

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C14C 3/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810007506.X

[43] 公开日 2009年9月2日

[11] 公开号 CN 101519701A

[22] 申请日 2008.2.26

[21] 申请号 200810007506.X

[71] 申请人 罗地亚-恒昌(张家港)精细化工有限公司

地址 215617 江苏省张家港市杨舍镇张扬公路东化工城

[72] 发明人 杨颖颀

[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
代理人 楼仙英

权利要求书2页 说明书7页

[54] 发明名称

多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术

[57] 摘要

本发明涉及一种多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术,它包括多羟基烷基膦及其衍生物鞣剂鞣制初始液的配制;多羟基烷基膦及其衍生物鞣剂循环鞣制应用;和调整鞣剂、pH、稳定剂和缓冲剂的残液并保证皮革鞣制质量不变,重复以使浴液无限次使用。该技术使得鞣制浴液可以无限期地循环使用,无污水排放;且工艺简单,温度低,耗能小,节约环保,易于控制;易于生产全程检测,保障产品稳定一致。

1、多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术，它包括如下步骤：

A. 多羟基烷基膦及其衍生物鞣剂鞣制初始液的配制：

4) 鞣制初始液中加入了稳定剂，其中稳定剂是包含表面活性剂、多羟基化合物、磷盐、防腐剂的混合物，其用量为浸酸皮重的 0.1-2%或鞣制溶液的 0.1-3 克/升计算；

5) 鞣制初始液中加入了缓冲剂，其用量为浸酸皮重的 0.1-3%或鞣制溶液的 0.1-3 克/升；

6) 鞣制初始液中含有一种或者多种多羟基烷基膦及其衍生物，浓度为浸酸皮重的 1-5%或鞣制溶液的 1-7 克/升；

B. 多羟基烷基膦及其衍生物鞣剂循环鞣制应用：

在鞣制初始液中加入浸酸皮，转动 90-360 min，分次加入碱，使溶液的 pH 逐渐升高至 5-7；继续转动 60-360min；出皮；鞣制完成的皮经过水洗，进入常规的鞣制后步骤；残液用微量滴定试验箱通过碘滴定液测定鞣制残液中多羟基烷基膦及其衍生物浓度，进行分析调整至初始鞣剂含量并应用酸性物 pH 调整至 3-5 之间；

C. 在上述调整好鞣剂和 pH 的溶液中添加 0-1/2 在步骤 A 中提及的稳定剂和缓冲剂；完全调整好鞣剂、pH、稳定剂和缓冲剂的残液就可以继续使用，并保证皮革鞣制质量不变；重复该步骤可达到溶液无限次使用的目的。

2、权利要求 1 所述的多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术，其特征在于表面活性剂是十二烷基醇聚氧乙烯 9 醚。

3、权利要求 1 所述的多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术，其特征在于多羟基化合物是白糖、聚乙烯醇、聚乙烯醇。

4、权利要求 1 所述的多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术，其特征在于磷盐可以是正磷盐、焦磷酸盐、偏磷酸盐、磷酸氢盐及其衍生物。

5、权利要求 1 所述的多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术，其特征在于缓冲剂是甲酸、乙酸及其强碱盐的混合物。

6、权利要求 1 所述的多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术，其特征在于缓冲剂是甲酸和甲酸钠的混合物。

7、权利要求 1 所述的多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术，其特征在于多羟基烷基膦及其衍生物是四羟甲基氯化磷及其与尿素的聚合物、四羟乙基氯化磷及其与尿素的聚合物、四羟丙基氯化磷及其与尿素的聚合物、四羟正丁基氯化磷及其与尿素的聚合物、四羟正戊基氯化磷及其与尿素的聚合物、四羟甲基硫酸磷及其与尿素的聚合物和/或四羟乙基硫酸磷及其与尿素的聚合物。

8、权利要求 1 所述的多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术，其特征在于酸性物是硫酸氨、甲酸、醋酸、乳酸、盐酸、硫酸、硝酸、磷酸中的一种或几种。

多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术

技术领域

本发明涉及一种多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术，具体的说是涉及一种多羟基烷基膦及其衍生物在循环利用过程中工艺技术和有效物监测的方法的环保技术。

技术背景

皮革工业是重污染行业之一，特别是皮革鞣制工序。由于大多数的鞣剂都为有毒有害化学物。金属鞣剂尤其是铬鞣剂，已经成为当今皮革鞣制的最主要化学品，每年作为皮革鞣剂的盐基型性硫酸铬的消耗达到 22,000-27,000 吨（折合红矾），这些重金属有大约一半被排放（排放后有部分进行处理填埋），被皮革结合吸收部分在皮革制品垃圾化后进入环境，由于硫酸铬在自然环境下有向红矾转化的极大倾向，因而，铬鞣剂也成为了制革工业的头号污染化学品。为了尽可能多的减少铬鞣剂排放，科学家们进行了广泛深入地研究。段镇基等研究了 PCPA（丙烯酸树脂）助鞣剂，提高铬鞣剂吸收以便减少铬鞣剂使用，张铭让等研究了高吸收铬鞣剂等，提高铬鞣剂的利用率技术虽然取得了非常骄人的成绩，但还是无法从根本上解决铬鞣剂对环境的伤害和对人体的潜在危害。同时，也有众多科学家研究利用铬鞣废液循环使用技术，但由于种种技术因素制约始终无法在工业生产中得到推广。醛鞣剂是另一类广泛使用的有机鞣剂。甲醛曾广泛应用于毛皮行业，但由于其极大的挥发性和有毒有害性，已经被国家严格禁止应用。戊二醛及其衍生物拥有独特鞣制特性目前仍是皮革工业的经常使用的鞣剂，但是戊二醛及其衍生物鞣剂对环境和对人体的伤害仍然存在。噁唑烷鞣剂是新型的一类有机鞣剂，美国陶氏公司对此研究颇深，但未见其循环应用报道。植物鞣剂鞣制皮革是优质的环保鞣制技术，完全可以循环使用，但是由于其特定的鞣革特点，单独鞣制只能完成小部分种类皮

革需求。多羟基烷基膦及其衍生物以及复合产品是一类新型的有机鞣剂，具有优异的鞣制性能。但是无论怎样的鞣剂都不会完全被皮革吸收，同时，鞣制残液中含有大量未被皮革吸收的食盐等物质，所有这些物质如果被排放，不仅对环境产生巨大伤害，而且也是巨大的物质浪费。

发明内容

本发明的目的在于提供一种节约资源减少环境污染的多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术。

本发明的目的是这样实现的：一种多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术，它包括如下步骤：

A.多羟基烷基膦及其衍生物鞣剂鞣制初始液的配制：

1) 鞣制初始液中加入了稳定剂，其中稳定剂是包含表面活性剂、多羟基化合物、磷盐、防腐剂等的混合物，其用量为浸酸皮重的 0.1-2%或鞣制溶液的 0.1-3 克/升计算；

2) 鞣制初始液中加入了缓冲剂，其用量为浸酸皮重的 0.1-3%或鞣制溶液的 0.1-3 克/升；

3) 鞣制初始液中含有一种或者多种多羟基烷基膦及其衍生物，浓度为浸酸皮重的 1-5%或鞣制溶液的 1-7 克/升；

B.多羟基烷基膦及其衍生物鞣剂循环鞣制应用：

在鞣制初始液中加入浸酸皮，转动 90-360 分，分次加入碱，使溶液的 pH 逐渐升高至 5-7；继续转动 60-360 分；出皮；鞣制完成的皮经过水洗，进入常规的鞣制后步骤。残液用微量滴定试验箱通过碘滴定液测定鞣制残液中多羟基烷基膦及其衍生物浓度，进行分析调整至初始鞣剂含量并应用酸性物 pH 调整至 3-5 之间；

C.在上述调整好鞣剂和 pH 的溶液中添加 0-1/2 在步骤 A 中提及的稳定剂和缓冲剂；完全调整好鞣剂、pH、稳定剂和缓冲剂的残液就可以继续使用，并保证皮革鞣制质量不变；重复该步骤可达到溶液无限次使用的目的。

其中，表面活性剂可以是十二烷基醇聚氧乙烯（9）醚（AEO-9）或其他；多羟基化合物可以是白糖、聚乙烯醇、聚乙醇等；磷盐可以是正磷盐、焦磷酸盐、偏磷酸盐、磷酸氢盐及其衍生物。

其中，缓冲剂可以是甲酸、乙酸及其强碱盐的混合物，例如：甲酸和甲酸钠的混合物

其中，其中多羟基烷基膦及其衍生物是四羟甲基氯化磷及其与尿素的聚合物、四羟乙基氯化磷及其与尿素的聚合物、四羟丙基氯化磷及其与尿素的聚合物、四羟正丁基氯化磷及其与尿素的聚合物、四羟正戊基氯化磷及其与尿素的聚合物、四羟甲基硫酸磷及其与尿素的聚合物和/或四羟乙基硫酸磷及其与尿素的聚合物。

其中，应用酸性物可以是硫酸氨、甲酸、醋酸、乳酸、盐酸、硫酸、硝酸、磷酸中的一种或几种。

本发明与现有技术相比，该技术使得鞣制浴液可以无限期地循环使用，无污水排放；且工艺简单，温度低，耗能小，节约环保，易于控制；易于生产全程检测，保障产品稳定一致。

具体实施方式

以下结合实施例进一步说明本发明

实施例 1：一种多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术

1. 多羟基烷基膦及其衍生物鞣剂鞣制初始液的配制：

鞣制初始液中加入了稳定剂十二烷基醇聚氧乙烯（9）醚（AEO-9）、白糖、焦磷酸盐和防腐剂的混合物，其用量为浸酸皮重的 0.1；鞣制初始液中加入了缓冲剂甲酸和甲酸钠的混合物，其用量为浸酸皮重的 3%；鞣制初始液中含有四羟甲基氯化磷及其与尿素的聚合物，浓度为浸酸皮重的 1%；

2. 多羟基烷基膦及其衍生物鞣剂循环鞣制应用：

在鞣制初始液中加入浸酸皮，转动 360 分，分次加入碱，使溶液的 pH 逐渐升高至 5-7。继续转动 60 分。出皮。鞣制完成的皮经过水洗，进入常规的鞣制后步骤。残液用微量滴定试验箱通过碘滴

定液测定鞣制残液中多羟基烷基磷及其衍生物浓度，进行分析调整至初始鞣剂含量并应用硫酸氨 pH 调整至 3-5 之间；

3. 在上述调整好鞣剂和 pH 的浴液中添加 1/2 在步骤 1 中提及的稳定剂和缓冲剂；完全调整好鞣剂、pH、稳定剂和缓冲剂的残液就可以继续使用，并保证皮革鞣制质量不变；重复该步骤可达到浴液无限次使用的目的。

实施例 2：一种多羟基烷基磷及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术

1. 多羟基烷基磷及其衍生物鞣剂鞣制初始液的配制：

鞣制初始液中加入了稳定剂十二烷基醇聚氧乙烯（9）醚（AEO-9）、聚乙烯醇、正磷盐和防腐剂等的混合物，其用量为浸酸皮重的 2%；鞣制初始液中加入了缓冲剂甲酸和甲酸钠的混合物，其用量为浸酸皮重的 0.1%；鞣制初始液中含有四羟丙基氯化磷及其与尿素的聚合物，浓度为浸酸皮重的 5%；

2. 多羟基烷基磷及其衍生物鞣剂循环鞣制应用：

在鞣制初始液中加入浸酸皮，转动 90 分，分次加入碱，使溶液的 pH 逐渐升高至 5-7。继续转动 360 分。出皮。鞣制完成的皮经过水洗，进入常规的鞣制后步骤。残液用微量滴定试验箱通过碘滴定液测定鞣制残液中多羟基烷基磷及其衍生物浓度，进行分析调整至初始鞣剂含量并应用甲酸 pH 调整至 3-5 之间；

3. 调整好的残液就可以继续使用，并保证皮革鞣制质量不变；重复该步骤可达到浴液无限次使用的目的。

实施例 3：一种多羟基烷基磷及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术

1. 多羟基烷基磷及其衍生物鞣剂鞣制初始液的配制：

鞣制初始液中加入了稳定剂十二烷基醇聚氧乙烯（9）醚（AEO-9）、聚乙烯醇、偏磷酸盐和防腐剂等的混合物，其用量为浸酸皮重的 1%；鞣制初始液中加入了缓冲剂，其用量为浸酸皮重的 1.5%；鞣制初始液中含有四羟乙基氯化磷及其与尿素的聚合物，浓度为浸酸皮重的 3%；

2. 多羟基烷基磷及其衍生物鞣剂循环鞣制应用：

在鞣制初始液中加入浸酸皮，转动 230 分，分次加入碱，使溶液的 pH 逐渐升高至 5-7。继续转动 210 分。出皮。鞣制完成的皮经过水洗，进入常规的鞣制后步骤。残液用微量滴定试验箱通过碘滴定液测定鞣制残液中多羟基烷基膦及其衍生物浓度，进行分析调整至初始鞣剂含量并应用醋酸 pH 调整至 3-5 之间；

3. 在上述调整好鞣剂和 pH 的溶液中添加 1/4 在步骤 1 中提及的稳定剂和缓冲剂；完全调整好鞣剂、pH、稳定剂和缓冲剂的残液就可以继续使用，并保证皮革鞣制质量不变；重复该步骤可达到溶液无限次使用的目的。

实施例 4：一种多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术

1. 多羟基烷基膦及其衍生物鞣剂鞣制初始液的配制：

鞣制初始液中加入了稳定剂十二烷基醇聚氧乙烯（9）醚（AEO-9）、白糖、磷酸氢盐和防腐剂等的混合物，其用量为鞣制溶液的 0.1 克/升；鞣制初始液中加入了缓冲剂甲酸和甲酸钠的混合物，其用量为鞣制溶液的 3 克/升；鞣制初始液中含有四羟正丁基氯化膦及其与尿素的聚合物，浓度为鞣制溶液的 1 克/升；

2. 多羟基烷基膦及其衍生物鞣剂循环鞣制应用：

在鞣制初始液中加入浸酸皮，转动 360 分，分次加入碱，使溶液的 pH 逐渐升高至 5-7。继续转动 60 分。出皮。鞣制完成的皮经过水洗，进入常规的鞣制后步骤。残液用微量滴定试验箱通过碘滴定液测定鞣制残液中多羟基烷基膦及其衍生物浓度，进行分析调整至初始鞣剂含量并应用乳酸 pH 调整至 3-5 之间；

3. 在上述调整好鞣剂和 pH 的溶液中添加 1/2 在步骤 1 中提及的稳定剂和缓冲剂；完全调整好鞣剂、pH、稳定剂和缓冲剂的残液就可以继续使用，并保证皮革鞣制质量不变；重复该步骤可达到溶液无限次使用的目的。

实施例 5：一种多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术

1. 多羟基烷基膦及其衍生物鞣剂鞣制初始液的配制：

鞣制初始液中加入了稳定剂十二烷基醇聚氧乙烯（9）醚

(AEO-9)、聚乙烯醇、正磷盐、焦磷酸盐和防腐剂等的混合物，其用量为鞣制溶液的 3 克/升；鞣制初始液中加入了缓冲剂甲酸和甲酸钠的混合物，其用量为鞣制溶液的 0.1 克/升；鞣制初始液中含有四羟正戊基氯化磷及其与尿素的聚合物，浓度为鞣制溶液的 7 克/升；

2. 多羟基烷基膦及其衍生物鞣剂循环鞣制应用：

在鞣制初始液中加入浸酸皮，转动 90 分，分次加入碱，使溶液的 pH 逐渐升高至 5-7。继续转动 360 分。出皮。鞣制完成的皮经过水洗，进入常规的鞣制后步骤。残液用微量滴定试验箱通过碘滴定液测定鞣制残液中多羟基烷基膦及其衍生物浓度，进行分析调整至初始鞣剂含量并应用盐酸 pH 调整至 3-5 之间；

3. 在上述调整好的残液就可以继续使用，并保证皮革鞣制质量不变；重复该步骤可达到溶液无限次使用的目的。

实施例 6：一种多羟基烷基膦及其衍生物在皮革鞣制应用中循环利用技术

1. 多羟基烷基膦及其衍生物鞣剂鞣制初始液的配制：

鞣制初始液中加入了稳定剂十二烷基醇聚氧乙烯（9）醚（AEO-9）、聚乙烯醇、聚乙醇、焦磷酸和防腐剂等的混合物，其用量为鞣制溶液的 1.5 克/升；鞣制初始液中加入了缓冲剂磷酸盐和磷酸氢盐的混合物，其用量为鞣制溶液的 1.6 克/升；鞣制初始液中含有四羟甲基氯化磷及其与尿素的聚合物以及四羟甲基硫酸磷及其与尿素的聚合物，浓度为鞣制溶液的 4 克/升；

2. 多羟基烷基膦及其衍生物鞣剂循环鞣制应用：

在鞣制初始液中加入浸酸皮，转动 220 分，分次加入碱，使溶液的 pH 逐渐升高至 5-7。继续转动 210 分。出皮。鞣制完成的皮经过水洗，进入常规的鞣制后步骤。残液用微量滴定试验箱通过碘滴定液测定鞣制残液中多羟基烷基膦及其衍生物浓度，进行分析调整至初始鞣剂含量并应用硫酸 pH 调整至 3-5 之间；

3. 在上述调整好鞣剂和 pH 的溶液中添加 1/4 在步骤 1 中提及的稳定剂和缓冲剂；完全调整好鞣剂、pH、稳定剂和缓冲剂的残液

就可以继续使用，并保证皮革鞣制质量不变；重复该步骤可达到浴液无限次使用的目的。