(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109628666 A
(43)申请公布日 2019.04.16

(21)申请号 201811532194.4

(22)申请日 2018.12.14

(71)申请人 四川德赛尔化工实业有限公司
地址 618000 四川省德阳市旌阳区天元镇歇月村

(72)发明人 彭章义 丁学斌 周玉建 程仙宝

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理事务所(普通合伙) 11371
代理人 贾颜维

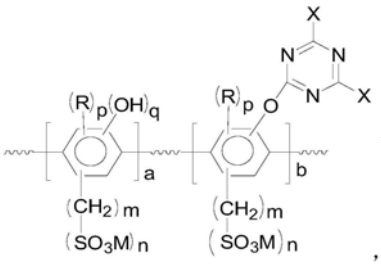
(51)Int.Cl.
C14C 3/18(2006.01)
C14C 3/08(2006.01)

权利要求书4页 说明书12页

(54)发明名称

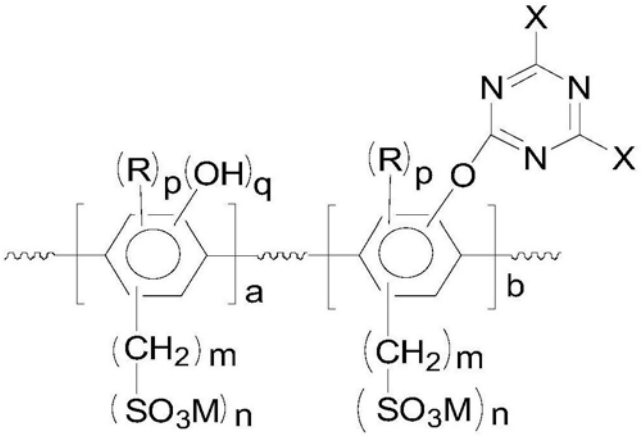
皮革鞣剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种皮革鞣剂，分子结构式为：其中，a和b表示重复单元数，且均为1-20的整数；X表示氟或氯；R表示氢、未经取代的C1-C4烷基或经取代的C1-C4烷基；m表示0或1；n表示0，1或2；p表示0或1；q表示0，1或2；M表示氢、碱金属阳离子、叔胺或季铵阳离子。分子结构式上含有的活性羟基基团，其本身能够与皮革产生氢键键合，同时又作为在酚基芳香族磺酸缩合物的结构上引入能与皮革产生共价键结合的活性基团及结构的反应位点，新活性基团及结构的引入改变了酚基芳香族磺酸缩合物的分子结构特征，使得其不仅能与胶原发生氢键或离子键结合，还能够与生皮胶原产生共价键结合，从而明显地提升合成鞣剂的鞣制效果。

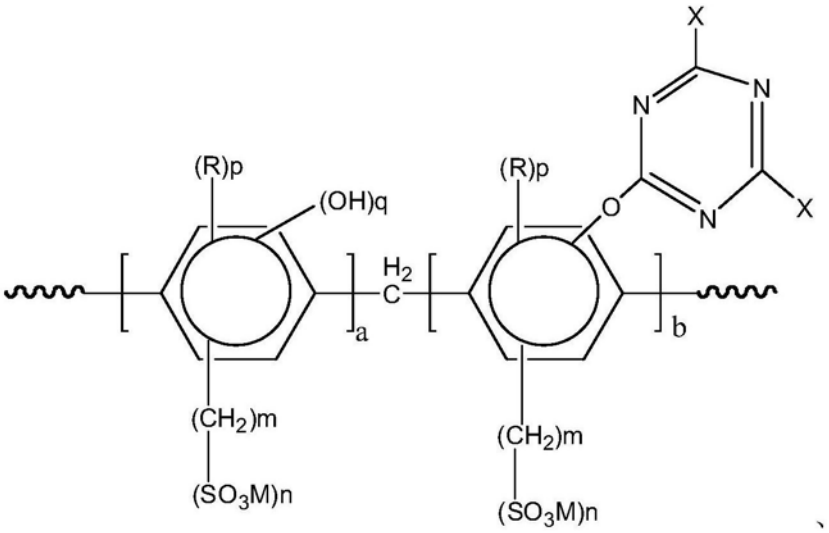
CN 109628666 A

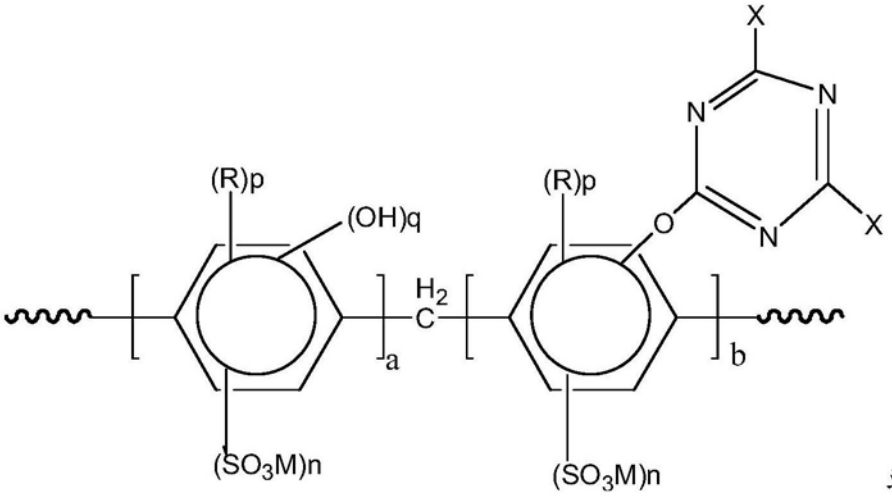
1.一种皮革鞣剂,其特征在于,其分子结构式为:



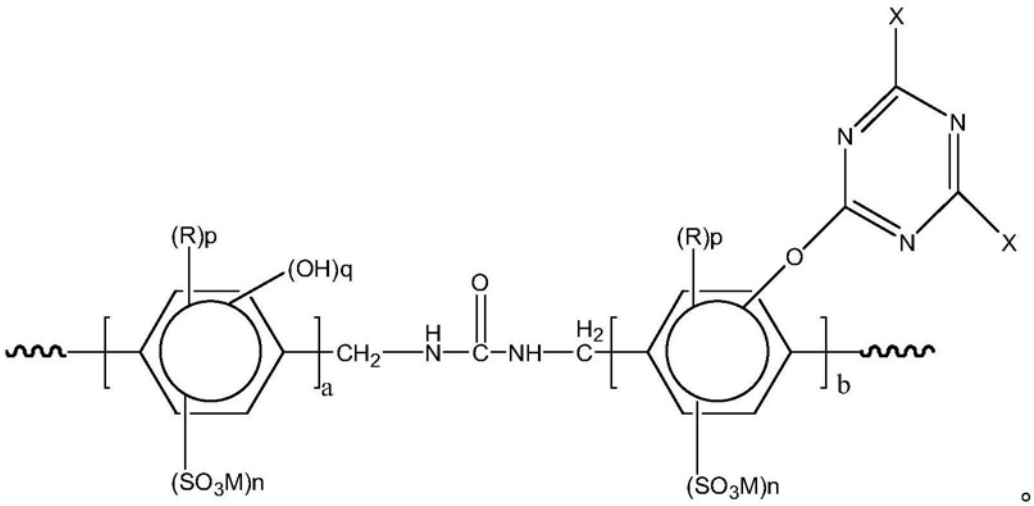
其中,a和b表示重复单元数,且均为1-20的整数;X表示氟或氯;R表示氢、未经取代的C1-C4烷基或经取代的C1-C4烷基;m表示0或1;n表示0,1或2;p表示0或1;q表示0,1或2;M表示氢、碱金属阳离子、叔胺或季铵阳离子。

2.根据权利要求1所述的皮革鞣剂,其特征在于,其分子结构式为:



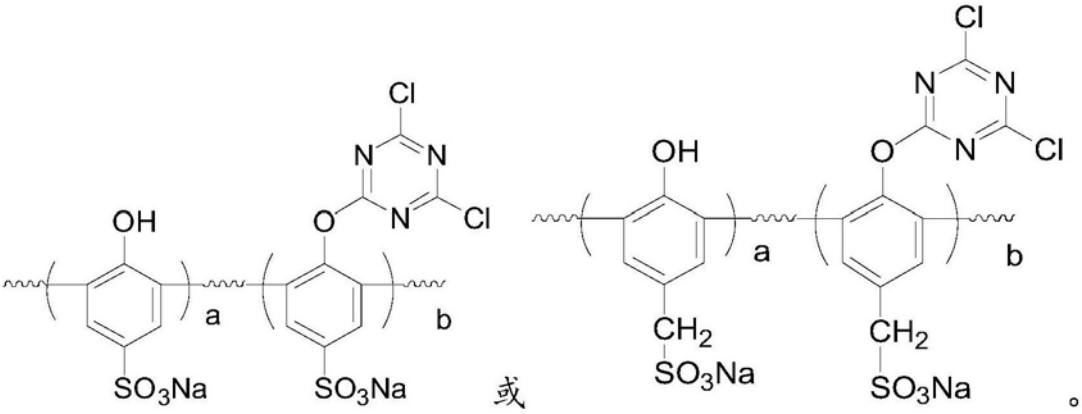


或



。

3.根据权利要求1所述的皮革鞣剂,其特征在于,其分子结构式为:

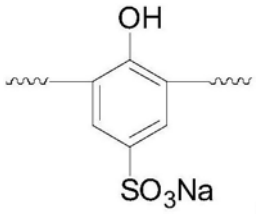


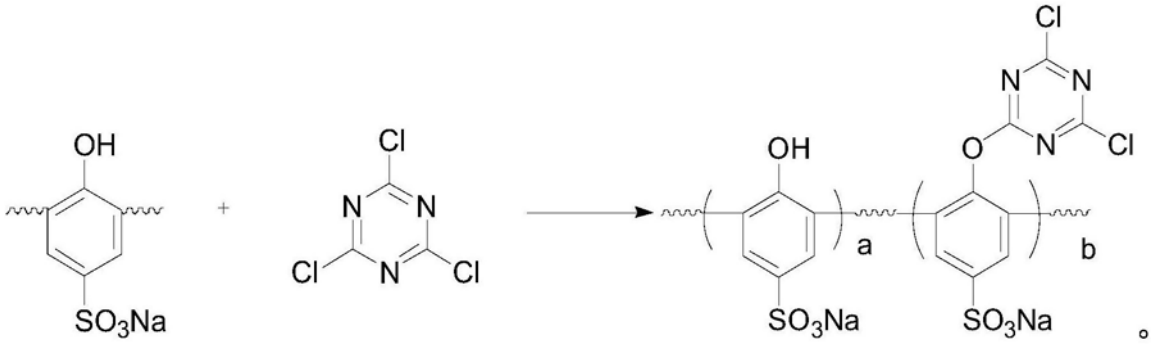
或

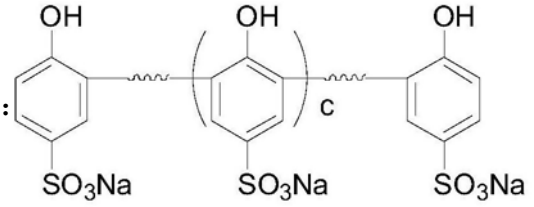
。

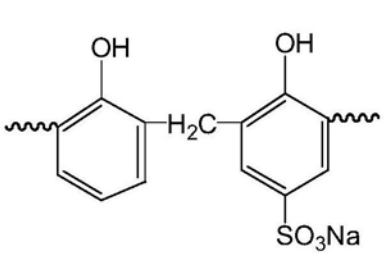
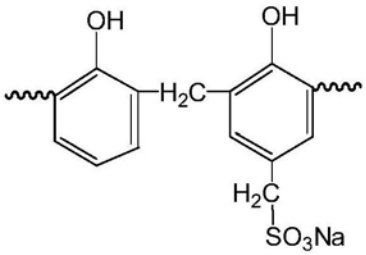
4.一种如权利要求1～3任一项所述的皮革鞣剂的制备方法,其特征在于,其包括:将酚基芳香族磺酸缩合物通过三聚氯氰或三聚氟氰接枝改性。

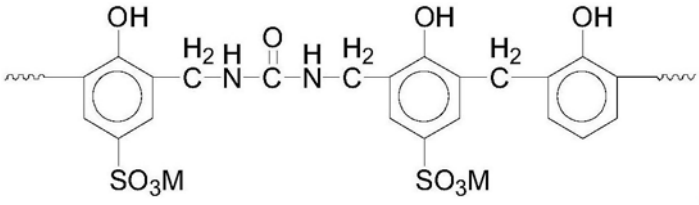
5.根据权利要求4所述的皮革鞣剂的制备方法,其特征在于,所述酚基芳香族磺酸缩合

物为： 其反应式为：



6.根据权利要求4所述的皮革鞣剂的制备方法，其特征在于，所述酚基芳香族磺酸缩合物为：、

、或

其中c为重复单元数，且为1-10的整数。

7.根据权利要求4所述的皮革鞣剂的制备方法，其特征在于，所述酚基芳香族磺酸缩合物通过以下步骤制备得到：

按重量份数计，将酚100份和浓硫酸68-116份在110-130℃的温度下进行磺化反应，再加入水60-70份，尿素0-72份、缩合剂110-140份在65-80℃的温度下进行缩合反应；

优选地，所述酚包括苯酚、甲酚、二甲酚、混合酚、萘酚以及4,4‘-二羟基二本砜中的至少一种；

优选地，缩合反应后采用中和剂调节PH值至6-7，进一步优选地，中和剂包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸氢钠、叔胺和季铵化合物中的至少一种；

优选地，所述缩合剂为甲醛。

8.根据权利要求4所述的皮革鞣剂的制备方法，其特征在于，所述酚基芳香族磺酸缩合物通过以下步骤制备得到：

按重量份数计，将酚100份、水10～20份、浓硫酸4～6份和缩合剂40～70份混合，回流反应，静置分出树脂上面的水分，加热减压脱水，用30-50份浓硫酸在沸水浴上磺化；

或，按重量份数计，将酚100份，亚硫酸钠10～15份、亚硫酸氢钠10～15份、水20-40份，缩合剂85-106份缓慢升温到68～72℃，停止加热，内温自行上升到100℃，保温2.5～3.5小时，降温中和；

优选地，所述酚包括苯酚、甲酚、二甲酚、混合酚、萘酚以及4,4‘-二羟基二本砜中的至少一种；

优选地，所述缩合剂为甲醛。

9.根据权利要求4所述的皮革鞣剂的制备方法，其特征在于，酚基芳香族磺酸缩合物通过三聚氯氰或三聚氟氰接枝改性具体包括：

将酚基芳香族磺酸缩合物与三聚氯氰分散液或三聚氟氰分散液混合，并在0～5℃和pH值为6～8的条件下反应；优选地，酚基芳香族磺酸缩合物的酚羟基与三聚氯氰或三聚氟氰的摩尔比为2:1～1:10，优选2:1～1:1。

10.如权利要求1～6任一项所述的皮革鞣剂在铬鞣革的复鞣和生皮的鞣制上的应用。

皮革鞣剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及制革技术领域，具体而言，涉及一种皮革鞣剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 皮革鞣剂是使生皮发生鞣制作用的化学品的统称。鞣制的实质是鞣剂与胶原的各种官能团产生物理及化学的结合，促使生皮变性成为皮革。鞣制作用的发生主要体现在裸皮收缩温度的提高，皮革的物理机械强度和耐热、耐微生物、耐化学试剂作用等能力的增强，皮革具有良好的感官性能和使用性等多个方面。

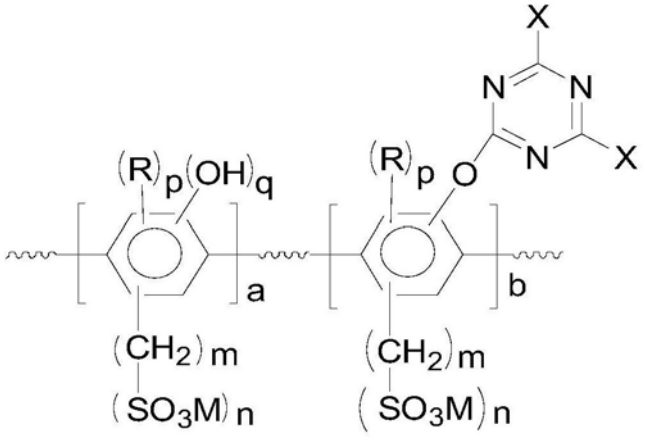
[0003] 现有已知的皮革鞣剂，主要分无机和有机两大类。无机鞣剂是以铬盐为代表的无机盐，是目前应用最广泛的鞣剂，具有收缩温度高、综合性能好等优点，但同时又会带来了一些含铬的废水、废渣和污泥等环境问题，开发和推广性能良好的无铬鞣剂及其鞣法是解决目前铬鞣技术存在严重缺陷的唯一出路。有机鞣剂可分为植物鞣剂和合成鞣剂两大类。植物鞣剂也叫做栲胶，早期用于鞣制鞋底革、皮带革、马鞍革等，成革僵硬，用途十分有限；合成鞣剂是用有机化学方法合成制备的鞣剂，早期的目的是替代或部分替代天然植物鞣剂。但是，植物鞣剂和皮革鞣剂的鞣制作用一般较弱，结合牢度低，成革收缩温度偏低，柔软度和丰满性等综合性能也不及铬鞣革。

发明内容

[0004] 本发明的第一个目的在于提供一种皮革鞣剂及其制备方法和应用，以提高皮革收缩温度、丰满性以及耐光性。

[0005] 本发明解决其技术问题是采用以下技术方案来实现的。

[0006] 本发明提供了一种皮革鞣剂，其分子结构式为：

[0007] 

[0008] 其中，a和b表示重复单元数，且均为1-20的整数；X表示氟或氯；R表示氢、未经取代的C1-C4烷基或经取代的C1-C4烷基；m表示0或1；n表示0，1或2；p表示0或1；q表示0，1或2；M表示氢、碱金属阳离子、叔胺或季铵阳离子。

[0009] 本发明还提供了一种上述皮革鞣剂的制备方法，其包括：将酚基芳香族磺酸缩合物通过三聚氯氰或三聚氟氰接枝改性。

[0010] 本发明还提供了上述皮革鞣剂作为主鞣剂或复鞣剂的应用。

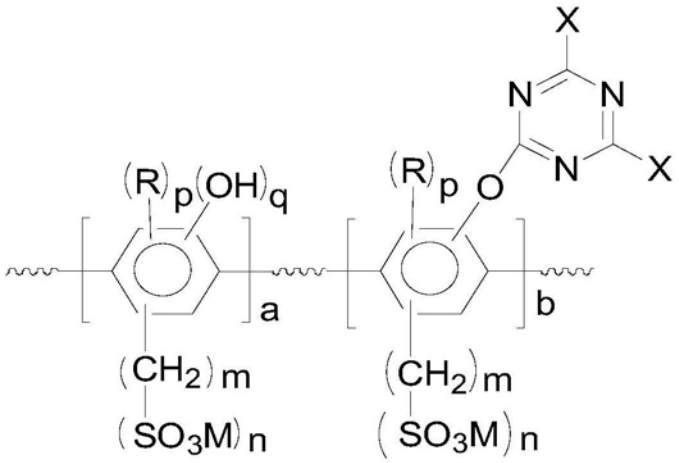
[0011] 通过其分子结构式上含有的活性羟基基团，其本身能够与皮革产生氢键键合，同时也作为在酚基芳香族磺酸缩合物的结构上引入能与皮革产生共价键结合的活性基团及结构的反应位点，接枝改性的结果改变了酚基芳香族磺酸缩合物的分子结构特征，使得其不仅能与胶原发生氢键或离子键结合，还能够与生皮胶原产生共价键结合，从而明显地提升合成鞣剂的鞣制效果，使得作用皮革后的皮革收缩温度、丰满性以及耐光性都得到有效提高。

具体实施方式

[0012] 为使本发明实施方式的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将对本发明实施方式中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施方式或实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0013] 下面对本发明实施方式的皮革鞣剂及其制备方法和应用进行具体说明。

[0014] 本发明的一些实施方式提供了一种皮革鞣剂，其分子结构式为：

[0015] 

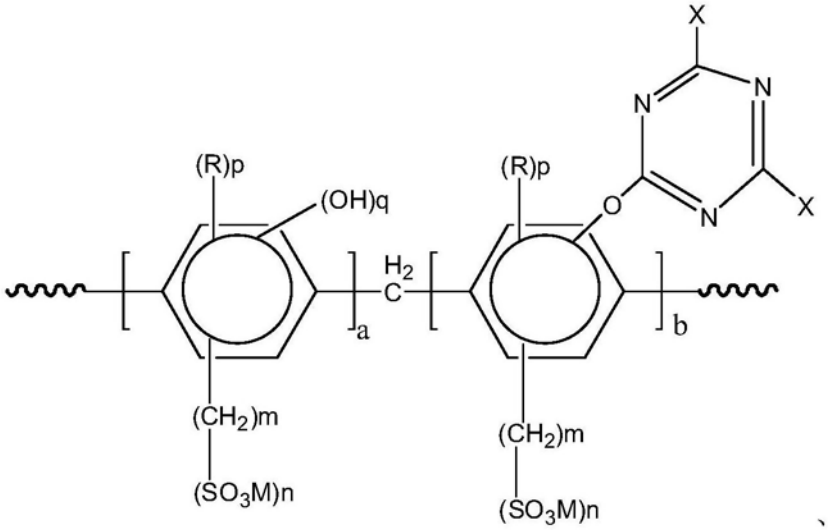
[0016] 其中，a和b表示重复单元数，且均为1-20的整数；X表示氟或氯；R表示氢、未经取代的C1-C4烷基或经取代的C1-C4烷基；m表示0或1；n表示0，1或2；p表示0或1；q表示0，1或2；M表示氢、碱金属阳离子、叔胺或季铵阳离子。

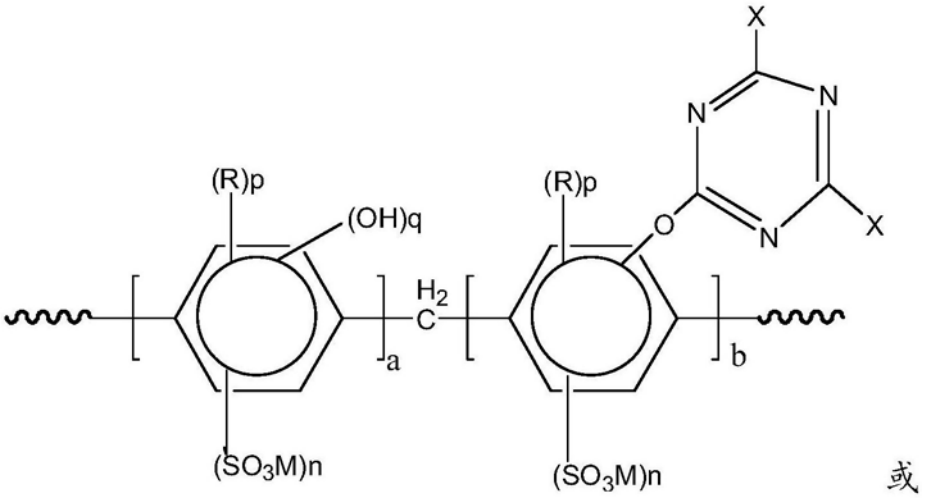
[0017] 上述实施方式中的皮革鞣剂相对于现有的合成鞣剂具有更好的鞣制效果，可以替代或部分替代铬鞣剂解决铬盐等重金属盐的污染问题，还可以替代醛类鞣剂，避免醛对环境和人体的危害。其实现和达到以上目的的原因可能在于，发明人发现现有的合成鞣剂与胶原结合方式主要是以氢键、离子键等次键结合，结合牢度低，进而导致成革收缩温度偏低，柔软度丰满性等综合性能也不及铬鞣革。进而发明人经过大量实践和研究，创造性地在酚基芳香族磺酸缩合物的结构上引入新的可以与皮革胶原产生共价键的结合性基团，使酚基芳香族磺酸缩合物的鞣性和鞣制效果产生质的变化和飞跃，本发明实施方式的皮革鞣剂分子结构上的含有活性酚羟基基团，多种阴离子或阳离子型基团或结构，这些基团或结构能与皮革产生一定的氢键结合、离子碱等方式的结合，能产生传统意义上类似于天然鞣剂和合成鞣剂的鞣性和鞣制作用，更为重要的是，这些活性基团还进一步进行深度改性，引入与皮革能够产生共价键结合的活性基团及结构(三聚氯(氟)氰)的重要的反应位点。新活性

基团及结构的引入，使合成鞣剂的鞣制机理和鞣制效果发生质的飞跃，在皮革鞣制加工中具有巨大的潜能。

[0018] 根据一些实施方式，皮革鞣剂的分子结构式可进一步为：

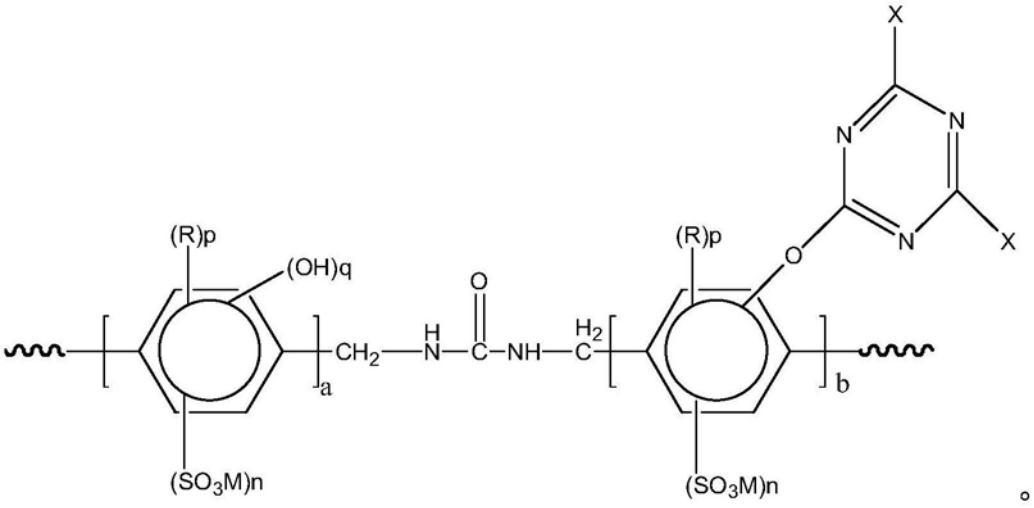
[0019]





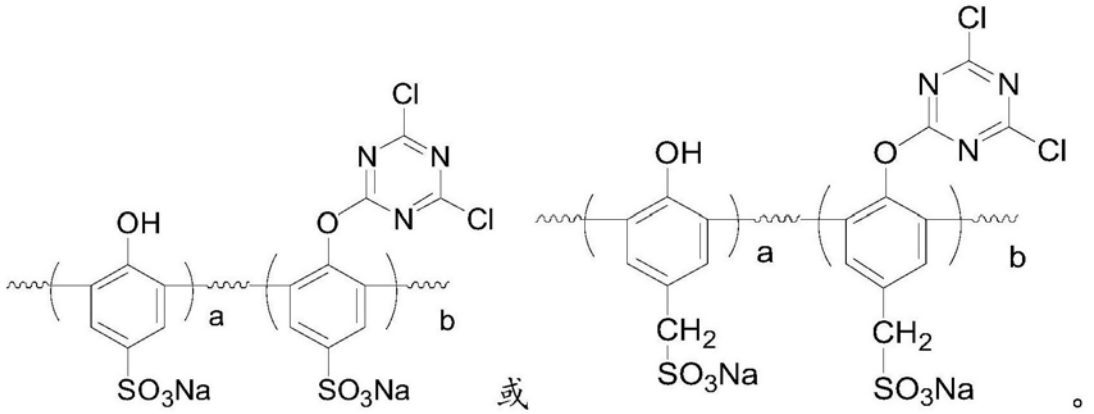
或

[0020]

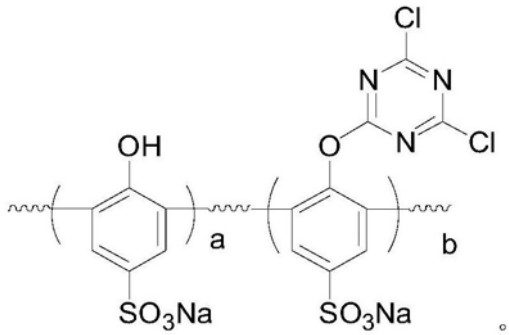


。

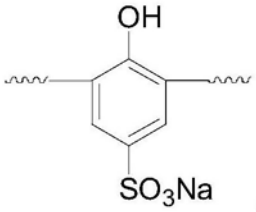
[0021] 一些实施方式中，皮革鞣剂的分子结构式可进一步为：

[0022] 

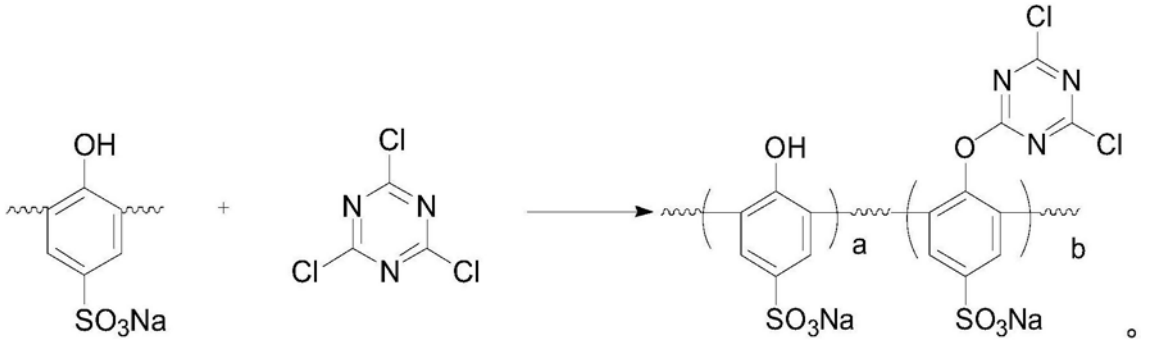
[0023] 根据一些实施方式，上述X为氯；R为氢；m为0；n为1；p为1；q为1；M为Na离子。皮革鞣剂的结构可为：

[0024] 

[0025] 本发明的一些实施方式还提供了一种上述皮革鞣剂的制备方法，其包括：将酚基芳香族磺酸缩合物通过三聚氯氰或三聚氟氰接枝改性。

[0026] 一些实施方式中，酚基芳香族磺酸缩合物为：

制备皮革鞣剂的反应式为：

[0027] 

[0028] 进一步地，为了使得达到更好的反应效果，酚基芳香族磺酸缩合物通过三聚氯氰或三聚氟氰接枝改性具体包括：

[0029] 将酚基芳香族磺酸缩合物与三聚氯氰分散液或三聚氟氰分散液混合，并在0～5℃和pH值为6～8的条件下反应；优选地，酚基芳香族磺酸缩合物的酚羟基与三聚氯氰或三聚

氟氰的摩尔比为2:1～1:10,优选2:1～1:1。

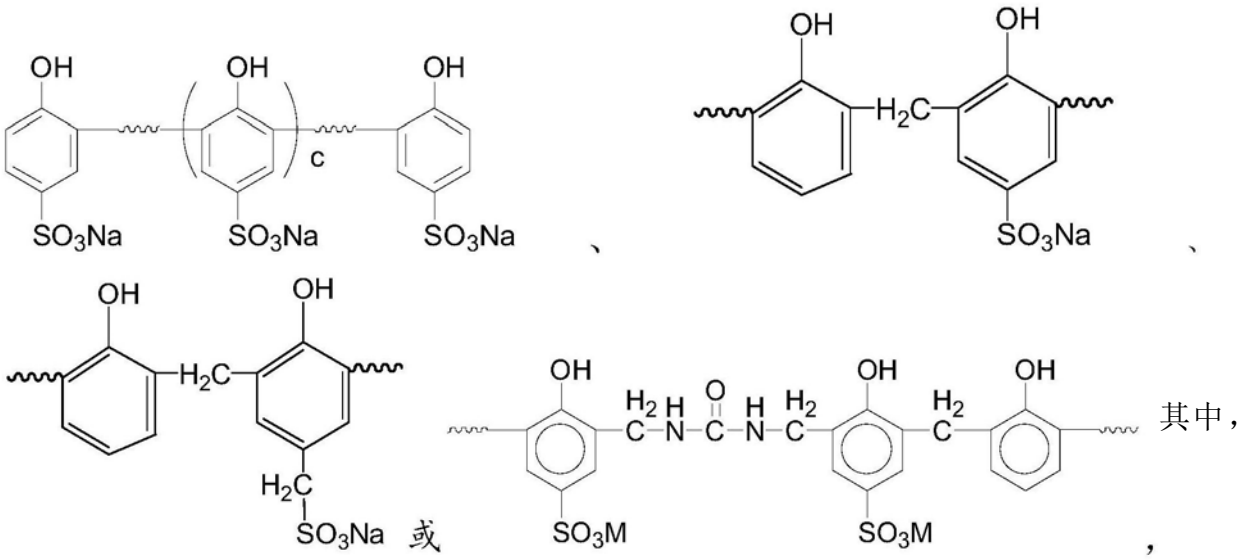
[0030] 其中,三聚氯氰分散液或三聚氟氰分散液的制备以三聚氯氰分散液为例,其包括:向冰水混合物中加入三聚氯氰,维持在0-5℃下快速搅拌分散25～35分钟。

[0031] 一些实施方式中,酚基芳香族磺酸缩合物通过三聚氯氰或三聚氟氰接枝改性进一步具体包括:

[0032] 按重量份计,向40-150份冰水混合物中加入三聚氯氰13-85份,维持在0-5℃下快速搅拌分散25～35分钟,控制温度0-5℃滴加酚基芳香族磺酸缩合物(普通合成鞣剂)100份,同时或分步加入一定的碱,维持体系的pH值在6-8之间反应直至接枝改性反应完成。取样测定三聚氯氰的转化率,一般而言,转化率可以到达60%-95%,未反应的三聚氯氰可以通过过滤的方式滤除和收集,循环进入下个批次的生产。也可以维持在0-5℃下加入剩余三聚氯氰等摩尔量的氨基化合物衍生物以及适量的中和剂,与残余的三聚氯氰反应,搅拌约1-2小时直至三聚氯氰反应完全。调节产品pH值4左右,继续搅拌升温至室温。加入必要的防腐剂、增稠剂、pH缓冲剂等辅助成分。其中,氨基化合物衍生物包括脂肪胺,例如,一乙醇胺、二乙醇胺,多乙烯多胺、乙二胺、己二胺、羟乙基乙二胺及其衍生物等,芳香族氨基酸化合物及其衍生物,例如,对氨基苯磺酸、2,4-二氨基苯磺酸、对氨基苯甲酸等,脂肪族氨基酸衍生物,例如,牛磺酸、甘氨基、氨基二乙酸、水解蛋白多肽链等。

[0033] 进一步地,本发明的一些实施方式中,酚基芳香族磺酸缩合物可为

[0034]



其中,c为重复单元数,且为1-10的整数。

[0035] 进一步地,酚基芳香族磺酸缩合物可以是现有的合成鞣剂,也可以是经过合成得到。酚基芳香族磺酸缩合物还包括芳族磺酸化合物等与酚类化合物制备的缩合物,还包括实验室和商业化的酚类或砜类液体产品、粉体产品等。

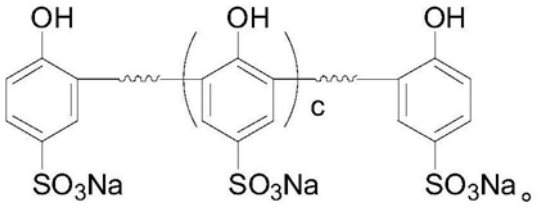
[0036] 进一步地,酚基芳香族磺酸缩合物可通过以下步骤制备得到:

[0037] 按重量份数计,将酚100份和浓硫酸68-116份在110-130℃的温度下进行磺化反应,再加入水60-70份,尿素0-72份、缩合剂110-140份在65-80℃的温度下进行缩合反应。

[0038] 其中,酚包括苯酚、甲酚、二甲酚、混合酚、萘酚以及4,4‘-二羟基二本砜中的至少一种。缩合剂为甲醛。

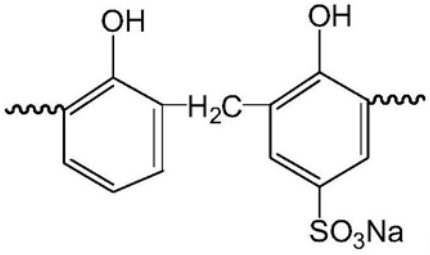
[0039] 进一步地，缩合反应后采用中和剂调节PH值至6-7，进一步优选地，中和剂包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸氢钠、叔胺和季铵化合物中的至少一种。

[0040] 一些实施方式中，酚基芳香族磺酸缩合物的合成步骤可为：按重量份计，将苯酚100份，浓硫酸68-116份在110～130℃下反应6～8小时直到反应物完全溶于水。再加入水60-70份，尿素0-72份、缩合剂甲醛(37％)110-140份在65～80℃反应5小时左右。用40％NaOH 140-240份中和产品至pH为6-7。其中，还可以用甲酚、二甲酚、混合酚、萘酚以及4,4‘-二羟基二本砜等替换苯酚。中和剂还可以选择KOH、氢氧化钙、碳酸钠或碳酸氢钠、叔胺或季铵化合物等替代。其得到的酚基芳香族磺酸缩合物的简式可为：

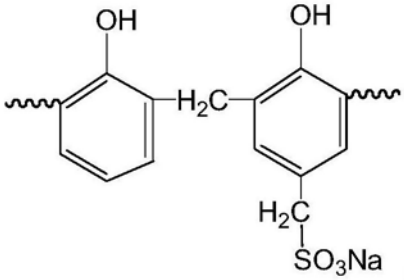


[0041] 本发明的另一些实施方式中，酚基芳香族磺酸缩合物还可通过以下步骤制备得到：按重量份数计，将酚100份、水10～20份、浓硫酸4～6份和缩合剂40～70份混合，回流反应，静置分出树脂上面的水分，加热减压脱水，用30-50份浓硫酸在沸水浴上磺化。其中，酚包括苯酚、甲酚、二甲酚、混合酚、萘酚以及4,4‘-二羟基二本砜中的至少一种；缩合剂为甲醛。

[0042] 一些实施方式中，酚基芳香族磺酸缩合物还可通过以下步骤制备得到：按重量份计，将苯酚100份、水10-20份、浓硫酸5份混合，滴加缩合剂甲醛(37％)40-70份，回流3小时左右直至甲醛气味消失，静置分出树脂上面的水分。然后，加热减压脱水，用30-50份浓硫酸在沸水浴上磺化9-12小时。取样检查，当样品在冷水和热水中均具有良好的溶解性时，磺化结束，降温加水70份和NaOH中和剂中和至pH为6-7。其得到的酚基芳香族磺酸缩合物的简式可为：



[0043] 本发明的另一些实施方式中，酚基芳香族磺酸缩合物的制备还可以采用ω-磺化和缩合同时进行的制备方法，其包括：按重量份数计，将酚100份，亚硫酸钠10～15份、亚硫酸氢钠10～15份、水20-40份，缩合剂85-106份缓慢升温到68～72℃，停止加热，内温自行上升到100℃，保温2.5～3.5小时，降温中和。其中，缩合剂为甲醛(质量百分比为37％)。其得到的酚基芳香族磺酸缩合物的简式为：



[0044] 本发明的一些实施方式中还提供了皮革鞣剂在铬鞣革的复鞣和生皮的鞣制上的

应用。该皮革鞣剂可铬鞣革的复鞣剂或填充剂，在保持填充性手感等不变的前提下，与皮革纤维的结合方式更多、结合更牢固，具有更好的耐热耐光性能，并且具有一定的鞣制作用，在制造白色革或浅色革等高性能皮革时具有明显的优势。该皮革鞣剂在皮革加工中作为主鞣剂使用也具有巨大的潜在用途。可以在不预先浸酸或在浸酸皮脱酸的情况下，在浴液pH值为5.0～9.5的范围内，对大皮或小皮或生皮进行鞣制。经鞣制的皮革、毛皮或裸皮易于进一步加工。

[0045] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0046] 实施例1

[0047] 本实施例提供一种皮革鞣剂，该皮革鞣剂的制备方法如下：

[0048] 磺化-缩合步骤：在带有温度计、N_2导入管、回流冷凝管及机械搅拌装置的恒温反应器中，加入100g苯酚，116g浓硫酸，在125℃进行苯酚磺化8小时直到磺化物能溶于水。降温到65℃，加入195g水，控制温度在65℃，滴加65g质量分数为37％的甲醛溶液。甲醛加完后，保持温度在78℃，继续搅拌3小时，降温到60℃左右，用约170g左右40％的NaOH溶液中和至pH7，冷却至室温。所得的产物是酚基芳香族磺酸缩合物即一种典型的辅助性合成鞣剂(编号1a)，固含量约50％。

[0049] 接枝改性步骤1：在清洁带有温度计、机械搅拌装置的恒温反应器中加入30g冰水，置于冰水混合的水浴中，加入仔细研磨的三聚氯氰粉末15.22g，开动搅拌，维持温度在2℃快速搅拌30分钟，得到分散均匀的三聚氯氰浆状物。维持体系温度2℃下缓慢加入100g酚基芳香族磺酸缩合物1a，在1小时内缓慢滴加11g质量分数为30％的NaOH用35g水稀释的水溶液，加毕继续在2℃下反应3小时，直至三聚氯氰的反应完全(转化率约95％)。过滤出料，得到皮革鞣剂(编号1b)，固含量约35％，调节pH至约为4。

[0050] 接枝改性步骤2：在清洁带有温度计、机械搅拌装置的恒温反应器中加入60g冰水，置于冰水混合的水浴中，开动搅拌，加入仔细研磨的三聚氯氰粉末30.45g，维持温度在2℃快速搅拌30分钟，得到分散均匀的三聚氯氰浆状物。维持体系温度2℃下加入100g酚基芳香族磺酸缩合物1a，在1小时内缓慢滴加16.5g质量分数为30％的NaOH及2g水稀释的水溶液，继续在2℃下反应2小时左右，取样测试三聚氯氰的转化率达到75％左右。维持体系温度2℃下加入冷却的对氨基苯磺酸钠水溶液(对氨基苯磺酸7.14g、水10g、30％NaOH 5.5g)，加完后保持2℃下滴加30％NaOH 5.5g，继续反应1-2小时，过滤出料，得到皮革鞣剂(编号1C)，固含量约35％，调节pH至约为4。

[0051] 实施例2

[0052] 本实施例提供一种皮革鞣剂，该皮革鞣剂的制备方法如下：

[0053] 磺化-缩合步骤：在带有温度计、N_2导入管、回流冷凝管及机械搅拌装置的恒温反应器中，加入100g苯酚，116g浓硫酸，在130℃进行苯酚磺化直到磺化物能溶于水。降温到80℃，加入133g水和72g尿素溶解后，控制温度在75℃，滴加140g质量分数为37％的甲醛溶液。甲醛加完后，保持温度在80℃，继续搅拌2小时，检查溶解性(1:50水溶液溶解完全)，溶解性合格后，降温到60℃左右，用约170g40％的NaOH溶液中和至pH7，冷却至室温。所得的产物是酚基芳香族磺酸缩合物即一种典型的辅助性合成鞣剂(编号2a)，固含量约50％。

[0054] 接枝改性步骤1：在清洁带有温度计、机械搅拌装置的恒温反应器中加入30g冰水，置于冰水混合的水浴中，加入仔细研磨的三聚氯氰粉末13.45g，开动搅拌，维持温度在0℃

快速搅拌30分钟，得到分散均匀的三聚氯氰浆状物。维持体系温度0℃下加入100g酚基芳香族磺酸缩合物2a，在1小时内缓慢滴加12g30％NaOH及30g水稀释的水溶液，加毕继续在0℃下反应2-3小时，直至三聚氯氰的转化率不再变化(约75％)。过滤出料，得到皮革鞣剂(编号2b)，固含量约35％，调节pH约4。

[0055] 接枝改性步骤2：在清洁带有温度计、机械搅拌装置的恒温反应器中加入60g冰水，置于冰水混合的水浴中，开动搅拌，加入仔细研磨的三聚氯氰粉末26.9g，维持温度在0℃快速搅拌30分钟，得到分散均匀的三聚氯氰浆状物。维持体系温度0℃下加入100g酚基芳香族磺酸缩合物2a，在1小时内缓慢滴加12.6g30％NaOH及24g水稀释的水溶液，继续在0℃下反应2小时左右，取样测试三聚氯氰的转化率达到65％左右。维持体系温度0℃下加入冷却的对氨基苯磺酸钠水溶液(对氨基苯磺酸8.8g、水10g、30％NaOH6.8g)，加完后保持0℃下滴加30％NaOH 6.8g，继续反应1-2小时，过滤出料，得到皮革鞣剂(编号2C)，固含量约35％，调节pH约4。

[0056] 实施例3

[0057] 本实施例提供一种皮革鞣剂，该皮革鞣剂的制备方法如下：

[0058] 磺化-二次缩合步骤：在带有温度计、N_2导入管、回流冷凝管及机械搅拌装置的恒温反应器中，加入100g苯酚，升温至60℃使其熔化并搅拌，再加116g浓硫酸，在110℃进行苯酚磺化6-8小时直到磺化物能溶于水。降温到70℃，加入133g水和72g尿素溶解后，控制温度在70℃之间滴加140g质量分数为37％的甲醛溶液。甲醛加完后，保持温度在78℃，继续搅拌2.5小时，检查溶解性(1:50水溶液溶解完全)，溶解性合格后，降温到60℃左右，加入苯酚71g，搅拌溶解后，维持温度在75℃，在2小时内滴加50g质量分数为37％的甲醛溶液，再保温反应2小时进行第二次缩合。降温到60℃，用约170g质量分数为40％的NaOH溶液中和至pH为6，冷却至室温。所得的产物是酚基芳香族磺酸缩合物即一种分子量较大的辅助性合成鞣剂(编号3a)，固含量约50％。

[0059] 接枝改性步骤1：在清洁带有温度计、机械搅拌装置的恒温反应器中加入30g冰水，置于冰水混合的水浴中，开动搅拌，加入仔细研磨的三聚氯氰粉末18.88g，维持温度在3℃快速搅拌30分钟，得到分散均匀的三聚氯氰浆状物。维持体系温度3℃下加入100g3a，在1小时内缓慢滴加13.6g30％NaOH及40g水配制的稀碱液，加毕继续在3℃下反应2.5小时，直至三聚氯氰的转化率不再变化(约70％)。过滤出料，得到皮革鞣剂(编号3b)，固含量约35％，调节pH约4。

[0060] 接枝改性步骤2：在清洁带有温度计、机械搅拌装置的恒温反应器中加入60g冰水，置于冰水混合的水浴中，开动搅拌，加入仔细研磨的三聚氯氰粉末37.75g，维持温度在3℃快速搅拌30分钟，得到分散均匀的三聚氯氰浆状物。维持体系温度3℃下加入100g3a，在1小时内缓慢滴加16.37g30％NaOH及48g水稀释的水溶液，继续在3℃下反应2小时左右，取样测试三聚氯氰的转化率达到60％左右。维持体系温度3℃下加入冷却的对氨基苯磺酸钠水溶液(对氨基苯磺酸14.16g、水10g、30％NaOH10.9g)，加完后保持3℃下滴加30％NaOH 10.9g，继续反应2小时，过滤出料得到皮革鞣剂(编号3C)，固含量约35％，调节pH约4。

[0061] 实施例4

[0062] 本实施例提供一种皮革鞣剂，该皮革鞣剂的制备方法如下：

[0063] 缩合-磺化-中和步骤：在带有温度计、N_2导入管、回流冷凝管及机械搅拌装置的恒

温反应器中，加入100g苯酚，10g浓硫酸，在62℃开始滴加73g质量分数为37％的甲醛溶液进行缩合反应，滴加过程中控制温度为80℃，大约1小时滴加完，加完甲醛后保温回流2小时。缩合完成后，进行真空脱水。脱水完成后降温到70℃左右，控制温度在73℃，滴加浓硫酸26g，滴加完毕后逐渐升温至88℃继续磺化3小时。取样完全溶于水，说明磺化反应完成。溶解性检查合格后，降温到60℃左右，用约52g40％的NaOH溶液中和至pH6.5，冷却至室温。所得的产物是酚基芳香族磺酸缩合物即一种替代性合成鞣剂(编号4a)，固含量约50％。

[0064] 接枝改性步骤：在清洁带有温度计、机械搅拌装置的恒温反应器中加入30g冰水，置于冰水混合的水浴中，开动搅拌，加入仔细研磨的三聚氯氰粉末15g，维持温度在4℃快速搅拌30分钟，得到分散均匀的三聚氯氰浆状物。维持体系温度4℃下缓慢滴加由100g4a、5.4g30％NaOH及42g水组成的水溶液，维持体系的pH为6.5，加完后，分三批加入加入总共3.5g$NaHCO_3$粉末，加毕继续在4℃下反应2小时。过滤出料，得到皮革鞣剂(编号4b)，固含量约35％，调节pH约4。

[0065] 本实施例中，替代性合成鞣剂分子结构中含的磺酸基相对较少，不宜引入过多的三聚氯氰活性结构，否则造成水溶性变差甚至出现不溶物。

[0066] 实施例5

[0067] 本实施例提供一种皮革鞣剂，该皮革鞣剂的制备方法如下：

[0068] ω-磺化和缩合同时进行的制备方法。在带有温度计、N_2导入管、回流冷凝管及机械搅拌装置的恒温反应器中，依次加入苯酚100，亚硫酸钠12份、亚硫酸氢钠14份、水25份，37％甲醛85份，搅拌并缓慢升温到70℃左右，停止加热，内温自行上升到100℃，保温3小时，取样检查，物料能全溶于水。降温用适量NaOH溶液中和到pH值6.5。

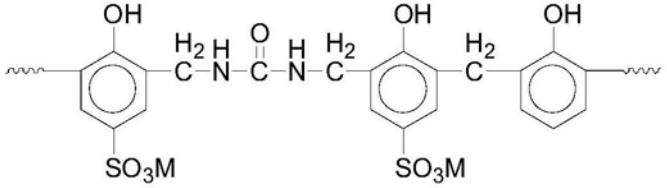
[0069] 接枝改性步骤：在清洁带有温度计、机械搅拌装置的恒温反应器中加入40g冰水，置于冰水混合的水浴中，开动搅拌，加入仔细研磨的三聚氯氰粉末16.3g，维持温度在3℃快速搅拌30分钟，得到分散均匀的三聚氯氰浆状物。维持体系温度3℃下缓慢滴加由100g5a、5.9g30％NaOH及34g水组成的水溶液，维持体系的pH只不高于7，加完后，分三批加入加入总共3.8g$NaHCO_3$粉末，加毕继续在3℃下反应2小时。过滤出料，得到皮革鞣剂(编号5b)，固含量约35％，调节pH约4。

[0070] 其中，ω-磺化磺化合成鞣剂分子结构中含的磺酸基也相对较少，不宜引入过多的三聚氯氰活性结构，否则造成水溶性变差甚至出现不溶物。

[0071] 实施例6

[0072] 商品化的磺化酚醛树脂合成鞣剂接枝改性：

[0073] 以德赛尔公司的商品德赛坦BTL为例，说明商品化磺化酚醛树脂合成鞣剂的接枝改性。德赛坦BTL的化学结构可大致示意为：

[0074] 

[0075] 其中，〰表示聚合物重复单元链段；M表示氢、碱金属阳离子、叔胺或季铵阳离子

[0076] 接枝改性步骤1：在清洁带有温度计、机械搅拌装置的恒温反应器中加入30g冰水，置于冰水混合的水浴中，开动搅拌，加入仔细研磨的三聚氯氰粉末16.37g，维持温度在2℃

快速搅拌30分钟，得到分散均匀的三聚氯氰浆状物。维持体系温度0-5℃下在1小时内缓慢滴加德赛坦BTL100g、8.9g30％NaOH碱液及20g水的混合液，控制反应体系的pH小于7。加毕继续在2℃下反应1小时，取样测试三聚氯氰的转化率达到75％左右。维持体系温度2℃下加入冷却的对氨基苯甲酸钠水溶液(对氨基苯甲酸3.0g、水7g、30％NaOH2.96g)，加完后保持0-5℃下滴加30％NaOH 2.96g，继续反应1-2小时，过滤出料得到皮革鞣剂(编号6-1)，固含量约35％，调节pH约4。

[0077] 接枝改性步骤2：在清洁带有温度计、机械搅拌装置的恒温反应器中加入60g冰水，置于冰水混合的水浴中，开动搅拌，加入仔细研磨的三聚氯氰粉末32.74g，维持温度在2℃快速搅拌30分钟，得到分散均匀的三聚氯氰浆状物。维持体系温度2℃下缓慢滴加由德赛坦BTL100g、15.38g30％NaOH碱液及20g水的混合液，体系的pH值维持在7以下。加完后继续在2℃下反应2小时左右，取样测试三聚氯氰的转化率达到65％左右。维持体系温度2℃下加入冷却的对氨基苯甲酸钠水溶液(对氨基苯甲酸8.5g、水10g、30％NaOH8.3g)，加完后保持2℃下滴加30％NaOH 8.3g，继续反应2小时，过滤出料得到皮革鞣剂(编号6-2)，固含量约35％，调节pH约4。

[0078] 试验例

[0079] 将实施例1～3中的部分样品，用于铬鞣革的复鞣和生皮的鞣制，测试和说明本发明实施方式的皮革鞣剂在结构上的创新带来性能上的变化。

[0080] 1.性能的测试和表征方法

[0081] (1)收缩温度：MSW-YD4数字式皮革收缩温度测试仪，陕西科技大学阳光电子研究所，检测标准ISO 3380-2015。

[0082] (2)增厚率＝(成品厚度-蓝皮厚度)/蓝皮厚度*100％，参考检测标准DSR-TM-00601。

[0083] (3)甲醛含量：检测标准ISO 17226-1-2008。

[0084] (4)耐紫外：检测标准ASTM D 1148-2013。

[0085] (5)白度：检测标准ISO 105-J03-2009(参考亮度)。

[0086] 2.皮革鞣剂作为复鞣剂使用

[0087] 应用工艺：铬鞣牛皮蓝皮，选择9个点测试厚度，中和到pH5，选取实施例中的部分样品对铬鞣革进行复鞣。液比1，温度45度，转180分钟，加甲酸1.5％转30分钟至PH3.7左右，水洗，出鼓，真空，干燥，振软，复测选定点位的厚度。测定结果如表1所示。

[0088] 表1皮革鞣剂作为铬鞣蓝皮复鞣剂使用的测试结果

[0089]

实施例	固含量，%	用量，%	蓝皮收缩温度，℃	复鞣革收缩温度，℃	增厚率，%	甲醛含量，ppm	耐紫外，级
1a	50	10	109.5	106.0	102.8	11	1
1b	35	14	108.2	102.8	103.0	11	1-2
1c	35	14	114.2	101.9	112.2	7	2
2a	50	10	110.5	102.8	116.1	13	2-3
2b	35	14	111.6	105.2	122.4	15	3
2c	35	14	111.3	106.5	119.4	10	3-4
3a	50	10	110.3	105.0	121.3	23	1-2

[0090]

3b	35	14	111.6	105.3	106.7	11	1-2
3c	35	14	111.4	109.1	110.8	13	2

[0091] 从表中数据可以看出:用1a、2a、3a结构的合成鞣剂复鞣蓝皮,复鞣革的收缩温度都有不同程度的降低,经三聚氯氰接枝改性引入活性结构后,实例2实例3结构的新型合成鞣剂成革的收缩温度呈上升趋势,实例1结构的新型合成鞣剂成革的收缩温度没有得到提升。从复鞣革的增厚率看,实例2实例3的新型合成鞣剂明显高于实例1,增厚率越大皮革越紧实丰满。三聚氯氰接枝改性后改变了合成鞣剂的分子结构,成革的耐光性能得到显著改善。整体而言,合成鞣剂经本发明提供的方法进行改性后,作为复鞣剂使用时在皮革的收缩温度、耐光性等方面有明显的改善。

[0092] 3.皮革鞣剂作为生皮的鞣剂使用

[0093] 1)鞣制实验裸皮准备:

[0094] ⑴绵羊服装皮,脱灰软化按照常规工艺进行,软化,脱脂,水洗,pH约7.5;

[0095] ⑵浸酸绵羊服装皮,用10%盐、2%NaHCO3和3%Na2CO3去酸到pH约7.5,充分水洗。

[0096] 2)鞣制工艺:液比100%,温度45℃,时间8小时。用量:去酸皮以碱皮重为计量基准,鞣剂用量为固体分5%计;脱灰软化皮,以碱皮重为计量基准鞣剂用量为固体分2.5%计。

[0097] 3)以未改性的合成鞣剂为对比样,即实施例中的a。实施例中用三聚氯氰接枝改性得到的b样及c样,即本发明实施方式的皮革鞣剂的鞣制,最佳的应用方法是,可以对裸皮不预先浸酸的情况下进行鞣制,或浸酸皮进行适当的去酸后再进行鞣制。较高的pH,更利于新型的合成鞣剂与生皮的氨基发生化学反应,产生鞣制作用。不浸酸鞣制的另一大好处在于,可以简化制革工艺,避免由浸酸工艺带来的大量的无机盐(防止生皮酸肿)、有机酸或/和无机酸的污染问题。鞣制后的皮革,可以用于进一步的加工。结果如表2所示。

[0098] 表2皮革鞣剂鞣制去酸羊皮服装皮的应用结果

[0099]

实施例	固含量,%	用量,%	收缩温度,℃	收缩温度提高,℃	白度	甲醛含量,ppm	耐紫外,级
1a	50	10	59.0		71.83	8	2
1b	35	14	72.4	(b-a) 13.4	82.2	4	2-3
1c	35	14	72.0	(c-a) 13.0	84.02	5	2-3
2a	50	10	57.6		40.51	60	4
2b	35	14	59.2	(b-a) 1.6	50.34	22	4-5
2c	35	14	68.4	(c-a) 8.2	64.37	16	4-5
3a	50	10	63.4		61.37	15	1
3b	35	14	64.5	(b-a) 1.1	74.48	13	3-4
3c	35	14	71.9	(c-a) 7.4	83.53	4	3-4

[0100] 注:去酸羊皮服装皮:生皮收缩温度59.9℃。

[0101] 从表中数据可以看出:1.不同分子结构的普通的酚类合成鞣剂1a、2a对生皮的鞣制作用都非常微弱,收缩温度没有实质性的提升;3a进行了二次缩合,分子量较大,含有一定量的非磺化的苯酚结构,因而显示出一定的鞣制性能,收缩温度比2a略有提升。2.三聚氯

氰接枝改性后的新型合成鞣剂1b、2b、3b、1c、2c、3c鞣制生皮体时现出不同的鞣制性能。从收缩温度提升程度来看，实施例1＞实施例2＞实施例3。这可能与鞣剂母体的亲水性大小有关，亲水性决定了鞣剂在水中的溶解性，以及向生皮纤维内的渗透性，亲水性越大，鞣剂的渗透性越好。实施例1分子结构中磺酸基含量最高，实施例2磺酸基含量次之，实施例3磺酸基含量最低，接枝改性引入疏水性的三聚氯氰结构后，合成鞣剂仍需要有足够的亲水性才能保证鞣剂好的水溶性、渗透性从而体现鞣性。除亲水性之外，鞣剂的分子量大小可能也是重要的影响因素，对于生皮鞣制而言，分子量过大对鞣剂的渗透有不利的影响。因此，设计合成鞣制性能优良的新型合成鞣剂需要从鞣剂的亲水性、分子量、接枝改性程度等多方面综合考虑。3.整体上来看，本发明实施例的皮革鞣剂可以具有良好的鞣制性能，羊皮生皮的收缩温度可以提高12℃以上，鞣制后的皮革具有良好的耐光性、很好的白度、很低的甲醛含量，可以用于进一步加工，制备绿色环保的、高档优质的皮革。本发明实施例提供的皮革鞣剂具有很大的应用潜力。

[0102] 综上所述，在传统的芳香族合成鞣剂的分子结构功能基团-酚羟基上进行化学转化，引入与皮革纤维能够产生共价键结合的活性基团及结构，实现将部分活性酚羟基基团的深度改性；而部分未实现化学改性活性酚羟基基团能与皮革产生一定的氢键等次级化学键结合，从化学结构方面而保留了具有传统意义上的合成鞣剂所具有的鞣性和鞣制作用，这是本发明重要的技术特征和思路。这种新植入的活性基团或结构，改变了一般的合成鞣剂分子结构特征，不仅能与胶原发生氢键或离子键结合，还能够与生皮胶原纤维间产生共价键结合而产生强烈的化学交联，从而明显地提升合成鞣剂的鞣制效应。

[0103] 以上所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。本发明的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本发明的范围，而是仅仅表示本发明的选定实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。