

美国皮革鞣剂与鞣制

美国皮革 鞣剂与鞣制

吕 绪 庸 陈 永 杰 编 译

轻工业出版社

美国皮革鞣剂与鞣制

吕绪庸 陈永杰 编译

轻工业出版社

内 容 提 要

本书系根据六十至七十年代,美国皮革鞣制的工艺技术与化工材料方面的专利文献,结合我国制革工业的现实需要,翻译、选编而成,共收入美国专利 50 件。全书分为七章,包括铬鞣,锆、铝鞣,合成鞣剂及其鞣制,醛、丙烯酸及罕用鞣剂的鞣制,快速植鞣,皱纹革鞣制等内容。此外,对目前美国皮革工业概况作了专章介绍,并将 1961~1977 年美国皮革化工材料和工艺技术方面的四百多件专利题目和专利号列表附录。

本书可供大学皮革专业师生、皮革科研单位和工厂的工程技术人员阅读参考。

美国皮革鞣剂与鞣制

吕绪庸 陈永杰 编译

*

轻工业出版社出版

(北京阜成路 3 号)

北京市另件印刷四分厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092 毫米 1/32 印张: 5 字数: 105 千字

1981 年 4 月 第一版第一次印刷

印数: 1-10,000 定价: 0.53 元

统一书号: 15042·1537

编译者的话

在五届全国人大二次会议上所通过的《政府工作报告》中曾经指出：“世界各国之间开展经济交流，相互引进技术，是各国经济技术发展的必不可少的重要途径。发展中国家要赶上经济发达的国家，更需要有计划地引进先进技术。我们为了加快实现四个现代化，必须在坚持独立自主、自力更生的前提下，努力学习一切外国的好东西，有选择地引进我们迫切需要的先进技术，决不能闭关自守”。又说：“进口必要的成套设备是重要的，更重要的是引进先进的制造技术和工艺”。我国制革工业在化工材料和工艺技术等方面，与国外先进水平存在着颇大差距，而鞣制确是制革技术的关键，它在很大程度上决定着皮革质量的优劣。因此，针对我国皮革工业现实的需要，编译了这本《美国皮革鞣剂与鞣制》。内容取材于近十多年来美国在这方面的专利文献。包括铬鞣，铝、铝鞣，合成鞣剂及其鞣制，醛、丙烯酸及罕用鞣剂的鞣制，快速植鞣，皱纹革鞣制等内容。此外，对目前美国皮革工业概况作了专章介绍，并将 1961~1977 年美国皮革化工材料与工艺技术方面的四百多件专利题目和专利号列表附录，这对于制革科技人员检索查阅所需要的专利，是十分便利而有用的。

应该提及，编译专利是引进国外先进技术的一个主要内容。日本和西德是近二十多年来经济增长较快的国家，有一个重要的因素，就是它们都重视引进国外专利技术。据统计，日本在二十五年间（1950~1975 年），共引进了两万多件专利技术，耗资达 58 亿美元。目前，日本作为工业发达国家，但仍

在大量引进外国新技术。它在 1978 年度 (1978.4~1979.3) 从外国共引进 2139 件新技术,为此而支付 12.41 亿美元。这个动向值得我们重视。

编译国外的专利技术还是初次,可能有不少不足之处,望读者批评指正。

1979, 11, 30 于北京

目 录

第一章 美国皮革工业概述	1
一、原料皮资源	1
二、皮鞋及其他革制品业	3
三、制革工业	7
(一)一般情况	7
(二)工艺、材料及设备	9
(三)科研工作	12
第二章 铬鞣	14
一、三羟基醋酸根络铬盐	14
二、木素磺酸与六价铬化合物的反应产物	15
三、脂肪酰胺和脂肪胺的阳离子盐与非离子铬化 化合物的混合物	18
四、醋酸根和硫酸铬的络盐鞣剂	19
五、乙酰丙酸-乙内酰脲的沃纳铬络合物与甲醛的 缩合产物	23
六、用白云石作铬鞣中和剂	26
七、阳离子碱式铬盐与阴离子络铬盐的反应产物	27
八、用甲醛-丙二酸作铬鞣预处理	29
九、用碳酸铝钠复盐提高铬鞣液碱度	31
十、制备冷溶性碱式铬鞣剂的方法	35

第三章 锆、铝鞣剂37

- 一、硫酸锆-非凝胶氧化硅混合物鞣剂37
- 二、铝、锆金属盐与胺、醛生成的鞣剂38
- 三、硅酸锆钠与硫酸生成的锆鞣剂41
- 四、羧酸铝络合盐43
- 五、锆盐、铝盐和铬盐的混合物鞣剂45
- 六、氧锆基碳酸铵鞣剂47

第四章 合成鞣剂及其鞣制50

- 一、双氰胺、蜜胺-甲醛树脂和木素磺酸盐鞣剂50
- 二、甲醛与二羟基二苯砜和磺化双酚混合物的缩合产物52
- 三、多环烃、芳族羧基羧酸和醛的缩合产物55
- 四、阴离子氨基塑料树脂57
- 五、取代酚羟基的化合物58
- 六、三聚氰胺、双氰胺、醛与有机磺酸盐的缩合产物61
- 七、双氰胺、醛与亚硫酸盐的缩合产物63
- 八、环脲鞣剂65
- 九、尿素-甲醛和磺化苯酚的缩合产物66
- 十、阴离子线型聚合物与阳离子和两性氨基塑料树脂的混合物73
- 十一、苯酚与甲醛缩合物的磺化产物75

第五章 醛、丙烯酸及罕用鞣剂的鞣制78

- 一、醛鞣78
 - (一)糠醛鞣革78

(二)半缩醛与酚类鞣制	80
(三)用氢硼化钠漂白醛鞣革	82
(四)用二醛与甲醛制备的鞣剂及其应用	83
二、丙烯酸鞣剂	87
(一)甲基丙烯酸-丙烯酸与硫酸化不饱和油类的共聚物鞣剂	87
(二)用丙烯酸铝或铝铬络合物鞣制	92
三、罕用鞣剂	96
(一)烷基苯磺酸盐鞣剂	96
(二)四羟甲基氯化磷和酚类的鞣剂	97
(三)四羟甲基氯化磷、酚类与无机或有机鞣剂	99
(四)用卤化磷及磷酸酯处理矿物鞣革	101
 第六章 快速植鞣	 106
一、铬盐与苯酚合成鞣剂的混合物	106
二、双醛淀粉	108
三、植物鞣剂在缓冲溶液中作植预鞣	110
四、采用亚硝酸盐和酸	112
五、多缩含氧糖类的亚硫酸氢盐	114
六、酚、醛及亚硫酸盐的缩合产物	116
七、无机酸与萘磺酸盐混合物	117
八、铬鞣剂及其混合物	119
九、酸、铵盐及其它盐类	121
十、辅助性合成鞣剂与亚硫酸纸浆废液	123
 第七章 皱纹革的鞣制	 127
一、二羟基二苯砜树脂的缩合产物	127

二、二苯砜、甲醛与萘磺酸.....128

三、二苯醚磺酸的缩合产物131

附录：美国皮革化工材料与工艺技术的专利

目录(1961~1977 年).....134

第一章 美国皮革工业概述

皮革工业，广义地说包括原料皮(加工)、制革、革制品，甚至毛皮加工。制革工业是原料皮与革制品加工业的中间环节。原料皮的生产虽属于畜牧业的范畴，但原料皮的防腐保存及其初步加工(如生产半硝革)，则是皮革工业部门的任务。在研究制革工业的工艺技术等问题时，必须对与制革密切相关的原料皮和革制品的情况，有一个概括地了解。显然，原料皮的资源条件，革制品对皮革的种种要求，都直接影响着制革工业的发展动向。因此，在本章中，先就美国原料皮资源、革制品(主要是皮鞋)现况作一介绍，再谈制革工业的概况。

在世界皮革工业中，美国原料皮和皮革(主要是牛皮)产量居首位，皮鞋产量居第四位。美国皮革工业的特点可以概括为：原料足、产量大、品种全、产品质量好、技术水平高。1977年，美国皮革工业总产值为68亿美元，其中鞋的产值最大，为36亿美元，占53%，制革产值14亿美元，占20%。其他皮件产值18亿美元，占27%。

一、原料皮资源

美国畜牧业是高度发达的。畜牛的数量长期稳定在一亿头以上。它是制革原料皮(牛皮)生产量和出口量最大的国家。大牛皮的产量约占世界总产量的四分之一，1974年，它拥有1.318亿头牛。1975年，世界上牛的总数约13.4亿

头。同年的屠宰量为 1.7 亿头；美国牛只总数为 1.32 亿头，同年屠牛 0.415 亿头，牛皮产量约 4,800 万张(屠宰加上自然死亡的总数)，其中小牛皮为 450 万张。向国外市场出口原料牛皮两千多万张，占其总产量的近 50%。据英国《原皮季刊》1975 年 2 月发表的统计，见表 1。

表 1 美国牲畜屠宰量(单位: 千头)

年 份	大 牛 皮	小 牛 皮	绵 羊 皮
1971	35650	3691	10730
1972	35842	3053	10301
1973	33687	2249	9597
1974	36778	3003	8845

注: 自然死亡数约 600~700 万头不包括在内,故牛皮实际产量大于屠宰量。

1975 年以来,美国牛只总数有所下降,1979 年 1 月降为 1.11 亿头,现已开始回升,据专家们估计,到 1982 年,牛只数才会达到 1975 年的水平。由于采取催速饲养法以加快发展生牛,故牛的屠宰率很高,现达 35%。美国畜牛头数虽略低于印度而居于世界第二位,但屠宰率却高于印度两倍。1977 年,印度畜牛 1.81 亿头,屠宰量为 0.2 亿头,美国畜牛 1.23 亿头,屠宰数为 0.48 亿头(张)。

美国原料皮生产能力,大大超过了其制革工业的加工能力,本国牛皮资源仅能利用半数左右。因此,不能不大量出口,倾销到五十多个国家和地区。据最近统计,其中最多的为 1977 年,出口牛皮达 2,440 万张、销往日本 824.5 万张、南朝鲜 361.1 万张、墨西哥 196.7 万张、罗马尼亚 147.7 万张、印度 100 万张、西班牙 94 万张、我国台湾省 84.3 万张。以上共占美国当年牛皮出口总数的 75%。其余 25%,是销往东欧、西欧、苏联和拉丁美洲的一些国家(如巴西、危地马拉和牙买加)。除牛皮原料外,近年来蓝湿皮(半硝革)的出口量有明显

扩大,如明尼苏达的 Thru-Blu 厂和密苏里的 Blueside 厂就是两个实例,后者一星期的蓝湿皮产量,现已激增到 3.75 万张。看来,牛皮原料的出口量将会减少。

美国猪的屠宰数每年约 8300 万头(其中进口猪 3000 万头以上),但猪皮未被大量利用。开剥率仅约 10%。近年对猪皮制革已开始重视,正在发展日产两万张猪皮的剥皮机械,现年产猪革仅 1000 万张左右。

美国羊的数量不多,最多的 1977 年为 2,029 万头,羊的屠宰率约为 50%。绵羊皮产量 1974 年为 850 万张;1975 年 800 万张。羊皮原料不能满足国内需要,每年需进口浸酸绵羊皮和羔羊皮 1000 万张左右,主要来自新西兰、伊朗、南非、尼日利亚、阿富汗等地。

多年来,由于美国是世界上牛皮产销数量最大的国家,它的牛皮价格常能左右国际市场,并直接影响到制革和革制品的生产成本。近三十年来,原料皮价格的波动幅度较大,如芝加哥出口的轻磅牛皮,1950 年每磅为 29.30 美分,1963 年下跌为 12.80 美分,1977 年又上涨到 40.60 美分;重磅阉牛皮 1977 年上涨到每磅 36.30 美分;纽约口岸的小牛皮 1977 年上涨到每磅 97.40 美分。

原料皮价格上涨,是美国制革工业面临的一个主要问题。现在原料皮已占其全部制革费用的 75%。

从世界范围来看,原料皮的增长率约为 2.7%,虽稍高于人口增长率(2.1%),但由于人们消费水平的不断提高,对革制品的需求量愈来愈大,原料皮资源仍感供不应求。

二、皮鞋及其他革制品业

美国人口占世界人口的 6%,而皮鞋等革制品所耗用的

皮革数量,占世界皮革总产量的16~18%。也就是说,它对革制品的消费水平,约为世界平均水平的三倍。同各国普遍的情况一样,在所有革制品中,皮鞋耗用皮革的数量居于首位,亦即皮革的主要用途是制作皮鞋。美国皮革总产量的约60%用于制鞋。制鞋工业使用的皮革,正日渐为合成皮革所取代。合成皮革的性能和质量虽不如天然皮革,但其价格较低廉。1975年,美国皮革鞋邦的皮鞋只占50%(1950年占90%)。据估计,到1980年皮革鞋邦皮鞋的比例会降低到43%,1993年将降到23%。

美国的皮鞋及其他革制品的产量,还远远不能满足本国消费者的需求。例如,以鞋类来说,每人每年接近4双,总需要量达8亿双以上,而七十年代的鞋类产量,却较六十年代有明显下降,1977年已降为3.84亿双。其中全(皮革)皮鞋为2.04亿双。1977年的鞋产量比1960年下降35%。1964~1977年的美国鞋类产量见表2。1965~1978年的皮鞋产量见图1。鞋产量下降的原因在于:从1960年起,美国开始放弃一些劳动力密集的行业,转而发展机械化、自动化程度较高的利润较大的行业。

表 2 美国的鞋类年产量(1964~1977 年)

年 份	鞋 类 产 量 (万双)
1964	50,750
1968	62,650
1970	45,180
1972	39,483
1974	45,300
1975	43,390
1977	38,433

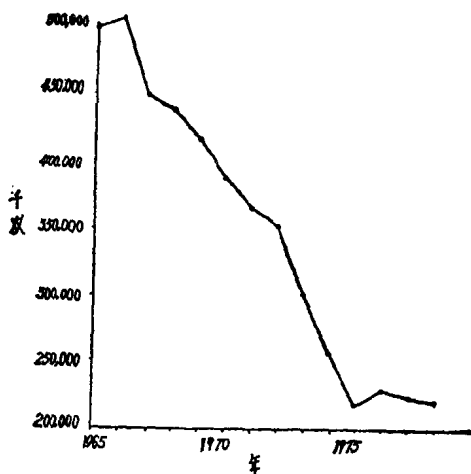


图 1 美国的皮鞋年产量(1965~1978)

(资料来源:《Leather》1979. 8. P. 61.)

因此,美国长期以来一直在大量进口皮鞋等革制品,皮鞋在七十年代增加的进口量尤为明显。例如;六十年代初进口皮鞋量还不到 1 亿双, 1977 年已猛增到 3.68 亿双。同时,美国市场上的皮鞋价格也不断上涨, 1961 年每双平均为 3.75 美元, 1970 年涨到 5.17 美元, 1977 年竟达 8.54 美元。它主要从三十多个国家和地区进口皮鞋,其中以我国台湾省占首位, 1976 年为 1.66 亿双,南朝鲜 5,860 万双,意大利 3,960 万双,我国大陆 79 万双。值得注意的是,我国台湾省和南朝鲜仅仅经过三年时间,就一跃而为向美国出口皮鞋的最大出口地区,两地共占美国进口皮鞋量的近三分之二。

目前美国皮鞋产量仍占世界第四位(仅次于苏联、意大利、法国), 1977 年全国有 700 家制鞋公司(工厂),职工人数达 14.5 万人。劳动生产率单工班产量约为 13 双,仅次于捷

克(15~18双),居世界第二位。

在其他革制品中,皮革服装、工作手套、手提包、小皮件和皮带的需用量都较大。首先是皮革服装,近年来由于深受国内市场欢迎,其年产量已由1970年的590万件,增至1975年的1010万件,预计1980年将达到1560万件。皮革短大衣和外套的进口销售量,1977年已达1000万件,主要来自南朝鲜、台湾、乌拉圭、阿根廷等地。每件平均价格为125美元,也有高达150~175美元的。服装革大多采用全粒面羊羔皮、绒面羊羔皮、细毛羊皮和山羊皮,其次是牛二层革,猪皮服装革的比例很小。1978年美国市场上的皮革服装中,正面服装革的占60%、绒面服装革的占40%。此外,就某些小皮件来说,如钱包、票夹、公文夹等也很畅销,年交易额达4亿美元,其特点是质量高、式样新颖、使用价值高,已成为一种流行礼品。

总之,现在美国生产的革制品远远满足不了其国内需求,必须大量地进口。1977年进口的革制品,占该品种市场总量的比例分别为:皮鞋49%、皮革服装64%、工作手套38.5%、手提包40%、小皮件13%、皮带10.4%。

由于这种情况,尽管其原料皮贸易有很大顺差,皮革贸易的进出口额相等,但美国整个皮革工业在国际贸易上仍存在着颇大的逆差。现以1977年的具体数字来说明这点:1977年原料皮进口额为0.96亿美元,出口额5.83亿美元;皮革进口额为1.56亿美元,出口额1.5亿美元;皮鞋和其他革制品的进口额为23.87亿美元,出口额1.2亿美元。据此计算,皮革工业的进口总额为26.39亿美元,出口总额8.53亿美元;进出口贸易的净赤字为17.86亿美元。

同时,正是由于这一情况,美国市场也就成了国际皮革制品竞争的主要阵地。许多革制品加工国家或地区,都在利用

其低廉的劳动力及某些有利条件，生产各种革制品在美国市场上进行竞争。据估计，这种状况还将持续一段较长时间。

三、制革工业

(一) 一般情况

美国皮革、毛皮及其制品工业的职工总人数，1976 年约为 24.7 万人。皮鞋、其他革制品以及皮革配套工业的人员占很大比率，制革人数只占很小比率。1977 年，美国制革工业的职工人数为 2.3 万人，其中生产工人 2 万人。制革工业的生产能力是：年产牛革 2000 多万张、羊革约 2000 万张、猪革近 1000 万张。1978 年，牛革占其皮革(面积)总产量的 83%*。最大的制革厂可日投产牛皮 5000 张。劳动生产率很高，如牛轻革的单工班产量平均达 18 张，居于世界首位。现将 1961~1970 年美国皮革年产量列于表 3。

表 3 美国皮革年产量(1961—1970 年)

年份 \ 种类	大牛皮 (万张)	小牛皮 (万张)	山羊皮 (万张)	绵羊皮 (万张)
1961	2274	639	1487	3189
1962	2252	598	1421	3032
1963	2165	560	1418	3437
1964	2283	653	1287	3155
1965	2344	626	1456	3032
1966	2383	472	1337	3930
1967	2339	401	846	2838
1968	2403	425	676	3141
1969	2203	338	586	2524
1970	2036	272	399	2362

* «Leather» 1979. 8. P. 73.

据 1978 年的资料报导：全国有 400 多家公司从事皮革的生产和经营业务。其中，生产和经营鞋面革的 92 家、衬里革的 76 家、服装手套革的 96 家、箱包革的 94 家、杂件革的 99 家、坯革的 73 家、蓝湿皮的 49 家、剖层蓝湿皮的 63 家。有一些公司同时经营上述几种产品。另据 1980 年 11 月，美国制革专家 E. J. 凯恩在北京所作报告介绍：目前，美国约有 60 家制革化工材料厂商；24 家制革机械设备厂商；10 家专家实验室与技术经济咨询机构。从事制革或其某一工段的皮革厂有 200 多家。

从近年美国皮革产品的生产动向看，重革生产在逐年下降；轻革产量正明显上升。这主要是由皮鞋、服装等革制品业对皮革的需求所引起的变化。由于原料皮涨价和皮革产量供不应求，以及随着制鞋工艺的改变与合成材料的广泛使用，皮鞋除鞋面用天然皮革外，鞋底及其他部件，大部分都已被合成材料代替，只有高档皮鞋才全部使用皮革，因此，鞋底革的产量大幅度下降。其他如工业用革、家具革、箱包革，可部分地被合成材料所取代，也有下降趋势，另一方面，鞋面革、服装革、手套革等轻革，由于日益增长的需求，目前在美国市场上苯胺革、纳帕革制作的皮鞋、衣服是风行畅销的，这就使得轻革成为制革生产发展的方向。

目前，美国皮革界普遍认为，今后他们的皮革工业应从两条途径发展，即利用天然皮革来满足质量要求；利用合成皮革来解决对皮革的数量需求。天然皮革具有优良的卫生性能（透水汽性、透气性与吸湿性），手感舒适、坚牢耐用、物理性能受气温的影响很小等一系列特性，应充分地发挥这些可贵特性。而要长远地与合成皮革相竞争，还须适应消费者日益增长的新要求，如服装、手套革要求耐洗涤、美术涂饰等，这就必须