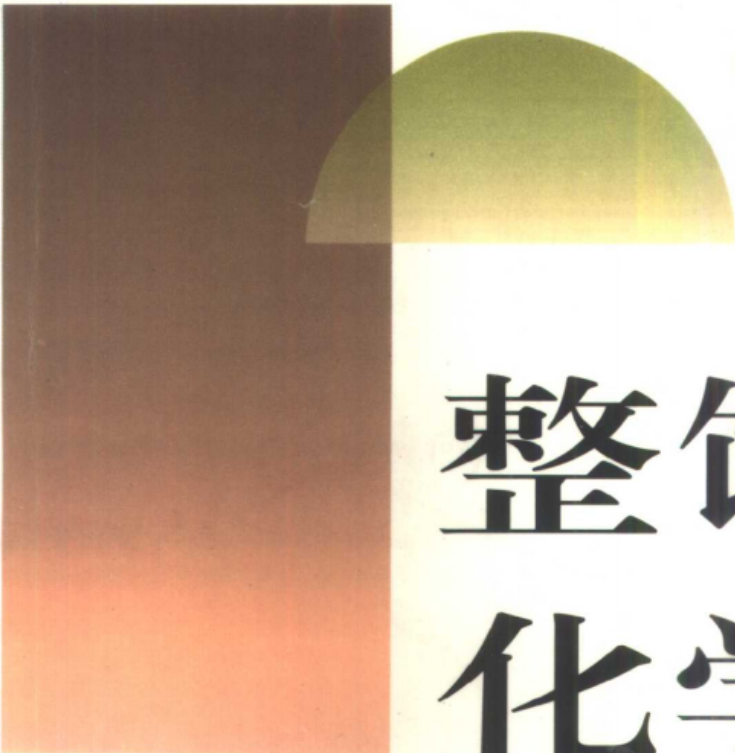
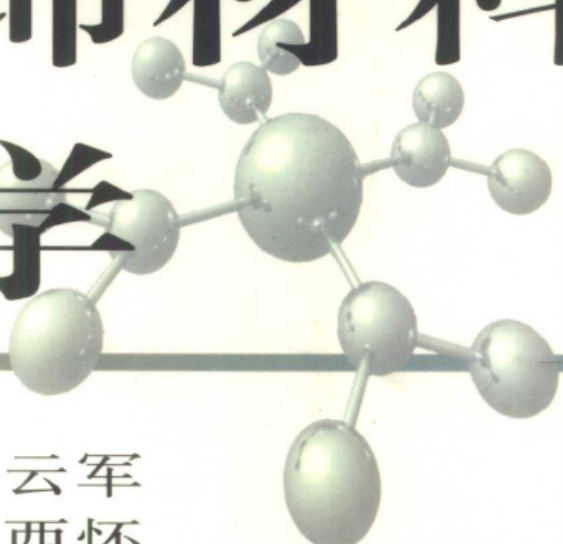


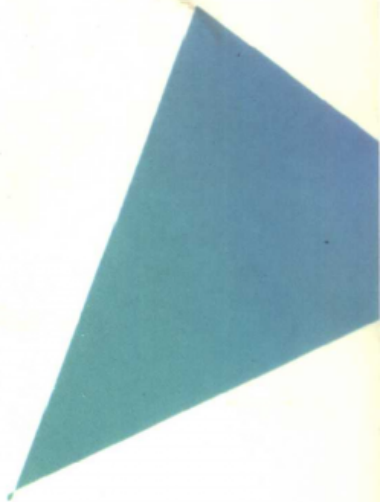
ZHI GE ZHENG SHI CAI LIAO HUA XUE



制革 整饰材料 化学



● 主 编 马建中 兰云军
● 副主编 王利民 强西怀



 中国轻工业出版社

制革整饰材料化学

主 编 马建中 兰云军

副主编 王利民 强西怀

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

制革整饰材料化学/马建中等主编. - 北京: 中国轻工业出版社, 1998.5

ISBN 7-5019-2149-0

I. 制… II. 马… III. 皮革涂饰-原料-化学性质 IV. TS544

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 22581 号

责任编辑: 安娜 责任终审: 滕炎福 封面设计: 崔云
版式设计: 丁夕 责任校对: 郎静瀛 责任监印: 徐肇华

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印刷: 中国人民警官大学印刷厂

经销: 各地新华书店

版次: 1998 年 6 月第 1 版 1998 年 6 月第 1 次印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 36.25

字数: 858 千字 印数: 1—3000

书号: ISBN7-5019-2149-0/TS·1350 定价: 54.00 元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

序

几年前，一次偶然的会晤，获悉本书的作者正在拟定《制革整饰材料化学》的编写计划。一种孕育新生的涌动，激人共鸣，催人振奋。然时隔一年半载，不期然而至的一部几十万字的书稿竟陈于案头，赫然入目。蓦然回首，实在令人不胜惊羨，真可谓“不尽长江滚滚来”，人才辈出，众志成城。由此及彼，浮想联翩，深感祖国日益繁荣昌盛，行业呈现盎然生机。霎时间，心绪万端，宛若沉浸在“灌园叟晚逢仙女”般的意境之中。也许，此刻正如作者的师长们一般，舐犊之情，老而弥笃。

大凡教材，作者总是忠实地遵循特定的教学计划与教学大纲，围绕学科轨迹与专业范畴，以驾驭自己的著作灵感，展示自己的知识才华，以期源于实践，去芜存菁，力求达到一定的深度和广度。全书以八章为支柱形成结构框架，主要突出表面活性剂、复鞣材料、染料、加脂材料、填充材料、涂饰材料六个重点，其中每章从组成分类、制备原理、结构特点、性能作用到应用实例进行了较为详细的阐述。为了方便于读者，作者就竭尽所能地在书中单列了“整饰材料的分析与检测”一章，还以三个表式附录，罗列了国内外常见制革整饰材料，内容由品名、组成、离子类型、技术指标、性能用途到生产厂商，可供查考与检索，使本书兼具教学与参考功能，进而将教科书与工具书并蒂相连，交相辉映。总之，通览全书，作者致力潜心搜集、编纂，注重基本理论，力求联系实际，把握重点，兼顾一般，其孜孜以求的意蕴与赤心跃然纸上。

本书冠名曰：“制革整饰材料化学”，盖出自作者之原意。然顾名思义，读者从中自能悟出一些道理，也许这正是作者刻意留给读者的一片艺术思索。

就制革而言，整饰的重要性是毋庸置疑的。笔者曾在一篇拙作中有云：“皮革整饰，无愧于称其集技术、艺术于一体，熔整理、涂饰于一炉的皮革加工工艺。古今中外，制革者无不为之倾注心力、独运匠心，希冀能到达云蒸霞蔚、推陈出新的理想境界。”生产实践与市场趋势越来越证实，通过整饰，赋予皮革产品在款式、结构、色彩、风格诸方面使成内在性能与外观形态俱佳的时尚效应，是赢得消费者青睐的一条秘诀。明乎此，就有可能拥有顾主，主宰市场。从这个角度上来看，本书不仅是专业教材，科技读物，而且也是一切制革者及从事与制革相关专业的工程技术人员的良师益友，因此，本书的问世，无疑将有助于拓展皮革整饰材料在生产与应用领域的广阔新天地。

鉴于本书系由多位作者集体创作，难免在谋篇布局、遣词造句以及内容取舍诸方面存在进一步推敲、锤炼之处，经过主编的努力，全书在通贯、衔接上已近一气呵成。俗话说金无足赤，本书就整体而言是瑕不掩瑜的。

温祖谋

1996年6月初于上海

前 言

根据高等院校皮革工程专业教学的需要及制革、皮革化工界工程技术人员的实际要求,结合作者多年的教学实践和科学研究,我们编著了《制革整饰材料化学》一书。本书较详细地阐述了制革染整过程中所用复鞣剂、染料、加脂剂、涂饰剂及助剂(主要是表面活性剂及填充剂)的化学结构、性能、制备原理、分析检测及其在制革工业上的应用,并对一些主要制革整饰材料的制备方法和生产工艺过程作了简要的介绍。书后附有三个较实用的附录:部分国产常用制革整饰材料,部分国外常用制革整饰材料;国外皮革化工材料组分与使用性能相应产品对照表等。本书既注意对基本概念、基本理论、制备原理和使用方法的阐述,还尽可能将国内外制革整饰材料的科研及生产动态加以介绍,力求理论联系实际,突出重点。本书既可作为高等院校皮革工程专业的教材,也可作为制革工程技术人员、皮革化工工程技术人员以及从事皮革化学品及其他精细化学品研制、开发、生产、管理、销售等有关人员的参考书。

全书共有八章及三个附录,由马建中、兰云军主编。马建中编写第一章、第二章及第七章(其中“颜料”部分由王利民编写),兰云军编写第三章(其中“醛鞣剂”部分特邀戊二醛及醛鞣专家李临生教授编写)、第六章及第八章,王利民编写第四章,强西怀编写第五章。附录部分由马建中、陆伟国收资、整理、编写,其中附录三由中国皮革学会吕绪庸教授特别提供。刘清洁和李艳英硕士及陆伟国、阎丽萍、田秀智等同志分别进行了有关章节的校对、绘图等工作。

本书作为讲义经过三年多的教学实践,受到了广大师生及制革界、皮革化工界人士的普遍关注和欢迎。在此基础上,我们广泛征集了许多教师、学生、皮革界的专家、教授及制革厂、皮革化工厂工程技术人员的意见并结合最新研究成果对原稿作了较大篇幅的增删和修改,在内容的广度和深度、系统性和实用性等方面,既考虑了教学的需要,也注意了制革、皮革化工等工程技术人员的实际要求。如书中皮革复鞣材料化学及制革整饰材料的分析检测两章就是基于系统性和实用性而编。

在本书的编写、修订和出版过程中,得到皮革界许许多多专家、教授、同仁的关怀、指导和帮助,西北轻工业学院皮革系杨宗邃、魏世林、章川波三位教授对初稿进行了审阅,并提出了修改意见;中国皮革学会吕绪庸教授、常新华教授,上海皮革工业公司温祖谋高级工程师,烟台皮革研究所王全杰教授,山东轻工业学院化工系程宝箴副教授,四川联合大学陈武勇副教授,解放军3515厂马树人高级工程师,南京皮革化工厂戚建祥高级工程师,浙江大学化学系胡耿源教授,原拜耳中国有限公司杨渭培先生以及西北轻工业学院皮革系李景梅教授、刘镇华教授、俞从正教授、王鸿儒副教授、张晓镭副教授及张梅香、罗卫平等同志,对初稿提出了许多宝贵的修改意见,对本书的最后定稿给予了很多鼓励和支持;温祖谋高级工程师在百忙中为本书撰写了序言。在此书正式

出版之际，谨向他们及其他关心、支持该书出版的所有皮革界同仁们表示我们最真诚的谢意。

作 者

1997 年 7 月于西北轻工业学院

目 录

第一章 绪论	1
一、制革整饰材料化学的研究内容	1
二、制革整饰材料在制革生产中的地位	1
三、制革整饰材料的国内外发展概况	3
参考文献	9
第二章 表面活性剂化学	12
第一节 表面活性剂概述	12
一、表面活性剂的含义	12
二、表面活性剂的结构	14
三、表面活性剂的分类	17
第二节 表面活性剂的主要性能	18
一、表面活性剂在稀的水溶液中的性能	18
二、表面活性剂的加溶作用	21
三、表面活性剂的润湿与渗透作用	22
四、表面活性剂的乳化作用	24
五、表面活性剂的发泡与消泡作用	28
六、表面活性剂的洗涤与去污作用	29
七、表面活性剂的匀染与固色作用	29
八、表面活性剂的其他作用	31
第三节 各类型表面活性剂介绍	32
一、阴离子型表面活性剂	32
二、阳离子型表面活性剂	40
三、两性型表面活性剂	42
四、非离子型表面活性剂	43
五、一些特殊类型的表面活性剂	51
第四节 表面活性剂的结构与性能的关系	54
一、亲油基的结构与性质	54
二、亲水基的结构与性质	56
三、亲水基与亲油基的匹配性	58
四、表面活性剂的生物降解	62
第五节 表面活性剂的制备及其在制革上的应用	63
一、表面活性剂的制备	63
二、表面活性剂在制革上的应用	69
参考文献	72
第三章 皮革复鞣材料化学	75

第一节 无机盐复鞣剂	76
一、铬鞣剂	76
二、铝鞣剂	80
三、铅盐复鞣剂	81
四、多金属络合物鞣剂	81
第二节 植物鞣剂	82
一、植物鞣质的分类及其化学	82
二、植物鞣剂的组成	83
三、植物鞣剂的制备	84
四、植物鞣剂的改性	85
五、植物鞣剂在复鞣时的性能特点	86
第三节 合成鞣剂	87
一、芳香族合成鞣剂	87
二、氨基树脂鞣剂	97
第四节 乙烯基类聚合物鞣剂	100
一、丙烯酸树脂复鞣剂	100
二、苯乙烯-马来酸酐共聚物鞣剂	111
三、丙烯酸-马来酸酐衍生物共聚物鞣剂	112
第五节 醛鞣剂	115
一、醛鞣的特点	115
二、甲醛	116
三、戊二醛	118
四、改性戊二醛	120
五、双醛淀粉、双醛纤维素 (DAS)	122
六、噁唑烷	123
第六节 聚氨酯复鞣剂	124
参考文献	126
第四章 皮革染料化学	128
第一节 染料概述	128
一、引言	128
二、染料的分类	129
三、染料的命名	131
四、染料的特性	132
五、染料的生产和发展概况	133
第二节 酸性染料	134
一、引言	134
二、偶氮型酸性染料	137
三、三芳甲烷型酸性染料	142
四、蒽醌型酸性染料	144
五、氧蒽及二氮蒽类型酸性染料	147
六、酞菁及其他类型酸性染料	148

七、酸性媒介染料	149
八、酸性染料的性质及应用	151
第三节 直接染料	153
一、概述	153
二、直接染料分子结构特点及直接性	154
三、偶氮型直接染料	157
四、杂环型直接染料	163
五、直接染料的应用	164
第四节 活性染料	165
一、概述	165
二、活性染料的类别	165
三、活性染料的活性基	168
四、活性染料的连接基	174
五、活性染料的合成	177
六、活性染料的染色机理	189
七、活性染料的应用	193
第五节 金属络合染料	199
一、引言	199
二、金属络合染料的分类	199
三、金属络合染料的构造特征	200
四、金属络合皮革染料	201
五、中性染料	204
六、金属络合染料在皮革染色中的应用	206
第六节 阳离子染料	207
一、引言	207
二、阳离子染料种类	207
三、阳离子染料的合成	208
四、阳离子染料的应用	212
第七节 还原染料	214
一、引言	214
二、还原染料的种类和结构	215
三、还原染料的还原和染色	216
第八节 硫化染料	217
一、引言	217
二、硫化染料的基本结构	218
三、硫化染料种类	218
四、典型硫化染料的合成	219
五、硫化染料在染色中的应用	200
第九节 分散染料	200
一、引言	200
二、分散染料的特点	221

三、各种类型的分散染料	221
四、分散染料的应用	225
第十节 皮革禁用染料及其代用品	225
一、引言	225
二、禁用染料分析及对皮革工业的影响	226
参考文献	236
第五章 皮革加脂材料化学	238
第一节 加脂的目的与作用	238
第二节 加脂材料概述	238
一、天然油脂	239
二、矿物油及石蜡	239
三、合成油脂	239
四、天然油脂的化学加工产品	240
五、加脂助剂	240
六、天然蜡	240
七、其他材料	240
第三节 天然油脂	241
一、自然界动植物油脂的分布情况	241
二、油脂的组成和结构	241
三、油脂的分类	244
四、油脂的基本性质	245
五、皮革工业常用的天然油脂	250
第四节 天然油脂的化学加工产品	255
一、天然油脂的硫酸化及其产品	255
二、天然油脂的氧化亚硫酸化及其产品	258
三、天然油脂的磺酞化及其产品	259
四、改性天然油脂的磺化及其产品	260
五、天然油脂及改性天然油脂的琥珀酸酯磺酸盐	261
第五节 合成加脂剂	262
一、合成加脂剂的通性	262
二、水不溶性油分	263
三、水溶性油分	266
四、几种合成加脂剂产品介绍	271
第六节 复合型加脂剂	272
一、复合型加脂剂及其组分	272
二、几种复合型加脂剂产品介绍	273
第七节 功能型加脂剂	275
一、加脂剂的多功能性	275
二、加脂剂功能性的分析	277
第八节 加脂剂的组成及技术指标	286
一、加脂剂的组分构成	286

二、加脂剂的主要技术指标	289
三、加脂剂的指标分析检测原理及其方法简介	291
第九节 加脂剂与皮革的相互作用	293
一、加脂剂对皮革的渗透与亲合作用	293
二、轻革的加油方法及其实例	294
三、加脂剂对皮革的柔软作用	299
参考文献	301
第六章 皮革填充材料化学	303
第一节 丙烯酸填充树脂乳液的特点及其对皮革的作用	303
一、丙烯酸树脂填充材料的发展过程	303
二、丙烯酸填充树脂的发展趋势	305
三、丙烯酸填充树脂乳液的特点	305
四、丙烯酸填充树脂对皮革的作用	306
第二节 丙烯酸填充树脂乳液的制备	306
一、乳液聚合的特点及机理概述	306
二、丙烯酸填充树脂乳液聚合的主要组分及其作用	306
三、丙烯酸填充树脂的乳液聚合	311
第三节 丙烯酸填充树脂结构与性能的关系	318
一、丙烯酸填充树脂的结构特点	318
二、丙烯酸填充树脂对皮革的粘合作用	318
三、丙烯酸填充树脂对皮革的交联作用	318
第四节 丙烯酸填充树脂在皮革工业中的应用	318
一、丙烯酸填充树脂的应用范围及使用方法	318
二、丙烯酸填充树脂的使用特点	319
三、丙烯酸填充树脂的应用	319
第五节 其他皮革填充材料	322
一、胶体类物质作填充剂	322
二、吸湿性强的填充剂	322
三、蛋白质及其改性及加工产品	322
四、用有机鞣剂作填充剂	323
五、木质素磺酸用乙烯基类单体接枝的共聚物作填充剂	325
六、聚氨酯填充剂	325
参考文献	325
第七章 皮革涂饰材料化学	329
第一节 涂饰剂的基本知识	330
一、涂饰剂的基本组成	330
二、涂饰剂的分类	332
三、涂饰剂在革面上的分布与要求	333
第二节 成膜物质化学	333
一、蛋白质类成膜物质	334

二、乙烯基聚合物类成膜物质	346
三、聚氨酯类成膜物质	359
四、硝化纤维类成膜物质	376
五、其他类成膜物质	381
第三节 着色材料化学	382
一、染料	382
二、颜料	384
三、颜料膏	394
四、颜料膏的改进产品	396
第四节 涂饰剂中的溶剂及添加剂	398
一、溶剂	398
二、添加剂	400
第五节 涂饰材料在皮革涂饰中的应用	409
一、在铬鞣黄牛正面革涂饰中的应用	410
二、在铬鞣猪正面服装革涂饰中的应用	411
三、在铬鞣绵羊正面服装革涂饰中的应用	411
参考文献	412
第八章 制革整饰材料的分析检测	416
第一节 表面活性剂	416
一、聚乙二醇型非离子表面活性剂浊点的测定	416
二、表面活性剂碱度的测定——滴定法	418
三、表面活性剂中游离碱度或游离酸度的测定——滴定法	420
四、非离子表面活性剂——聚烷氧基衍生物羟值的测定	421
五、表面活性剂渗透力测定——润湿法	428
六、表面活性剂耐酸性测定法	430
七、表面活性剂耐碱性测定法	431
八、表面活性剂在硬水中稳定性的测定方法	433
九、其他指标的测定	436
第二节 合成鞣剂	436
一、外观	436
二、固形物含量的测定	436
三、水溶物含量的测定	437
四、鞣质含量的测定	438
五、酸值的测定	439
六、浓度的测定	440
七、pH值的测定	440
八、灰分的测定	440
第三节 制备加脂剂的重要原料	441
一、天然油脂及其低级醇酯衍生物	441
二、烷基磺酰氯	448
第四节 制革用加脂剂	450

一、色度	451
二、水分	451
三、pH 值	452
四、乳化稳定性	452
五、乳化能力	454
六、相对密度	454
七、盐分	454
八、离心稳定性	455
九、耐寒稳定性	455
十、耐热稳定性	456
第五节 制革涂饰材料	457
一、干酪素	457
二、制革用丙烯酸树脂乳液	460
三、硝化棉乳液	463
四、聚氨酯乳液	463
参考文献	465
附录一 部分国产常用制革整饰材料	467
一、复鞣剂	467
二、加脂剂	478
三、涂饰剂	491
四、助剂	502
附录二 部分国外常用制革整饰材料	508
一、复鞣剂	508
二、加脂剂	519
三、涂饰剂	531
四、助剂	544
附录三 国外皮革化工材料组分与使用性能相应产品对照表	560

第一章 绪 论

一、制革整饰材料化学的研究内容

制革化工材料的广义概念，可以认为是除原料皮以外的一切制革生产用化工材料，即基本化工材料（酸、碱、盐、氧化剂，还原剂等）、酶制剂、鞣剂、表面活性剂及其他助剂、染料、加脂剂、涂饰剂等。鞣剂、加脂剂、涂饰剂及其他皮革助剂（如填充剂、蒙圈剂、浸灰剂、脱脂剂等）仅限于制革工业应用，因此，又将它们称为制革专用化工材料，通常简称为皮革化工材料。

制革整饰材料化学的研究内容主要是研究制革生产用助剂（主要包括表面活性剂、填充剂等）、复鞣剂、染料、加脂剂及涂饰剂的结构特点、制备原理、分析检测及其在制革生产上的应用特性，即制革整饰材料化学的研究对象是制革整饰过程中所用的制革化工材料。

二、制革整饰材料在制革生产中的地位

对于制革工业来讲，除原料皮是制革的加工对象外，制革工艺、化工材料和机械设备是制革工业的三大领域。过去人们常常将工艺比作制革的主体，材料和设备比作主体上的两翼，双翅搏击，工艺才能发展更新，制革工业方能鹏程万里，由此，化工材料在制革生产中的重要地位及其加速制革工业发展的特殊作用已不言而喻。现在人们对化工材料在制革生产中的重要性又有了进一步的认识，认为在制革生产过程中，制革工艺、化工材料、机械设备三位一体，缺一不可。化工材料或为制革加工的“烹调品”，或为皮革的有机组分，几乎应用于制革生产的全过程。可以说，没有化工材料，就不可能获得有使用价值的皮革。

相对而言，制革整饰材料在制革生产中的作用更为重要。过去的一句皮革行话“好皮出在灰缸里”充分体现了浸灰膨胀操作的重要性，也就是说浸灰膨胀得好坏决定成革质量的优劣。现在制革界人士认为，鞣前各工序的正确控制仍然很重要，但鞣后的复鞣及染整工艺则更为重要。复鞣及染整工艺是决定成革质量的关键，是企业成败的生命线，是皮革质量的“点金术”。

一位曾实地考察过我国近百家制革大企业的国外皮革专家说道^[1]：中国大多数制革厂蓝湿皮以前的质量与国外没有多大差别，工艺路线也基本合理，主要差距在鞣后工序所用的化工材料质量较差。

国内的一些皮革专家也认为，当今要使皮革工艺得以更新、皮革质量得到提高，除了根本原因在于原皮质量之外，制革化工材料的品种、性能和质量是至关重要的了。因为新的工艺的形成，很大程度上取决于化工材料的重新组合。

中国皮革工业协会权威人士在 1996 年中国皮革工业协会皮革化工专业委员会年会

上也指出^[2~3]：制革化工材料已成为皮革上档次的关键之关键，“九五”期间我国要把发展制革化工放在重要内容上；没有制革化工材料的快速发展，皮革行业要转变经济增长方式是不可能的。

不难看出，制革化工材料，特别是鞣后的制革整饰材料在制革生产中占有十分重要的地位，因此，学习和掌握制革整饰材料化学具有特殊的意义。

三、制革整饰材料的国内外发展概况^[4]

《孙子·谋攻》上说：“知彼知己，百战不殆。”军事上如此，搞经济、搞科技也是这样。因此有必要了解国内外制革整饰材料的发展情况。

（一）我国制革化工材料的发展概况

我国制革化工材料的生产始于 20 世纪 30 年代，当时的生产规模很小，品种单调，仅限于加脂剂（天然油脂加工产品——硫酸化油）和涂饰剂（蛋白质涂饰剂——揩光浆）的少量生产，绝大多数化工材料处于空白点。直到 60 年代中期我国的制革化工才得到较大发展。70 年代在轻工系统内已有 20 余家制革化工生产企业。进入 80 年代后制革化工企业迅速增加。据有关资料统计^[2]，现在全国有 200 多家工厂在生产各类制革化工材料，全国制革化工材料的总产量 1992 年已达到 5 万吨，总产值近 3 亿元，利税约 6000 万元。1995 年总产量已达 12 万吨左右，生产品种达 2000 多种。研究开发制革化工材料的单位也迅猛增加，越来越多。十几年前，全国只有十多个研究单位，现在已发展到近 100 多个研究单位。从 60 年代到现在我国共研究开发成功的制革化工材料达 600 多种^[5]，其中鞣剂、复鞣剂 130 多种，加脂剂约 150 多种，涂饰剂 170 多种。这些研究成功的制革化工材料约有 40% 形成了产品。在我国研究、生产的制革化工材料中，MTA、ART、CAR 等丙烯酸聚合物复鞣剂已能够代替从国外进口的同类产品，AB-1、AM-1、AT-1 等涂饰剂的性能也可与国外同类产品相媲美，SE、SCF 等性能优良的加脂剂为生产高质量的皮革发挥了很大的作用。总之，我国制革化工材料经历了从无到有、从少到多、从产品单一到相对多样化，从质量低劣到质量较高的发展历程。特别是经过国家“六五”、“七五”和“八五”的十多年科技攻关，我国制革化工材料发展很快，研究、开发、生产出了一大批性能优良、质量较高的制革化工材料，为我国皮革工业的发展做出了贡献。

制革化工材料是为制革工业服务的，因此，制革化工材料的发展必然受皮革产品及革制品种类、需求等的制约，美国经济学家迈克尔·阿特金对世界皮革产量作了统计和预测，认为 90 年代世界皮革产量将保持 4% 的增长速率。1992 年我国皮革产量约 5800 万张（折牛皮），按上述增长速率，到 2000 年我国皮革工业对制革化工材料的需求量大约为 15~20 万吨以上。这样大的需求量，就要求制革化工材料无论在数量上还是在性能上都应有较大的发展。

（二）国外制革化工材料的发展概况

世界上从事各类制革化工材料生产的公司约 2000 多家。各种制革化工产品占国际市场比例较大的国家是德国、瑞士、美国和英国。另外法国、日本、荷兰等国家也占有一定的地位。国外研制和生产制革化工材料的主要公司如下：

德国:

- (1) 巴斯夫 (BASF)
- (2) 拜耳 (Bayer)
- (3) 赫斯特 (Hoechst)
- (4) 汉克尔 (Henkel)
- (5) 波美 (Bohme)
- (6) 庄普勒 (Trumpler)
- (7) 斯特豪森 (stockhansen)
- (8) 希纶赛勒赫 (Schill - seilacher)
- (9) 罗姆 (Rohm)

瑞士:

- (1) 汽巴 - 嘉基 (Ciba - Geigy)
- (2) 山多士 (Sandoz)

英国:

- (1) 理查德 (Richara)
- (2) 霍森 (Hodgson)
- (3) 兰开夏 (Lancashire)

法国:

- (1) 赛奇 (Seici)
- (2) 库尔曼 (PCUK)
- (3) 工业产品 (CFPI)

荷兰:

斯塔尔 (Stahl)

美国:

- (1) 罗姆·哈斯 (Rohm & Hass)
- (2) 联合碳化物 (Union Carbide Chemicals)

日本:

- (1) 东亚油漆
- (2) 联合油漆
- (3) 清水化工
- (4) 吉川制油

上述这些公司生产着几千种门类齐全、系列配套、各具特色的制革化工材料, 年产量达 70 多万吨。这些著名的公司都非常重视新产品的不断开发, 大都设有研究开发部门, 专门从事制革化工材料开发研究以及与之相配套的应用工艺的研究, 有的公司每年开发的新品种达 20 种以上, 其研制与开发的速度很快。

国外制革化工材料发展的一个特点是注重制革化工产品的更新换代, 尤其是充分运用表面活性剂来复配新产品, 以改善原产品的缺陷及不足, 拓宽原产品的使用性能及形成系列, 简化生产工艺, 适应市场上皮革制品的风格及季节变化。同时尽量减少环境污

染,如开发易生化降解的水系化工材料等。另外,国外的制革化工材料不仅品种多、规格全,而且性能好、系列化。如德国 BASF 公司一家便可提供生产各种皮革所需的所有化工材料,其生产的合成鞣剂、加脂剂、涂饰剂、染料及助剂的品种已达 340 余种。

目前,世界各著名皮革化工公司研究开发制革化工新材料的重点是:(1)无铬少铬鞣剂。其一是研究替代性鞣剂,减少铬鞣剂的使用量;其二是研究辅助性鞣剂,增加革对铬的吸收,使制革污水中含铬量降至最低。(2)多功能加脂剂。其一是提高加脂效果和结合能力,其二是兼有复鞣、填充、防水、耐洗等功能。(3)水溶性涂饰剂。能代替油溶性涂饰剂,又能保持涂层的物理性能不降低。

进入 90 年代,世界制革化工材料总的发展趋势是多品种、多功能、高质量、系列化、配套供应。

(三) 国内制革化工材料与国外的主要差距

据资料介绍,在制革化工材料生产较发达的国家,制革化工材料生产厂约为制革厂的 20%~30%,世界皮革化工材料品种达数千种,国外一般生产厂的品种保有数为 100~150 种,生产品种最多的达 400~500 种。

我国制革化工材料在产品构成、生产效率、研究开发等方面与国外相比有较大差距。

1. 产品老、质量低、配套差

我国皮化厂现生产的皮化产品中,有 40% 以上的品种是 10 年前的产品,而且这些产品的产量占全部皮化产品产量的一半以上。

现在生产的产品质量多属中、低档。少数产品性能接近国外 80 年代后期水平,但有些产品仍存在质量问题。

产品的配套性也较差,如丙烯酸树脂涂饰剂,国内一般为底、中、上三种,而国外已按性能配套,荷兰 Stahl 公司则有 15 种。国内为主材料配套的辅助材料更少,德国 Henkel 公司可生产涂饰用辅助材料达 22 种,而我国皮化厂生产配套材料不足 10 种。

2. 更新慢、设备旧、效率低

我国皮革化工材料生产比较落后,产品更新慢,如一建厂近 30 年的皮化工厂,1985 年有 37 种产品,1990 年增至 62 种,平均年增品种仅 5 种。

相比国外产品更新快,如 Deacolor 公司,1986 年有涂饰材料 56 种,一年后就增至 72 种。

我国皮化厂生产设备陈旧落后,缺少专用设备,多数为 1000L 以下的反应釜,设备容量小,生产效率低;而国外大部分为 10 吨以上的反应釜,设备容量大,产品质量稳定,生产效率高。如我国一年产皮革化工材料 6000t 的企业,职工总数为 600 人,而产量相当的 Deacolor 公司只有雇员 73 人,产品 25% 外销。

3. 创新少、周期长、推广难

我国对制革化工材料的研制开发多数是仿制国外同类产品,新型、创新的产品较少。如我国 1985~1990 年向专利局申请的制革化工材料发明专利仅 13 件,年均 2.6 件,而德国和前苏联制革化工材料专利年均申请数为 20 件以上。

我国皮化新产品的研制周期较长,推广困难。新产品从研制到较大范围推广应用约