

(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
2018年12月20日 (20.12.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/227894 A1

(51) 国际专利分类号:

D06P 3/66 (2006.01) **C08J 3/07** (2006.01)

D06P 1/38 (2006.01) **C08L 1/02** (2006.01)

D06P 1/81 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/113756

(22) 国际申请日: 2017年11月30日 (30.11.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201710450590.1 2017年6月15日 (15.06.2017) CN

(71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市南沙区环市大道南25号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN).

(72) 发明人: 付时雨 (FU, Shiyu); 中国广东省广州市南沙区环市大道南25号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。 王文波 (WANG, Wenbo); 中国广东省广州市南沙区环市大道南25号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天

河区体育西路中石化大厦B塔4416室, Guangdong 510620 (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

(54) Title: HIGH-CONCENTRATION AND DEEP DYEING METHOD FOR NANOCELLULOSE

(54) 发明名称: 一种纳米纤维素的高浓深度染色方法

(57) Abstract: Disclosed in the present invention is a high-concentration and deep dyeing method for nanocellulose. Said method comprises the steps of: adding a strong electrolyte salt to an aqueous solution of nanocellulose, performing centrifugation, and then adding ethanol and water to formulate a nanocellulose mixed solution; adding an active dye, an alkali or a strong alkali weak acid salt to the mixed solution, and then heating, condensing and refluxing the solution; and after completion of the reaction, performing centrifugation, and collecting the precipitate, so as to obtain deeply dyed nanocellulose. The concentration of the nanocellulose in the present invention can be increased to 5%-10% from 0.5%-2% of common nanocellulose in a dyeing reaction, thereby increasing the graft rate. The dye-uptake of a dye can be increased to 50%-70% from 20%-40% of common nanocellulose, thereby increasing the utilization rate of the dye. The present invention is beneficial to the treatment of reaction wastewater. Furthermore, the dyed nanocellulose prepared by the present invention has very good stability, does not easily fade, is small in size, and has a high dyeability, being desirable to be applied in fields such as nanocellulose inkjet printing and paper anti-counterfeiting, having high practical value.

(57) 摘要: 本发明公开了一种纳米纤维素的高浓深度染色方法。该方法在纳米纤维素水溶液中加入强电解质盐后离心, 再加入乙醇、水配置纳米纤维素混合液。在混合液中加入活性染料、碱或强碱弱酸盐后加热冷凝回流。反应完成后离心, 收集沉淀即为深度染色的纳米纤维素。本发明中纳米纤维素的浓度可由普通纳米纤维素染色反应中的 0.5%-2% 提高至 5%-10%, 提高接枝率。染料上染率可由普通纳米纤维素染色的 20%-40% 提高至 50%-70%, 提高了染料利用率。本发明有利于反应废水的处理。且本发明制得的染色纳米纤维素具有非常好的稳定性, 不易褪色, 尺寸小, 染色度高, 有希望应用于纳米纤维素的喷墨打印及纸张的防伪等领域中, 具有很强的实用价值。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种纳米纤维素的高浓深度染色方法

[1] 技术领域

[2] 本发明属于纳米纤维材料领域，具体涉及一种纳米纤维素的高浓深度染色方法。

[3] 背景技术

[4] 由于纳米纤维素在浓度稍大时即会呈现果冻状，因此纳米纤维素与活性染料在普通水溶液中进行接枝反应时的浓度一般为 0.5%-2%，很难实现纳米纤维素的深度染色及染料的充分利用。且由于纳米纤维素和活性染料均具有很强的负电性，因此在反应过程中必须加入大量强电解质盐来抵消该负电性影响，大量盐的加入亦增加了废水处理的难度。本发明方法可将反应过程中的纳米纤维素浓度提高至 5%-10%，实现纳米纤维素的高浓深度无盐染色。极大地提高了活性染料在纳米纤维素上的接枝量和染料上染率。制备得到的纳米纤维素有希望用于纸张的防伪或纳米纤维素的喷墨打印等领域，具有很强的实用价值。

[5] 发明内容

[6] 为了克服现有技术的不足，本发明提供了一种纳米纤维素的高浓深度染色方法。本发明制备的染色纳米纤维素尺寸小，染色度高，有很大希望应用于纳米纤维素的喷墨打印及纸张的防伪等领域中，具有很强的实用价值。

[7] 本发明通过以下技术方案实现。

[8] 一种纳米纤维素的高浓深度染色方法，包括以下步骤：

[9] （1）在纳米纤维素水溶液中加入强电解质盐，离心使纳米纤维素沉淀；然后将所得沉淀分散到乙醇中，再加水，配制纳米纤维素混合液；

[10] （2）在步骤（1）所得纳米纤维素混合液中加入活性染料，再加入碱或强碱弱酸盐，搅拌均匀后升温，冷凝回流反应，使染料充分上染到纳米纤维素上；

[11] （3）反应完成后，用冷水将反应容器迅速冷却，用高速冷冻离心机离心分离反应液除掉未反应完的染料和纤维表面浮色，将得到的沉淀分散到强电解质盐的水溶液中，重复离心，直至上清液无色，分离得到的沉淀即为深度染色的纳

米纤维素。

[12] 优选的，步骤（1）所述强电解质盐为 NaCl、KCl、Na₂SO₄ 和 K₂SO₄ 中的一种或几种；所述强电解质盐的用量为纳米纤维素水溶液的 0.5wt%-3wt%。

[13] 优选的，步骤（1）所述纳米纤维素混合液中纳米纤维素与水的质量比为 5:95-10:90，乙醇与水的体积比为 50:50-95:5。

[14] 优选的，步骤（2）所述活性染料为活性红、活性橙、活性黄、活性绿、活性蓝、活性紫、活性棕、活性灰和活性黑中的一种或几种；所述活性染料的用量为纳米纤维素的 0.2 wt%-30 wt%。

[15] 优选的，步骤（2）的反应液中加入强电解质盐或不加入强电解质盐；所述强电解质盐为 NaCl、KCl、Na₂SO₄ 和 K₂SO₄ 中的一种或几种；所述强电解质盐在反应液中的用量为 0-40g/L。

[16] 优选的，步骤（2）所述碱或强碱弱酸盐为氨水、NaOH、KOH、Na₂CO₃、K₂CO₃ 和 pH 缓冲液中的一种或几种。

[17] 优选的，步骤（2）中强电解质盐、活性染料、碱或强碱弱酸盐可在升温前加入亦可在升温后加入，亦可部分在升温前加入部分在升温后加入。

[18] 优选的，步骤（2）中，反应液的 pH 值为 9-13，反应时间为 30-240min，反应温度为 60 °C -80 °C。

[19] 优选的，步骤（3）中，反应完成后可用酸将反应液 pH 值调至中性，亦可不用酸调节 pH 值，多次离心分离，直至溶液 pH 值至中性；调节 pH 值为中性时所用的酸为 HCl 溶液、H₂SO₄ 溶液、HNO₃ 溶液、H₃PO₄ 溶液和 CH₃COOH 溶液中的一种或多种。

[20] 优选的，步骤（3）所述强电解质盐为 NaCl、KCl、Na₂SO₄ 和 K₂SO₄ 中的一种或几种；所述强电解质盐在水溶液中的浓度为 0.5 wt%-3 wt%。

[21] 优选的，一种纳米纤维素的高浓深度染色方法，包括以下步骤：

[22] 在纳米纤维素水溶液中加入 0.5 wt%-3 wt% 的强电解质盐，高速离心使纳米纤维素沉淀。按一定比例配制纳米纤维素、乙醇、水混合液。在制备的混合液中加入 0-40g/L NaCl、0.2 wt%-30 wt% 的活性染料、5-40g/L Na₂CO₃。搅拌均匀后，升温到 80-90 °C，使其冷凝回流，反应 30-240min。反应完成后，用冷水将

反应容器迅速冷却，用高速冷冻离心机离心分离反应液。将得到的沉淀充分分散到乙醇水混合液或 0.5 wt%-3 wt% 的强电解质盐溶液中，重复离心，直至上清液无色，分离得到的沉淀即为深度染色的纳米纤维素。

[23] 在本发明中纳米纤维素是在乙醇、水混合液中与活性染料进行反应的。由于纳米纤维素、活性染料均不溶于乙醇，因此实际反应过程中纳米纤维素与活性染料只是在混合液中的少量水中进行接枝反应。

[24] 与现有技术相比，本发明具有以下优点和有益效果：

[25] 1、本发明可实现高浓纳米纤维素与高浓染料的接枝反应。反应过程中的纳米纤维素浓度可由纳米纤维素普通水溶液染色中的 0.5 wt%-2 wt% 提高至 5 wt%-10 wt%，可极大地提高纳米纤维素的染色深度。染料上染率可由纳米纤维素普通水溶液染色中的 20%-40% 提高至 50%-70%，可大幅提高染料利用率，减少了染料的无效水解。

[26] 2、本发明的接枝反应是在高浓度下进行的，无需加入强电解质盐即能实现纳米纤维素与活性染料的接枝反应，减少了洗涤用水量及洗涤后水的含盐量，有利于反应废水的处理。

[27] 3

[28] 、本发明中纳米纤维素与活性染料采用共价键结合，具有非常好的稳定性，不易褪色，且整个染色过程中无毒性物质参与或生成，制备得到的纳米纤维素有望用于纸张的防伪领域或纳米纤维素打印领域，具有很高的实用价值。

[29] 具体实施方式

[30] 以下结合实例对本发明的具体实施作进一步的说明，但本发明的实施方式不限于此。

[31] 以下所述及的接枝量、上染率分别根据以下方法测定：对不同染料进行紫外可见全波长扫描，确定其最大吸收峰对应波长（例如 Reactive Red 120 在 513nm 处有最大吸收峰）；在该波长下做染料的标准曲线；收集反应完成后多次离心的离心液，测其体积及吸光度；根据标准曲线计算离心液中染料含量，染料在纳米纤维素上的接枝量及染料上染率。具体计算公式如下：

[32] 接枝量： $m_{\text{graft}}=(m_{\text{dye}}-\text{Abs} \cdot V / a) / m_{\text{NFC}}$

- [33] 上染率: $G=(m_{\text{dye}}-\text{Abs} * V / a) / m_{\text{dye}}$
- [34] m_{graft} : 染料接枝量
- [35] m_{dye} : 染料用量
- [36] Abs: 反应完成后离心得到的总上清液的吸光度
- [37] a: 标准曲线斜率
- [38] V: 反应完成后离心得到的总上清液体积
- [39] m_{NFC} : 纳米纤维素用量
- [40] G: 染料上染率。

[41] **实施例 1**

[42] 在 500ml 浓度为 0.5 wt % 的纳米纤维素水溶液中加入 1wt% 的 NaCl, 用高速冷冻离心机 (9000rpm) 离心。将得到的沉淀分散到无水乙醇中, 多次重复离心。在制得的纳米纤维素乙醇混合液中加入去离子水, 配置纳米纤维素混合液 (纳米纤维素与水的质量比为 5:95, 无水乙醇与水的体积比为 80:20)。在制备得到的纳米纤维素混合液中加入 10 wt% 的 Reactive Red 120 活性染料、10g/L NaCl、10g/L Na_2CO_3 , 搅拌均匀。升温使混合液冷凝回流, 反应 120min。反应完成后, 用冷水将反应容器迅速冷却, 用高速冷冻离心机 (9000rpm) 离心分离反应液。将得到的沉淀分散到浓度为 1 wt% 的 NaCl 溶液中, 重复离心, 直至上清液无色, 分离得到的沉淀即为深度染色的纳米纤维素。

[43] 本实施例制得的染色纳米纤维素中 Reactive Red 120 的接枝量为 30.1mg/g 纳米纤维素, 染料上染率为 47.3%, 染色后的纳米纤维素未产生明显的尺寸改变、卷曲等物理形态变化。

[44] **实施例 2**

[45] 在 500ml 浓度为 0.5 wt % 的纳米纤维素水溶液中加入 1 wt% 的 NaCl, 用高速冷冻离心机 (9000rpm) 离心。将得到的沉淀分散到无水乙醇中, 多次重复离心。在制得的纳米纤维素乙醇混合液中加入去离子水, 配置纳米纤维素混合液 (纳米纤维素与水的质量比为 10:90, 无水乙醇与水的体积比为 95:5)。在制备得到的混合液中加入 10 wt% 的 Reactive Red 120 活性染料、10g/L NaCl、10g/L Na_2CO_3 , 搅拌均匀。升温使混合液冷凝回流, 反应 120min。反应完成后

，用冷水将反应容器迅速冷却，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心分离反应液。将得到的沉淀分散到1 wt%的NaCl溶液中，重复离心，直至上清液无色，分离得到的沉淀即为深度染色的纳米纤维素。

[46] 本实施例制得的染色纳米纤维素中 Reactive Red 120 的接枝量为 65.5mg/g 纳米纤维素，染料上染率为 56.6%，染色后的纳米纤维素未产生明显的尺寸改变、卷曲等物理形态变化。

[47] 实施例 3

[48] 在 500ml 浓度为 0.5 wt % 的纳米纤维素水溶液中加入 1 wt% 的 NaCl，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心。将得到的沉淀分散到无水乙醇中，多次重复离心。在制得的纳米纤维素乙醇混合液中加入去离子水，配置纳米纤维素混合液（纳米纤维素与水的质量比为 7.5:92.5，无水乙醇与水的体积比为 50:50）。在制备得到的混合液中加入 10 wt% 的 Reactive Red 120 活性染料、10g/L NaCl、10g/L Na₂CO₃，搅拌均匀。升温使混合液冷凝回流，反应 120min。反应完成后，用冷水将反应容器迅速冷却，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心分离反应液。将得到的沉淀分散到 1 wt% 的 NaCl 溶液中，重复离心，直至上清液无色，分离得到的沉淀即为深度染色的纳米纤维素。

[49] 本实施例制得的染色纳米纤维素中 Reactive Red 120 的接枝量为 50.1mg/g 纳米纤维素，染料上染率为 51.3%，染色后的纳米纤维素未产生明显的尺寸改变、卷曲等物理形态变化。

[50] 实施例 4

[51] 在 500ml 浓度为 0.5 wt % 的纳米纤维素水溶液中加入 1 wt% 的 NaCl，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心。将得到的沉淀分散到无水乙醇中，多次重复离心。在制得的纳米纤维素乙醇混合液中加入去离子水，配置纳米纤维素混合液（纳米纤维素与水的质量比为 5:95，无水乙醇与水的体积比为 80:20）。在制备得到的混合液中加入 2 wt% 的 Reactive Red 120 活性染料、10g/L Na₂CO₃，搅拌均匀。升温使混合液冷凝回流，反应 120min。反应完成后，用冷水将反应容器迅速冷却，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心分离反应液。将得到的沉淀分散到 50% 的乙醇水溶液中，重复离心，直至上清液无色，分离得到的沉淀即

为深度染色的纳米纤维素。

[52] 本实施例制得的染色纳米纤维素中 Reactive Red 120 的接枝量为 55.3mg/g 纳米纤维素，染料上染率为 61.8%，染色后的纳米纤维素未产生明显的尺寸改变、卷曲等物理形态变化。

[53] 实施例 5

[54] 在 500ml 浓度为 0.5 wt % 的纳米纤维素水溶液中加入 1 wt% 的 NaCl，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心。将得到的沉淀分散到无水乙醇中，多次重复离心。在制得的纳米纤维素乙醇混合液中加入去离子水，配置纳米纤维素混合液（纳米纤维素与水的质量比为 5:95，无水乙醇与水的体积比为 80:20）。在制备得到的混合液中加入 0.2 wt% 的 Reactive Red 120 活性染料、10g/L NaCl、10g/L Na₂CO₃，搅拌均匀。升温使混合液冷凝回流，反应 240min。反应完成后，用冷水将反应容器迅速冷却，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心分离反应液。将得到的沉淀分散到 1 wt% 的 NaCl 溶液中，重复离心，直至上清液无色，分离得到的沉淀即为深度染色的纳米纤维素。

[55] 本实施例制得的染色纳米纤维素中 Reactive Red 120 的接枝量为 6.3mg/g 纳米纤维素，染料上染率为 70.3%，染色后的纳米纤维素未产生明显的尺寸改变、卷曲等物理形态变化。

[56] 实施例 6

[57] 在 500ml 浓度为 0.5 wt % 的纳米纤维素水溶液中加入 1 wt% 的 NaCl，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心。将得到的沉淀分散到无水乙醇中，多次重复离心。在制得的纳米纤维素乙醇混合液中加入去离子水，配置纳米纤维素混合液（纳米纤维素与水的质量比为 5:95，无水乙醇与水的体积比为 80:20）。在制备得到的混合液中加入 30 wt% 的 Reactive Red 120 活性染料、10g/L NaCl、10g/L Na₂CO₃，搅拌均匀。升温使混合液冷凝回流，反应 30min。反应完成后，用冷水将反应容器迅速冷却，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心分离反应液。将得到的沉淀分散到 1 wt% 的 NaCl 溶液中，重复离心，直至上清液无色，分离得到的沉淀即为深度染色的纳米纤维素。

[58] 本实施例制得的染色纳米纤维素中 Reactive Red 120 的接枝量为 70.3mg/g 纳米

纤维素，染料上染率为 30.7%，染色后的纳米纤维素未产生明显的尺寸改变、卷曲等物理形态变化。

[59] 实施例 7

[60] 在 500ml 浓度为 0.5 wt% 的纳米纤维素水溶液中加入 1 wt% 的 NaCl，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心。将得到的沉淀分散到无水乙醇中，多次重复离心。在制得的纳米纤维素乙醇混合液中加入去离子水，配置纳米纤维素混合液（纳米纤维素与水的质量比为 5:95，无水乙醇与水的体积比为 80:20）。在制备得到的混合液中加入 15.1 wt% 的 Reactive Red 120 活性染料、10g/L NaCl、10g/L Na₂CO₃，搅拌均匀。升温使混合液冷凝回流，反应 135min。反应完成后，用冷水将反应容器迅速冷却，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心分离反应液。将得到的沉淀分散到 1 wt% 的 NaCl 溶液中，重复离心，直至上清液无色，分离得到的沉淀即为深度染色的纳米纤维素。

[61] 本实施例制得的染色纳米纤维素中 Reactive Red 120 的接枝量为 66.7mg/g 纳米纤维素，染料上染率为 58.9%，染色后的纳米纤维素未产生明显的尺寸改变、卷曲等物理形态变化。

[62] 实施例 8

[63] 在 500ml 浓度为 0.5 wt% 的纳米纤维素水溶液中加入 1 wt% 的 NaCl，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心。将得到的沉淀分散到无水乙醇中，多次重复离心。在制得的纳米纤维素乙醇混合液中加入去离子水，配置纳米纤维素混合液（纳米纤维素与水的质量比为 10:90，无水乙醇与水的体积比为 95:5）。在制备得到的混合液中加入 2 wt% 的 Reactive Red 120 活性染料、10g/L NaCl、10g/L Na₂CO₃，搅拌均匀。升温使混合液冷凝回流，反应 120min。反应完成后，用冷水将反应容器迅速冷却，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心分离反应液。将得到的沉淀分散到 1 wt% 的 NaCl 溶液中，重复离心，直至上清液无色，分离得到的沉淀即为深度染色的纳米纤维素。

[64] 本实施例制得的染色纳米纤维素中 Reactive Red 120 的接枝量为 61.4mg/g 纳米纤维素，染料上染率为 71.2%，染色后的纳米纤维素未产生明显的尺寸改变、卷曲等物理形态变化。

[65] 实施例 9

[66] 在 500ml 浓度为 0.5 wt % 的纳米纤维素水溶液中加入 1 wt% 的 NaCl，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心。将得到的沉淀分散到无水乙醇中，多次重复离心。在制得的纳米纤维素乙醇混合液中加入去离子水，配置纳米纤维素混合液（纳米纤维素与水的质量比为 5:95，无水乙醇与水的体积比为 80:20）。在制备得到的混合液中加入 10 wt% 的 Reactive Yellow 84 活性染料、10g/L NaCl、10g/L Na₂CO₃，搅拌均匀。升温使混合液冷凝回流，反应 120min。反应完成后，用冷水将反应容器迅速冷却，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心分离反应液。将得到的沉淀分散到 1 wt% 的 NaCl 溶液中，重复离心，直至上清液无色，分离得到的沉淀即为深度染色的纳米纤维素。

[67] 本实施例制得的染色纳米纤维素中 Reactive Red 120 的接枝量为 28.4mg/g 纳米纤维素，染料上染率为 44.0%，染色后的纳米纤维素未产生明显的尺寸改变、卷曲等物理形态变化。

[68] 实施例 10

[69] 在 500ml 浓度为 0.5 wt % 的纳米纤维素水溶液中加入 1 wt% 的 NaCl，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心。将得到的沉淀分散到无水乙醇中，多次重复离心。在制得的纳米纤维素乙醇混合液中加入去离子水，配置纳米纤维素混合液（纳米纤维素与水的质量比为 5:95，无水乙醇与水的体积比为 80:20）。在制备得到的混合液中加入 10 wt% 的 M-3RE Yellow 活性染料、10g/L NaCl、10g/L Na₂CO₃，搅拌均匀。升温使混合液冷凝回流，反应 30min。反应完成后，用冷水将反应容器迅速冷却，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心分离反应液。将得到的沉淀分散到 1 wt% 的 NaCl 溶液中，重复离心，直至上清液无色，分离得到的沉淀即为深度染色的纳米纤维素。

[70] 本实施例制得的染色纳米纤维素中 Reactive Red 120 的接枝量为 25.3mg/g 纳米纤维素，染料上染率为 41.8%，染色后的纳米纤维素未产生明显的尺寸改变、卷曲等物理形态变化。

[71] 实施例 11

[72] 在 500ml 浓度为 0.5 wt % 的纳米纤维素水溶液中加入 1 wt% 的 NaCl，用高速

冷冻离心机（9000rpm）离心。将得到的沉淀分散到无水乙醇中，多次重复离心。在制得的纳米纤维素乙醇混合液中加入去离子水，配置纳米纤维素混合液（纳米纤维素与水的质量比为 5:95，无水乙醇与水的体积比为 80:20）。在制备得到的混合液中加入 10 wt% 的 Reactive Blue 71 活性染料、10g/L NaCl、10g/L Na₂CO₃，搅拌均匀。升温使混合液冷凝回流，反应 30min。反应完成后，用冷水将反应容器迅速冷却，用高速冷冻离心机（9000rpm）离心分离反应液。将得到的沉淀分散到 1 wt% 的 NaCl 溶液中，重复离心，直至上清液无色，分离得到的沉淀即为深度染色的纳米纤维素。

- [73] 本实施例制得的染色纳米纤维素中 Reactive Red 120 的接枝量为 32.7mg/g 纳米纤维素，染料上染率为 49.0%，染色后的纳米纤维素未产生明显的尺寸改变、卷曲等物理形态变化。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种纳米纤维素的高浓深度染色方法，其特征在于，包括以下步骤：
- （1）在纳米纤维素水溶液中加入强电解质盐，离心使纳米纤维素沉淀；然后将所得沉淀分散到乙醇中，再加水，配制纳米纤维素混合液；
- （2）在步骤（1）所得纳米纤维素混合液中加入活性染料，再加入碱或强碱弱酸盐，搅拌均匀后升温，冷凝回流反应；
- （3）反应完成后，冷却，离心分离反应液，将得到的沉淀分散到强电解质盐的水溶液中，重复离心，直至上清液无色，分离得到的沉淀即为深度染色的纳米纤维素。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的一种纳米纤维素的高浓深度染色方法，其特征在于，步骤（1）所述强电解质盐为NaCl、KCl、Na₂SO₄和K₂SO₄中的一种或几种；所述强电解质盐的用量为纳米纤维素水溶液的0.5wt%-3 wt%。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的一种纳米纤维素的高浓深度染色方法，其特征在于，步骤（1）所述纳米纤维素混合液中纳米纤维素与水的质量比为5:95-10:90，乙醇与水的体积比为50:50-95:5。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的一种纳米纤维素的高浓深度染色方法，其特征在于，步骤（2）所述活性染料为活性红、活性橙、活性黄、活性绿、活性蓝、活性紫、活性棕、活性灰和活性黑中的一种或几种；所述活性染料的用量为纳米纤维素的0.2 wt%-30 wt%。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的一种纳米纤维素的高浓深度染色方法，其特征在于，步骤（2）的反应液中加入强电解质盐或不加入强电解质盐；所述强电解质盐为NaCl、KCl、Na₂SO₄和K₂SO₄中的一种或几种；所述强电解质盐在反应液中的用量为0-40g/L。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述的一种纳米纤维素的高浓深度染色方法，其特征在于，步骤（2）所述碱或强碱弱酸盐为氨水、NaOH、KOH、Na₂CO₃、K₂CO₃和pH缓冲液中的一种或几种。

- [权利要求 7] 根据权利要求1所述的一种纳米纤维素的高浓深度染色方法，其特征在于，步骤（2）中强电解质盐、活性染料、碱或强碱弱酸盐可在升温前加入亦可在升温后加入，亦可部分在升温前加入部分在升温后加入。
- [权利要求 8] 根据权利要求1所述的一种纳米纤维素的高浓深度染色方法，其特征在于，步骤（2）中，反应液的pH值为9-13，反应时间为30-240min，反应温度为60°C-80°C。
- [权利要求 9] 根据权利要求1所述的一种纳米纤维素的高浓深度染色方法，其特征在于，步骤（3）中，反应完成后可用酸将反应液pH值调至中性，亦可不用酸调节pH值，多次离心分离，直至溶液pH值至中性；调节pH值为中性时所用的酸为HCl溶液、H₂SO₄溶液、HNO₃溶液、H₃PO₄溶液和CH₃COOH溶液中的一种或多种。
- [权利要求 10] 根据权利要求1所述的一种纳米纤维素的高浓深度染色方法，其特征在于，步骤（3）所述强电解质盐为NaCl、KCl、Na₂SO₄和K₂SO₄中的一种或几种；所述强电解质盐在水溶液中的浓度为0.5 wt%-3 wt%。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/113756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06P 3/66 (2006.01) i; D06P 1/38 (2006.01) i; D06P 1/81 (2006.01) i; C08J 3/07 (2006.01) i; C08L 1/02 (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)

D06P, C08J, C08L

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)

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC, ISI WEB OF SCIENCE: 华南理工大学, 付时雨, 王文波, 染色, 染料, 纳米纤维素, 微纤化纤维素, 原纤化纤维素, 纳米纤丝纤维素, 微纤丝纤维素, 纤维素纳米, 纳米结晶纤维素, dye, dyeing, dyed, nanocellulose, nano+ w cellulose, cellulose w nano+, micro+ w cellulose, cellulose w micro+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107201678 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 26 September 2017 (26.09.2017), claims 1-10	1-10
A	GORGIEVA, S. et al., "Polydispersity and assembling phenomena of native and reactive dye-labelled nanocellulose", Cellulose, 22(6), 23 September 2015 (23.09.2015), ISSN: 0969-0239, experimental part	1-10
A	CN 103590283 A (GOLD EAST PAPER (JIANGSU) CO., LTD.), 19 February 2014 (19.02.2014), entire document	1-10
A	US 6183596 B1 (TOKUSHU PAPER MFG CO., LTD.), 06 February 2001 (06.02.2001), entire document	1-10
A	US 2016010275 A1 (UNIV GEORGIA et al.), 14 January 2016 (14.01.2016), entire document	1-10
A	JP 2014163758 A (ASAHI KASEI FIBERS CORP.), 08 September 2014 (08.09.2014), entire document	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
10 January 2018

Date of mailing of the international search report
22 January 2018

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer
SONG, Lin
Telephone No. (86-10) 62084562

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/113756

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017091893 A1 (ANOMERA INC.), 08 June 2017 (08.06.2017), entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/113756

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 107201678 A	26 September 2017	None	
CN 103590283 A	19 February 2014	US 2014050922 A1	20 February 2014
		CN 103590283 B	02 December 2015
		US 9718980 B2	01 August 2017
US 6183596 B1	06 February 2001	US 6183596 B2	06 February 2001
		JP 2967804 B2	25 October 1999
		JP H08284090 A	29 October 1996
		US 6214163 B1	10 April 2001
US 2016010275 A1	14 January 2016	US 9506187 B2	29 November 2016
JP 2014163758 A	08 September 2014	JP 6148033 B2	14 June 2017
WO 2017091893 A1	08 June 2017	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/113756

<p>A. 主题的分类</p> <p>D06P 3/66(2006.01)i; D06P 1/38(2006.01)i; D06P 1/81(2006.01)i; C08J 3/07(2006.01)i; C08L 1/02(2006.01)i</p> <p>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</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>D06P, C08J, C08L</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC, ISI WEB OF SCIENCE: 华南理工大学, 付时雨, 王文波, 染色, 染料, 纳米纤维素, 微纤化纤维素, 原纤化纤维素, 纳米纤丝纤维素, 微纤丝纤维素, 纤维素纳米, 纳米结晶纤维素, dye, dyeing, dyed, nanocellulose, nano+ w cellulose, cellulose w nano+, micro+ w cellulose, cellulose w micro+</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 107201678 A (华南理工大学) 2017年 9月 26日 (2017 - 09 - 26) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>Selestina Gorgieva等. "Polydispersity and assembling phenomena of native and reactive dye-labelled nanocellulose" Cellulose, 第22卷, 第6期, 2015年 9月 23日 (2015 - 09 - 23), ISSN: 0969-0239, 实验部分</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103590283 A (金东纸业江苏股份有限公司) 2014年 2月 19日 (2014 - 02 - 19) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 6183596 B1 (TOKUSHU PAPER MFG CO LTD) 2001年 2月 6日 (2001 - 02 - 06) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2016010275 A1 (UNIV GEORGIA等) 2016年 1月 14日 (2016 - 01 - 14) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014163758 A (ASAHI KASEI FIBERS CORP) 2014年 9月 8日 (2014 - 09 - 08) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 107201678 A (华南理工大学) 2017年 9月 26日 (2017 - 09 - 26) 权利要求1-10	1-10	A	Selestina Gorgieva等. "Polydispersity and assembling phenomena of native and reactive dye-labelled nanocellulose" Cellulose, 第22卷, 第6期, 2015年 9月 23日 (2015 - 09 - 23), ISSN: 0969-0239, 实验部分	1-10	A	CN 103590283 A (金东纸业江苏股份有限公司) 2014年 2月 19日 (2014 - 02 - 19) 全文	1-10	A	US 6183596 B1 (TOKUSHU PAPER MFG CO LTD) 2001年 2月 6日 (2001 - 02 - 06) 全文	1-10	A	US 2016010275 A1 (UNIV GEORGIA等) 2016年 1月 14日 (2016 - 01 - 14) 全文	1-10	A	JP 2014163758 A (ASAHI KASEI FIBERS CORP) 2014年 9月 8日 (2014 - 09 - 08) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 107201678 A (华南理工大学) 2017年 9月 26日 (2017 - 09 - 26) 权利要求1-10	1-10																					
A	Selestina Gorgieva等. "Polydispersity and assembling phenomena of native and reactive dye-labelled nanocellulose" Cellulose, 第22卷, 第6期, 2015年 9月 23日 (2015 - 09 - 23), ISSN: 0969-0239, 实验部分	1-10																					
A	CN 103590283 A (金东纸业江苏股份有限公司) 2014年 2月 19日 (2014 - 02 - 19) 全文	1-10																					
A	US 6183596 B1 (TOKUSHU PAPER MFG CO LTD) 2001年 2月 6日 (2001 - 02 - 06) 全文	1-10																					
A	US 2016010275 A1 (UNIV GEORGIA等) 2016年 1月 14日 (2016 - 01 - 14) 全文	1-10																					
A	JP 2014163758 A (ASAHI KASEI FIBERS CORP) 2014年 9月 8日 (2014 - 09 - 08) 全文	1-10																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>"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)</p> <p>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2018年 1月 10日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2018年 1月 22日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>宋琳</p> <p>电话号码 (86-10)62084562</p>																					

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
A	WO 2017091893 A1 (ANOMERA INC) 2017年 6月 8日 (2017 - 06 - 08) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/113756

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	107201678	A	2017年 9月 26日	无			
CN	103590283	A	2014年 2月 19日	US	2014050922	A1	2014年 2月 20日
				CN	103590283	B	2015年 12月 2日
				US	9718980	B2	2017年 8月 1日
US	6183596	B1	2001年 2月 6日	US	6183596	B2	2001年 2月 6日
				JP	2967804	B2	1999年 10月 25日
				JP	H08284090	A	1996年 10月 29日
				US	6214163	B1	2001年 4月 10日
US	2016010275	A1	2016年 1月 14日	US	9506187	B2	2016年 11月 29日
JP	2014163758	A	2014年 9月 8日	JP	6148033	B2	2017年 6月 14日
WO	2017091893	A1	2017年 6月 8日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)