



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90107247.8

[51] Int.Cl⁵

C14C 1/00

(40) 公开日 1991年2月27日

[22]申请日 90.7.25

[30]优先权

[32]89.7.28 [33]FR [31]89/10193

[71]申请人 罗纳·布朗克化学公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 季-皮艾尔·考缪诺

格哈德·嘎凡德

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 吴大建

说明书页数: 10

附图页数:

[54]发明名称 未鞣制的、生物上稳定的湿皮

[57]摘要

无色、生物上稳定的、未鞣过的湿皮,本身不生霉,含有 50-70%的水,5-30%的无机物,0.5-1.5%的 Al_2O_3 和 85-90%的真皮物质。它们是用碱式聚氯化铝或碱式聚硫酸氯化铝浸渍浸酸皮,然后提高碱度而制成的。

< 22 >

权 利 要 求 书

1. 无色、生物上稳定的、未鞣制过的湿皮，它完全无铬，以干的脱脂皮重量为基准，该皮含水 50—70%，无机物总量为 5—30%，含 Al_2O_3 0.5—1.5%，含真皮物质 85—90%；该湿皮的特征在于，不加抑制真菌剂和附加抑菌剂，湿皮本身不发霉。

2. 根据权利要求 1 所述的湿皮，其特征在于它含有 55—65% 的水，无机物总量为 7—12%， Al_2O_3 少于 1%。

3. 制备权利要求 1 和 2 的湿皮的方法，该方法包括用碱式聚氯化铝或碱式聚硫酸氯化铝为主要成分的浴液，在 pH 3—4 范围内浸渍酸皮，碱式聚氯化铝或碱式聚硫酸氯化铝的用量，基于裸皮重量，以 Al_2O_3 计为 0.08—0.45%，然后提高碱度直到最终 pH 在 4—4.4 范围内，或许还要脱水。

4. 根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于 pH 值为 3.5—3.8，以 Al_2O_3 计的用量为 0.10—0.25%。

5. 根据权利要求 3 或 4 的方法，其特征在于碱式聚氯化铝或碱式聚硫酸氯化铝的化学式为：



其中，n 和 m 是任何正整数，且 $3n - m$ 为正值；



其中，m 为 1.1—2.1，n 为 0.12—0.18，它的碱度为 0.37—0.70；



其中，k、m 和 n 都是正整数， $3n > m + 2k$ ， k/n 为 0.01

- 0.3, 它的碱度 $m / 3n$ 是 0.03 - 0.7。



其中, $(3n-m-2p)/3n$ 为 0.4-0.7, p 为 0.04-0.25 n , m/p 为 8-35, m 、 n 和 p 是正整数, z 至少等于 1;



其中, 碱度 $m / 3n$ 为 0.40 - 0.65, Al 当量 / Cl 当量之比是 2.8 - 5, 平均分子量 (重量) M_w 是 10,000 - 500,000, 实际流体动力学直径 ϕ_z 和 ϕ_w 值如下:

$$\phi_z (\text{\AA}) \text{ 为 } 90 - 450$$

$$\phi_w (\text{\AA}) \text{ 为 } 50 - 300$$

6. 根据权利要求 3 - 5 之任何一个权利要求所述的方法, 其特征在于该浴液还含有基于裸皮重量 0.5 - 5% 的烯基酸, 和 0.02 - 1.25% 的烯基酸稀土金属盐。

7. 根据权利要求 5 所述的方法, 其特征在于烯基酸是丙烯酸, 烯基酸稀土金属盐是镧系金属盐。

8. 利用权利要求 1 或 2 的湿皮制备的鞣制过的革、半成品革或成品革。

说 明 书

未鞣制的、生物上稳定的湿皮

本发明涉及未鞣制的、生物上稳定的湿皮，它也称为 B . S . H (稳定的湿白皮)。

商业上的皮可以有不同的状态：

- 未加工状态 (盐湿皮、盐腌皮、盐干皮和鲜皮……)；
- 浸酸状态 (在盐的存在下，用一种强酸溶液进行处理)；
- 鞣制过的状态 (尤其是铬鞣“兰湿”皮)；
- 半成品状态 (干坯革)；
- 或成品状态。

未加工状态的皮，由于盐的污染而出现返潮……。至于浸酸皮，因为它们未经化学处理而是脆的，而且它们应该防肿胀。

商品“兰湿”皮也不是没有缺陷，尤其从经济方面来看更是如此；事实上没有使用附加的添加剂和/或没有使用适当的操作方式除尽铬，因此排出液中铬浓度很高，这种高浓度铬溶液来自鞣液本身，其次是复鞣操作 (由于复鞣剂的取代作用)。

另外，高达 40% 的铬鞣液是在片皮和削匀操作时以固体废料形式被浪费掉。

人们曾提出 (法国专利 2, 239, 525)，为了降低排出液的铬浓度，在 pH 3.9 - 4.2 范围内用碱式聚氯化铝-铬鞣处理 10 - 12 小时，碱式聚氯化铝量 (以 Al_2O_3 表示) 为所加工皮重量的

1 - 4 %。

由于以重要方式改变胶原分子，问题在于实际的预鞣操作是可逆的。

十年来，皮革工业对浸酸后构成皮的预处理中间状态的新产品感兴趣，它们具有许多优点

-- 它们不含铬；

-- 在鞣制操作前，它们能承受片皮与削匀操作（供生产各种商品皮革之用），因此，对这些新产品进行片皮与削匀的操作可避免产生铬固体废料；

在一系列皮的转化中可以很快地发现皮中存在的缺陷，可根据皮的质量和商品的需要进行更好地选择和更好地指导；

-- 由于生产的误差而出现厚度过小的渣革，以及所有废料，因为它们都不含铬，所以通过转化成工业明胶和食用明胶可以提高其价值；

-- 它们可以是一种稳定特性容易逆转的皮，事实上，在除去稳定产品的作用后，这些物料同原来的浸酸皮等价，因为该皮的胶原对通常的鞣制操作来说重新变成可使用的；

-- 它们具有一定的收缩温度和长时间的稳定性，这可以在困难的条件下长时间贮存（例如长距离运输数月）。

这些新产品湿的时被命名为“稳定的湿白皮”（B、S、H）。而它们是干的时被命名为“稳定的干白皮”（B、S、S）（法国专利 2 6 1 0 6 4 3）。

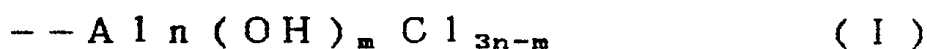
本发明的目的在于，提供一种无色的、生物上稳定的、完全无铬的未鞣制湿皮，以干的脱脂皮为基准，该皮含水 5 0 - 7 0 %（重量），

优选为 5.5 - 6.5 % (重量), 无机物总量为 5 - 30 % (重量), 优选为 7 - 12 % (重量), 含 Al_2O_3 0.5 - 1.5 % (重量), 优选的低于 1 % (重量), 含真皮物质 8.5 - 9.0 % (重量)。该湿皮的特征在于, 不加抑制真菌剂和附加抑菌剂, 湿皮本身也不也会发霉。

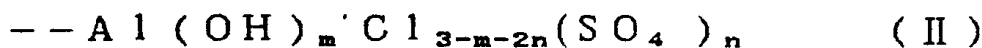
用本发明的 B. S. H 可用碱式聚氯化铝或碱式聚硫酸氯化铝为主要成分的浴液, 在 pH 3 - 4 范围内, 优选在 3.5 - 3.8 范围内浸渍浸酸皮, 以裸皮重量为基准, 碱式聚氯化铝或碱式聚硫酸氯化铝的用量以 Al_2O_3 计为 0.08 - 0.45 %, 优选 0.1 - 0.25 % 的 Al_2O_3 , 然后提高碱度直到最终 pH 在 4 - 4.4 的范围内, 并或许还要脱水。

所用的浸酸皮是例如来自羊、山羊、牛……之类的各种动物的皮, 用通常的浸酸法, 经过传统的加工流程而制得 (浸洗、脱毛、脱灰、酶软化)。

碱式聚氯化铝和碱式聚硫酸氯化铝之中, 可列举的化学式如下:

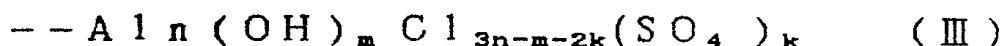


其中, n 和 m 是任何正整数, $3n - m$ 为正值。



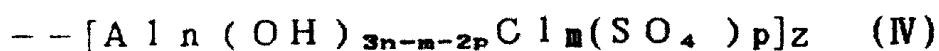
其中, m 是 1.1 - 2.1, n 是 0.12 - 0.18, 它的碱度为 0.37 - 0.70。

这种产品在法国专利 2, 239, 525 中已有描述。



其中, k 、 m 和 n 是正整数, $3n > m + 2k$, $k/n = 0.01 - 0.3$, 它的碱度 $m/3n$ 为 0.3 - 0.7。

这种产品在US 3, 929, 666中已有描述。



其中, $(3n-m-2p)/3n=0.4-0.7$, $p=0.04-0.25n$, $m/p=8-35$, m 、 n 和 p 是正整数, z 至少等于1。

这种产品在英国专利2 128 977中已有描述。



其中, 碱度 $m/3n$ 为 $0.40-0.65$, Al 当量/ Cl 当量之比是 $2.8-5$, 平均分子量(重量) M_w 是 $10,000-500,000$, 优选为 $10,000-300,000$, 实际流体动力学直径 ϕ_z 和 ϕ_w 值如下:

$$\phi_z (\text{\AA}) \text{ 为 } 90-450$$

$$\phi_w (\text{\AA}) \text{ 为 } 50-300$$

这种产品在欧洲专利申请2 18, 487中已有描述。

碱式聚氯化铝或碱式聚硫酸氯化铝是以 Al_2O_3 表示的活性物质为 $4-20\%$ (重量) 的水溶液或以固体粉末使用的。

浸渍操作可以在可调节转速并能对浸渍浴液进行重新加热的转鼓中于常温(如 $10-35^\circ C$) 下进行。

然后, 例如用碳酸氢钠或碳酸钠、氧化镁、白云石……进行提高碱度的操作, 其用量足以使浸渍浴液的 pH 达到 $4-4.4$ 。

令人惊奇地观察到制得的产品不易发霉, 不加抑制真菌剂和抑菌剂也是如此。在 $55^\circ C$ 贮藏7个星期之后, 本发明的 $B.S.H$ 始终都不发霉。

为防止任何意外的发霉现象, 一种改进的浸渍操作是, 在所处理的浴液中, 加入基于裸皮重量 $0.5-5\%$ 的如甲基丙烯酸、烯丙基酸之类的烯基酸, 尤其是丙烯酸, 和/或基于裸皮重量 $0.02-$

1. 25% (以氧化物计) 的烯基酸的金属盐 (镧系稀土金属, 铈...
..., 铟, 铋...), 尤其是镧系金属的丙烯酸盐。

申请人后来观察到这些烯基酸或它们的金属盐增强了碱式聚氯化铝或碱式聚硫酸氯化铝为主要成分的处理浴液的抗真菌活性。

为了以后利用废料, 可通过氧化-还原、X-射线等引起的聚合作用除去或转化这些烯基酸或烯基酸盐。

那么, 可不必在浸渍浴液中加入处理皮时常用的抗真菌剂 (氯代酚衍生物、苯并噻唑衍生物、异噻唑酮 (isothiazolone) 衍生物)。

本发明的 B. S. H 具有特别优良的再浸湿性能, 这一点尤其允许羔皮 (山羊、羊) 不使用再浸湿剂 (磷酸盐类、胺类、胺盐类表面活性剂) 就能将它们转化成稳定的干白皮 B. S. S。再浸湿只是简单地将本发明的 B. S. H 放入有水的转鼓中, 并且为了避免因摩擦伤皮, 而使机械作业减少到最少程度。

本发明的 B. S. H 很容易逆转, 事实上, 为了除去铝盐, 在转鼓中用酸处理 (如用一种盐酸、硫酸...的水溶液) 可以将 B. S. H 再转化成未加工的皮。

本发明的 B. S. H 的最小的收缩温度为至少 60 °C, 一般为 64 - 68 °C 范围内, 完全适合于片皮和削匀操作。

然后, B. S. H 可以经受传统的鞣制加工: 由于 B. S. H 含有铝盐, 所以铬鞣能较好地用尽铬浴液中铬; 还可进行合成鞣剂鞣制、植鞣或各类鞣制方法的结合鞣制。

下述实施例是说明性的, 而不能认为是对本发明范围和构思的一种限制。

实施例 1

对牛的半皮心进行本发明的浸酸和稳定的各种处理（浸水、脱毛、脱灰、酶软化）。

用的设备是一种可调节转速的800升木制转鼓。除非另外是以裸皮重量计算，所述百分数都是重量百分数。

浸酸：转速6—8转/分

在下述浴液中处理半皮心，

- 1) ——冷水（18—20℃），水量25%，
——食盐5%，
——旋转时间为5分钟，
——浴液密度为1.04—1.07克/厘米³
- 2) 添加10%硫酸水溶液，硫酸用量为1.5%，
——旋转时间为30分钟，
- 3) 添加10%甲酸钠水溶液，甲酸钠用量为0.7%，
——旋转时间为3小时

所形成的浴液的pH值为3.4。

浸渍：转速为6—8转/分

往浴液里加入2%（或以 Al_2O_3 计，为0.16%）的聚硫酸氯化铝水溶液，其碱度为55%，用欧洲专利申请218,487中描述的方法所得到的皮除去硫酸盐率达82%， Al_2O_3 含量达8.3%。

将物料旋转2小时，

形成的浴液的pH值为3.6。

提高碱度：

在浴液中加入10%碳酸氢钠水溶液，碳酸氢钠的用量为0.6

%。

将物料旋转 1 小时 30 分，

浴液的 pH 值为 4.1，

将由此制得的皮 B.S.H 在低压下脱水 (5×10^5 巴)。

脱水后的 B.S.H 含有

-- 60% 的水，

-- 10% 的无机物 (根据标准 NF - G 5 2 2 0 2，基于干物料重量)

-- 0.80% 的 Al_2O_3 (基于干物料重量)

-- 85% 的真皮物质 (基于干物料重量)

根据标准 NF - G 5 2 0 1 2 测定，收缩温度为 67°C。

在温度 32 - 35°C 和相对湿度 80 - 85% 下储存 7 个星期后未观察到任何发霉现象。

转化成兰-湿皮：

下面所述的百分数是重量百分数，并根据已脱水的 B.S.H 重量 $\times 1.5$ (折合成与裸皮的 % 重量相当的量)；

然后将脱水与储存后的半皮心削匀至 1.8 毫米而无任何问题，在与上述情况相似的转鼓中进行再浸湿、酸化、鞣制和提高碱度的操作；

· 再浸湿：转速 6 - 8 转/分。

-- 冷水 (16 - 18°C)，用量 10%，

-- 旋转 10 分钟，然后 控水；

· 酸化：转速 6 - 8 转/分。

-- 冷水 (16 - 18°C)，水量 40%。

-- NaCl, 用量为 4%,

-- 旋转时间为 10 分钟,

-- 浴液 pH 值为 4.0, 浴液密度为 1.04 - 1.07 克/厘米³, 然后加入 10% 硫酸水溶液, 硫酸用量为 0.5%, 旋转时间为 20 分钟,

浴液 pH 值为 3.2;

鞣制: 转速 8 - 10 转/分,

往浴液中加入 25% 碱式硫酸铬水溶液, 碱式硫酸铬用量为 8%, 旋转时间为 6 小时,

浴液 pH 值为 3.2 - 3.3;

提高碱度: 转速 8 - 10 转/分

往浴液中加入以下物质:

. 10% 碳酸氢钠水溶液, 碳酸氢钠用量为 0.5%, 旋转 15 分钟, pH 值为 3.6,

. 再一次加入 10% 碳酸氢钠水溶液, 碳酸氢钠用量为 0.5%, 旋转 60 分钟, pH 值为 3.9,

取出制得的兰湿皮, 放在支架上。

兰湿皮转化为干坯革:

下面所述的百分数是以兰湿皮重量计算的;

经前述处理的铬鞣过的 B.S.H 半皮心再进行如下处理:

. 洗涤: 转速 8 - 10 转/分,

-- 冷水 (16 - 18°C), 水量 150%

-- 旋转 5 分钟, 然后控水;

. 复鞣—中和: 转速 8 - 10 转/分,

- 35℃水，水量为100%，
- 4%的SYNEKTAN N.C.R(ICI生产的有机金属丹宁)，
- 旋转30分钟

然后加入2%的NEUTRAKTAN D(ICI生产的中和剂)，

- 旋转1小时，
- 浴液pH值为5.4，
- 控水后，用40℃、100%的水洗涤产品，
- 旋转5分钟。

复鞣：转速为8—10转/分，

- 40℃的水50%，
- 8%的ALBATAN SF(Rhône-Poulenc生产的合成丹宁)，
- 旋转45分钟，然后控水。

加脂：转速8—10转/分，

- 60℃的水50%，
- Lipoderm-licker PK(BASF生产的亚硫酸化动物油)6%，
- 旋转45分钟，

取出所制得的干坯革并放在支架上达24小时。

在脱水和干燥后，发现制得的产品含固定的 Al_2O_3 为0.132% (基于干物料量)。

B.S.H含有基于干物料重的0.8%的 Al_2O_3 。

由此可以看出，在转化成兰湿皮和干坯革的过程中，鞣剂除去了大部分 Al_2O_3 ，这是由于B.S.H的可逆性所造成的。

实施例2 -

重复实施例1描述的浸酸、浸渍和提高碱度的处理，使用2.2%

碱式聚硫酸氯化铝水溶液进行浸渍操作。

旋转 2 小时后，加入基于裸皮重量的 1.1% 的丙烯酸。

旋转 2 小时后，象实施例 1 中那样使物料的碱度提高，直至 pH 值为 4。

在 32 / 35 °C、相对湿度为 80、85% 的环境下将皮储藏 11 个星期后，未发现任何发霉现象。