

(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
2022 年 8 月 11 日 (11.08.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/166201 A1

- (51) 国际专利分类号:
C14C 3/08 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/117900
- (22) 国际申请日: 2021 年 9 月 13 日 (13.09.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202110178497.6 2021年2月8日 (08.02.2021) CN
- (71) 申请人: 四川大学(SICHUAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国四川省成都市一环路南一段 24 号, Sichuan 610041 (CN)。
- (72) 发明人: 余跃(YU, Yue); 中国四川省成都市天府新区华阳天府大道南段846号附3号, Sichuan 610213 (CN)。 王亚楠(WANG, Yanan); 中国四川省成都市武侯区领事馆路9号3栋2单元9楼903号, Sichuan 610042 (CN)。 石碧(SHI, Bi); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号南园5栋37号, Sichuan 610044 (CN)。 郭雪茹(GUO, Xueru); 中国陕西省榆林市神木县神木镇府阳路南华电小区6号楼2单元602号, Shaanxi 719399 (CN)。 周建飞(ZHOU, Jianfei); 中国四川省成都市双流县华阳剑南大道南段338号2栋1单元7楼5号, Sichuan 610213 (CN)。 曾运航(ZENG, Yunhang); 中国四川省成都市武侯区领事馆路9号3栋2单元9楼903号, Sichuan 610042

(CN)。 张文华(ZHANG, Wenhua); 中国四川省成都市武侯区望江路29号华西新村17栋6楼22号, Sichuan 610044 (CN)。 曹明蓉(CAO, Mingrong); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号21舍55号, Sichuan 610044 (CN)。

(74) 代理人: 成都中亚专利代理有限公司(CHENGDU CENTRAL ASIA PATENT AGENCY CO., LTD); 中国四川省成都市武侯区科华北路65号世外桃源广场A座1702, Sichuan 610041 (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: LIGHT-COLOR MULTI-CARBOXYL OXIDIZED POLYSACCHARIDE TANNING AGENT, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种浅色多羧基氧化多糖鞣剂及其制备方法和应用

(57) Abstract: The present invention belongs to the technical field of leather and fur tanning agents. Disclosed are a light-color multi-carboxyl oxidized polysaccharide tanning agent, and a preparation method therefor and the use thereof. According to the preparation method for the light-color oxidized polysaccharide tanning agent provided in the present invention, a two-phase solution system is used. Compared with existing preparation technologies of oxidized polysaccharide tanning agents, the method can efficiently extract and remove colored substances generated during oxidation, and block a polymerization reaction between the colored substances and oxidized polysaccharide in a timely manner, thus achieving the effect of significantly reducing the chroma of an oxidation product. In addition, a catalytic oxidation system composed of a catalyst and hydrogen peroxide used in the present invention can ensure that the oxidized polysaccharide has sufficient carboxyl content and good coordination capacity with non-chromium metal salts, such that the oxidized polysaccharide tanning agent has a good application effect in leather or fur tanning.

(57) 摘要: 本发明属于皮革、毛皮鞣剂的技术领域, 公开了一种浅色多羧基氧化多糖鞣剂及其制备方法和应用。本发明提供的浅色氧化多糖鞣剂的制备方法, 采用了双相溶液体系, 与现有的氧化多糖鞣剂制备技术相比, 能高效萃取脱除氧化过程中产生的有色物质, 及时阻断其与氧化多糖的聚合反应, 从而达到显著降低氧化产物色度的效果。同时, 本发明使用的催化剂和过氧化氢组成的催化氧化体系可以确保氧化多糖具有足够的羧基含量, 与非铬金属盐具有优良的配位能力, 使得氧化多糖鞣剂在皮革或毛皮鞣制中具有优良的应用效果。

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))。

一种浅色多羧基氧化多糖鞣剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及皮革、毛皮鞣剂的技术领域，特别涉及一种浅色多羧基氧化多糖鞣剂及其制备方法和应用。

[0002] 背景技术

[0003] 多糖是由十个以上单糖通过糖苷键连接而形成的大分子化合物，具有来源广泛、可再生、安全无毒、成本低廉等优点，是制备生态鞣剂的理想原料。多糖在双氧水等氧化剂的强氧化作用下，糖单元结构中的羟基会被氧化为羧基，并且糖苷键会发生断裂。因此，多糖的深度氧化降解产物可以与非铬金属盐搭配，用于皮革或毛皮鞣制。

[0004] 文献（余跃，王亚楠，丁伟，等. 催化剂对双氧水氧化淀粉-锆配合物结构及鞣制性能的影响. 精细化工, 2018, 35(11): 1928-1934; Yu, Y., Wang, Y. N., Ding, W., et al. Preparation of highly-oxidized starch using hydrogen peroxide and its application as a novel ligand for zirconium tanning of leather. Carbohydrate Polymer, 2017, 174, 823-829.）报道了一种高温（70-98℃）和高双氧水用量（60 wt%）催化氧化淀粉制备深度氧化淀粉的方法。该方法存在的问题是产物颜色较深，用于鞣制会影响皮革或毛皮的色泽和感观，限制了其在无铬皮革制造中的应用。中国专利CN107119154B “宽分布的多官能团多糖基配体金属配合物鞣剂的制备方法”公开了一种高温（120-160℃）、高压（0.2-0.6 MPa）和高双氧水用量（40-100 wt%）催化氧化制备氧化多糖的方法，其存在的问题是高温高压条件更容易促成有色物质的生成。文献（王学川，李飞虎，强涛涛，等. 深度氧化淀粉的制备及在制革鞣制中的应用. 皮革科学与工程, 2013, 23(2): 5-8.）和中国专利CN102747173B “一种铝-氧化淀粉络合物鞣剂的制备方法”报道了一种加热条件下浓硝酸和偏钒酸铵催化氧化淀粉制备深度氧化淀粉的方法，得到的深度氧化淀粉同样富含有色物质，颜色较深。上述氧化多糖产生颜色问题的原因是，多糖在强氧化作用下

会被降解产生葡萄糖等单糖化合物，这类单糖化合物在受热或弱酸条件下会脱水转变为糠醛类化合物，该糠醛类化合物会进一步自聚或与氧化多糖聚合形成有色物质。

[0005] 发明内容

[0006] 为解决背景技术中的问题，本发明提供了一种浅色多羧基氧化多糖鞣剂及其制备方法和应用，通过本发明方法制备得到的浅色多羧基氧化多糖鞣剂颜色浅淡，与非铬金属盐配合使用后，不会对鞣制皮革或毛皮的颜色带来不利影响。

[0007] 为达到上述目的，本发明采用的第一个技术方案为：

[0008] 一种浅色多羧基氧化多糖鞣剂，该浅色多羧基氧化多糖鞣剂的原料包含：多糖、有机溶剂、催化剂和过氧化氢，其中，以多糖重量为基准计，所述有机溶剂的重量占1-15 wt%，所述催化剂的重量占0.05-2 wt%，所述过氧化氢的重量占30-80 wt%。

[0009] 进一步地，所述有机溶剂为四氢呋喃、乙酸乙酯和甲基异丁基酮中任一种或多种。

[0010] 进一步地，所述多糖为淀粉、糊精、纤维素、羧甲基纤维素钠和羧甲基淀粉钠中任一种。

[0011] 进一步地，所述催化剂为硫酸铜、硫酸亚铁和硫酸铁中任一种或多种。

[0012] 进一步地，所述浅色多羧基氧化多糖鞣剂还包含占所述多糖重量0-30 wt%的中性盐，所述中性盐为氯化钠、氯化钾、硫酸钠和硝酸钾中任一种或多种。

[0013] 进一步地，所述浅色多羧基氧化多糖鞣剂的羧基含量为5.2-13.1 mmol/g，重均相对分子质量为350-6000 g/mol，色度为1-50。

[0014] 本发明采用的第二个技术方案为：

[0015] 一种制备浅色多羧基氧化多糖鞣剂的方法，该方法包含：

[0016] 配制浓度为20-60%的多糖水溶液；

[0017] 向上述多糖水溶液中加入催化剂、有机溶剂和过氧化氢，在温度50-90℃下氧化反应0.5-4 h，得到氧化多糖溶液；以及

[0018] 向上述氧化多糖溶液中加入中性盐，搅匀后静置30 min，将水相和有机相充分分离，舍弃含有色物质的有机相，即得所述浅色多羧基氧化多糖鞣剂。

[0019] 本发明采用的第三个技术方案为：

[0020] 一种第一个技术方案的浅色多羧基氧化多糖鞣剂或采用第二个技术方案得到的浅色多羧基氧化多糖鞣剂在皮革或毛皮鞣制中的应用。

[0021] 进一步地，所述皮革或毛皮鞣制包含以下步骤：

[0022] 将按常规工艺得到的浸酸裸皮置于转鼓中，加入以浸酸裸皮重量计为80-200 wt%的浸酸液，4-21 wt%的非铬金属盐和1-4 wt%的氧化多糖鞣剂，其中氧化多糖鞣剂用量以该鞣剂的有效物含量计，转2-6 h后，用氧化镁或小苏打提碱至pH为3.8-4.5，调温至40℃，转2 h后，得到鞣制皮革；或

[0023] 将按常规工艺得到的浸酸毛皮置于转鼓或划槽中，加入以浸酸毛皮重量计为400-600 wt%的浸酸液，以加入水的体积计为13-32 g/L的非铬金属盐和2-6 g/L的氧化多糖鞣剂，其中氧化多糖鞣剂用量以该鞣剂的有效物含量计，转动或划动2-8 h后，用氧化镁或小苏打提碱至pH为3.6-4.2，调温至40℃，转动或划动2 h后，得到鞣制毛皮。

[0024] 进一步地，所述非铬金属盐为硫酸铝、硫酸锆和硫酸钛中任一种或多种。

[0025] 本发明能够制备浅色氧化多糖鞣剂的原理在于，在水相中加入与糠醛类物质结构或极性相近的有机溶剂形成双相溶液体系，使得反应过程中产生的小分子糠醛类物质能够迅速溶解在有机相中，而氧化多糖则溶解在水相中，及时阻断小分子糠醛类物质与氧化多糖聚合形成大分子有色物质。随后，将水相和有机相进行分离，舍弃含小分子糠醛类物质及其聚合物的有机相，即可达到脱色效果，制得浅色氧化多糖鞣剂。

[0026] 本发明的浅色氧化多糖鞣剂在双相溶液体系中制备得到，其特点是催化剂和过氧化氢组成的催化氧化体系可以对多糖进行深度氧化降解，使得氧化多糖鞣剂有足够的羧基与非铬金属盐配位，并且有足够低的分子量确保鞣剂能均匀渗透入皮中。更为关键的是，有机溶剂可以高效萃取氧化反应过程中产生的有色物质，使得氧化多糖鞣剂的颜色浅淡，不会对鞣制皮革或毛皮的颜色带来不利影响。

[0027] 本发明与现有技术相比，具有以下有益效果：

[0028] 本发明提供的浅色氧化多糖鞣剂显著降低了氧化产物的色度，本发明提供的浅

色氧化多糖鞣剂的制备方法，采用了双相溶液体系，与现有的氧化多糖鞣剂制备技术相比，能高效萃取脱除氧化过程中产生的有色物质，及时阻断其与氧化多糖的聚合反应，从而达到显著降低氧化产物色度的效果。

[0029] 本发明使用的催化剂和过氧化氢组成的催化氧化体系可以确保氧化多糖具有足够的羧基含量（5.2-13.1 mmol/g），与非铬金属盐具有优良的配位能力，使得氧化多糖鞣剂在皮革或毛皮鞣制中具有优良的应用效果。

[0030] 具体实施方式

[0031] 下面通过实例对本发明进行具体描述，有必要在此指出的是本实施例只用于对本发明进一步说明，不能理解为对本发明保护范围的限制，该领域的技术熟练人员可以根据上述本发明的内容作出一些非本质的改进和调整。

[0032] 以下实施例和对比例中，氧化多糖鞣剂的羧基含量测定方法：

[0033] 根据氧化多糖鞣剂的固含量，称取一定质量（ m ）的氧化多糖鞣剂配成水溶液，于阳离子交换柱（装载Amberlite IR120氢型强酸性阳离子交换树脂，直径35 mm，长度370 mm）上，以超纯水作为流动相，常温下恒速洗脱（1.7 mL/min）。收集洗脱液250 mL，于电位滴定仪上用NaOH标液（浓度 C_{NaOH} ）滴定溶液至pH为 8.3，记录样品消耗NaOH标液的体积（ V_{S-NaOH} ）。另称取相同质量的多糖配成水溶液进行空白滴定，记录空白消耗NaOH标液的体积（ V_{B-NaOH} ）。羧基含量计算公式如下：

[0034]

$$\text{羧基含量 (mmol/g)} = \frac{C_{NaOH} \times (V_{S-NaOH} - V_{B-NaOH})}{m}$$

[0035] 以下实施例和对比例中，氧化多糖鞣剂的重均相对分子质量测定方法：

[0036] 用蒸馏水配制质量浓度50 mg/mL的氧化多糖鞣剂溶液，经0.25 μ m微孔滤膜过滤后用于凝胶渗透色谱分析。色谱条件为：进样量100 μ L，流动相NaNO₃溶液（0.1 mol/L），TSK-gel GMPWXL色谱柱（7.8 mm $\times$ 300 mm），流速0.6 mL/min。

[0037] 以下实施例和对比例中，氧化多糖鞣剂的色度测定方法：

[0038] 用蒸馏水将氧化多糖鞣剂溶液稀释25倍，用蒸馏水做空白校正，采用色度仪依

据铂钴比色法测定氧化多糖鞣剂的色度值。

[0039] 实施例1

[0040] 浅色多羧基氧化淀粉鞣剂的制备：

[0041] 按重量份计，将40份淀粉、100份水、0.04份硫酸亚铁和3.2份四氢呋喃置于反应器中，滴加20份过氧化氢，在温度70℃下氧化反应4 h，得到氧化淀粉溶液；向上述溶液中加入6份氯化钠，搅拌均匀后静置30 min，将水相和有机相充分分离，舍弃含有色物质的有机相，最终得到水相，即浅色多羧基氧化淀粉鞣剂。

[0042] 在此步骤中，测定了氧化淀粉鞣剂的羧基含量、重均相对分子质量和色度，结果如表1所示。

[0043] 浅色多羧基氧化淀粉鞣剂在皮革鞣制中的应用：

[0044] 将按常规工艺得到的浸酸裸皮置于转鼓中，加入以浸酸裸皮重量计为140 wt%的浸酸液，13 wt%的硫酸铝和3 wt%的氧化淀粉鞣剂，其中氧化淀粉鞣剂用量以该鞣剂的有效物含量计，转4 h后，用氧化镁或小苏打提碱至pH为3.8-4.5，调温至40℃，转2 h后，得到鞣制皮革。

[0045] 对比例1

[0046] 按重量份计，将40份淀粉、100份水和0.04份硫酸亚铁置于反应器中，滴加20份过氧化氢，在温度70℃下氧化反应4 h，得到深色多羧基氧化淀粉鞣剂。

[0047] 该氧化淀粉鞣剂的检测指标和应用方法同实施例1，检测结果如表1所示。

[0048] 对比例2

[0049] 按重量份计，将40份淀粉、100份水和3.2份四氢呋喃置于反应器中，滴加20份过氧化氢，在温度70℃下氧化反应4 h，得到浅色少羧基氧化淀粉鞣剂。

[0050] 该氧化淀粉鞣剂的检测指标和应用方法同实施例1，检测结果如表1所示。

[0051] 对比例3

[0052] 按重量份计，将40份淀粉、100份水、0.04份硫酸亚铁和3.2份四氢呋喃置于反应器中，在温度70℃下氧化反应4 h，得到浅色少羧基氧化淀粉鞣剂。

[0053] 该氧化淀粉鞣剂的检测指标和应用方法同实施例1，检测结果如表1所示。

[0054] 表1氧化淀粉鞣剂的羧基含量、重均相对分子质量和色度的对比表

[0055]

	羧基含量 (mmol/g)	重均相对分子质量 (g/mol)	色度
实施例1	9.2	3372	24
对比例1	9.0	3267	500
对比例2	3.7	86436	18
对比例3	0.1	2734600	1

。

[0056] 由表1可看出，本发明实施例1提供的氧化淀粉鞣剂的羧基含量和重均相对分子质量与对比例1提供的方法制得的鞣剂较为接近，但是色度远低于对比例1所述鞣剂。由此说明，有机溶剂在不影响多糖氧化程度的同时，能够有效的脱除溶液中的有色物质，显著降低鞣剂的色度。此外，本发明提供的氧化淀粉鞣剂的羧基含量显著高于对比例2和对比例3所述鞣剂，而重均相对分子质量显著低于对比例2和对比例3所述鞣剂，因而其能够与非铬金属盐有效配位，并均匀地渗透入皮中发挥鞣制作用。由此可见，催化剂和过氧化氢组成的催化氧化体系能够有效地提高淀粉的氧化降解程度，确保鞣剂适合用于皮革的配位鞣制。综上所述，本发明所使用的有机溶剂、催化剂和过氧化氢对于制备浅色多羧基氧化多糖鞣剂均不可或缺。

[0057] 实施例2

[0058] 浅色多羧基氧化糊精鞣剂的制备：

[0059] 按重量份计，将20份糊精、100份水、0.02份硫酸铁和1.6份乙酸乙酯置于反应器中，滴加16份过氧化氢，在温度70℃下氧化反应0.5 h，得到氧化糊精溶液；将氧化糊精溶液搅拌均匀后静置30 min，待水相和有机相充分分离后，舍弃含有色物质的有机相，最终得到水相，即浅色多羧基氧化糊精鞣剂。

[0060] 本实施例中氧化糊精鞣剂的羧基含量为5.7 mmol/g；重均相对分子质量为1495 g/mol；色度为45。

[0061] 浅色多羧基氧化糊精鞣剂在皮革鞣制中的应用：

[0062] 将按常规工艺得到的浸酸裸皮置于转鼓中，加入以浸酸裸皮重量计为200 wt%的浸酸液，21 wt%的硫酸锆和4 wt%的氧化糊精鞣剂，其中氧化糊精鞣剂用量以该鞣剂的有效物含量计，转6 h后，用氧化镁或小苏打提碱至pH为3.8-4.5，调

温至40℃，转2 h后，得到鞣制皮革。

[0063] 实施例3

[0064] 浅色多羧基氧化纤维素鞣剂的制备：

[0065] 按重量份计，将60份纤维素、100份水、0.06份硫酸铜和4.8份四氢呋喃置于反应器中，滴加18份过氧化氢，在温度70℃下氧化反应2 h，得到氧化纤维素溶液；向上述溶液中加入18份氯化钾，搅拌均匀后静置30 min，将水相和有机相充分分离，舍弃含有色物质的有机相，最终得到水相，即浅色多羧基氧化纤维素鞣剂。

[0066] 本实施例中氧化纤维素鞣剂的羧基含量为11.8

mmol/g；重均相对分子质量为1115 g/mol；色度为10。

[0067] 浅色多羧基氧化纤维素鞣剂在皮革鞣制中的应用：

[0068] 将按常规工艺得到的浸酸裸皮置于转鼓中，加入以浸酸裸皮重量计为200 wt%的浸酸液，13 wt%的硫酸锆和3 wt%的氧化纤维素鞣剂，其中氧化纤维素鞣剂用量以该鞣剂的有效物含量计，转6 h后，用氧化镁或小苏打提碱至pH为3.8-4.5，调温至40℃，转2 h后，得到鞣制皮革。

[0069] 实施例4

[0070] 浅色多羧基氧化羧甲基纤维素钠鞣剂的制备：

[0071] 按重量份计，将20份羧甲基纤维素钠、100份水、0.001份硫酸铜和0.2份甲基异丁基酮置于反应器中，滴加6份过氧化氢，在温度90℃下氧化反应2 h，得到氧化羧甲基纤维素钠溶液；向上述溶液中加入6份硫酸钠，搅拌均匀后静置30 min，将水相和有机相充分分离，舍弃含有色物质的有机相，最终得到水相，即浅色多羧基氧化羧甲基纤维素钠鞣剂。

[0072] 本实施例中氧化羧甲基纤维素钠鞣剂的羧基含量为5.2 mmol/g；重均相对分子质量为6000 g/mol；色度为50。

[0073] 浅色多羧基氧化羧甲基纤维素钠鞣剂在毛皮鞣制中的应用：

[0074] 将按常规工艺得到的浸酸毛皮置于转鼓或划槽中，加入以浸酸毛皮重量计为600 wt%的浸酸液，以加入水的体积计为13 g/L的硫酸锆和2 g/L的氧化羧甲基纤维素钠鞣剂，其中氧化羧甲基纤维素钠鞣剂用量以该鞣剂的有效物含量计，转

动或划动8

h后,用氧化镁提碱至pH为3.0,用氧化镁或小苏打提碱至pH为3.6-4.2,调温至40℃,转动或划动2 h后,得到鞣制毛皮。

[0075] 实施例5

[0076] 浅色多羧基氧化羧甲基淀粉钠鞣剂的应用:

[0077] 按重量份计,将60份羧甲基淀粉钠、100份水、0.003份硫酸亚铁和0.6份甲基异丁基酮置于反应器中,滴加30份过氧化氢,在温度90℃下氧化反应4 h,得到氧化羧甲基淀粉钠溶液;向上述溶液中加入9份硝酸钾,搅拌均匀后静置30 min,将水相和有机相充分分离,舍弃含有色物质的有机相,最终得到水相,即浅色多羧基氧化羧甲基淀粉钠鞣剂。

[0078] 本实施例中氧化羧甲基淀粉钠鞣剂的羧基含量为13.1 mmol/g;重均相对分子质量为350 g/mol;色度为1。

[0079] 浅色多羧基氧化羧甲基淀粉钠鞣剂在毛皮鞣制中的应用:

[0080] 将按常规工艺得到的浸酸毛皮置于转鼓或划槽中,加入以浸酸毛皮重量计为400 wt%的浸酸液,以加入水的体积计为18 g/L的硫酸钛和4 g/L的氧化羧甲基淀粉钠鞣剂,其中氧化羧甲基淀粉钠鞣剂用量以该鞣剂的有效物含量计,转动或划动4 h后,用氧化镁提碱至pH为3.0,用氧化镁或小苏打提碱至pH为3.6-4.2,调温至40℃,转动或划动2 h后,得到鞣制毛皮。

[0081] 实施例6

[0082] 浅色多羧基氧化淀粉鞣剂的制备:

[0083] 按重量份计,将40份淀粉、100份水、0.002份硫酸铁和0.4份甲基异丁基酮置于反应器中,滴加32份过氧化氢,在温度90℃下氧化反应0.5 h,得到氧化淀粉溶液;将氧化淀粉溶液搅拌均匀后静置30 min,待水相和有机相充分分离后,舍弃含有色物质的有机相,最终得到水相,即浅色多羧基氧化淀粉鞣剂。

[0084] 本实施例中氧化淀粉鞣剂的羧基含量为8.6 mmol/g;重均相对分子质量为2319 g/mol;色度为10。

[0085] 浅色多羧基氧化淀粉鞣剂在毛皮鞣制中的应用:

[0086] 将按常规工艺得到的浸酸毛皮置于转鼓或划槽中,加入以浸酸毛皮重量计为50

0 wt%的浸酸液，以加入水的体积计为32 g/L的硫酸锆和6 g/L的氧化淀粉鞣剂，其中氧化淀粉鞣剂用量以该鞣剂的有效物含量计，转动或划动4 h后，用氧化镁或小苏打提碱至pH为3.6-4.2，调温至40℃，转动或划动2 h后，得到鞣制毛皮。

[0087] 实施例7

[0088] 浅色多羧基氧化糊精鞣剂的制备：

[0089] 按重量份计，将60份糊精、100份水、0.12份硫酸铁和9份乙酸乙酯置于反应器中，滴加48份过氧化氢，在温度50℃下氧化反应0.5 h，得到氧化糊精溶液；将氧化糊精溶液搅拌均匀后静置30 min，待水相和有机相充分分离后，舍弃含有色物质的有机相，最终得到水相，即浅色多羧基氧化糊精鞣剂。

[0090] 本实施例中氧化糊精鞣剂的羧基含量为12.9 mmol/g；重均相对分子质量为1326 g/mol；色度为15。

[0091] 浅色多羧基氧化糊精鞣剂在皮革鞣制中的应用：

[0092] 将按常规工艺得到的浸酸裸皮置于转鼓中，加入以浸酸裸皮重量计为80 wt%的浸酸液，4 wt%的硫酸钛和1 wt%的氧化糊精鞣剂，其中氧化糊精鞣剂用量以该鞣剂的有效物含量计，转2 h后，用氧化镁或小苏打提碱至pH为3.8-4.5，调温至40℃，转2 h后，得到鞣制皮革。

[0093] 实施例8

[0094] 浅色多羧基氧化纤维素鞣剂的制备：

[0095] 按重量份计，将40份纤维素、100份水、0.08份硫酸铜和6份乙酸乙酯置于反应器中，滴加12份过氧化氢，在温度50℃下氧化反应2 h，得到氧化纤维素溶液；向上述溶液中加入12份氯化钠，搅拌均匀后静置30 min，将水相和有机相充分分离，舍弃含有色物质的有机相，最终得到水相，即浅色多羧基氧化纤维素鞣剂。

[0096] 本实施例中氧化纤维素鞣剂的羧基含量为8.5 mmol/g；重均相对分子质量为867 g/mol；色度为20。

[0097] 浅色多羧基氧化纤维素鞣剂在毛皮鞣制中的应用：

[0098] 将按常规工艺得到的浸酸毛皮置于转鼓或划槽中，加入以浸酸毛皮重量计为50

0 wt%的浸酸液，以加入水的体积计为32 g/L的硫酸铝和6 g/L的氧化纤维素鞣剂，其中氧化纤维素鞣剂用量以该鞣剂的有效物含量计，转动或划动2 h后，用氧化镁或小苏打提碱至pH为3.6-4.2，调温至40℃，转动或划动2 h后，得到鞣制毛皮。

[0099] 实施例9

[0100] 浅色多羧基氧化羧甲基淀粉钠鞣剂的制备：

[0101] 按重量份计，将20份羧甲基淀粉钠、100份水、0.04份硫酸亚铁和3份乙酸乙酯置于反应器中，滴加10份过氧化氢，在温度50℃下氧化反应4 h，得到氧化羧甲基淀粉钠溶液；向上述溶液中加入3份氯化钾，搅拌均匀后静置30 min，将水相和有机相充分分离，舍弃含有色物质的有机相，最终得到水相，即浅色多羧基氧化羧甲基淀粉钠鞣剂。

[0102] 本实施例中氧化羧甲基淀粉钠鞣剂的羧基含量为6.3 mmol/g；重均相对分子质量为3647 g/mol；色度为40。

[0103] 浅色多羧基氧化羧甲基淀粉钠鞣剂在皮革鞣制中的应用：

[0104] 将按常规工艺得到的浸酸裸皮置于转鼓中，加入以浸酸裸皮重量计为140 wt%的浸酸液，21 wt%的硫酸钛和4 wt%的氧化羧甲基淀粉钠鞣剂，其中氧化羧甲基淀粉钠鞣剂用量以该鞣剂的有效物含量计，转2 h后，用氧化镁或小苏打提碱至pH为3.8-4.5，调温至40℃，转2 h后，得到鞣制皮革。

[0105] 最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明，但本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

发明概述

技术问题

问题的解决方案

发明的有益效果

权利要求书

- [权利要求 1] 一种浅色多羧基氧化多糖鞣剂，其特征在于，该浅色多羧基氧化多糖鞣剂的原料包含：多糖、有机溶剂、催化剂和过氧化氢，其中，以多糖重量为基准计，所述有机溶剂的重量占1-15 wt%，所述催化剂的重量占0.05-2 wt%，所述过氧化氢的重量占30-80 wt%。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的浅色多羧基氧化多糖鞣剂，其特征在于，所述有机溶剂为四氢呋喃、乙酸乙酯和甲基异丁基酮中任一种或多种。
- [权利要求 3] 如权利要求1所述的浅色多羧基氧化多糖鞣剂，其特征在于，所述多糖为淀粉、糊精、纤维素、羧甲基纤维素钠和羧甲基淀粉钠中任一种。
- [权利要求 4] 如权利要求1所述的浅色多羧基氧化多糖鞣剂，其特征在于，所述催化剂为硫酸铜、硫酸亚铁和硫酸铁中任一种或多种。
- [权利要求 5] 如权利要求1-4任一所述的浅色多羧基氧化多糖鞣剂，其特征在于，所述浅色多羧基氧化多糖鞣剂还包含占所述多糖重量0-30 wt%的中性盐，所述中性盐为氯化钠、氯化钾、硫酸钠和硝酸钾中任一种或多种。
- [权利要求 6] 如权利要求1所述的浅色多羧基氧化多糖鞣剂，其特征在于，所述浅色多羧基氧化多糖鞣剂的羧基含量为5.2-13.1 mmol/g，重均相对分子质量为350-6000 g/mol，色度为1-50。
- [权利要求 7] 一种制备如权利要求1-6任一所述的浅色多羧基氧化多糖鞣剂的方法，其特征在于，该方法包含：
配制浓度为20-60%的多糖水溶液；
向上述多糖水溶液中加入催化剂、有机溶剂和过氧化氢，在温度50-90℃下氧化反应0.5-4 h，得到氧化多糖溶液；以及
向上述氧化多糖溶液中加入中性盐，搅匀后静置30 min，将水相和有机相充分分离，舍弃含有色物质的有机相，即得所述浅色多羧基氧化多糖鞣剂。
- [权利要求 8] 一种如权利要求1-6任一所述的浅色多羧基氧化多糖鞣剂或采用如权

利要求7所述的方法制备得到的浅色多羧基氧化多糖鞣剂在皮革或毛皮鞣制中的应用。

[权利要求 9] 如权利要求8所述的应用，其特征在于，所述皮革或毛皮鞣制包含以下步骤：

将按常规工艺得到的浸酸裸皮置于转鼓中，加入以浸酸裸皮重量计为80-200 wt%的浸酸液，4-21 wt%的非铬金属盐和1-4 wt%的氧化多糖鞣剂，其中氧化多糖鞣剂用量以该鞣剂的有效物含量计，转2-6 h后，用氧化镁或小苏打提碱至pH为3.8-4.5，调温至40℃，转2 h后，得到鞣制皮革；或

将按常规工艺得到的浸酸毛皮置于转鼓或划槽中，加入以浸酸毛皮重量计为400-600 wt%的浸酸液，以加入水的体积计为13-32 g/L的非铬金属盐和2-6 g/L的氧化多糖鞣剂，其中氧化多糖鞣剂用量以该鞣剂的有效物含量计，转动或划动2-8 h后，用氧化镁或小苏打提碱至pH为3.6-4.2，调温至40℃，转动或划动2 h后，得到鞣制毛皮。

[权利要求 10] 如权利要求9所述的应用，其特征在于，所述非铬金属盐为硫酸铝、硫酸锆和硫酸钛中任一种或多种。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/117900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C14C 3/08(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) C14C 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; SIPOABS; CNKI; USTXT; EPTXT; WOTXT; ISI Web of Knowledge; 万方; 超星读秀; 四川大学, 鞣剂, 多糖, 淀粉, 糊精, 纤维素, 羧基, 过氧化氢, 双氧水, 催化剂, 有机溶剂, 四氢呋喃, 乙酸乙酯, 甲基异丁基酮, 硫酸铜, 硫酸亚铁, 硫酸铁, 浅色, 萃取, tanning agent, tannage, polysaccharide, polysaccharose, starch, dextrin, cellulose, carboxyl, perhydrol, hydrogen peroxide, H2O2, catalyzer, organic solvent, tetrahydrofuran, ethyl acetate, methyl isobutyl ketone, copper sulphate, ferric sulfate, ferrous sulfate, light color, extraction		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112831617 A (SICHUAN UNIVERSITY) 25 May 2021 (2021-05-25) claims 1-10	1-10
X	CN 106478884 A (SHAANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY) 08 March 2017 (2017-03-08) description, paragraphs 0003-0008	1, 3, 4
A	CN 110218822 A (SICHUAN UNIVERSITY et al.) 10 September 2019 (2019-09-10) entire document	1-10
A	CN 101575652 A (ZAOZHUANG CHAOYUE CORN STARCH CO., LTD.) 11 November 2009 (2009-11-11) entire document	1-10
A	EP 2607500 A1 (HERMES SELLIER) 26 June 2013 (2013-06-26) entire document	1-10
☐ 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 “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 03 November 2021		Date of mailing of the international search report 06 December 2021
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/117900

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112831617	A	25 May 2021	None			
CN	106478884	A	08 March 2017	None			
CN	110218822	A	10 September 2019	CN	1102128822	B	16 July 2021
CN	101575652	A	11 November 2009	CN	101575652	B	09 January 2013
EP	2607500	A1	26 June 2013	WO	2013093098	A1	27 June 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/117900

A. 主题的分类

C14C 3/08 (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)

C14C

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; CN TXT; DWPI; SIPOABS; CNKI; USTXT; EPTXT; WOTXT; ISI Web of Knowledge; 万方; 超星读秀; 四川大学, 鞣剂, 多糖, 淀粉, 糊精, 纤维素, 羧基, 过氧化氢, 双氧水, 催化剂, 有机溶剂, 四氢呋喃, 乙酸乙酯, 甲基异丁基酮, 硫酸铜, 硫酸亚铁, 硫酸铁, 浅色, 萃取, tanning agent, tannage, polysaccharide, polysaccharose, starch, dextrin, cellulose, carboxyl, perhydrol, hydrogen peroxide, H2O2, catalyzer, organic solvent, tetrahydrofuran, ethyl acetate, methyl isobutyl ketone, copper sulphate, ferric sulfate, ferrous sulfate, light color, extraction

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
PX	CN 112831617 A (四川大学) 2021年5月25日 (2021 - 05 - 25) 权利要求1-10	1-10
X	CN 106478884 A (陕西科技大学) 2017年3月8日 (2017 - 03 - 08) 说明书第0003-0008段	1、3、4
A	CN 110218822 A (四川大学 等) 2019年9月10日 (2019 - 09 - 10) 全文	1-10
A	CN 101575652 A (枣庄超越玉米淀粉有限公司) 2009年11月11日 (2009 - 11 - 11) 全文	1-10
A	EP 2607500 A1 (HERMES SELLIER) 2013年6月26日 (2013 - 06 - 26) 全文	1-10

☐ 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

“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

2021年11月3日

国际检索报告邮寄日期

2021年12月6日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

王萌

电话号码 86-(0512)-88997880

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/117900

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)
CN	112831617	A	2021年5月25日	无	
CN	106478884	A	2017年3月8日	无	
CN	110218822	A	2019年9月10日	CN 1102128822	B 2021年7月16日
CN	101575652	A	2009年11月11日	CN 101575652	B 2013年1月9日
EP	2607500	A1	2013年6月26日	WO 2013093098	A1 2013年6月27日