

85.258
SGKJ

85.258
SGKJ

聚氨酯合成革

国外发展概况和生产工艺

(内部资料 • 注意保密)

塑料工业科技情报服务站

5

1976

上海

定价 1.70 元。

前 言

遵照伟大领袖毛主席“洋为中用”的教导，批判地吸收国外科学技术，为推动我国聚氨酯合成皮革的发展，更好地为社会主义革命和社会主义建设服务，我站接轻工业部合成局的指示，编译了这本《聚氨酯合成革国外发展概况和生产工艺》，供我国塑料行业，特别是从事聚氨酯合成皮革研制部门的同志参攷。在编译过程中，我们得到了上海皮革塑料工业公司、上海益民制革厂、上海塑料制品一厂、北京塑料三厂、天津人造革厂、锦州塑料厂等单位有关同志的大力协助，特此表示感谢。

由于水平有限，材料中难免有不妥和错误之处，希同志们给予批评指正。

塑料工业科技情报服务站

聚 氨 酯 合 成 革

国外发展概况和生产工艺

目 录

国外纺织布聚氨酯合成革发展概况和生产工艺	1
国外无纺布聚氨酯合成革发展简介	36
美国无纺布合成革情况简介	43
日本 —— 倉敷人造丝公司情况介绍	49
帝人株式会社情况介绍	72
共和人造皮革株式会社情况介绍	81
英国 —— 鲍维尔公司情况介绍	91
西德 —— 恩卡·格兰斯托夫公司情况介绍	105
阿尔托斯机械制造厂情况介绍	120
弗里德里希·伍德有限公司情况介绍	190
布吕克纳干燥技术公司情况介绍	196

国外纺织布聚氨酯合成革发展概况和生产工艺

一、概 况

本文所指的纺织布聚氨酯合成革是以聚氨酯弹性体涂复于纺织材料上制成的产品。它是继聚氯乙烯人造革而发展的产品，（以下简称纺织布合成革）。

纺织布合成革于60年代初开始生产，早期的产品有意大利的Altpal和西班牙的Rosintex，日本共和公司也宣称在那时开始投产。由于当时PVC泡沫人造革风行一时，价格便宜，这种材料并未取得多大的发展，仅在60年代末期才开始大量渗入到人造革市场。其发展速度是比较快的，总的来说，从70年代开始它的年增长率达20%，是目前工业生产中发展速度较快的品种之一，它影响了纺织、汽车、家具、包装、娱乐和国防等各个领域。⁽¹⁾

这种发展必然有它的原因，从工艺来说，它有几个方面优于PVC人造革，1，不加增塑剂而能取得柔软，而易弯曲的材料，2，耐寒性能很好，冷天仍能保持柔软感，不易破裂，这是衣着、鞋着材料的重要质量要求之一，3，聚氨酯在薄膜状态它的耐磨性能很好，4，聚氨酯在薄膜状态它能透过水气，但不漏水。从审美角度来说，具有柔软和悬垂性，比PVC人造革更像天然革，可以采用各种不同的底基，或各种不同树脂配方以适应各种不同的需要。

同PVC人造革相比，它具有二个主要缺点，1，价格较贵，2，它必须用溶剂。介决的方法如果采用较薄的涂层，这就带来第三个不能掩盖布基织纹的缺点，这也是聚氨酯合成革生产工艺必须解决的主要问题之一。

现根据所收集的资料作如下几个方面的说明：

(一) 各国纺织布合成革生产发展概况

美国合成革的市场发展是1968年开始的，推动这个市场的发展是从意大利进口的Aerpal和从西班牙的Nappel。当时美国已有七家厂进行生产，竞争非常激烈，⁽³⁾ 1969年估计生产了500万码（宽为54吋，下同），此外还进口了二三百万码。

据1972年报导，生产厂已发展到三十多家，⁽¹⁾ 其中24家用载体法生产，出售制品，6家用直接涂布法，专门代客加工，有几家二种方法都用。

其中最大的有三家，它们是Perwel, Century和Comark，合计产量约1950万码。1970年美国纺织布合成革的生产能力约为3500万码，但是，由于起毛布和离型纸供应跟不上，1971年估计产量约2200~2400万码。之外还进口400~500万码。

1974年美国采用载体法生产纺织布合成革的工厂已发展到40家，产量达8000万码，主要用途为衣着、鞋、外衣、室内用材、箱包以及其它用品，其它用途尚在开发中，潜力最大的是汽车工业，历来是由PVC人造革占领的，据称单是底特律地区年消费量达800万码^{(4)、(5)}。用途分类如下表：

(单位：万码)

	1971年	1975年(估计)
衣着	1100	2900
室内用布	400	1000 (不包括500-1000万码的汽车用革)
手拎包	700	600
鞋	300	400
手套	少于100	100
总计	2600	5000

美国合成革在衣着方面消费数量最大，分类如下：

	1971年	1972年	(单位：万磅) 1975年(估计)
女式：外衣类	520	880	1170
茄克衫	90	130	160
运动衫	110	370	600
其 它	40	80	80
童式：外衣类	210	270	320
男童式茄克衫	170	180	270
其 它	30	60	50
男式：外 套	80	120	140
裤	20	30	60
其 它	20	30	30
总 计：	1300	2150	2880

美国合成革的销售市场中占第二位的是室内用材，沙发、家具、办公用具、汽车工业方面，这些方面发展潜力都很大，在手拎包方面总的消费数量如下表：（单位：万只）

	1966年	1967年	1969年
美国国内产量	8400	12100	6500
进 口 数 量	4200	4000	6500

1971年用于拎袋方面为700万磅，1975年下降到600万磅，下降的原因是国内生产的品种不能同进口货相竞争，拎包的使用寿命长了，据估计美国生产的拎包35%是合成革，15%是聚氯乙烯人造革，其余50%是属于其它材料，如牛皮、羊皮、草等。

由于聚氨酯合成革质地柔软，很自然地适用于女式手套，美国历年手套生产的情况如下表（单位：1000打）

	总数	其中女式和童式
1963年	1142	323
1967年	945	249
1968年	845	237
1969年	772	208

生产降低的原因是进口增加了。

在鞋着方面，1972年耗用于女式皮鞋的合成革约200万码，在这个市场中低档产品已满足于聚氯乙烯人造革，根据各制鞋厂估计女式鞋每年约耗用3000万码的聚氯乙烯人造革，至于合成革能否深入这个市场，结论为期过早，但潜力是很大的，合成革用于男鞋方面效果不大，迄今美国仅限用于垫底和鞋跟衬层方面。

日本纺织布合成革和PVC人造革生产厂共50多家（不包括未加入协会的厂家）。合成革产量于1972年才单独计录，这些厂大部份两种都生产，事实上两者生产工艺基本相同，设备也基本上可适用，仅采用的原料不完全一样，也可以说合成革是PVC人造革的发展产物。

合成革产量比较大的有藤仓、共和、兴国、远州、南海、东洋织物等几家。(7)、(8)。

日本合成革产量1972年为2168万平方米，1973年为2576万米²，1974年为1691万米²。1974年下降的原因是日本经受了战后最深刻的经济危机。合成革的主要用途为：箱、包、衣料、女式鞋、家具、室内用品、汽车座垫等。(7)

西欧共同体各国近年来发展速度也较快，其中意大利和西班牙开始生产较早，大量出口美国。70年代前后各国先后投产，竞争剧烈。合成革的生产原料主要是聚氨酯弹性体，历来受西德拜耳厂的控制，后来美国的Goodrich和K.J. Quinlan，

英国的 I.C.I.，也把他们专用于合成革的新品种打入了这个市场，拜耳已失掉了它的控制地位。⁽¹⁾。

总之，纺织布聚氨酯合成革是 60 年代的产物于 70 年代取得了世界市场的承认，是工业生产中发展速度较高的产品之一，主要原因是 1，深受消费者的欢迎，无论手感或外观以及耐用性能，PVC 人造革不能与之相比，2，原料和生产工艺不断改进，使产品质量不断提高，产品品种不断扩大，从而，市场得以进一步发展，新的原料和加工工艺尚在不断发展中，在科研研究领域，有着广泛的探索途径，可以说这是一种有待于继续发展的品种。

（二）目前常用的生产方法

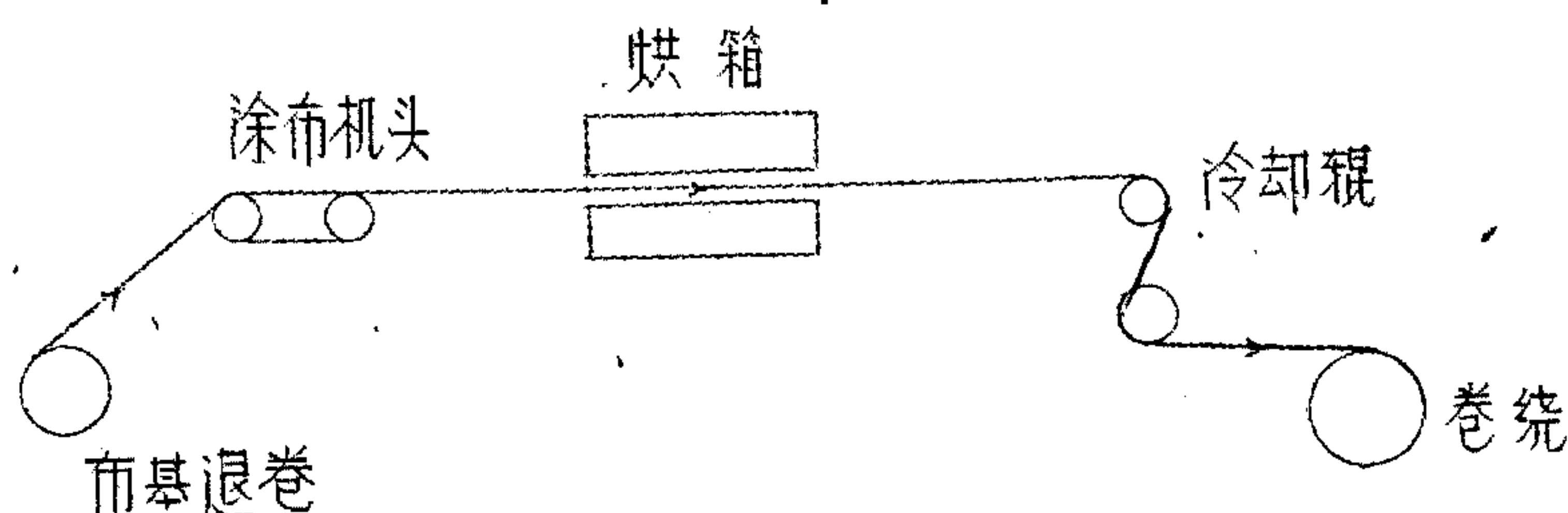
1. 直接涂布法^{(2)、(6)}

这种合成革的涂布材料一般为含聚氨酯弹性体 25% 的溶液。厚涂层则必须分批涂布几次，一方面费工费时，另一方面原料价格昂贵，是不现实的，因此涂层必须十分薄，涂层薄必然带来二个问题，一是没有体积感，二是会露出布纹。为了解决这二个问题，采用起毛布或在布基上先贴一层聚氨酯泡沫片材作为垫材，在这上面涂布一层聚氨酯，制成合成革。

在起毛布上直接涂布就是把薄的聚氨酯涂层涂布在起毛的毛尖上，并渗入一定的深度使粘合牢固，但不能渗入太深把起毛部份嵌满。因此起毛布的质量规格是十分重要的。如果起毛高低不平，那末涂层表面将产生波纹，如果起毛排列紊乱，涂层将渗透过多，影响产品的柔软性能。一般采用二种方法，一，采用纬纱和经纱的比例为 2:1、3:1 或 4:1 的斜纹织物，二，纬纱较粗松，起毛是在粗松的纬纱上产生的，排列整齐，高低一致。

涂布工艺一般采用履带衬垫刮涂法，毛束方向是顺着刮刀

的，刮刀的压力，刮刀的形状，涂层的粘度和涂布速度对产品
质量影响都很大。但是最重要的是布基它的质量必须符合要求。
操作流程图如下：



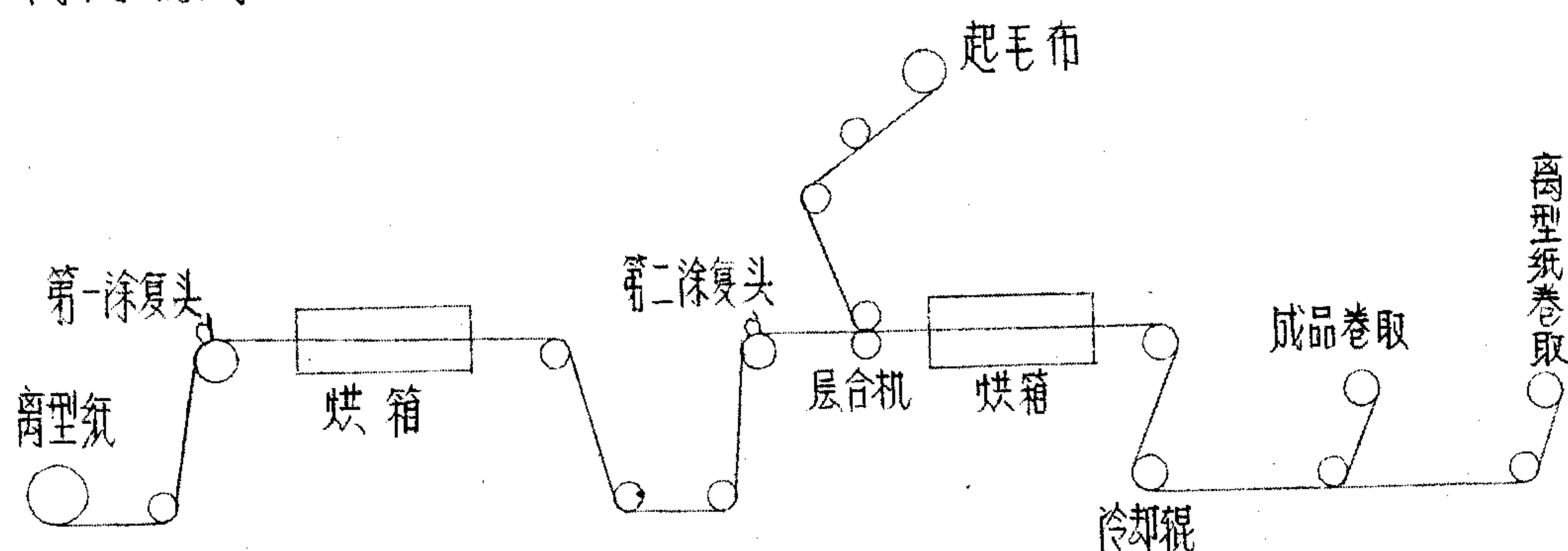
这种设备一般备有布基退卷和卷绕装置，浮刀衬垫刮涂装置，一只烘箱和一套冷却辊。对起毛均匀的起毛布采用浮刀衬垫刮涂法可以取得最好的效果，使用恰当，可以防止溶液渗入起毛层，并牢固地粘合于起毛面上。涂布量同布基张力有关，张力太高会造成渗透并拉长布基，张力松弛后会出现皱纹，张力太低会增加涂布量，刮刀形状一般采用快口型，基本上是垂直放置的。

可以看出直接涂布法的工艺要求十分严格。需要良好的原材料。采用这个方法制成的制品是：航空用布，防侯布（棉或尼龙底基），蓬布，工作服等。

2. 离型纸载体法^{[5]、[6]}

将聚氨酯溶液涂布在离型纸上面，溶液的含固量一般在35%左右，涂层厚度在0.025~0.05毫米之间，关键问题是控制涂层的厚度和均匀度，可以采用辊衬刮涂或逆辊涂布法，这一层是合成革的面层，离型纸上已有着各种不同光泽度的印纹，这种印纹就复制在面层上面，这一工序是本方法的关键部份，随后进入第一只烘箱中烘干，但尚未固化，经冷却后再涂上一层粘合层，粘合层的含固量在30%左右，涂层厚度也应

加以控制，但比面层应厚一些，使部份能渗入起毛层，在粘合层上面复上起毛布，起毛部份贴在粘合层上，施加适当的压力使绒毛和湿的粘合层粘合在一起，整个组成结构，即离型纸，面层，粘合层和起毛布进入第二只烘箱，面层和粘合层完全固化及烘干，通过冷却辊冷却后将离型纸剥掉，回收重复使用，同时制成成品由卷绕机卷取。



从最近的趋势来看大量采用的涂布方法是离型纸载体法，它可能是目前最好的生产聚氨酯合成革的方法。

从整个工艺过程来看还比较简单，但必须解决一些关键性问题，有的属于化学方面，有的属于工程技术方面，至于有关烘箱温度的调定，溶剂的平衡，运转速度和涂布重量等问题必须在实际生产中或实验室中加以解决。

首先谈一谈离型纸问题，这是生产聚氨酯合成革的基础，它对设备的设计有着重要的影响，离型纸一般采用硅烷或类似材料制成，是特别为了涂布工艺而生产的，具有适用于涂布聚氨酯人造革或聚氨酯合成革各种规格的光泽和印纹，这种纸张价格较贵，使用时必须小心谨慎，如果在使用前纸张损坏，必将导致生产停顿，纸张不能直接放在地上，避免弄坏，卷筒的圆度不均，退卷时会造成轧住或折皱，张紧度发生变化，会出现刮痕或涂布不均，纸边有缺口或撕裂，将影响刮刀的涂布，卷筒一边松一边紧会产生折纹和被撕裂，如果要使这种质量高

的纸张能正确运转，机器的设计和制造必须是高度精密的辊筒，滚柱，退卷和引卷的转轴必须正确的连成一线，所有辊筒应作精密的机加工，偏此现象必须是极微的，并且必须作相应的平衡。

在关键部位应装上能调节的辊筒，已受损坏的或回用的纸张必须在独立的设备上加以复卷和检验，如果对此部份工作给予充分注意，其余的操作在很大程度上能得到顺利的进行。

在这里还要指出对溶剂的处理也应像对待离型纸一样，特别需要保持清洁，周围空气必须加以除尘措施。任何设计师不可能介决由于污染而产生的问题，多加几道刮刀不可能把杂质刮除，第二道刮刀或第三道刮刀受杂物阻隔仅仅是时间问题。

关于涂布机头方面，通用于载体法涂布工艺一般采用钢辊衬涂法，涂层厚度和均匀度可以作精密的控制，聚氨酯涂层可精确到0.001吋。

像其它辊涂法一样，纸张卷绕于辊筒的角度不应少于 90° ，最好的角度在 140° — 180° 之间。

刮刀的垂直方向调节是通过手工或自动的精密调节器进行的，由气缸作快速提升，以避免结块，造成条痕或边的撕裂，在很多的设备上装着 β 侧厚仪，使操作自动化，刮刀可采用不同的形状，安排不同的角度，或者是可以旋转的，刮刀和钢辊平面高低度应绝对平行，否则会出现一边厚一边薄的现象。

粘合层和起毛布的贴合也是十分重要的，它可以使产品十分柔软和美观或者变成粗躁和硬似纸张，层合机的目的是使起毛部份和粘合层有着足够的粘合强度，同时还保留布基的柔软性能，这里介绍一下层合机的基本结构，但应说明结构是多种多样的，有着各自的特矣。

层合机能够加工的卷筒材料的直径在40—50吋之间，卷筒转动应十分灵活，并装着灵敏的控制刹车盘，十分重要的是

退卷轴或卷取轴不能有丝毫弯曲，否则层合时会产生问题，层合机中包括导引辊，拉紧辊，宽度控制辊，以正确控制材料的张力和宽度，辊筒的直径不应小于6吋，辊筒之间的调节应十分精密，整个层合机同涂复机之间的距离是可以调节的最小的距离一般是18吋，最大是48吋，在这距离之间能根据一定的涂布溶液和布基求出最佳的粘合点，以取得最好的粘合和柔软度的比例。

传动机应当具有正确的紧张控制，层合辊筒可以单独调节，总之我们在处理十分精密涂复的材料，应当正确地对待它。

关于干燥，溶剂的蒸发和烘箱方面，干燥机能有效地去掉溶剂，这对于处理价格昂贵的原料特别重要，最有效的干燥机是按照强制对流原理而设计的空气干燥机。对于这个问题不准备在这里对沸点、爆炸下限，热交换的效应作详细的叙述，但是整个工艺要求是从涂层中去掉溶剂，从这一点出发，可提供下述一些看法。

从安全保护出发，应具有防火的措施和装置，空气和溶剂的比例应当在安全水平范围，选择确当的加热系统。

在聚氨酯加工中我们会碰到一液型或二液型，溶剂范围可以从醋酸乙酯到DMF，沸点范围可以从 $68^{\circ}\sim 153^{\circ}\text{C}$ ，在使用锦纶为底基时温度应限在 $100^{\circ}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 之间这就直接影响到DMF的蒸发，我们可以十分容易地把热量传递到涂复部份，但是碰到沸点低的THF和醋酸乙酯除非能有效地控制热交换率，蒸发时会遭到困难。

因此一台干燥设备能适用于各种条件，设计将非常复杂，造价昂贵，通用的标准设备，不切合实际，应按照具体品种，设计适合特定条件的设备。

空气加热后由风扇送入通风室，在涂层上形成细的气流，把溶剂蒸发；含有溶剂的空气由风扇均匀排除，新鲜空气和排

出空气之间的比例应作精密的控制，使溶剂含量保持在最低爆炸容限的25%，设备应能按段各自排除气体。

调节空气的控制装置和仪表有助于调节以适应操作条件的需要，在空气输入处和烘箱内部循环系统中都应装着过滤毡，这是应当强调的；同时就需要气流探测毡以观察气流是否畅通。

这里还需要讨论一下关于烘干和溶剂蒸发的爆炸下限问题，重要的是标出正确的蒸发量并仔细地校核空气容量，不仅是它的正确容量而且是否能有效地引入和输出，按照经验测标，每蒸发一品脱的溶剂需要1200立方呎的空气，把这个数据具体应用于设备上，大部份涂布机的产量为每分钟十磅，如果一平方呎上涂布干料一磅，布基的宽度为60吋，采用含固量20%的溶液，每分钟需要蒸发五磅的溶剂，每分钟约需6000立方呎的空气，这些空气需要加热，空气是从室外来的，因此需按室外空气温度来计标，假定是冬季的中期，一台双座涂布机每小时需要 2.4×10^6 BTU 的热量。

如果这台机毡同时也作为涂布聚氯乙烯树脂，那末生产速度一般在12-15磅/分钟之间，但是它没有溶剂，不需要新鲜空气，空气能达到最大的循环使用，热量每小时仅需 1.0×10^6 BTU。

冷却滚筒可以用不锈钢片焊接，并加以细磨，也可以是经过精加工的无缝钢筒，壁厚一般约 $\frac{1}{2}$ 吋，由于它是同离型纸相接的，一桌没有伸缩性，因此必需具有高度的正确性。

制品可以贴着离型纸一起捲取存库，或把离型纸剥离后捲取，剥离的方法很多，可以根据习惯和厂房条件，我们认为最成功的方法是装着无级变速的捲取装置；并且有着足够的检查地位，对制品能有效地观察一下。

卷取轴必须由恒定张力的捲取马达传动，使捲筒上的张力和压力保持稳定，理想的传动机是直流马达，但空气马达也可以有效地使用。

传动系统可以采用轴传动方法或单独马达传动，两者效果相类似，轴传动无可避免将借用地面，配装各种防护装置，单独的马达传动就没有这个问题，车间可以保持整洁，当然投资费用将增加。

合成革的表面处理可以采用各种印刷机、压印机可采用通用设备，一种很有效的方法是把聚氨酯合成革浸在水中再烘干使布基稍为收缩，使涂复表面呈龟裂纹状，当然这个工艺所产生的花纹是不可重复的，但行业中认为这种方法具有很多的优点。

(三) 设 备⁽⁹⁾

目前美、日、西德等国家都供应合成革成套生产设备，整个生产流程大致相类似，因局限于资料来源，这里简要介绍美国哥文(Gowen)公司出品的聚氯乙烯和聚氨酯两用涂布设备作为例子。(见12页附图)

1. 双座退卷机

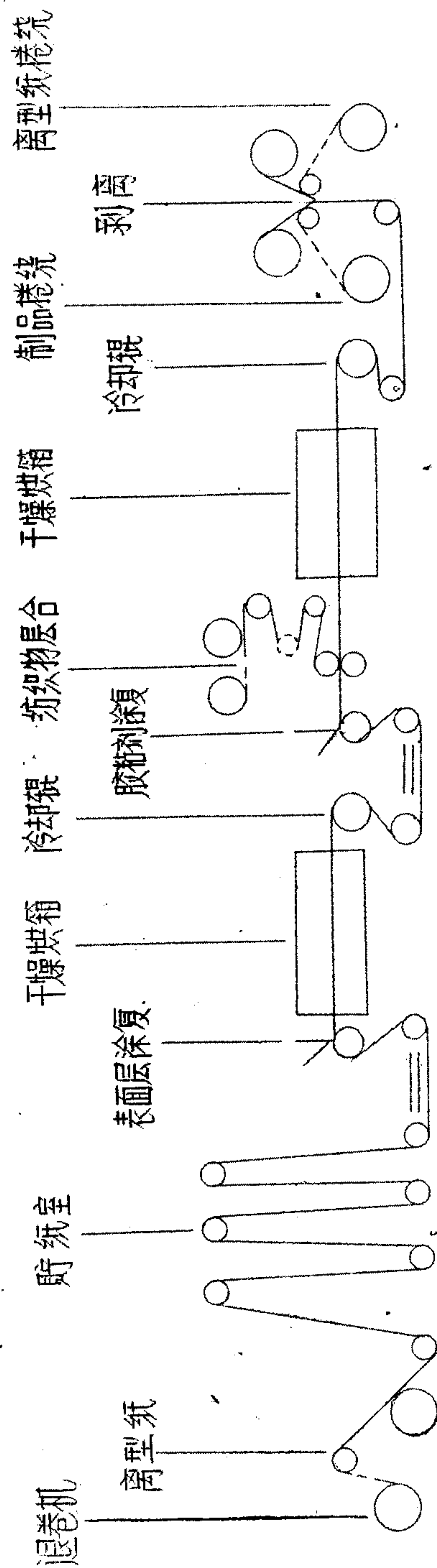
该机能处理直径122厘米宽163厘米的离型纸卷，退卷架包括4只快速装卸安全夹盘和一只标准直径15厘米的空转轮。

纸张张力的放掉是在纸卷放完时通过手工调节的重磅气闸而完成的。

2. 贮 纸 室

贮纸室能够容纳28米长的离型纸，充许供应中断一分钟之用(接合时间)，生产线速最高每分钟28米，在进口处装着气动的夹棍，其中一只20厘米直径包着桐胶的固定棍，另一只是直径15厘米的钢棍，在运转装置上采用直径13厘米的铝质空转棍，运载装置可升上或放下，升到最高点时即相

等于纸张在直线运行。



聚氨酯复合革流水线

附图

3, 襯涂刮机

刮刀由手柄盘调节, 并从指示盘上作细调, 涂布槽是涂复着特氟隆树脂的, 在刮刀上装着调节料量的装置。二只直径13厘米的空转辊使离型纸顺利地通入涂布机头。这个辊组可以在一端进行调节, 使取得准确的对准线。在刮刀的直接前面装着一只直径15厘米的弓形辊筒, 使涂料均匀和没有皱纹。涂复机头上也装着气动的防止接头通过时的跳动作用。

4, 6.1米对称加热固化烘箱

烘箱是组合式的, 每只长6.1米, 有独立的温度控制装置。烘箱外壳是由结构钢板制成, 中间有10厘米厚的隔热层, 涂着耐高温的铝粉泥。烘箱中装着直径10厘米的送料空转辊, 相距51厘米, 热空气喷嘴口的气流速度为760-1220米/分钟。每只烘箱装着各自的温度控制盘, 每只烘箱的加热容量为150万BTU/时, 烘箱的温度范围为38°-315°c。

5, 废气排除装置

废气排除装置能保持在爆炸混合比例的25%以下。至于废气如何放到大气中应根据具体条件而定。

6, 冷却装置

冷却滚筒是一只直径84厘米, 宽178厘米和一只直径58厘米, 宽178厘米的双壁不锈钢冷却转鼓。

7, 放布台和层合机

放布台由角铁和工字梁建成, 能够放置二只直径91厘米, 宽163厘米的布卷。在层合机处装着气压探测盘, 以导引布基使它和下面通过的在离型纸上的模层相贴合, 布基退卷后进入贮存室, 保持一定的貯存量, 使缝接时仍能继续供应。当布基通过导布辊前由横木条去掉皱纹。

8, 离型纸剥离装置

它包括一只直径20厘米, 宽178厘米包着桐皮的辊筒和一