

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 12 月 19 日 (19.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/255217 A1

(51) 国际专利分类号:
C08B 37/08 (2006.01) **C04B 103/30** (2006.01)
C04B 24/38 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/070560

(22) 国际申请日: 2024 年 1 月 4 日 (04.01.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311736218.9 2023 年 12 月 18 日 (18.12.2023) CN

(71) 申请人: 科之杰新材料集团有限公司 (**KZJ NEW MATERIALS GROUP CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路 169 号, Fujian 361101 (CN)。

(72) 发明人: 吴传灯 (**WU, Chuandeng**); 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路 169 号, Fujian 361101 (CN)。林志群 (**LIN, Zhiqun**); 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路 169 号, Fujian 361101 (CN)。李格丽 (**LI, Geli**); 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路 169 号, Fujian 361101 (CN)。方云辉 (**FANG, Yunhui**); 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路 169 号, Fujian 361101 (CN)。柯余良 (**KE, Yuliang**); 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路 169 号,

Fujian 361101 (CN)。林添兴 (**LIN, Tianxing**); 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路 169 号, Fujian 361101 (CN)。郭元强 (**GUO, Yuanqiang**); 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路 169 号, Fujian 361101 (CN)。吴文贤 (**WU, Wenxian**); 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路 169 号, Fujian 361101 (CN)。张加炎 (**ZHANG, Jiayan**); 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路 169 号, Fujian 361101 (CN)。谢非 (**XIE, Fei**); 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路 169 号, Fujian 361101 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市韦恩肯知识产权代理有限公司 (**WAYNE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.**); 中国广东省深圳市宝安区甲岸南路 22 号易尚创意科技大厦 401 室, Guangdong 518100 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) **Title:** MODIFIED CHITOSAN AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND RETARDATION-TYPE WATER-REDUCING AGENT AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种改性壳聚糖及其制备方法、缓凝型减水剂和应用

(57) **Abstract:** The present invention belongs to the technical field of building materials. Disclosed are a modified chitosan and a preparation method therefor, and a retardation-type water-reducing agent and the use thereof. The modified chitosan provided in the present invention is a compound in which a chitosan molecular chain is bonded with an amino acid-like chelating structure, wherein the amino acid-like chelating type structure can play a synergistic role with a steric effect of a spatial three-dimensional structure of the chitosan itself. The addition of the modified chitosan can make the concentration of metal ions in an early concrete slurry be in a dynamic equilibrium state, thereby achieving an effect of reducing the early hydration rate. In addition, a certain amount of hydroxyl is further reserved on the molecular chain of the modified chitosan, such that a large amount of water can be adsorbed while metal ions are chelated, thereby promoting a later hydration reaction of the concrete. The water-reducing agent obtained by compounding the modified chitosan provided in the present invention with other components, such as polycarboxylic acid, has good water reducing performance, retarding performance and slump retaining performance, and has good application prospects.

(57) 摘要: 本发明属于建筑材料的技术领域, 公开了一种改性壳聚糖及其制备方法、缓凝型减水剂和应用。本发明提供的改性壳聚糖为壳聚糖分子链上键连有类氨基酸螯合型结构的化合物, 该类氨基酸螯合型结构可与壳聚糖本身空间立体结构的位阻效应协同发挥作用, 该改性壳聚糖的添加可使早期混凝土浆体中金属离子浓度处于动态平衡状态, 起到降低早期水化速率的效果; 并且该改性壳聚糖分子链上还保留一定量的羟基, 能够在螯合金属离子的同时吸附大量的水, 进而促进混凝土后期水化反应的进行。本发明提供的改性壳聚糖与聚羧酸等其他组分复配所得的减水剂兼具优秀的减水性能、缓凝性能和保坍性能, 应用前景良好。

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。
- 在修改权利要求的期限届满之前进行, 在收到该
修改后将重新公布(细则48.2(h))。
- 根据申请人的请求, 在条约第21条(2)(a)所规定的
期限届满之前进行。

一种改性壳聚糖及其制备方法、缓凝型减水剂和应用

相关申请的交叉引用

本申请要求于 2023 年 12 月 18 日提交中国专利局的申请号为 202311736218.9、名称为《一种改性壳聚糖及其制备方法、缓凝型减水剂和应用》的中国专利申请的优先权,其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明属于建筑材料的技术领域,尤其涉及一种改性壳聚糖及其制备方法、缓凝型减水剂和应用。

背景技术

聚羧酸减水剂作为现有混凝土中常用的化学外加剂,由于其所具有的其低掺量、高减水、分子结构可设计、绿色环保等优点而被广泛应用。但是,聚羧酸减水剂与混凝土之间所存在的交互作用,会影响水泥浆体的流动性质,并造成水泥浆体的不正常凝结。目前,通过在聚羧酸减水剂中添加壳聚糖、聚醚等缓凝物质,以期改善由于聚羧酸减水剂的加入所导致的混凝土浆体流动性质劣化的问题。

然而,在实际使用中,壳聚糖、聚醚等物质的加入在一定程度上可以缓解聚羧酸减水剂对于混凝土浆体的影响,但是以上物质同样往往也会与混凝土中水泥、机制砂、矿物掺合料(粉煤灰、矿粉等)之间产生适应性问题,进而对混凝土的性能(如水化凝结、固化性能、强度以及硬度等力学性能)造成不利影响,亦或影响聚羧酸的减水效果,极大地制约了聚羧酸减水剂的应用。因此,有必要开发出适应性更强的缓凝物质以满足现实需求。

发明内容

本发明的第一目的在于解决现有技术中缓凝剂的加入给聚羧酸减水效果以及混凝土性能所带来的不利影响，从而获得一种兼具优秀的减水性能、缓凝性能和保坍性能的改性壳聚糖。

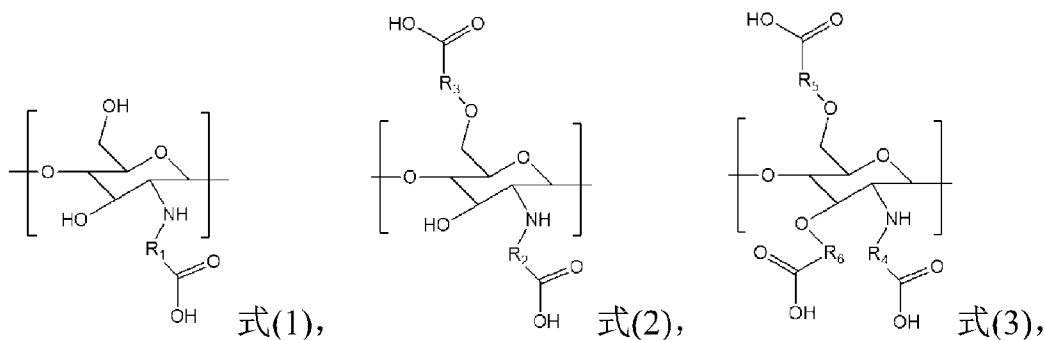
本发明的第二目的在于提供一种改性壳聚糖的制备方法。

本发明的第三目的在于提供通过以上方法制备得到的改性壳聚糖。

本发明的第四目的在于提供一种缓凝型减水剂。

本发明的第五目的在于提供改性壳聚糖和/或缓凝型减水剂在建筑领域中的应用。

具体的，所述改性壳聚糖为壳聚糖分子链上键连有类氨基酸螯合型结构的化合物，所述改性壳聚糖的结构中包括式(1)所示的结构单元一、式(2)所示的结构单元二和式(3)所示结构单元三中的至少一种；



式(1)~(3)中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地为羰基、C1~C4的亚烷基、C1~C4的卤代亚烷基、C1~C4的亚羧酸基团、C1~C4的卤代亚羧酸基团、C1~C4的亚酰基或C1~C4的卤代亚酰基。在一些具体的实施方式中，式(1)~(3)中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地为 $-\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}[\text{CH}_2(\text{Cl})\text{COOH}]$ -或 $-\text{CH}[\text{CH}_2(\text{Br})\text{COOH}]$ -。

在一些具体的实施方式中，所述壳聚糖为低聚壳聚糖和/或高聚壳聚糖。

在一些具体的实施方式中，所述改性壳聚糖的重均分子量为300~50000，分子量分布为1.2~1.35。

本发明提供的改性壳聚糖的制备方法包括：取壳聚糖与卤代羧酸于催化剂的作用下进行卤代羧酸化反应，得到所述改性壳聚糖。

在一些具体的实施方式中，所述壳聚糖的重均分子量为300~50000。

在一些具体的实施方式中，所述卤代羧酸选自3-氯丙酮酸、3-溴丙酮酸、

2-二氯丁二酸、2,3-二氯丁二酸、3-氯丙酸和 3-溴丙酸中的一种或多种。

在一些具体的实施方式中，所述催化剂选自 Ziegler-Natta 催化剂、MOFs 催化剂和氧化铜催化剂中的一种或多种。

在一些具体的实施方式中，所述壳聚糖与卤代羧酸的投加摩尔比为(0.01~2):1。

在一些具体的实施方式中，以所述壳聚糖与卤代羧酸的总摩尔量为基准，所述催化剂的添加量为 0.01~0.5wt%。

在一些具体的实施方式中，所述卤代羧酸化反应的温度为 85~95℃，时间为 4~10h。

本发明提供了通过以上方法制备得到的改性壳聚糖。

本发明提供的缓凝型减水剂包括以上改性壳聚糖。

在一些具体的实施方式中，所述缓凝型减水剂还包括聚羧酸、引气剂和保水剂。

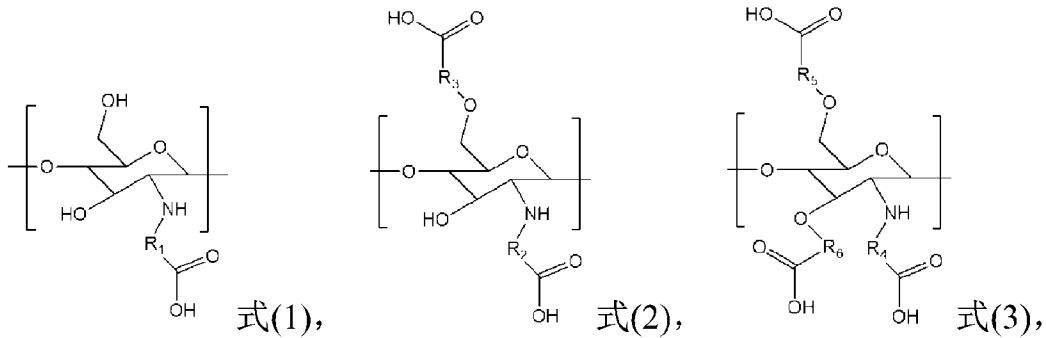
在一些具体的实施方式中，所述缓凝型减水剂中改性壳聚糖的含量为 15~50 质量份，聚羧酸的含量为 50~80 质量份，引气剂的含量为 0.1~0.5 质量份，保水剂的含量为 0.1~0.5 质量份。

本发明还提供了以上壳聚糖和/或缓凝型减水剂在建筑领域中的应用。

本发明通过在壳聚糖的基本分子链结构中引入类氨基酸螯合型结构，从而获得一种改性壳聚糖，以该改性壳聚糖作为缓凝剂，与聚羧酸等其他组分复配所得的减水剂兼具优秀的减水性能、缓凝性能和保坍性能，应用前景良好。推测本发明所提供的改性壳聚糖具有以上优良性状的原因为：壳聚糖分子链结构所引入的类氨基酸螯合型结构，可与壳聚糖本身空间立体结构的位阻效应协同发挥作用，赋予该改性壳聚糖以良好的与混凝土浆体中所溶出的钙、铝、镁等金属离子进行螯合的能力以及一定的减水分散效果，使得添加有改性壳聚糖的早期混凝土浆体中金属离子浓度能够处于动态平衡状态，从而降低早期水化速率；并且由于改性壳聚糖还保留一定量的羟基，使得改性壳聚糖能够在螯合金属离子的同时吸附大量的水，从而促进混凝土后期水化反应的进行。

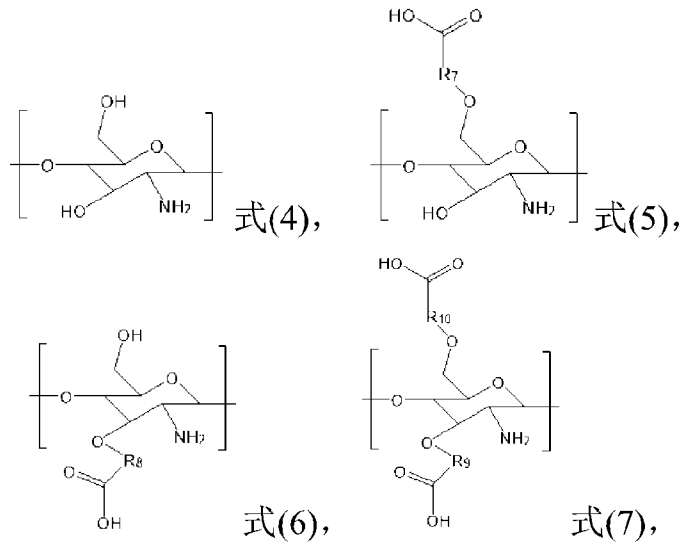
具体实施方式

本发明提供的改性壳聚糖为壳聚糖分子链上键连有类氨基酸螯合型结构的化合物，所述改性壳聚糖的结构中包括式(1)所示的结构单元一、式(2)所示的结构单元二和式(3)所示结构单元三中的至少一种；



式(1)~(3)中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地为羰基、C1~C4 的亚烷基、C1~C4 的卤代亚烷基、C1~C4 的亚羧酸基团、C1~C4 的卤代亚羧酸基团、C1~C4 的亚酰基或 C1~C4 的卤代亚酰基。其中，C1~C4 的亚烷基的实例包括但不限于： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。C1~C4 的卤代亚烷基的实例包括但不限于： $-\text{CH}(\text{Cl})-$ 、 $-\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}[\text{Br}(\text{CH}_3)]-$ 、 $-\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}[\text{CH}_2(\text{Cl})\text{CH}_3]-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2-$ 。C1~C4 的亚羧酸基团的实例包括但不限于： $-\text{CH}(\text{COOH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOH})-$ 。C2~C4 的亚酰基的实例包括但不限于： $-\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}-$ 。C2~C4 的卤代亚酰基的实例包括但不限于： $-\text{CH}(\text{Br})\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CO}-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{Br})\text{CO}-$ 。在一些优选的实施方式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地为 $-\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}[\text{CH}_2(\text{Cl})\text{COOH}]$ 或 $-\text{CH}[\text{CH}_2(\text{Br})\text{COOH}]$ 。

本发明提供的改性壳聚糖的结构中还可以包括式(4)所示的结构单元四、式(5)所示的结构单元五、式(6)所示的结构单元六和式(7)所示的结构单元七中的一种或多种：



式(5)~(7)中, R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 独立地为羰基、C1~C4 的亚烷基、C1~C4 的卤代亚烷基、C1~C4 的亚羧酸基团、C1~C4 的卤代亚羧酸基团、C1~C4 的亚酰基或 C1~C4 的卤代亚酰基。其中, C1~C4 的亚烷基的实例包括但不限于: $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。C1~C4 的卤代亚烷基的实例包括但不限于: $-\text{CH}(\text{Cl})-$ 、 $-\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}[\text{Br}(\text{CH}_3)]-$ 、 $-\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}[\text{CH}_2(\text{Cl})\text{CH}_3]-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2-$ 。C1~C4 的亚羧酸基团的实例包括但不限于: $-\text{CH}(\text{COOH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOH})-$ 。C2~C4 的亚酰基的实例包括但不限于: $-\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}-$ 。C2~C4 的卤代亚酰基的实例包括但不限于: $-\text{CH}(\text{Br})\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CO}-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{Br})\text{CO}-$ 。在一些优选的实施方式中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地为 $-\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}[\text{CH}_2(\text{Cl})\text{COOH}]$ 或 $-\text{CH}[\text{CH}_2(\text{Br})\text{COOH}]$ 。

在本发明中, 结构单元一、结构单元二、结构单元三、结构单元四、结构单元五、结构单元六以及结构单元七中的“一”、“二”、“三”、“四”、“五”、“六”和“七”仅仅是为了进行区分以便于描述, 无其他特殊含义。

在本发明中, 不对改性壳聚糖结构中结构单元一、结构单元二、结构单元三、结构单元四、结构单元五、结构单元六以及结构单元七的比例加以特别的限定, 也即本发明中所提供的改性壳聚糖结构中的结构单元一、结构单元二、结构单元三、结构单元四、结构单元五、结构单元六以及结构单元七的比例可

以是 1:2:1:1:3:6:2、2:5:9:3:1:1:1、9:1:8:2:1:7、100:5:135:1:4:3:6 或其他任意比例值；也不对改性壳聚糖结构中的结构单元一、结构单元二、结构单元三、结构单元四、结构单元五、结构单元六以及结构单元七的分布加以特别的限定，也即本发明中所提供的改性壳聚糖结构中的结构单元一、结构单元二、结构单元三、结构单元四、结构单元五、结构单元六以及结构单元七可以以任意的方式分布。

在本发明中，所述壳聚糖分子的实例包括但不限于：低聚壳聚糖和/或高聚壳聚糖。在一些具体的方式中，所述低聚壳聚糖的聚合度优选为 2~20 中的任一整数，如 2、3、5、8、10、13、15、17、20 或它们之间的任意整数。在一些具体的实施方式中，所述高聚壳聚糖的聚合度实例性为 21~2000 中的任一整数，如 21、30、50、100、500、1000、1200、1500、2000 或它们之间的任意整数；所述高聚壳聚糖的聚合度优选为 21~200。

在本发明中，所述改性壳聚糖的重均分子量优选为 300~50000，如 300、500、1000、2000、4000、4210、4300、4520、5000、6000、7500、7801、8000、9000、10000、20000、30000、40000、50000 或它们之间的任意值。所述改性壳聚糖的分子量分布优选为 1.2~1.35，如 1.2、1.21、1.24、1.27、1.3、1.33、1.35 或它们之间的任意值。

本发明提供的改性壳聚糖的制备方法包括：取壳聚糖与卤代羧酸于催化剂的作用下进行卤代羧酸化反应，得到所述改性壳聚糖

在上述改性壳聚糖的制备中，所述壳聚糖的重均分子量优选为 300~50000，如 300、500、1000、2000、1000、2000、3000、7500、10000、10200、14600、20000、30000、40000、50000 或它们之间的任意值。

在上述改性壳聚糖的制备过程中，所述卤代羧酸为分子中同时含有卤素原子和羧酸的一类化合物，其能够与壳聚糖发生卤代羧酸化反应，该卤代羧酸可以是直接购买获得的，也可以是通过现有常规方法自行制备得到的。在一些优选的实施方式中，所述卤代羧酸的具体实例包括但不限于：3-氯丙酮酸、3-溴丙酮酸、2-二氯丁二酸、2,3-二氯丁二酸、3-氯丙酸和 3-溴丙酸中的一种或多种。

在上述改性壳聚糖的制备过程中,所述卤代羧酸化反应定义为:在催化剂的作用下,卤代羧酸脱去卤素原子形成碳正中间体,该碳正中间体进攻壳聚糖上的氨基形成碳氮键并脱去氢离子,以得到至少具有类氨基酸螯合型结构的改性壳聚糖。

在上述改性壳聚糖的制备过程中,所述催化剂为至少能够催化卤代羧酸与壳聚糖分子链上的氨基发生卤代羧酸化反应的一类化合物,其可以是直接购买获得的,也可以是通过现有常规方法自行制备得到的。在一些优选的实施方式中,所述催化剂的具体实例包括但不限于:Ziegler-Natta 催化剂、MOFs 催化剂和氧化铜催化剂中的一种或多种。

在上述改性壳聚糖的制备过程中,所述壳聚糖与卤代羧酸的投加摩尔比优选为(0.01~2):1,如 0.01:1、0.05:1、0.1:1、0.18:1、0.21:1、0.5:1、0.9:1、1.02:1、1.5:1、2:1 或它们之间的任意值。

在上述改性壳聚糖的制备过程中,以壳聚糖和卤代羧酸的总摩尔量为基准,所述催化剂的添加量优选为 0.01~0.5wt%,如 0.01wt%、0.05wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.35wt%、0.4wt%、0.5wt%或它们之间的任意值。

在上述改性壳聚糖的制备过程中,所述卤代羧酸化反应的条件包括温度优选为 85~95℃,如 85℃、87℃、88℃、90℃、91℃、92℃、94℃、95℃或它们之间的任意值;时间优选为 4~10h,如 4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h 或它们之间的任意值。

本发明还提供通过以上方法制备得到的改性壳聚糖,该改性壳聚糖的结构中具有式(1)所示的结构单元一、式(2)所示的结构单元二和式(3)所示结构单元三中的至少一种;此外,还可以具有式(4)所示的结构单元四、式(5)所示的结构单元五、式(6)所示的结构单元六和式(7)所示的结构单元七中的一种或多种。

本发明提供的缓凝型减水剂包括以上所述改性壳聚糖。在一些优选的实施方式中,所述缓凝型减水剂中优选还包括聚羧酸、引气剂和保水剂。其中,所述聚羧酸为现有减水剂中常使用的试剂;其可以是直接购买获得的,也可以是通过现有常规方法自行制备得到的。所述引气剂的具体实例可以是但不限于:低表面张力的表面活性剂,其加入能够能使混凝土在搅拌过程中产生大量均匀

分布、封闭而稳定的微小气泡；该引气剂可以是直接购买获得的，也可以是通过现有常规方法自行制备得到的。所述保水剂的具体实例可以是但不限于：高吸水性树脂，其加入可以起到提高混凝土抗压强度、抗渗性能以及耐久性的效果；该保水剂可以是直接购买获得的，也可以是通过现有常规方法自行制备得到的。

在本发明中，所述缓凝型减水剂中含有改性壳聚糖，优选还含有聚羧酸、引气剂和保水剂。其中，所述改性壳聚糖的含量优选为 15~50 质量份，如 15、20、25、30、35、40、45、50 质量份或它们之间的任意值。所述聚羧酸的含量优选为 50~80 质量份，如 50、55、60、65、70、75、80 质量份或它们之间的任意值。所述引气剂的含量优选为 0.1~0.5 质量份，如 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 质量份或它们之间的任意值。所述保水剂的含量优选为 0.1~0.5 质量份，如 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 质量份或它们之间的任意值。

此外，本发明还提供了所述改性壳聚糖和/或缓凝型减水剂在建筑领域中的应用。

下面详细描述本发明的实施例，所述实施例的示例旨在用于解释本发明，而不能理解为对本发明的限制。实施例中未注明具体技术或条件者，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

以下实施例所用到的原料及来源如下所示：

引气剂（厂家为南京新义合成，货号为 XY-A01）；保水剂（厂家为宁波中水科，货号为 SK-530）；聚羧酸（厂家为科之杰，货号为 Point-400S）；PCE-S（厂家为科之杰，货号为 Point-MS）；西卡缓凝剂 H-1（厂家为西卡，货号为 POWDER P）。

制备例 1

本制备例用以本发明提供的改性壳聚糖及其制备方法，该改性壳聚糖的制备具体为：按照 1:0.1 的摩尔比取 3-溴丙酮酸和壳聚糖（重均分子量为 2000）溶解于乙酸丁酯中，并加入 0.05wt% 的 Ziegler-Natta 催化剂，于 90℃ 下搅拌反

应 6h 后, 过滤、洗涤和烘干, 得到改性壳聚糖。

经检测, 所得改性壳聚糖的红外光谱在 1270cm^{-1} 附近出现了仲胺的 C-N 吸收峰; 在 1600cm^{-1} 附近出现了羧酸盐的 C=O 吸收峰, 在 1715cm^{-1} 附近出现了酮基的吸收峰, 可见所得改性壳聚糖的结构中确实引入类氨基酸螯合型结构, 且该改性壳聚糖的重均分子量为 4725, 分子量分布为 1.32。

制备例 2

本制备例用以本发明提供的改性壳聚糖及其制备方法, 该改性壳聚糖的制备具体为: 按照 1:1 的摩尔比取 3-溴丙酮酸和壳聚糖 (重均分子量为 5000) 溶解于乙酸丁酯中, 并加入 0.15wt% 的 Ziegler-Natta 催化剂, 于 90°C 下搅拌反应 6h 后, 过滤、洗涤和烘干, 得到改性壳聚糖。

经检测, 所得改性壳聚糖的红外光谱在 1270cm^{-1} 附近出现了仲胺的 C-N 吸收峰; 在 1600cm^{-1} 附近出现了羧酸盐的 C=O 吸收峰, 在 1715cm^{-1} 附近出现了酮基的吸收峰, 可见所得改性壳聚糖的结构中确实引入类氨基酸螯合型结构, 且该改性壳聚糖的重均分子量为 6316, 分子量分布为 1.32。

制备例 3

本制备例用以本发明提供的改性壳聚糖及其制备方法, 该改性壳聚糖的制备具体为: 按照 1:0.5 的摩尔比取 2,3-二溴丁二酸和壳聚糖 (重均分子量为 7000) 溶解于乙酸丁酯中, 并加入 0.12wt% 的 Ziegler-Natta 催化剂, 于 90°C 下搅拌反应 6h 后, 过滤、洗涤和烘干, 得到改性壳聚糖。

经检测, 所得改性壳聚糖的红外光谱在 1270cm^{-1} 附近出现了仲胺的 C-N 吸收峰; 在 1600cm^{-1} 附近出现了羧酸盐的 C=O 吸收峰, 可见所得改性壳聚糖的结构中确实引入类氨基酸螯合型结构, 且该改性壳聚糖的重均分子量为 9182, 分子量分布为 1.32。

制备例 4

本制备例用以本发明提供的改性壳聚糖及其制备方法, 该改性壳聚糖的制

备具体为：按照 1:1 的摩尔比取 3-溴丙酸和壳聚糖（重均分子量为 5000）溶解于乙酸丁酯中，并加入 0.2wt% 的 Ziegler-Natta 催化剂，于 90℃ 下搅拌反应 6h 后，过滤、洗涤和烘干，得到改性壳聚糖。

经检测，所得改性壳聚糖的红外光谱在 1270cm⁻¹ 附近出现了仲胺的 C-N 吸收峰；在 1600cm⁻¹ 附近出现了羧酸盐的 C=O 吸收峰，，可见所得改性壳聚糖的结构中确实引入类氨基酸螯合型结构，且该改性壳聚糖的重均分子量为 6182，分子量分布为 1.21。

制备例 5

本制备例按照制备例 1 提供的方法制备改性壳聚糖，不同之处在于，以等摩尔量的壳聚糖（重均分子量为 7000）代替壳聚糖（重均分子量为 2000），其他条件相同。

经检测，所得改性壳聚糖的红外光谱在 1270cm⁻¹ 附近出现了仲胺的 C-N 吸收峰；在 1600cm⁻¹ 附近出现了羧酸盐的 C=O 吸收峰，；在 1715cm⁻¹ 附近出现了酮基的 C=O 吸收峰，可见所得改性壳聚糖的结构中确实引入类氨基酸螯合型结构，且该改性壳聚糖的重均分子量为 9750，分子量分布为 1.13。

实施例 1

本实施例用以说明本发明提供的缓凝型减水剂及其制备方法。该缓凝型减水剂的组分及其含量具体为：19.5 质量份的制备例 1 提供的改性壳聚糖，0.4 质量份的引气剂，0.1 质量份的保水剂以及 80 质量份的聚羧酸。

本实施例中，缓凝型减水剂的制备具体包括：按照以上的质量份取改性壳聚糖、引气剂和保水剂加入聚羧酸中并搅拌均匀，即得缓凝型减水剂。

实施例 2

本实施例用以说明一种缓凝型减水剂及其制备方法。该缓凝型减水剂的组分及其含量具体为：49.5 质量份的制备例 1 提供的改性壳聚糖，0.3 质量份的引气剂，0.2 质量份的保水剂以及 50 质量份的聚羧酸。

本实施例中，缓凝型减水剂的制备具体包括：按照以上的质量份取改性壳聚糖、引气剂和保水剂加入聚羧酸中并搅拌均匀，即得缓凝型减水剂。

实施例 3

本实施例用以说明一种缓凝型减水剂及其制备方法。该缓凝型减水剂的组分及其含量具体为：29.2 质量份的制备例 3 提供的改性壳聚糖，0.4 质量份的引气剂，0.4 质量份的保水剂以及 70 质量份的聚羧酸。

本实施例中，缓凝型减水剂的制备具体包括：按照以上的质量份取改性壳聚糖、引气剂和保水剂加入聚羧酸中并搅拌均匀，即得缓凝型减水剂。

实施例 4

本实施例用以说明一种缓凝型减水剂及其制备方法。该缓凝型减水剂的组分及其含量具体为：19.5 质量份的制备例 4 提供的改性壳聚糖，0.4 份质量份的引气剂，0.1 份质量份的保水剂以及 80 质量份的聚羧酸。

本实施例中，缓凝型减水剂的制备具体包括：按照以上的质量份取改性壳聚糖、引气剂和保水剂加入聚羧酸中并搅拌均匀，即得缓凝型减水剂。

实施例 5

本实施例按照实施例 1 提供的方法制备缓凝型减水剂，不同之处在于，以等质量份的制备例 5 提供的改性壳聚糖代替制备例 1 提供的改性壳聚糖，其他条件相同。

对比例 1

该对比例提供的一种减水剂，该减水剂是通过将 40 质量份的 PCE-S 与 60 质量份的水混合均匀制得的。

对比例 2

该对比例按照实施例 1 提供的方法制备缓凝型减水剂，不同之处在于，以

等质量份的西卡缓凝剂 H-1 代替制备例 1 提供的改性壳聚糖，其他条件相同。

对比例 3

该对比例按照实施例 1 提供的方法制备缓凝型减水剂，不同之处在于，以等质量份的聚羧酸代替制备例 1 提供的改性壳聚糖，其他条件相同。

对比例 4

该对比例用以说明一种缓凝型减水剂及其制备方法，其具体组分及其质量份具体为：改性壳聚糖 19.5 质量份，引气剂 0.4 质量份，保水剂 0.1 质量份以及聚羧酸 80 质量份。该缓凝型减水剂的制备具体包括：按照以上的质量份取改性壳聚糖、引气剂和保水剂加入聚羧酸中并搅拌均匀，即得缓凝型减水剂。

其中，改性壳聚糖的制备包括：按照 1:0.1 的摩尔比取丙醛酸与壳聚糖（重均分子量为 2000）进行反应，首先将壳聚糖加入至质量分数为 75% 的乙酸溶液中超声分散 25min，接着再加入丙醛酸，搅拌反应 45min，过滤、洗涤和烘干，得到改性壳聚糖。经检测，所得改性壳聚糖在 1270cm⁻¹ 附近出现了仲胺的 C-N 吸收峰；在 1715cm⁻¹ 附近出现了酮基的 C=O 吸收峰；在 1740cm⁻¹ 附近出现了醛基的 C=O 吸收峰，可见所得壳聚糖的结构中并未引入类氨基酸螯合结构，且该改性壳聚糖的重均分子量为 4893，分子量分布为 1.32。

测试例

按照表 1 的配比配制混凝土，并将以上各实施例和对比例所得的减水剂按照 0.5%（折固掺量）加入混凝土中，各减水剂具体的用量为使混凝土坍落度在 200±10mm，之后根据 GB8076-2008《混凝土外加剂》对性能指标进行测试，所得结果见表 2。

表 1（质量份）

水泥（C）	砂(S)	石(G)	水
润丰 PO 42.5R	机制砂，MX=2.7	5-25mm	自来水
360	784	1060	175

表 2

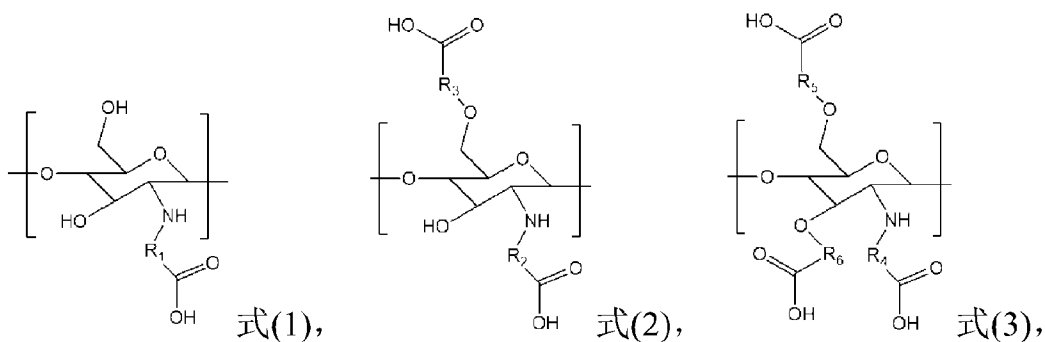
样品	1h 经时坍落度损失 (mm)	1h 经时扩展度损失 (mm)	凝结时间差 (min)		抗压强度比 (7d, %)	抗压强度比 (28d, %)	减水率 (%)
			初凝	终凝			
实施例 1	5	20	150	180	148	141	32
实施例 2	0	5	210	240	149	146	35
实施例 3	0	25	160	185	152	142	32
实施例 4	5	15	170	195	151	144	33
实施例 5	5	25	185	220	148	143	31
对比例 1	45	130	50	80	145	132	28
对比例 2	5	40	120	125	148	138	30
对比例 3	15	40	65	85	147	136	28
对比例 4	25	80	40	80	145	132	25

由测试结果可知，相较于对比例 1~4，本发明提供的改性壳聚糖能够与聚羧酸协同配合，实现更好的减水效果、缓凝效果以及保坍效果，应用前景良好。

尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例，可以理解的是，上述实施例是示例性的，不能理解为对本发明的限制，本领域的普通技术人员在不脱离本发明的原理和宗旨的情况下在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

权 利 要 求 书

1、一种改性壳聚糖，其特征在于，所述改性壳聚糖为壳聚糖分子链上键连有类氨基酸螯合型结构的化合物，所述改性壳聚糖的结构中包括式(1)所示的结构单元一、式(2)所示的结构单元二和式(3)所示结构单元三中的至少一种，



式(1)~(3)中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地为羰基、C1~C4 的亚烷基、C1~C4 的卤代亚烷基、C1~C4 的亚羧酸基团、C1~C4 的卤代亚羧酸基团、C2~C4 的亚酰基或 C2~C4 的卤代亚酰基。

2、根据权利要求 1 所述的改性壳聚糖，其特征在于，式(1)~(3)中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地为 $-\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}[\text{CH}_2(\text{Cl})\text{COOH}]-$ 或 $-\text{CH}[\text{CH}_2(\text{Br})\text{COOH}]-$ 。

3、根据权利要求 1 所述的改性壳聚糖，其特征在于，所述壳聚糖为低聚壳聚糖和/或高聚壳聚糖；

任选地，所述改性壳聚糖的重均分子量为 300~50000，分子量分布为 1.2~1.35。

4、一种改性壳聚糖的制备方法，其特征在于，该方法包括：取壳聚糖与卤代羧酸于催化剂的作用下进行卤代羧酸化反应，得到所述改性壳聚糖。

5、根据权利要求 4 所述的改性壳聚糖的制备方法，其特征在于，所述壳

聚糖的重均分子量为 300~50000;

任选地,所述卤代羧酸选自 3-氯丙酮酸、3-溴丙酮酸、2-二氯丁二酸、2,3-二氯丁二酸、3-氯丙酸和 3-溴丙酸中的一种或多种;

任选地,所述催化剂选自 Ziegler-Natta 催化剂、MOFs 催化剂和氧化铜催化剂中的一种或多种;

任选地,所述壳聚糖与卤代羧酸的投加摩尔比为(0.01~2):1;

任选地,以所述壳聚糖与卤代羧酸的总摩尔量为基准,所述催化剂的添加量为 0.01~0.5wt%。

6、根据权利要求 4 所述的改性壳聚糖的制备方法,其特征在于,所述卤代羧酸化反应的温度为 85~95℃,时间为 4~10h。

7、通过权利要求 4~6 任一所述的制备方法制备得到的改性壳聚糖。

8、一种缓凝型减水剂,其特征在于,所述缓凝型减水剂包括权利要求 1~3 和 7 任一所述的改性壳聚糖。

9、根据权利要求 8 所述的缓凝型减水剂,其特征在于,所述缓凝型减水剂还包括聚羧酸、引气剂和保水剂;

任选地,所述缓凝型减水剂中改性壳聚糖的含量为 15~50 质量份,聚羧酸的含量为 50~80 质量份,引气剂的含量为 0.1~0.5 质量份,保水剂的含量为 0.1~0.5 质量份。

10、权利要求 1~3 和 7 任一所述的改性壳聚糖和/或权利要求 8 或 9 所述的缓凝型减水剂在建筑领域中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/070560

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08B37/08(2006.01)i; C04B24/38(2006.01)i; C04B103/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08B37/-; C04B24/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, DWPI, VEN, VCN, ENTXTC, WPABSC, CNKI, WOTXT, ISI-WEB OF SCIENCE, 万方, WANFANG; 科之杰新材料, 吴传灯, 林志群, 李格丽, 方云辉, 柯余良, 林添兴, 郭元强, 吴文贤, 张加炎, 谢非, 壳聚糖, 羧基, 卤代羧酸, 氯丙酮酸, 溴丙酮酸, 碘丙酮酸, 氯丁二酸, 溴丁二酸, 氯丙酸, 溴丙酸, 碘丙酸, 氯乙酸, 溴乙酸, 碘乙酸, 脱水剂, 超塑化剂, 107-94-8, 590-92-1, 1113-59-3, 3681-17-2, 9012-76-4, 15519-38-7, 19922-87-3, chitosan, Water reducer, halogenated carboxylic acid, chloropyruvic acid, bromopyruvic acid, dichlorosuccinic acid, dichlorosuccinic acid, chloropropionic acid, bromopropionic acid, Iodopropionic acid, Iodopropionic acid, chloroacetic acid, bromoacetic acid, iodoacetic acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SKORIK, Yury A. et al. "Carboxyalkylation of Chitosan in the Gel State" <i>Carbohydrate Polymers</i> , Vol. 90, No. 2, 01 October 2012 (2012-10-01), pages 1176-1181 ISSN: 0144-8617, page 1177, right-hand column, and page 1180, figure 2	1-7
X	袁文等 (YUAN, Wen et al.). "壳聚糖羧基化的研究进展 (Progress in the Research of Carboxyl-Chitosan)" <i>化学试剂 (Chemical Reagents)</i> , Vol. 29, No. 5, 31 May 2007 (2007-05-31), pages 277-280 and 286 ISSN: 0258-3283, page 277, right-hand column	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July 2024

Date of mailing of the international search report

12 August 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/070560

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CAI, Zhaosheng et al. "Synthesis of N,O-(2-Carboxyethyl)-Chitosan and its Properties" <i>Journal of The Chemical Society of Pakistan</i> , Vol. 31, No. 2, 30 December 2010 (2010-12-30), pages 279-283 ISSN: 0253-5106, page 280	1-7
X	JP 2021172727 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 01 November 2021 (2021-11-01) synthesis example 1, and description, paragraphs [0022]-[0023]	1-7
X	CN 113150771 A (QILU UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 23 July 2021 (2021-07-23) claims 1-2	1-7
X	CN 116854945 A (OCEAN UNIVERSITY OF CHINA) 10 October 2023 (2023-10-10) embodiment 4, and description, paragraph [0016]	1-7
A	CN 114316143 A (KZI NEW MATERIALS GROUP CO., LTD. et al.) 12 April 2022 (2022-04-12) claims 1-10	1-10
A	US 4619995 A (NOVA CHEMICALS LIMITED) 28 October 1986 (1986-10-28) claims 1-2	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/070560

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2021172727	A	01 November 2021	None			
CN	113150771	A	23 July 2021	None			
CN	116854945	A	10 October 2023	None			
CN	114316143	A	12 April 2022	CN	114316143	B	25 July 2023
US	4619995	A	28 October 1986	EP	0265561	A1	04 May 1988
				EP	0265561	B1	26 April 1989
				AU	6366786	A	14 April 1988
				AU	591713	B2	14 December 1989
				ECSP	930945	A	07 March 1994
				JPS	63110201	A	14 May 1988
				JPH	036161	B2	29 January 1991

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2024/070560
A. 主题的分类 C08B37/08(2006.01)i; C04B24/38(2006.01)i; C04B103/30(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08B37/-; C04B24/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS,CNXTX,DWPI,VEN,VCN,ENTXTC,WPABSC,CNKI,WOTXT,ISI-WEB OF SCIENCE,万方:科之杰新材料, 吴传灯, 林志群, 李格丽, 方云辉, 柯余良, 林添兴, 郭元强, 吴文贤, 张加炎, 谢非, 壳聚糖, 羧基, 卤代羧酸, 氯丙酮酸, 溴丙酮酸, 碘丙酮酸, 氯丁二酸, 溴丁二酸, 氯丙酸, 溴丙酸, 碘丙酸, 氯乙酸, 溴乙酸, 碘乙酸, 减水剂, 超塑化剂, 107-94-8, 590-92-1, 1113-59-3, 3681-17-2, 9012-76-4, 15519-38-7, 19922-87-3, chitosan, Water reducer, halogenated carboxylic acid, chloropyruvic acid, bromopyruvic acid, dichlorosuccinic acid, di-chlorosuccinic acid, chloropropionic acid, bromopropionic acid, Iodopropionic acid, Iodopropionic acid, chloroacetic acid, bromoacetic acid, iodoacetic acid		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	Yury A. Skorik et al. "Carboxyalkylation of chitosan in the gel state" 《Carbohydrate Polymers》, 第90卷, 第2期, 2012年10月1日 (2012 - 10 - 01), 第1176 - 1181 页 ISSN: 0144-8617, 第1177页右栏, 第1180页图2	1-7
X	袁文, 等. "壳聚糖羧基化的研究进展" 《化学试剂》, 第29卷, 第5期, 2007年5月31日 (2007 - 05 - 31), 第277-280, 286 页 ISSN: 0258-3283, 第277页右栏	1-7
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
★ 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2024年7月26日		国际检索报告邮寄日期 2024年8月12日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		受权官员 徐欢欢 电话号码 (+86) 028-62968572

C. 相关文件		
类型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	ZHAO-SHENG CAI et al. "Synthesis of N,O-(2-Carboxyethyl)-Chitosan and its properties" 《Journal of The Chemical Society of Pakistan》, 第31卷，第2期，2010年12月30日 (2010 - 12 - 30)，第279-283页 ISSN: 0253-5106, 第280页	1-7
X	JP 2021172727 A (DAINICHISEIKA COLOR CHEM.) 2021年11月1日 (2021 - 11 - 01) 合成例1，说明书第[0022]-[0023]段	1-7
X	CN 113150771 A (齐鲁工业大学) 2021年7月23日 (2021 - 07 - 23) 权利要求1-2	1-7
X	CN 116854945 A (中国海洋大学) 2023年10月10日 (2023 - 10 - 10) 实施例4，说明书第[0016]段	1-7
A	CN 114316143 A (科之杰新材料集团有限公司 等) 2022年4月12日 (2022 - 04 - 12) 权利要求1-10	1-10
A	US 4619995 A (NOVA CHEM. LTD.) 1986年10月28日 (1986 - 10 - 28) 权利要求1-2	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/070560

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
JP	2021172727	A	2021年11月1日	无			
CN	113150771	A	2021年7月23日	无			
CN	116854945	A	2023年10月10日	无			
CN	114316143	A	2022年4月12日	CN	114316143	B	2023年7月25日
US	4619995	A	1986年10月28日	EP	0265561	A1	1988年5月4日
				EP	0265561	B1	1989年4月26日
				AU	6366786	A	1988年4月14日
				AU	591713	B2	1989年12月14日
				ECSP	930945	A	1994年3月7日
				JPS	63110201	A	1988年5月14日
				JPH	036161	B2	1991年1月29日