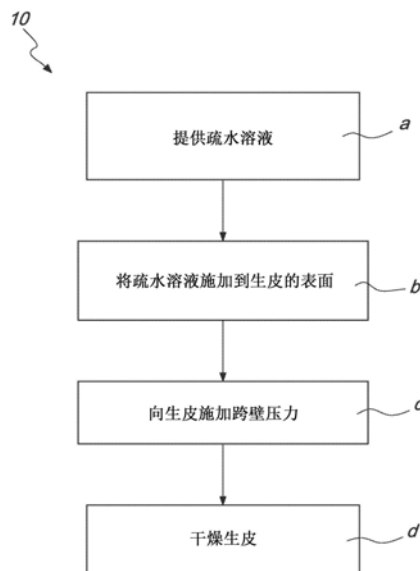
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

用于生皮的功能化处理方法

(57) 摘要

一种用于生皮等的功能化处理方法,该生皮等具有表面和包含互连纤维的内部基材,该方法包括沉积步骤(10),其中,将包含纳米分子和/或纳米颗粒的多个功能化元件插入待处理生皮的内部基材内,位于单个纤维之间,从而涂覆并功能化单个纤维。



1. 一种用于生皮等的功能化处理方法,所述生皮等具有表面和包含互连纤维的内部基材,其特征在于,所述方法包括沉积步骤(10),其中,将包含纳米分子和/或纳米颗粒的多个功能化元件插入待处理的所述生皮的所述内部基材中,位于单个纤维之间,从而涂覆并功能化所述单个纤维。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述沉积步骤(10)中,所述纳米分子或纳米颗粒包含在悬浮液中或溶液中。

3. 根据前述权利要求中任一项或多项所述的方法,其特征在于,所述功能化元件还包括大分子、优选聚合物大分子。

4. 根据前述权利要求中任一项或多项所述的方法,其特征在于,在所述沉积步骤(10)中,通过以下方法中的一种或多种将所述功能化元件传送到所述内部基材中:

- 抽吸;
- 浸泡和机械搅拌;
- 喷雾;
- 汽化;
- 形成稳定雾。

5. 根据前述权利要求中任一项或多项所述的方法,其特征在于,在所述沉积步骤(10)中,所述功能化元件包含在疏水溶液中,并且所述功能化元件包含一种或多种硅烷( $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ )分子和一种或多种聚二甲基硅氧烷( $(\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi})_n$ )分子。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述功能化元件包含由预聚物基质和促进所述一种或多种硅烷的聚合的固化剂构成的一种或多种硅酮聚合物。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述预聚物基质和所述固化剂以10:0.2至10:5的比例存在。

8. 根据权利要求5至7中任一项或多项所述的方法,其特征在于,所述疏水溶液还包含:  
- 一种或多种氟化剂,每一种均在侧链中包含至少一个氟基团;和  
- 一种或多种适于促进至少一部分所述功能化元件的聚合的试剂,并使所述功能化元件生根到待处理的所述生皮的内部基材的所述纤维。

9. 根据权利要求5至8中任一项或多项所述的方法,其特征在于,所述疏水溶液还包含硅纳米颗粒。

10. 根据前述权利要求中任一项或多项所述的方法,其特征在于,所述沉积步骤包括以下步骤:

- a. 在水溶液中或在溶剂中提供疏水溶液,所述疏水溶液包含所述功能化元件的均匀混合物,所述功能化元件包括微颗粒、纳米颗粒和聚合物分子;
- b. 将所述疏水溶液施加到待处理的所述生皮的表面;
- c. 向待处理的所述生皮施加跨壁压力变化,以诱导先前施加的所述疏水溶液渗透到所述内部基材内。

11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,所述方法包括后续干燥步骤(d),其中已经进行所述沉积步骤的所述生皮在 $20^\circ\text{C}$ 与 $80^\circ\text{C}$ 之间的控制温度下在环境中干燥1小时与3天之间的时间。

12. 根据前述权利要求中任一项或多项所述的方法,其特征在于,所述功能化元件包括

导电纳米颗粒,所述导电纳米颗粒在所述沉积步骤中被插入所述内部基材的预定部分,使得所述预定部分导电;所述部分被预定,从而在所述内部基材内形成一个或多个电路。

13. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,所述导电纳米颗粒包含银和/或石墨烯和/或石墨和/或铜和/或镓的纳米颗粒。

14. 根据权利要求12或13所述的方法,其特征在于,在所述沉积步骤中,所述导电纳米颗粒包含在导电油墨中,所述导电油墨包含所述导电纳米颗粒均匀分散在其中的水溶液或溶剂。

15. 根据权利要求14所述的方法,其特征在于,所述方法包括制备所述导电油墨的初步步骤,其中所述导电纳米颗粒通过超声波均匀分散在所述水溶液或溶剂中。

## 用于生皮的功能化处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于生皮等的功能化处理方法,该方法在制革工业领域中特别有用且实用,但不限于此。

### 背景技术

[0002] 更详细地,根据本发明的处理方法是 useful 且实用的,从而在生皮中获得例如以下功能增强中的一个或多个:疏水化,提高机械性能,赋予抗撕裂和防刮擦性能,响应电路的带电和/或集成。

[0003] 如今,人们已经知道各种生皮处理方法,其包括各种鞣制、复鞣和整理技术。

[0004] 在已知的处理中,疏水化处理尤其重要。

[0005] 众所周知,表面的润湿性主要取决于两个因素:表面能和表面粗糙度。因此,已知类型的疏水处理旨在改变这两个因素。

[0006] 提高生皮或织物疏水性的第一已知类型的方法包括通过化学改性降低表面能。

[0007] 除了化学控制表面能外,增加生皮或织物疏水性的第二种已知方法还可以使用包括通过物理技术如压印、磨损或通过颗粒沉积来改变表面粗糙度。

[0008] 这些已知类型的方法显然具有局限性,即其设计仅对织物和生皮的表面部分有效,因此,由于经处理的生皮或织物的表层不可避免地劣化,随着时间的推移,效果通常受到限制。

[0009] 通常,已知类型的功能化处理主要影响生皮或织物的表面层,因此它们在持续时间以及有限的性能水平上具有相同的限制。

### 发明内容

[0010] 本发明的目的是通过发明用于生皮等的功能化处理方法来克服上述已知技术的限制,该方法使得能够获得随时间持续更长时间的功能化。

[0011] 在该目的内,本发明的目的是提供一种用于生皮等的功能化处理方法,其使得能够获得与背景技术相比具有改进性能水平的功能化。

[0012] 本发明的另一个目的包括构思一种用于生皮等的功能化处理方法,该方法可插入制革行业目前使用的标准生产线和工艺中。

[0013] 本发明的另一个目的包括构思一种用于生皮等的功能化处理方法,与已知技术相比,该方法高度可靠、容易和实际实施且成本低。

[0014] 该目的以及下文中将变得更为明显的这些和其他目的通过对具有表面和包含互连纤维的内部基材的生皮等的功能化处理方法来实现,其特征在于其包括沉积步骤,其中,将包含纳米分子和/或纳米颗粒的多个功能化元件插入待处理生皮的内部基材中,位于单个纤维之间,从而涂覆各纤维并使其功能化。

## 附图说明

[0015] 通过对生皮等功能化处理的一些优选但非排他的实施方式的描述,本发明的进一步特征和优点将变得更加明显,借助于单个附图1,通过非限制性示例对其进行说明,附图1是根据本发明的方法的可能的实施方式的流程图。

## 具体实施方式

[0016] 该方法包括对生皮等进行功能化处理,也就是说,为生皮提供附加功能和/或性能的处理,例如,以提供一个或多个以下功能增强:疏水化,提高机械性能,赋予抗撕裂和防刮擦性能,响应电路的带电和/或集成。

[0017] 术语生皮等(下文还简称“生皮”)是指,完全概括地说,包括外表面和内部基材(或内部厚度)的任何生皮、布或织物类型的材料,其包括相互连接的纤维。特别地,在动物生皮中,内部基材由真皮构成,且相互连接的纤维由胶原原纤维构成。

[0018] 根据本发明,所述方法包括沉积步骤10,其中将包含至少纳米分子和/或纳米颗粒的多个功能化元件插入待处理的生皮的内部基材中,在单个纤维之间,从而涂覆单个纤维并使其功能化。在实践中,根据本发明,至少一些单个纤维被完全涂覆并单独功能化。

[0019] 通过这种方式,对于动物生皮,可以改变单个胶原原纤维的性质,因此改变/变化最终结构的性质,但不改变动物真皮的性质。

[0020] 具体地,使用讨论的方法开发的功能化延伸到整个真皮厚度内,因为它们利用了可以在单个胶原原纤维中渗透的微分子/颗粒和纳米分子/颗粒。

[0021] 术语“纳米分子(nanomolecules)”或“纳米分子(nano molecules)”(或“纳米颗粒(nanoparticles)”或“纳米颗粒(nano particles)”)是指胶体元件,或由原子或分子聚集体形成的颗粒,平均直径在1至1000nm,与“小分子(micromolecules)”或“小分子(micro molecules)”(或小颗粒(microparticles)或“小颗粒(micro molecules)”)不同,其为包括尺寸3至800 $\mu\text{m}$ 的测微尺寸的分子(或颗粒)。

[0022] 在优选的实施方式中,在沉积步骤中,纳米分子或纳米颗粒包含在悬浮液或溶液中,优选水溶液或在溶剂中。

[0023] 优选地,功能化元件还包括大分子(macromolecular),甚至更优选聚合物大分子。

[0024] 有利地,沉积步骤10可以在处理皮的整个过程中的不同时间进行,其被分解为鞣制、复鞣和整理步骤。

[0025] 任选地,在沉积步骤10之前是对待处理的生皮进行脱水的步骤,然后干燥生皮,以获得具有高吸收能力的基材。

[0026] 在一些适于疏水化生皮的实施方式中,在沉积步骤中,功能化元件包含在疏水溶液中,并且功能化元件包含一种或多种硅烷( $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ )和一种或多种聚二甲基硅氧烷( $(\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi})_n$ )的分子。

[0027] 更详细地,同样在适于疏水化皮的实施方式中,在沉积步骤中,将功能化元件施加到生皮上,然后通过一种或多种以下方法将其输送到内部基材内:抽吸、浸入和机械搅拌喷雾、蒸发、形成稳定雾。

[0028] 在这些实施方式中的一些中,功能化元件包含一种或多种由预聚物基质和固化剂构成的硅酮聚合物,其促进一种或多种硅烷的聚合。

[0029] 优选地,这种预聚物基质和这种固化剂以10:0.2至10:5的比例存在(即,基质/固化剂比在10:0.2至10:5之间)。

[0030] 有利地,在这些实施方式中的一些中,在疏水溶液中还存在:

[0031] -一种或多种氟化剂,其中每一种均在其侧链中包含至少一个氟基团;和

[0032] -一种或多种试剂,适于促进至少一部分功能化元件的聚合,并使功能化元件生根(radiation)到待处理的生皮内部基材的纤维(尤其是胶原纤维)。

[0033] 任选地,上述疏水溶液还包含硅纳米颗粒,其通过在胶原纤维的表面和周围形成粗糙度,有利于形成“莲花”效应,使水滴能够在由生皮制成的制品表面滑动,而不会被构成动物真皮的胶原纤维吸收。

[0034] 在图1所示的适于疏水化生皮的特定优选实施方式中,沉积步骤10包括以下步骤:

[0035] a. 在水溶液或溶剂(例如,异丙醇、乙醇、丙酮)中提供疏水溶液,其包含功能化元件的均匀混合物,所述功能化元件包括微颗粒、纳米颗粒和聚合物分子;

[0036] b. 将疏水溶液施加到待处理的生皮的表面,优选通过喷雾和/或通过形成均匀覆盖生皮表面的稳定雾的方式;

[0037] c. 向待处理的生皮施加跨壁压力变化(transmural pressure variation)  $\Delta P$ ,以诱导先前施加的疏水溶液渗透到内部基材内,使得单个纤维被功能化。

[0038] 注意,功能化元件以这种方式均匀地渗透到生皮内部基材的最深层中。

[0039] 任选地,在上述步骤c之后,存在后续干燥步骤d,其中已经进行沉积步骤的生皮在环境(例如密闭室)中在20°C至80°C的控制温度下干燥1小时和3天的时间,以允许任何溶剂的蒸发,硅烷的完全聚合,纳米颗粒和小分子向单个胶原纤维的生根。

[0040] 在根据本发明的方法中,沉积步骤可以重复多次,并且优选地重复1至30个循环次数。

[0041] 待应用的循环次数与疏水溶液的起始浓度相关,然后继续进行其稀释。循环次数可以进一步增加。

[0042] 疏水溶液中功能化元件的浓度可在0.1%至99.9%之间变化。疏水溶液中功能化元件的浓度和循环次数可根据赋予制品和/或生皮的来源动物所需的疏水程度,和/或对生皮进行的鞣制、复鞣和整理处理,或其加工阶段而变化。

[0043] 根据本发明,通过方法实施方式处理的生皮,其适于疏水化生皮,显示与水的接触角、前进角和后退角,其值高于150°,因此可以认为它们是超疏水的。

[0044] 根据本发明,进行方法的这些实施方式的由生皮制成的制品所赋予的超疏水性使得能够在洗衣机中洗涤衣服,而不会在色调和强度方面失去其原始颜色。此外,在洗衣机中完全洗涤不会导致丧失根据本发明的方法赋予制品的超疏水性,因为它不影响仅仅生皮的表面层,并且它不是类似于面漆的覆盖物;事实上,根据本发明的方法使得能够涂覆/上光单个胶原纤维,因此从内部完全功能化动物真皮结构,因此完全功能化整个制品。

[0045] 电子扫描显微镜图像显示,功能化不仅限于粒面的表面和生皮内层的表面,还清楚地显示了在内部部分存在完美涂覆/上漆疏水剂的纤维,因此从生皮内层和粒面两者到中心部分。

[0046] 此外,已经发现,进行方法的这些实施方式的生皮可以保持在水中浸泡超过48小时,而不会有明显的水渗入制品的内层,这一发现证实了从内部对构成生皮制成的制品的

动物真皮的整个胶原结构进行功能化的结果。

[0047] 该方法的其他实施方式适于为生皮提供集成在其中的响应电路。

[0048] 在这些实施方式中,功能化元件包括导电纳米颗粒,在上述沉积步骤中,将其插入到内部基材的预定部分(或沿着基材内部的预定路径)中,以使此类预定部分(或此类预定路径)导电;更详细地,此类部分(或路径)是预先确定的,从而在内部基材内创建一个或多个电路。

[0049] 优选地,此类导电纳米颗粒包含银和/或石墨烯和/或石墨和/或铜和/或镓的纳米颗粒。在一些实施方式中,此类导电纳米颗粒包含石墨烯和/或铜的纳米管。

[0050] 更详细地,在沉积步骤中,导电纳米颗粒包含在导电油墨中,导电油墨包含前述导电纳米颗粒均匀分散在其中的水溶液或溶剂。

[0051] 方便地,在制备导电油墨的初步步骤(准备步骤,preliminary step)中,导电纳米颗粒均匀地分散在水溶液或溶剂中,优选通过超声波。

[0052] 任选地,在导电油墨中还可能存在具有可变粘度的聚合物,其使得功能化元件能够在胶原纤维之间相互渗透,并且还能够用导电油墨对这些胶原纤维进行生根和涂覆。

[0053] 在实践中,利用根据本发明的方法的这些实施方式,可以在动物真皮内打印/传输导电电路。

[0054] 有利地,创建灵活且耐折叠的导电电路。

[0055] 注意,电路不是印刷在生皮表面,而是转移并放置在构成动物真皮的胶原蛋白的三维结构中。更具体地,根据本发明的方法可以精确地“写入(write)”电路,并将其定位在构成动物真皮的胶原纤维周围。

[0056] 使用之前描述的方法,事实上可以使导电油墨在纤维之间相互渗透或涂覆单个胶原纤维。通过这种方式,可以精确地写入或印刷电路,并将它们单独定位在感兴趣的区域。

[0057] 最终,不仅可以在生皮制成的制品内写入或印刷电路,还可以将涂有导电油墨的胶原纤维转化为真正的导线。

[0058] 有利地,电路集成在由生皮制成的制品内,从而用户的视觉和触觉不易察觉它们。

[0059] 有利地,经如此处理的生皮或织物结合天然皮提供的自然优势和舒适性,即它们柔软、触感舒适、透气,具有迄今为止尚未与这些材料类型相关的新功能。

[0060] 任选地,根据本发明的方法使其能够集成在生皮或织物、柔性电子和电气/光学设备、传感器、电线或LED内部,其直接插入构成动物真皮结构的胶原纤维、用于监测佩戴者生命体征的传感器等周围和内部。

[0061] 如此处理的织物也可以用于释放皮肤保湿乳液或药物,和/或它们可被配置为控制体温,或运动活动期间的肌肉振动,并且它们可能潜在地改变光线和颜色,并显示图像和视频。

[0062] 然后,通过上述任何实施方式,可以使用制革公司每天使用的标准工艺对由此功能化的生皮或织物进行制革和整理。在其上进行脱水和干燥过程的基材构成制革工业中常规使用的原料的一部分,这些原料通常被泡制(腌制、盐渍,pickled)。

[0063] 在实践中已经发现,根据本发明的用于生皮等的功能化处理方法实现了预期目标和目的,因为它使得能够获得随时间持续更长的功能化。

[0064] 与背景技术相比,根据本发明的方法的另一个优点在于,其获得具有改进性能水

平的功能化。

[0065] 根据本发明的方法的另一个优点在于,它可以插入制革行业目前使用的标准生产线和工艺中。

[0066] 根据本发明的方法的另一个优点在于,与已知技术相比时,其高度可靠、容易和实际实施,并且成本低。

[0067] 由此构思的用于生皮等的功能化处理方法易受多种修改和变化的影响,所有这些都都在所附权利要求书的范围内。

[0068] 此外,所有细节可由其他技术上等效的元件替代。

[0069] 在实践中,所使用的材料、或附带尺寸和形状可以是符合要求和最新技术中的任何一种。

[0070] 本申请要求优先权的意大利专利申请号102019000017942中的公开内容通过引用并入本文。

[0071] 如果在任何权利要求中提及的技术特征后面有参考数字和/或符号,则包括这些参考数字和/或符号仅用于提高权利要求的可理解性,因此,此类参考数字和/或符号对通过示例由此类参考数字和/或符号识别的每个元件的解释没有任何限制作用。



10

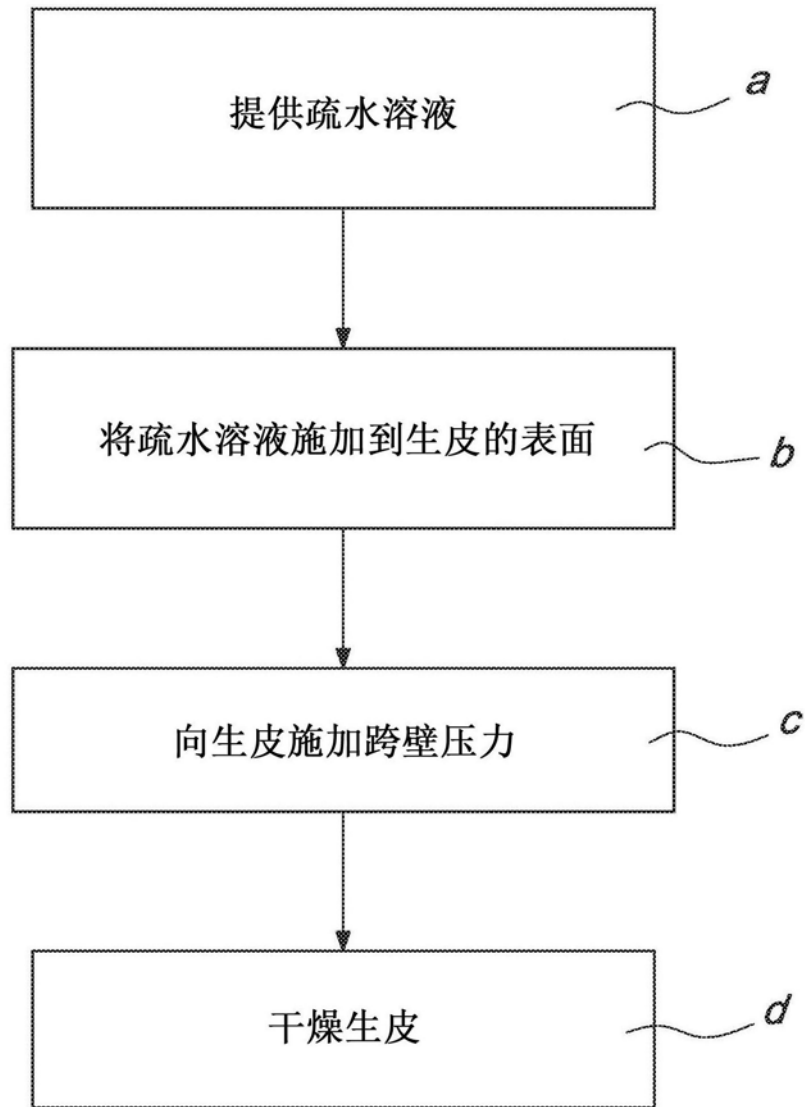


图1