

TS5

0604

国外皮革化工材料概况

上海市皮革塑料工业公司 編譯
中国皮革工业科技情报站

国外皮革化工材料概况

上海市皮革塑料工业公司 编译
中国皮革工业科技情报站

中国皮革工业科技情报站

1973

国外皮革化工材料概况

上海市皮革塑料工业公司编
中国皮革工业科技情报站

※

中国皮革工业科技情报站出版
北京印刷二厂印刷

※

1973年6月第一版 开本：850×1168 1/32
1973年6月第一次印刷
印数：0001—3000 字数：16万
定价：0.50 元

内 容 简 介

皮革化工材料是指皮革工业应用的各种化工产品，其范围很广。本书系根据国外资料编写而成。主要包括：国外合成鞣剂、皮革加脂剂、皮革涂饰剂以及制革助剂的发展概况，书中第五章选编了部分专利文献。可供从事研究、生产和应用的有关人员参考。

目 录

第一章 合成鞣剂	(1)
一、国外发展合成鞣剂的简史	(1)
二、合成鞣剂的范围和分类	(4)
三、合成鞣剂在制革工业中的作用	(7)
四、目前国外生产的部分合成鞣剂商品	(11)
五、关于合成鞣剂的制造	(33)
六、国外合成鞣剂的发展趋势	(45)
第二章 皮革加脂剂	(48)
一、简 述	(48)
二、天然油脂的加工产品	(51)
三、合成加脂剂	(52)
四、加脂助剂	(54)
五、多性能的加脂剂	(57)
六、溶剂加脂	(59)
第三章 皮革涂饰剂	(60)
一、乳酪素涂饰剂	(61)
二、丙烯酸树脂涂饰剂	(65)
三、硝化纤维涂饰剂	(75)
四、聚氨酯涂饰剂	(83)
五、其它涂饰剂	(92)
第四章 制革助剂	(95)
一、表面活性剂	(95)

二、防霉剂·····	(104)
三、防水剂·····	(105)
四、防污剂·····	(108)
第五章 专利文献·····	(110)
一、在酶脱毛时加用连二亚硫酸盐·····	(110)
二、二甲基亚砷溶液应用于脱灰、软化、浸酸·····	(110)
三、水溶性染色合成鞣剂的制法·····	(119)
四、水溶性染色合成鞣剂的制法·····	(136)
五、使皮革丰满的亚硫酸化或氨基甲烷磺酸 化水溶性双氰胺-甲醛缩合物和亚硫 酸纸浆废液或磺酸化芳香族醛缩合物 及其产品·····	(151)
六、助鞣剂——碱式氯化铝及其硝酸盐与二 元羧酸或芳香族羟基羧酸的络合物·····	(157)
七、不饱和酸——不饱和硫酸化油共聚水溶 液鞣制合剂·····	(161)
八、关于铬鞣及有关问题的改进·····	(168)
九、使皮革柔软的鞣制、填充和/或复鞣法·····	(173)
十、树脂缩合物·····	(178)
十一、皮革毛皮加脂剂·····	(196)
十二、环氧化合物和含酯酸组成的乳液加脂剂·····	(201)
十三、皮革用烷基二元羧酸处理·····	(208)
十四、固体非纺织物的表面防水浸渍剂·····	(220)
十五、皮革或皮革代用品的浸渍法·····	(222)
十六、浸渍皮革用的脂肪酸缩二胍·····	(227)
十七、矿物鞣革的填充法·····	(232)
十八、皮革、毛皮润滑剂的制备方法·····	(234)

第一章 合 成 鞣 剂

一、国外发展合成鞣剂的简史

远在18世纪末叶到19世纪初期，就有斯契夫（H. Schiff，意大利人）等人发现酚磺酸的缩合物具有鞣革的性质。1911年，德国人斯提阿斯尼（E. Stiasny）以混合甲酚为原料，经过磺化再用甲醛缩合首次制成商品合成鞣剂。次年，即由西德当时的I. G. 公司以 Neradol D 为代号，申请了第一个制造合成鞣剂的专利。以后接着又制成以萘磺酸缩合物为主要成份的 Neradol N、Neradol ND。以上这些合成鞣剂都不是代替性的，酸性很强，用的时候，必须小心处理。但是当时第一次世界大战已经开始，德国人非常缺少天然鞣料，不得已而大量使用它，以解决鞣料缺少的困难，所制成的革很不理想，又硬又裂，曾经造成过不少的损失。可是却从这里发现了这种合成鞣剂有它另一方面的作用：那就是它能溶解天然鞣料中的红粉，防止天然鞣料的氧化，从而可以减少鞣池中所产生的拷胶脚子，把它用于植物鞣的初鞣阶段，成了一种很有成效的辅助性鞣料。

随着战争的持续，德国人迫切需要搞出代替性的合成鞣剂来，就在总结 Neradol 使用经验的基础上，大力开展理论研究。1919年，I. G. 公司制成以磺化萘为组成的 Ordaval，说明那时已经向多环化合物的方向发展。到1924年，该公司的颜料工业开始发展起来了。它利用了各个研究部门的有关

成果，终于搞出了以 Tanigan 为牌号的代替性的合成鞣剂。当时，J. Huismann 和 G. Manthe 两人在搞颜料研究的时候，发现直接性染料和皮肤接触以后，很难洗去，觉察到合成鞣剂与合成染料之间存在着一定的联系。1930年他们研制成一种磺酰胺鞣剂，就等于是一种无色的直接性染料，后来的 Tanigan Supra LL，就是从这里发展出来的。

当时搞成的 Tanigan 合成鞣剂，以 Tanigan Extra B 为代表，是以线型酚醛清漆为基础，再进行磺化而制成的。它的性能和以前的 Neradol 已经大不一样了。它的酸性不大，分子颗粒却比以前大得多，并在组成中引进了羟基基团，完全可以代替天然鞣料来制造皮革，只是价格比较高。后来他们又想办法以木质素磺酸为分散剂，制成了 Tanigan Extra A，降低了制造成本，这是1930年左右的事情，这时候，德国人对搞合成鞣剂的工作，已经有了一定的基础。1933年以后，他们进一步促使了这方面的发展，这期间 I. G. 公司的科技人员作了不少理论研究工作，如 Felzmann 发现合成鞣剂与皮质之间存在着不可逆的结合。G. Otto 测定了很多天然鞣料和合成鞣料的离解常数及滴定曲线，对于合成鞣料的性能，作了系统的分析评定，并提出了有关分类的依据。德国人在第二次世界大战期间，完全利用了上述合成鞣剂的研究成果，从1939~1955年的这段时间内，以 Tanigan Extra A 生产的皮革已成为当时最重要的一种商品了。

除德国以外，瑞士也是对于合成鞣剂的研究开展得比较早的一个国家。

第二次世界大战结束以后，英国对西德工业作了普遍调查，写成 B. I. O. S 报告，其中第762节就是专门介绍西德在制造合成鞣剂这一方面的成果的。还有东德制革学校的

Stather, 曾对合成鞣剂的研究作过系统的整理工作, 他曾采用18种不同的原料, 分别在不同的条件下进行磺化, 再用不同量的甲醛, 分别在酸性或碱性中进行缩合, 这样通过700多次的试验, 对于制造代替性的合成鞣剂, 作过比较全面的介绍。美国 and 英国一向控制了天然鞣料的市场, 对于鞣料的供应是比较有所依赖的。他们对于合成鞣剂的研究, 仅仅是在第二次世界大战结束之前不久才开始的。德国战败之后, 德国人的研究基础对于他们起了一定作用。

1943到1945年, 美国的 Rohm & Haas 公司对于用酚醛树脂磺化制成的商品 Orotan 作了大量的试用工作, 证明它的效果和天然鞣料一样, 在天然鞣料中取代25%效果更好。

以上讲的是代替性合成鞣剂的发展概况。随着合成鞣剂制造技术的提高和发展, 使用范围也在不断扩大。德国人在第一次世界大战期间, 搞成的合成鞣剂 Neradol 并没有起到完全取代天然鞣料的作用。但同时发现合成鞣剂还可能具有其它方面的用途, 后来在实践中完全证实了这一点。合成鞣剂不但可以作鞣剂, 还兼有其它方面的作用; 不但可以用于植物鞣重革, 而且也可以用于其它鞣法的轻革。例如用作漂白剂、匀染剂、中和剂等, 这些都是后来逐渐发展起来的, 这样合成鞣剂的种类就多起来了, 使用的范围也扩大起来了, 同时制造的原料也随之扩大了。例如以树脂为基础的, 以及用双醛化合物为主要组成的合成鞣剂, 是在第二次大战以后才逐渐发展起来的, 这也是合成鞣剂进一步演变的一大特点。

综上所述, 国外发展合成鞣剂大致可以分为三个阶段: 1911~1930年为第一个阶段, 这是发展合成鞣剂的初期, 以德国为主, 制成了第一个商品合成鞣剂 Neradol。1930~1945

年为第二个阶段，以德国、瑞士为代表，相继制成能代替天然鞣料的合成鞣剂，如 Tanigan、Irgatan 等，这是合成鞣剂的发展时期。从1945年到现在是第三个阶段，这是合成鞣剂进一步向多方面发展的时期。以上是国外发展合成鞣剂的一个大致情况。

二、合成鞣剂的范围和分类

什么叫做合成鞣剂？许多研究合成鞣剂的人曾对它作过不少解释，但是都没有得出一个非常确切而一致公认的定义来。比较早的时期，有人认为凡是芳香族化合物、醛和磺酸这三大类原料通过任何方式所制成的材料就是合成鞣剂。这一种解释是比较狭义的。后来随着事物的发展，对于合成鞣剂的解释也扩大了。例如1955年德国的 A. Kuntzel 曾对合成鞣剂下过这样的定义：凡是能进到皮组织里去，不能用简单的方法取出来，而使皮的性质有所改变的材料都可称为合成鞣剂。这样的定义又太广泛了，如油脂以及涂饰时作填充用的树脂等也被划进去了。日本的丹羽行夫在他所编的合成鞣剂专辑第2辑中，提出了这样的定义，看来还是比较适当的，即所谓合成鞣剂要符合下列三点要求：

(1) 用它要使皮具有革的性质（如柔软、弹性、强度、耐水、耐腐、耐药品、耐热等）；(2) 以近代化学工业中的产物为原料，主要成份是有机高分子，不是一种单纯的化学药品；(3) 用它的主要目的在于①鞣革，②单独用它或和其它化合物（以鞣剂为主）混合使用以改进革的品质，③和其它鞣剂混合使用以改进其它鞣剂的性质。

从这里可以看出，合成鞣剂发展到现在，它的研究范围

确实比以前是扩大得多了。根据这样的定义去研究探索新的合成鞣剂，它的范围是十分广阔的，可以预料，新的合成鞣剂还将不断出现。

关于合成鞣剂的分类，1938年 I. G. 公司的 G. otto 从使用的观点出发，把所有的合成鞣剂加以分类整理，得出了下面的一张分类表（见表 1）。

他把所有合成鞣剂分为三大类，并列出了各类的特点，比较简单明确，所以一直到现在还为人们所采用。可是后来合成鞣剂的种类多起来了，有人（如 Pollak）单从原料的角度把合成鞣剂分成 18 类；有人（如 A. Milkeley 和 G. Schuck 等）从合成鞣剂的结构以及原料两方面考虑，把合成鞣剂分成 11 大类；有人（如 U. Z. Thuau）根据合成鞣剂的制造方法，把合成鞣剂分成 8 大类。这些分法都比较繁琐，这里不再一一介绍了，必要时可参考日本《皮革技术》第 12 卷第 2 期 31—34 页。

表1 合成鞣剂的分类和特点

特性		辅助性鞣剂	混合性鞣剂	代替性鞣剂
分类	pH (分析浓度)	(1.5)2—2.4	2.4—3.1	3.1—3.8
	有效鞣性基团	磺酸基 (酚羟基)	磺酸基、羧酸基、酚羟基	酚羟基、亚胺基酸上的氢原子、强阴性置换性的碳原子
与皮结合的方式		大部分是主价结合	主价与副价结合并存	大部分是副价结合
在饱和食盐溶液中的盐折率		0.0%	0.0—71.4%, 平均20%	34.3—72.3%, 平均60%
纯度	纯	38—52%, 平均46%	52—80%, 平均20%	(50)—91%, 平均60%
	得革率	144—160%, 平均150%	158—207%, 平均180%	177—217%, 平均200%
单独鞣制性质	鞣透度	16—27%, 平均20%	21.5—51.4%, 平均40%	(39)—67.4%, 平均60%
	pH 稀释差	0.42—0.60, 平均0.57	0.24—0.60, 平均0.40	0.00—0.38, 平均0.15
鞣制时可利用的比率%		2—5	5—15	无限制
生产上可利用的特点		加快鞣制速度, 提高鞣液的利用率, 防止鞣液沉淀, 防止长霉, 冲淡颜色, 增加油脂吸收性能。	加快鞣制速度, 增加填充性能, 改进颜色, 改进油脂吸收程度。	增强鞣的坚牢度, 增加革的柔软性、填充性和耐光性能。

三、合成鞣剂在制革工业中的作用

自从合成鞣剂问世以来，它对制革工业的发展起了一定的作用。现就国外资料上所反映出来的对这一问题的估价，概要地介绍如下。

(一) 对重革所起的作用

国外在重革方面最突出的重大技术改进，是在1950~1960年期间所出现的快速鞣法。在这以前所采用的悬鞣方法，每天要排出大量的废液，鞣料的渗透很慢，鞣质的损耗很多，在生产上要为它付出一笔很大的资金积压起来。在合成鞣剂成功之后，大量的鞣池为少数预鞣池或转鼓所代替，里面加上能防止产生结面的合成鞣剂，这样处理之后，接着就可以利用鼓鞣法，一直把皮鞣透。需要坚实一点的革，最多再用几只热鞣池处理一下，就完全可以达到要求了。象德国最初生产的合成鞣剂 Neradol，就可以作这样的用途。到1949年，美国的 Rohm & Haas 公司生产的 Orotan，据说已经可以制成和植物鞣革一样的底革。在德国制成代替性的合成鞣剂之后，其它欧洲国家也相继而起，大力研究采用合成鞣剂。1963年苏联的 Kuraitis 估计，重革中使用合成鞣剂代替天然鞣料已达到40~50%。

1959年，Stather 和 Reich 介绍了铬植结合鞣底革的方法，后来 Bayer 公司把它发展成为所谓的 C. R. F. P. 法。在这一方法中先用不膨胀的有机酸脱灰，接着进行预鞣，以后再用40%粉状栲胶进行鼓鞣。在转速为每分钟4转的条件下，只要连续两天，就完全鞣透了。最后再用酸性合成鞣剂进行漂洗，按正常的方法加脂就可以了。据介绍采用这一方

法，在鼓鞣时如何防止产生折皱、升温 and 结面是个关键性的问题，如使用代替性的和辅助性的合成鞣剂，就完全可以解决。合成鞣剂的价格虽然到现在为止仍然比天然鞣料高，可是使用者却认为在原料皮市场价格不断波动的情况下，成品出来越快越好，采用这样快速的方法，只要一个星期就把一张底革做好了。这样看来，使用合成鞣剂还是很合算的。

除去利用合成鞣剂进行漂洗，能使成革得到自然美观的色泽以外，突出的是利用它的溶解性能，可以大大地减少鞣池中鞣质的损耗，这也是一笔很大的经济帐。另外把合成鞣剂掺在天然鞣剂中制造重革，还可以改善植物鞣革会逐渐降低强度的缺点。据 Stather 和 Herfeld 介绍，采用这种速鞣方法，成革的强度经11年仍不降低。

（二）对半张鞋面革所起的作用

本来鞋面革都是用中小磅整张的牛皮制造的，因为大张牛皮组织比较松，不适宜制造鞋面革，用它制造出来的鞋面革质量与中小磅的相差较远。可是从第二次世界大战以后，充分利用生皮原料的资源，克服中小磅牛皮供应的不足，逐渐也把重磅牛皮利用起来，裁成半张进行生产，通过生产上各方面的改进，最后终于把半张鞋面革的质量也提得很高，成为鞋面革中一种重要的产品，这种情况和合成鞣剂的发展是分不开的。

在刚开始生产半张鞋面革时，铬鞣以后，采用大量的天然鞣料如坚木、荆树皮和栗木栲胶等。后来有些制革化学家指出（如 Sykes 等人），铬鞣以后采用大量植物鞣料复鞣，铬络合物中的硫酸根会被植物鞣料取代出来，形成强酸存在于革中而影响革的强度。后来进一步加以改进，就是利用一些辅助性的酚型合成鞣剂和天然鞣料一起进行复鞣，这样能提

高和改善革的填充性能，而且有利于磨面和涂饰。某些溶解性能好的合成鞣剂，可以把天然鞣料填充在真皮层与粒面层的空松部位。后来又把中性的以羧为原料的辅助性合成鞣剂用在铬鞣革的中和上，发现更能改善革的丰满和粒面的紧密程度。象瑞士 Geigy 生产的与铬离子络合的合成鞣剂 Tannescio，对于铬鞣革增加丰满度能起到特别显著的作用。

另外，最近几年来，欧美各国特别流行的是所谓树脂型的合成鞣剂，它对铬鞣革能起到特别好的填充作用，尤其是腹胛部位的填充最为显著，这样就能相对地提高革的利用率，对于磨面、贴板和涂饰都带来了很大的方便，解决了不少生产上的困难。据介绍，树脂的最大好处是成革丰满，全张均匀一致，特别适宜于真空干燥和贴板干燥。复鞣以后，干燥很均匀，这样对于后面的整理工序是极为有利的。

以上这些树脂是以尿素（阴离子型）、双氰胺、三聚氰胺（阳离子型）为基础，单独或者结合起来用甲醛聚合而成的，牌号很多，缺点是价格比芳香族的合成鞣剂还要贵。据说有一种简化式的树脂，是为了简化工序、缩短生产时间而提出来的，它是用树脂再和合成脂肪醇或脂肪酸结合起来，用它能使革得到永久结合性的油脂，成革特别柔软，具有最好的磨面性能。象英国利兹大学的布里格斯发明的“防水鞣制剂”，鞣制以后不需要再加脂，具有永远防水的作用。

合成鞣剂对于半张鞋面革产生的作用，不仅是用它解决了不少生产正面革、修正面革、搓纹革等各方面的问題，而且解决了生产白色革方面的问题。有很多的合成鞣剂是专门用来生产白色耐光性的鞋面革的。

最近国外生产的戊二醛合成鞣剂，用于半张鞋面革的复鞣，可以提高革的强度，具有耐汗、耐洗的特点。西德 B.

A. S. F 生产的 Immergan A 是一种磺酰氯，它既是一种鞣剂，又是一种加脂剂。国外报道以阳离子型的树脂代替浸酸，用作铬鞣革的预鞣，可以进一步改善革的粒面，促使革纤维分散。还有报道把少量的酚型合成鞣剂加在铬鞣过程中，可以改善革的颜色和粒面的紧密程度。由此可见，合成鞣剂在整个鞋面革生产过程中，特别是从鞣制到加脂这一段过程中所起的重要作用既是多方面的，又都是很关键的。

(三) 对各种中小型轻革所起的作用

这里指的各种中小型轻革，包括原料是以山羊皮、小羊皮、犏牛皮、绵羊皮等所制成的革，这些革的原料皮，在国际市场上本来都是以原料生皮或是制成浸酸皮以后进行直接交易的，近来越来越多的是把它们制成鞣过以后的胚革出口。这样，胚革的好坏不仅对胚革本身的价值有关，而且出售后，在重新整理之前，应该如何处理才能把一张来路不甚清楚、准备鞣制方法不甚一致的胚革整理得好，这对制革者来说，倒是一个新的课题。这种情况，国外遇到的比较多，他们主要依靠的是合成鞣剂。据说，一张等级比较低的植物鞣胚革或铬鞣胚革，经过各种适当的合成鞣剂处理，就能改善它的颜色，增加革的耐光性能，制成均匀一致的色调，同时改进了粒面，提高出裁率。有些高度耐光性的合成鞣剂，解决革的染色及颜色问题具有特别明显的效果，这是一些用带有磺酸基团的苯酚和尿素甲醛一起缩合之后，进一步和单独的苯酚再用甲醛缩合而成的产品。据说，这种阴离子型的合成鞣剂又是一种很好的匀染剂。

对于印度人出口的植物鞣胚革，有人做过对比，用合成鞣剂和植物鞣料一起鞣成的胚革，对于植物鞣料的吸收、染色、加脂的效果以及革的丰满程度，都比单纯用植物鞣料做

的胚革好，而且操作快。

小牛皮胚革多数用合成鞣剂作媒染剂，而绵羊服装革则用它来复鞣，它的好处就是不改变铬鞣革的特点，而能帮助它制成粒面紧密花纹细致的成品。用这些小张皮制成各种浅色革和在国外比较时行的各种服装革，都少不了要用一些合成鞣剂来满足质量上的各种要求。

(四) 对各种美术革和特种革所起的作用

以前国外生产各种爬虫类的美术革，例如蛇皮、鳄鱼皮等产品，都采用醛鞣，制成的革扁薄而容易发脆。现在都改用耐光性的白色合成鞣剂来鞣制，不但成革丰满，而且能保持皮上的花纹长久不变。国外的皱纹革，一般也是采用合成鞣剂来制造的。美国专利№ 3010799 介绍一种合成鞣剂，以二羟基二苯砒为基础，同时含有游离的萘磺酸基团。这种合成鞣剂特别适用于皱纹革的鞣制，据说在六十年代初期，已经用得很普遍了。

四、目前国外生产的部分合成鞣剂商品

从目前得到的资料和实物看来，国外生产合成鞣剂比较多，产品在国际上推销比较广的国家是西德、瑞士、美国 and 英国。苏联、捷克、日本、法国以及其它东欧国家虽然也有个别介绍的新品种，但是情况了解不多，这里只将现在收集到一点情况和商品，分别列表如后。