

(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
2020 年 11 月 19 日 (19.11.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/228317 A1

(51) 国际专利分类号:
C08B 15/04 (2006.01) *C09D 101/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/125209

(22) 国际申请日: 2019 年 12 月 13 日 (13.12.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910401182.6 2019 年 5 月 14 日 (14.05.2019) CN

(71) 申请人: 中国科学技术大学 (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) [CN/CN]; 中国安徽省合肥市包河区金寨路 96 号, Anhui 230026 (CN)。

(72) 发明人: 俞书宏 (YU, Shuhong); 中国安徽省合肥市包河区金寨路 96 号, Anhui 230026 (CN)。
管庆方 (GUAN, Qingfang); 中国安徽省合肥市

包河区金寨路 96 号, Anhui 230026 (CN)。 韩子盟 (HAN, Zimeng); 中国安徽省合肥市包河区金寨路 96 号, Anhui 230026 (CN)。 杨怀斌 (YANG, Huaibin); 中国安徽省合肥市包河区金寨路 96 号, Anhui 230026 (CN)。 凌张弛 (LING, Zhangchi); 中国安徽省合肥市包河区金寨路 96 号, Anhui 230026 (CN)。

(74) 代理人: 中科专利商标代理有限公司 (CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.); 中国北京市海淀区西三环北路 87 号 4-1105 室, Beijing 100089 (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,

(54) **Title:** CELLULOSE-CONTAINING BIOMASS MATERIAL HAVING SURFACE NANO-CRYSTALLIZATION, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 表面纳米晶化的含纤维素生物质材料及其制备方法和用途

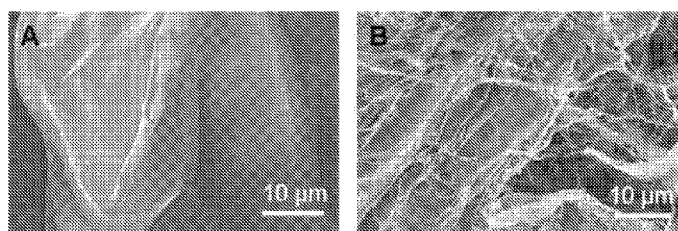


图 2

(57) **Abstract:** Provided in the present disclosure are a cellulose-containing biomass material having surface nano-crystallization, a preparation method therefor and an application thereof. The cellulose-containing biomass material is derived from one or more biomass materials containing cellulose components in plants or animals in nature. Nano-scale cellulose is present on the surface of the cellulose-containing biomass material having surface nano-crystallization. In addition, a portion of hydroxyl groups in the cellulose structure have been converted into carboxyl groups, so that the cellulose-containing biomass material having surface nano-crystallization has a high specific surface, high surface activity and high crystallinity, thereby providing a very good raw material for further processing biomass materials.

(57) **摘要:** 本公开提供一种表面纳米晶化的含纤维素生物质材料及其制备方法和应用, 所述含纤维素生物质材料来源于天然植物或动物中含有纤维素成分的生物质材料中的一种或多种, 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的表面存在纳米尺度的纤维素, 并且所述纤维素结构中的部分羟基已经转化为羧基, 以使得所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料具有高比表面、高表面活性和高结晶度, 为生物质材料的进一步加工, 提供了一种非常好的原料。

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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

表面纳米晶化的含纤维素生物质材料及其制备方法和用途

技术领域

本公开涉及纳米技术领域，具体地涉及一种表面纳米晶化的含纤维素生物质材料及其制备的方法和用途。

背景技术

微纳结构调控已成为材料研究、开发领域的重要手段。通过微纳结构调控，改善了一系列传统材料的性能。例如，通过对陶瓷材料进行仿生片层结构调控，改善了其韧性；通过对金属材料的纳米孪晶结构进行调控，实现了抗疲劳等性能的巨大提升。

生物质作为地球上最丰富的可再生资源，有着广泛的应用。我国是农业大国，每年产生共计一万亿千克的生物质，其中由有七千亿千克的农业秸秆和3千亿千克的林木废材组成，这些废弃物的处理方法不是被废弃就是燃烧，前者造成环境污染，浪费大量土地堆积无用，而后者则更严重，如此庞大的数量经过燃烧后对于地球的气候造成了巨大的影响。生物质加工技术中，最主要的加工方式从生物质材料开始做进一步加工。然而，目前存在的一个问题是，直接粉碎得到的生物质材料存在反应活性差、比表面积小等问题，限制了生物质材料的加工和应用。

因此，发展简单高效的方法，实现对生物质材料表面反应活性及表面积提高，对生物质材料的加工具有重要意义。

发明内容

本公开的目的在于提供一种具有高比表面、高表面活性、高结晶度的含纤维素生物质材料，为生物质材料的进一步加工提供了一种非常好的原料。同时，本公开的另—目的在于提高一种含纤维素生物质材料表面纳米晶化的方法。

为此，本公开提供如下的技术方案。

<1>. 一种表面纳米晶化的含纤维素生物质材料，所述含纤维素生物质材料来源于天然植物或动物中含有纤维素成分的生物质材料中的一种或多种，所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的表面存在暴露区域，并且在所述暴露区域中的纤维素为纳

米尺度的纤维素，并且所述纳米尺度的纤维素中的部分羟基已经转化为羧基，以使得所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料具有以下各项性能中的至少一项：

i) 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的比表面积至少为 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，优选至少为 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更优选至少 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ；

ii) 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的表面暴露的纳米晶化后的纤维素直径至少为 1 微米以下，优选至少 500 纳米以下，更优选至少 100 纳米以下。

iii). 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料中，纤维素的结晶度至少为 65%，优选 70%，更优选 75%；

iv). 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料中，羧基占羟基与羧基总量的摩尔比至少为 5%，优选地至少 10%，更优选至少 30%；

v) 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料在水中的粘度在溶液质量分数为 6% 情况下通过旋转粘度计法在约 25°C 测量为大于 $40 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，优选 $60 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，更优选 $80 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ；

vi) 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的水溶液的沉降时间至少大于 200 分钟，优选至少大于 500 分钟，更优选至少大于 800 分钟。

<2>. 根据<1>所述的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料，其中所述表面纳米晶化后的表面暴露的纤维素的纤维长度在 0.1-5 微米的范围内。

<3>. 根据<1>所述的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料，其中所述含纤维素生物质材料的纤维素含量为 10~90%，优选为 20~70%，优选为 30~50%。

<4>. 根据<1>所述的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料，其中所述天然植物或动物是选自天然植物的木材、锯末、树叶、秸秆、干草、麻、竹子、甘蔗渣、稻壳以及天然动物的海壳中的至少一种。

<5>. 根据<1>所述的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料，其中所述含纤维素生物质材料为颗粒形式。

<6>. 一种表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的制备方法，包括以下步骤：

A) 将含纤维素生物质材料在刻蚀溶液中做表面刻蚀处理，所述含纤维素生物质材料选自天然植物、动物中含有纤维素成分的生物质材料中的一种或多种；

B) 将刻蚀处理后的含纤维素生物质材料表面氧化处理；

C) 将表面氧化后的含纤维素生物质材料机械处理；

D) 将机械处理后的含纤维素生物质材料制成分散液或干粉保存。

<7>、根据<6>所述的制备方法，其中，所述表面刻蚀溶液包括选自以下各项中的至少一种：氢氧化钠水溶液，氢氧化钾水溶液，亚硫酸钠水溶液，二氧化硫水溶液、亚硫酸水溶液、以及能溶解生物大分子的溶剂。

<8>、根据<6>所述的制备方法，其中步骤 A) 中所述的含纤维素生物质材料为颗粒形式，并且粒度为 0.1 微米到 5 毫米。

<9>、根据<6>所述的制备方法，其中，所述表面氧化处理方法包括在 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物催化作用下对所述含纤维素生物质材料的表面暴露纤维素的氧化。

<10>、根据<6>所述的制备方法，其中步骤 A) 所述刻蚀溶液的质量浓度为 0.1~50%。

<11>、根据<6>所述的制备方法，其中步骤 B) 所述的表面氧化处理方法为在 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物的催化下，氧化试剂氧化所述含纤维素生物质材料的表面纤维素，所述氧化试剂包括选自亚氯酸钠、次氯酸钠、亚溴酸钠和次溴酸钠中的至少一种的水溶性氧化剂。

<12>、根据<6>所述的制备方法，其中所述机械处理为搅拌、研磨、高压匀浆或高压喷射处理中的一种或几种。

<13>、根据<6>所述的制备方法，其中在步骤 A) 中，所述刻蚀温度为 10-200 °C，时间为 1~72h。

<14>、根据<6>所述的制备方法，其中在步骤 B) 中，所述氧化处理反应的时间为 6~240h，所述氧化处理反应的温度为 10~150°C。

<15>、制备根据<1>-<5>中任一项所述的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料和根据权利要求<6>-<14>中任一项所述的制备方法获得的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料在制备薄膜、板材、水性涂料、复合功能纳米材料、生物质海绵、高性能碳材料或气凝胶材料中的用途。

<16>、根据权利要求<15>所述的用途，其中将所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的浆料直接干燥后，直接得到具有一定强度的、粘结在一起的薄膜或者板材。

<17>、根据权利要求<15>所述的用途，其中将所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的浆料冷冻干燥后，得到有一定强度和弹性的气凝胶材料。

<18>、根据权利要求<15>所述的用途，其中所述用途包括在室内装饰材料中的用途。

附图说明

图 1 为本公开实施例 1 制备的表面纳米晶化生物质材料分散液的数码照片；

图 2 是未经本公开处理的木屑颗粒表面（图 2A）与经过本方法表面纳米晶化处理后（图 2B）的含纤维素生物质颗粒（木屑颗粒）的扫描电子显微镜照片对比。可以看到，图 2A 中，未经处理的木屑表面相对光滑，没有大量的纤维结构；经过本方法处理的木屑颗粒表面具有大量的纳米尺度纤维，一端伸出，另一端插在颗粒中；

图 3 示出了未处理、碱处理以及表面纳米晶化后，生物质颗粒的核磁共振碳谱(布鲁克 Avance III 400 WB)表征，并且表明了表面纳米晶化后，含纤维素生物质颗粒出现明显的羧基峰，证明氧化过程中，羧基的产生；

图 4 示出了未处理、碱处理、表面纳米晶化后，含纤维素生物质颗粒（木屑）的比表面变化，并且表明了表面纳米晶化后，比表面积增加，通过美国康塔仪器公司 iQ2，采用多点 BET 法进行测试计算；

图 5 示出了表面纳米晶化后，含纤维素生物质颗粒（木屑）的粘度变化，该图显示相对未处理、以及碱处理技术，表面纳米晶化后的含纤维素生物质材料粘度明显提高；使用的是上海星量光学仪器有限公司旋转粘度计 NDJ-1，当圆筒旋转时，狭缝中的聚合物液体因受到剪切作用而发生流动；

图 6 示出了表面纳米晶化后，含纤维素生物质颗粒（木屑）的结晶度变化，其中 A) 未处理、碱处理，表面纳米晶化的含纤维素生物质颗粒的 X 射线衍射曲线，B) 通过 X 衍射曲线计算出的相对结晶度柱状图，表面纳米晶化后，相对结晶度增加，使用了 PANalytical X'pert PRO MRD X 射线衍射仪，将样品均匀放在硅片上，并一起放进 X 射线衍射仪中得到数据；

图 7 是根据本公开的应用实施例 1 获得的涂料涂刷于木材表面的数码照片。载荷为 1.45 公斤的划痕测试中，只出现轻微划痕，没有划穿；

图 8 是作为图 7 的对比，其根据本公开实施实例 4，未经本方法处理的同种木屑样品浆料，涂至相同基底，干燥后未形成涂层，依然为粉末状，倾斜后，粉末脱落。

图 9 为本发明实施例 1 制备的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料所形成的水浆料涂覆在水泥板基底上一个月后的数码照片，可以看出其表现性能保持稳定，并不因周围环境的正常温度湿度变化而脱落、起皮和褶皱。

图 10 为本发明实施例 1 制备的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料所形成的水

浆料涂覆在水泥板基底上的划痕测试，其在载荷达到 1.50kg 时才出现划痕，耐刮擦性能良好。

图 11 为比较浆料涂料涂覆在水泥板基底上一个月后的数码照片，可以看出其表面既有很明显的颗粒感，整体较为松散，无法形成一个强韧的涂料漆膜。

图 12 为比较浆料涂料涂覆在水泥板基底上的划痕测试，在载荷为 0 kg 时出现划痕，表明其耐刮擦性能较差。

具体实施方式

本公开的第一方面是提供一种表面纳米晶化的含纤维素生物质材料，其具有高比表面、高表面活性和高结晶性，为生物质材料的进一步加工提供了一种非常好的原料。

术语“含纤维素生物质材料”是指来源于天然植物或动物中含有纤维素成分的生物质材料中的一种或多种，其包括但不限于天然植物的木材、锯末、树叶、秸秆、干草、麻、竹子、甘蔗渣、稻壳以及天然动物的海壳中的至少一种。所述含纤维素生物质材料可以处于各种形状，但是从处理反应的容易性考虑，优选颗粒形式，尤其是粒径为 0.1~500 微米的颗粒形式。所述含纤维素生物质材料的纤维素含量可以为 10~90%，优选为 20~70%，优选为 30~50%。

术语“表面纳米晶化”是指含纤维素生物质材料的表面具有纳米晶化的微观结构，具体地，是指含纤维素生物质材料的表面存在纳米尺度的纤维素，并且所述纤维素结构中的部分羟基已经转化为羧基。术语“纳米尺度的纤维素”是指直径为纳米尺度的纤维素，例如实施例 1 中获得的表面纳米晶化处理后获得的产物表面具有直径在 10~100 纳米之间的纤维。优选地，所述羧基相对于所述羟基的摩尔比为至少 0.5%，更优选为至少 3% 范围，还更优选为至少 30%。所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的表面暴露的纳米晶化后的纤维素直径至少为 1 微米以下，优选至少 500 纳米以下，更优选至少 100 纳米以下，例如，在 7-1000 nm 范围内，在 100-800 nm 范围内。所述表面纳米晶化后的表面暴露的纤维素的纤维长度在 0.1-5 微米的范围内，例如，可以在 0.5-4 微米、或 2-3 微米的范围内。在本公开的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料中，所述纳米尺度的纤维分散为一端嵌入在生物质材料内部，另一端从生物质材料表面伸出且分散良好。

本公开的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的相貌和加工性能相对于未处理的、以及表面刻蚀处理的含纤维素生物质材料存在多方面明显的差别。例如，A) 微

观形貌上,原始生物质材料表面较光滑,表面刻蚀处理后的颗粒表面暴露出微米尺度纤维素,而表面纳米晶化后的材料表面产生大量的纳米尺度纤维素;B)表面纳米晶化后,比表面增加。例如,表面纳米晶化材料比表面为未处理样品的3倍;C)表面纳米晶化材料,由于表面存在的大量纳米尺度纤维素形成长程的氢键作用,以及相互交缠,粘度明显增加。例如,相对于未处理材料溶液浆料以及表面刻蚀处理浆料,相同浓度的表面纳米晶化生物质材料浆料的粘度增加为2.5倍;D)相对于未处理材料溶液浆料以及表面刻蚀处理浆料,相同浓度的表面纳米晶化生物质材料浆料的沉降速率大大降低,例如,前者充分沉降的时间小于10分钟,而后者在600分钟后,依然没有完全沉降;E)发明人发现,由于比表面积增大及表面反应活性增加,表面纳米晶化生物质材料浆料直接干燥后,直接得到具有一定强度的、粘结在一起的薄膜或者板材,而未处理材料溶液浆料以及表面刻蚀处理浆料干燥后,只能得到粉末;F)发明人还发现,由于比表面积增大及表面反应活性增加,表面纳米晶化生物质材料浆料冷冻干燥后,得到有一定强度和弹性的气凝胶材料,而未处理材料溶液浆料以及表面刻蚀处理浆料通过冷冻干燥后,只能得到粉末。

因此,所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的表面存在暴露区域,并且在所述暴露区域中的纤维素为纳米尺度的纤维素,并且所述纳米尺度纤维素中的部分羟基已经转化为羧基,以使得所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料具有以下各项性能中的至少一项,优选至少2项,更优选至少3项,更优选至少4项,更优选至少5项,最优选同时具备以下的各项性能:

i) 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的比表面积至少为 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 优选至少为 $10 \text{ m}^2/\text{g}$, 更优选至少 $30 \text{ m}^2/\text{g}$;

ii) 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的表面暴露的纳米晶化后的纤维素直径至少为1微米以下, 优选至少500纳米以下, 更优选至少100纳米以下。

iii). 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料中,纤维素的结晶度至少为65%, 优选70%, 更优选75%;

iv). 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料中,羧基占羟基与羧基总量的摩尔比至少为5%, 优选地至少10%, 更优选至少30%;

v) 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料在水溶液中的粘度在溶液质量分数为6%情况下通过旋转粘度计法在约25°C测量为达到40 mPa·s, 优选60 mPa·s, 更优选80 mPa·s;

vi)所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的水溶液沉降时间至少大于 200 分钟, 优选至少大于 500 分钟, 更优选至少大于 800 分钟。

在本公开中, 术语“暴露区域”是指含纤维素生物质材料表面在碱处理时被刻蚀处理形成的表面区域。相对于碱处理之前的表面, 所述暴露区域可以为大于 0 至 100%, 例如, 可以为至少 5%, 至少 10%, 至少 20%, 至少 50%, 至少 80%, 至少 90%, 优选至少 100%。

本公开的第二方面提供了一种含纤维素生物质材料表面纳米晶化的制备方法, 包括以下步骤:

A) 将生物质材料在刻蚀溶液中做表面刻蚀处理; 所述生物质材料选自天然植物、动物中含有纤维素成分的生物质材料中的一种或多种;

B) 将刻蚀处理后的生物质材料表面氧化处理;

C) 将表面氧化后生物质材料机械处理。

D) 将所述机械处理后生物质材料制成分散液或干粉保存。

优选地, 所述生物质材料包括但不限于天然植物的木材、锯末、树叶、秸秆、干草、麻、竹子、甘蔗渣、稻壳以及天然动物的海壳中的至少一种。

在本公开中, 所述刻蚀溶液为能溶解木质素及半纤维素的溶液以及能溶解生物大分子的溶剂, 其作用在于在含纤维素生物质材料表面形成暴露出纤维素的区域。优选地, 所述刻蚀溶液选自氢氧化钠水溶液, 氢氧化钾水溶液, 氢氧化钠-亚硫酸钠水溶液, 亚硫酸钠水溶液, 亚硫酸水溶液, 二氧化硫水溶液中的一种或多种, 或者选自丙酮, 甲苯, 乙醇等能溶解生物大分子的溶剂。优选地, 所述刻蚀溶液的质量浓度为 0.1%~50 %。

在本公开所提供的这种含纤维素生物质材料表面纳米晶化的方法中, 其首先将生物质材料在刻蚀溶液中做表面刻蚀处理并洗净, 然后将刻蚀处理后的生物质材料表面氧化处理, 机械处理后, 具有高比表面、高表面活性和高结晶性的生物质材料, 为生物质材料的进一步加工, 提供了一种非常好的原料。本公开通过将含纤维素生物质材料在刻蚀溶液中做表面刻蚀处理, 去除非纤维素成分, 暴露出纤维素。然后通过对纤维素进行氧化处理, 使纤维素表面的羟基转化为羧基。进一步通过机械处理, 纤维素发生溶胀并被剥离成纳米纤维素。该过程极大地增加了生物质材料的表面积, 极大地提升了生物质材料的活性, 使其更容易进一步加工。

因此, 在本公开中, 所述表面氧化处理溶液是指可以选择性地氧化生物质材料中

纤维素纳米纤维的表面，而不会破坏纳米纤维的内部结构的水溶液。优选地，所述表面氧化处理溶液选自中性 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物—亚氯酸钠溶液，2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物—次溴酸钠溶液，2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物—次氯酸钠溶液中的一种或多种，其中 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物起到催化作用，用量为催化剂用量。所述表面氧化处理溶液的质量浓度通常为 0.1~10%，优选 0.15~8%，更优选 1~5%。

在本公开中，所述机械处理是起到使表面氧化后的含纤维素生物质材料纤维素发生溶胀并被剥离成纳米纤维素的作用，可以选自搅拌，研磨，球磨，高压均浆中的一种或多种。

优选地，步骤 A) 中，所述混合的时间（即，刻蚀时间）为 1~120 小时(h)，优选 3-80h，更优选 20-40h。所述混合的温度（即，刻蚀温度）为 10-120℃，优选 30-120℃，更优选 50~100℃。

优选地，步骤 B) 中，所述氧化反应的时间为 6~240h，优选 15-150h，更优选 20-60h。所述反应的温度为 10~150℃，优选 20~100℃，更优选 40~90℃。

按照本公开，首先含纤维素生物质材料表面纳米晶化的原料：含纤维素生物质材料，刻蚀溶液，氧化溶液。本公开中所述生物质材料选自天然植物、动物中含有纤维素成分的生物材料中的一种或多种。在一个具体实施实例中，所述生物材料优选为木屑和秸秆。

上述表面刻蚀溶液用于刻蚀含纤维素生物质材料表面的非纤维素成分。表面刻蚀溶液可选择对生物质具有腐蚀反应性的溶液，例如氢氧化钠，氢氧化钾，亚硫酸钠，二氧化硫，亚硫酸等。在一个具体实施实例中，所述表面刻蚀溶液包括氢氧化钠，氢氧化钾，亚硫酸钠，二氧化硫，亚硫酸等的水溶液以及其他能溶解木质素及半纤维素的溶液，以及丙酮，甲苯，乙醇等能溶解生物大分子的溶剂。所述刻蚀溶液质量浓度为 0.1~50%。在一个具体实施方式中，所述刻蚀溶液选自质量浓度 10% 的氢氧化钠溶液。

上述表面氧化处理方法包括 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物催化的对纤维素的氧化方法中，所述表面氧化处理方法为在 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物的催化下，氧化试剂氧化颗粒表面纤维素，所述氧化试剂包括亚氯酸钠，次氯酸钠，亚溴酸钠，次溴酸钠等水溶性氧化剂，浓度为 0.1~10%，温度为 10~90℃。在一个具体实施方式中，所述 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物浓度为 0.05-10 mg/mL。在一个具体实施实例中，优选氢氧化钠，亚硫酸钠作为表面刻蚀溶液。

在一个具体实施实例中,所述机械处理为搅拌、研磨、高压匀浆、高压喷射等常规处理手段。在一个具体实施方式中,所述机械处理优选为研磨和高压匀浆处理。

根据本公开,在准备好作为原料的含纤维素生物质材料之后,则进行含纤维素生物质材料表面纳米晶化,将生物质材料在刻蚀溶液中做表面刻蚀处理,实现表面刻蚀,暴露出纤维素;在此过程中,所述刻蚀溶液将含纤维素生物质材料中的部分非纤维素成分溶解,使表面的纤维素暴露出来;所述刻蚀的温度为 10-200 °C,所述刻蚀的时间为 1~72h;在一个具体实施方式中,所述刻蚀的温度为 80°C,时间为 24h。

按照上述发明,然后将上述刻蚀处理后的生物质材料表面氧化处理,在此过程中,2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物催化的温和的氧化过程可以选择性地氧化生物质材料中纤维素纳米纤维的表面,而不会破坏纳米纤维的内部结构。氧化完成后,纤维素纳米纤维表面的羟基部分转化为羧基,纤维素的结晶度提高,颗粒表面产生大量的纳米纤维素,所述表面产生的纳米纤维素一端伸出,另一端插在颗粒中。所述机械处理为搅拌、研磨、高压匀浆、高压喷射等常规处理手段,优选采用机械研磨方法处理。

羧基化的表面在进一步的搅拌或其他机械处理过程中吸水溶胀水分子进去纳米纤维间,使生物质材料表面的原本聚集成束的纤维素纳米纤维分散为一端嵌入在生物质材料内部,另一端分散良好的纳米纤维。这些生物质材料表面伸出的纳米纤维,经过上述刻蚀,氧化,机械处理后,得到表面纳米晶化的含纤维素生物质材料,所述材料中,纤维素纳米纤维表面的羟基部分转化为羧基,纤维素的结晶度提高,颗粒表面产生大量的纳米纤维素,所述表面产生的纳米纤维素一端伸出,另一端插在颗粒中。宏观上,所述颗粒比表面增加,浆料粘度增加,浆料沉降速度下降。使经过该方法处理的生物质材料具有广泛的应用前景。所述氧化反应的温度为 10~90°C,时间为 12~240h;在一个具体实施方式中,所述反应的温度为 60 °C,时间为 24h。

本公开最后将得到的产品分散于溶液制成分散液,或干燥得到干粉;所述干燥的方式为常压烘干、冷冻干燥或超临界 CO₂ 干燥。

综上,本公开提供的含纤维素生物质材料表面纳米晶化方法中,首先将生物质材料在刻蚀溶液中做表面刻蚀处理并洗净,然后将刻蚀处理后的生物质材料表面氧化处理,机械处理后,具有高比表面、高表面活性的生物质材料,为生物质材料的进一步加工,提供了一种非常好的原料。本公开通过将含纤维素生物质材料在刻蚀溶液中做表面刻蚀处理,去除非纤维素成分,暴露出纤维素。然后通过对纤维素进行氧化处理,使纤维素表面的羟基转化为羧基。进一步通过机械处理,纤维素发生溶胀并被剥离成

纳米纤维素，得到高比表面积，高反应活性的表面纳米晶化生物质材料。本公开所得到的表面纳米晶化生物质材料具有很多性能，纤维素纳米纤维表面的羟基部分转化为羧基，纤维素的结晶度提高，颗粒表面产生大量的纳米纤维素，所述表面产生的纳米纤维素一端伸出，另一端插在颗粒中。宏观上，所述颗粒比表面增加，浆料粘度增加，浆料沉降速度增加。为生物质的进一步加工提供了非常好的原料。

相对于处理之前的原料纤含纤维素生物质材料，本公开的方法所获得所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料具有以下性能中的至少一项，优选至少 2 项，更优选至少 3 项，更优选同时具备以下性能：

i) 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的比表面增加至未纳米晶化处理之前的约至少 1.5 倍，优选至少 2 倍，更优选至少 3 倍；

ii) 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的浆料粘度增加为未晶化处理之前的约至少 1.5 倍，优选至少 2 倍，更优选至少 2.5 倍；

iii) 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的浆料的沉降速率小，沉降时间至少大于 200 分钟，优选至少大于 600 分钟，更优选至少大于 700 分钟；以及

iv) 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料中，纤维素的结晶度相对于未纳米晶化处理之前增加至少 10%，优选 20%，更优选 35%。

在本公开中，所述比表面的测量通过如下过程测量：利用 BET 吸附测试法进行测定。

在本公开中，所述粘度的测量是通过旋转粘度计法在约 25°C 测量获得的。具体地，将连接了一号转子的旋转粘度计探头浸入一定质量分数的溶液中，设定 60 转/分钟，开启转动电机，稳定旋转 20 秒后，进行读数。

在本公开中，所述沉降时间是通过如下测量的：将质量分数为 0.1% 的浆料使用磁力搅拌器充分搅匀，立刻倒入 100mL 量筒内，静置并开始计时。当浆料中固体物质完全沉降在量筒底部，上层为澄清透明液体时，记录此时时间为沉降时间。

在本公开中，所述结晶度通过粉末 X 衍射图谱(XRD)中的数据计算获得。

在本公开中，所述羧基占羟基与羧基总量的摩尔比通过如下过程测量：将干燥的样品粉末加入核磁管中，进行固体核磁共振碳谱测试，利用测得碳谱数据计算获得。

在本公开中，所述纤维素直径通过扫描电子显微镜观察获得，具体可以参见下面的实施例 1 中所示。

本发明所提供的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料预期，将在防火、隔热、保

温、节能、防腐、防噪音、抗紫外、抗菌、耐磨、耐腐蚀等方面具有潜在的工业应用前景。本公开的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料具有广泛的应用前景，其实例可能包括但不限于：a)人造板、木塑的加工原料；b)作为基底，复合功能纳米材料，制备功能化、智能化板材；c)用作水性涂料，包含水性内墙涂料、水性保护涂层等；d)作为基底，复合功能纳米涂料，制备多功能或智能涂料，包括导电涂料、抗菌防腐涂料、光触媒涂料、传感涂料、隔热防火涂料等；e)用于制备生物质海绵；f)作为基底，复合功能纳米涂料，制备多功能生物质海绵，包含隔热防火海绵、隔音海绵、导电海绵等；g)高温碳解后制备高性能碳材料。

作为一个更具体的实例，申请人发现，将本公开所提供的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料直接均匀分散在水中所形成的水性涂料(即，分散均匀的水浆料)，由于其不含任何有机溶剂的环保特性，以及所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料表面上存在的特殊表面结构，而在室内装饰材料方面具有良好的应用，具体可以参见申请人在下面提供的一个应用实施例。

综上所述，针对现有含纤维素生物质加工技术中的挑战，本公开提供了一种表面纳米晶化的含纤维素生物质材料及其制备方法，通过对含纤维素生物质材料(比如颗粒)的表面刻蚀处理，再对暴露在表面的纤维素氧化，机械处理后，得到一种具有高比表面、高表面活性和结晶性的生物质材料，为生物质材料的进一步加工，提供了一种非常好的原料。

为了进一步理解本公开，下面结合实施例对本公开提供的含纤维素生物质材料表面纳米晶化方法进行详细说明，本公开的保护范围限于以下的实施例。

实施例

实施例 1

A) 将粒径 200 目的松木屑 500g 在 10% 的氢氧化钠溶液 5L 中，80℃浸泡 24h；
B) 将处理后的木屑洗净表面碱液，浸泡于含有 0.1mg/mL 的 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物(化学式为 $C_9H_{18}NO$ ，英文名 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl)和 1% 亚氯酸钠的 pH=6.8 的氧化溶液中，在 60℃下，氧化 24h；

C) 将表面氧化后生物质颗粒机械搅拌处理，具体为德国 IKA RW20 搅拌器，转速每分钟 500 转，搅拌时间为 2 小时；

D) 将所述机械处理后生物质颗粒分散于水溶液保存。如图 1 所示, 所得产品为分散均匀的浆料, 不发生沉降, 而未经表面纳米晶化处理的木屑, 直接发生沉降。

纳米晶化处理后, 所得产品表面产生大量纳米纤维素, 如图 2 所示。未经本公开方法处理的木屑, 表面光滑, 没有纳米纤维素结构 (图 2A); 而经过本公开方法处理的木屑, 表面产生大量纳米纤维结构, 纤维直径在 10~100 纳米之间, 长度为 0.5~5 微米之间 (图 2B)。

纳米晶化处理后, 纤维素上部分羟基转化为羧基, 如图 3 所示。图 3 核磁共振碳谱显示, 经过上述处理后, 出现了羧基峰。通过计算, 处理过程中 3.4% 的羟基转化成为了羧基。具体计算方式为: 所述羧基含量等于核磁碳谱在 175ppm 的峰积分面积与 60-70ppm 间双峰积分面积之比的三分之一; 在该实例中, 样品核磁共振碳谱在 174ppm 处出峰面积为 7424, 60-70ppm 积分面积为 72244, 计算得出羧基摩尔比为 3.4%。

纳米晶化处理后, 所得产品比表面增加, 如图 4 所示。本实施例中, 经过表面晶化的木屑颗粒, 比表面积增加了 2.7 倍。

纳米晶化处理后, 所得产品粘度增加, 如图 5 所示。本实施例中, 经过表面晶化的木屑颗粒, 质量分数 6% 的水溶液中, 粘度增加 2.5 倍, 所述粘度通过旋转粘度计法在约 25°C 测量。所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的水溶液长时间维持均匀分散的状态, 放置一月后, 无结块沉淀和絮凝, 因此沉降时间大于一个月。

纳米晶化处理后, 所得产品结晶度增加, 如图 6 所示。结晶度由 XRD 图谱中 $2\theta=22.7$ 处衬度减去 $2\theta=18$ 处衬度的差, 除以 $2\theta=22.7$ 处衬度计算得出。

实施例 2

A) 将油菜秸秆粉 500g 在 10% 的氢氧化钠溶液 5L 中, 80°C 浸泡 24h;

B) 将处理后的木屑洗净表面碱液, 浸泡于含有 0.1mg/mL 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物和 1% 亚氯酸钠的 pH=6.8 的氧化溶液中, 在 60°C 下, 氧化 24h;

C) 将表面氧化后生物质颗粒机械球磨处理, 球磨条件为在 250 毫升球磨罐中, 装入木屑含量 15% 的水溶液, 放入行星式球磨机, 速度设置值为 27, 球磨时间为 8 小时;

D) 将所述机械处理后生物质颗粒冷冻干燥成干粉保存。

实施例 3

- A) 将松木锯末 500g 在 10% 的氢氧化钠溶液 5L 中, 80°C 浸泡 24h;
- B) 将处理后的木屑洗净表面碱液, 浸泡于含有 0.1mg/mL 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物和 1% 亚氯酸钠的 pH=6.8 的氧化溶液中, 在 60°C 下, 氧化 24h;
- C) 将表面氧化后生物质颗粒机械搅拌处理, 具体为德国 IKA RW20 搅拌器, 转速每分钟 400 转, 搅拌时间为 3 小时;
- D) 将所述机械处理后生物质颗粒分散于水溶液保存。

实施例 4

- A) 将桦木锯末用磨粉机磨成粉末, 过 100 目筛子后取 500g 在 10% 的氢氧化钠溶液 5L 中, 80°C 浸泡 24h;
- B) 将处理后的木屑洗净表面碱液, 浸泡于含有 0.1mg/mL 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物和 1% 亚氯酸钠的 pH=6.8 的氧化溶液中, 在 60°C 下, 氧化 24h;
- C) 将表面氧化后生物质颗粒机械球磨处理, 球磨条件为在 250 毫升球磨罐中, 装入木屑含量 15% 的水溶液, 放入行星式球磨机, 速度设置值为 27, 球磨时间为 8 小时;
- D) 将所述机械处理后生物质颗粒冷冻干燥成干粉保存。

纳米晶化处理后, 所得干粉均匀可分散于水相中, 不发生沉降, 而未经表面纳米晶化处理的桦木屑, 直接发生沉降。同时, 纳米晶化处理后的产品表面产生大量纳米纤维素结构, 纤维直径在 10~100 纳米之间, 长度为 0.5~5 微米之间。未经本发明方法处理的桦木屑, 表面光滑, 没有纳米纤维素结构。

纳米晶化处理后, 纤维素上部分羟基转化为羧基。通过计算核磁共振碳谱显示出现的羧基峰, 可知处理过程中 2.9% 的羟基转化成为了羧基。

纳米晶化处理后, 所得产品比表面增加。本实施例中, 经过表面晶化的桦木屑颗粒, 比表面积增加了 2.4 倍, 具体为 43.2m²/g。

纳米晶化处理后, 所得产品粘度增加。本实施例中, 经过表面晶化的桦木屑颗粒, 若分散于质量分数 6% 的水溶液中, 粘度增加 2.1 倍, 具体地, 在约 25°C 测量为 42mPa·s, 所述粘度通过旋转粘度计法在约 25°C 测量。

纳米晶化处理后, 所得产品结晶度增加到 67%。

所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的水溶液长时间维持均匀分散的状态,

放置一月后，无结块沉淀和絮凝，沉降时间大于一个月。

实施例 5

A) 将油菜秸秆通过磨粉机磨成粉末，过 200 目筛后取 500g 在 10%的氢氧化钠溶液 5L 中，80℃浸泡 24h；

B) 将处理后的油菜秸秆粉末洗净表面碱液，浸泡于含有 0.1mg/mL 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物和 1% 亚氯酸钠的 pH=6.8 的氧化溶液中，在 60℃下，氧化 24h；

C) 将表面氧化后生物质颗粒机械搅拌处理，具体为德国 IKA RW20 搅拌器，转速每分钟 400 转，搅拌时间为 3 小时；

D) 将所述机械处理后生物质颗粒冷冻干燥成干粉保存。

纳米晶化处理后，所得干粉可均匀分散于水相中，不发生沉降，而未经表面纳米晶化处理的油菜秸秆粉末，直接发生沉降。同时，纳米晶化处理后的产品表面产生大量纳米纤维素结构，纤维直径在 10~100 纳米之间，长度为 0.5~5 微米之间。未经本发明方法处理的油菜秸秆粉末，表面光滑，没有纳米纤维素结构。

纳米晶化处理后，纤维素上部分羟基转化为羧基。通过计算核磁共振碳谱显示出羧基峰，可知处理过程中 3.3%的羟基转化成为了羧基。

纳米晶化处理后，所得产品比表面增加。本实施例中，经过表面晶化的油菜秸秆粉末，比表面积增加了 2.5 倍，具体为 42.5m²/g。

纳米晶化处理后，所得产品粘度增加。本实施例中，经过表面晶化的油菜秸秆粉末，若分散于质量分数 6%的水溶液中，粘度增加 2.5 倍，具体地，在约 25℃测量为 52.5mPa·s，所述粘度通过旋转粘度计法在约 25℃测量。

纳米晶化处理后，所得产品结晶度增加到 73.6%。

所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的水溶液长时间维持均匀分散的状态，放置一月后，无结块沉淀和絮凝，因此沉降时间大于一个月。

实施例 6

在此提供 150 目的表面纳米晶化水稻秸秆颗粒的制备过程

A) 将水稻秸秆通过磨粉机磨成粉末，过 150 目筛后取 500g 在 10%的氢氧化钠溶液 5L 中，80℃浸泡 24h；

B) 将处理后的油菜秸秆粉末洗净表面碱液，浸泡于含有 0.1mg/mL 2,2,6,6-四甲

基吡啶-氮-氧化物和 1% 亚氯酸钠的 pH=6.8 的氧化溶液中, 在 60°C 下, 氧化 24h;

C) 将表面氧化后生物质颗粒机械球磨处理, 球磨条件为在 250 毫升球磨罐中, 装入木屑含量 15% 的水溶液, 放入行星式球磨机, 速度设置值为 27, 球磨时间为 8 小时;

D) 将所述机械处理后生物质颗粒冷冻干燥成干粉保存。

纳米晶化处理后, 所得产品可均匀分散于水相中, 不发生沉降, 而未经表面纳米晶化处理的水稻秸秆粉末, 直接发生沉降。同时, 纳米晶化处理后的产品表面产生大量纳米纤维素结构, 纤维直径在 10~100 纳米之间, 长度为 0.5~5 微米之间。未经本发明方法处理的水稻秸秆粉末, 表面光滑, 没有纳米纤维素结构。

纳米晶化处理后, 纤维素上部分羟基转化为羧基。通过计算核磁共振碳谱显示出羧基峰, 可知处理过程中 3.2% 的羟基转化成为了羧基。

纳米晶化处理后, 所得产品比表面增加。本实施例中, 经过表面晶化的水稻秸秆粉末, 比表面积增加了 2.3 倍, 具体为 48.3m²/g。

纳米晶化处理后, 所得产品粘度增加。本实施例中, 经过表面晶化的水稻秸秆粉末, 若分散于质量分数 6% 的水溶液中, 粘度增加 2.2 倍, 具体地, 在约 25°C 测量为 41.8mPa·s, 所述粘度通过旋转粘度计法在约 25°C 测量。

所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的水溶液长时间维持均匀分散的状态, 放置一月后, 无结块沉淀和絮凝, 因此沉降时间大于一个月。

实施例 7

在此提供尺寸为 200 目的表面纳米晶化法国梧桐树叶颗粒的制备过程

A) 将法国梧桐树叶通过磨粉机磨成粉末, 过 200 目筛后取 500g 在 10% 的氢氧化钠溶液 5L 中, 80°C 浸泡 24h;

B) 将处理后的法国梧桐树叶粉末洗净表面碱液, 浸泡于含有 0.1mg/mL 2,2,6,6-四甲基吡啶-氮-氧化物和 1% 亚氯酸钠的 pH=6.8 的氧化溶液中, 在 60°C 下, 氧化 24h;

C) 将表面氧化后生物质颗粒机械搅拌处理, 具体为德国 IKA RW20 搅拌器, 转速每分钟 400 转, 搅拌时间为 3 小时;

D) 将所述机械处理后生物质颗粒冷冻干燥成干粉保存。

纳米晶化处理后, 所得产品可均匀分散于水相中, 不发生沉降, 而未经表面纳米晶化处理的法国梧桐树叶粉末, 直接发生沉降。同时, 纳米晶化处理后的产品表面产

生大量纳米纤维素结构，纤维直径在 10~100 纳米之间，长度为 0.5~5 微米之间。未经本发明方法处理的法国梧桐树叶粉末，表面光滑，没有纳米纤维素结构。

纳米晶化处理后，纤维素上部分羟基转化为羧基。通过计算核磁共振碳谱显示出现的羧基峰，可知处理过程中 3.3% 的羟基转化成为了羧基。

纳米晶化处理后，所得产品比表面增加。本实施例中，经过表面晶化的法国梧桐树叶粉末，比表面积增加了 2.6 倍，具体为 $41.6\text{m}^2/\text{g}$ 。

纳米晶化处理后，所得产品粘度增加。本实施例中，经过表面晶化的法国梧桐树叶粉末，若分散于质量分数 6% 的水溶液中，粘度增加 2.4 倍，具体地，在约 25°C 测量为 $55.2\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，所述粘度通过旋转粘度计法在约 25°C 测量。

纳米晶化处理后，所得产品结晶度增加到 68%。

所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的水溶液长时间维持均匀分散的状态，放置一月后，无结块沉淀和絮凝，因此沉降时间大于一个月。

实施例 8

尺寸为 200 目的表面纳米晶化枫树树叶颗粒的制备过程

A) 将枫树树叶通过磨粉机磨成粉末，过 200 目筛后取 500g 在 10% 的氢氧化钠溶液 5L 中， 80°C 浸泡 24h；

B) 将处理后的枫树树叶粉末洗净表面碱液，浸泡于含有 $0.1\text{mg}/\text{mL}$ 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物和 1% 亚氯酸钠的 $\text{pH}=6.8$ 的氧化溶液中，在 60°C 下，氧化 24h；

C) 将表面氧化后生物质颗粒机械球磨处理，球磨条件为在 250 毫升球磨罐中，装入木屑含量 15% 的水溶液，放入行星式球磨机，速度设置值为 27，球磨时间为 8 小时；

D) 将所述机械处理后生物质颗粒冷冻干燥成干粉保存。

纳米晶化处理后，所得产品可均匀分散于水相中，不发生沉降，而未经表面纳米晶化处理的枫树树叶粉末，直接发生沉降。同时，纳米晶化处理后的产品表面产生大量纳米纤维素结构，纤维直径在 10~100 纳米之间，长度为 0.5~5 微米之间。未经本发明方法处理的枫树树叶粉末，表面光滑，没有纳米纤维素结构。

纳米晶化处理后，纤维素上部分羟基转化为羧基。通过计算核磁共振碳谱显示出现的羧基峰，可知处理过程中 3.5% 的羟基转化成为了羧基。

纳米晶化处理后，所得产品比表面增加。本实施例中，经过表面晶化的枫树树叶

粉末，比表面积增加了 2.8 倍，具体为 $44.8\text{m}^2/\text{g}$ 。

纳米晶化处理后，所得产品粘度增加。本实施例中，经过表面晶化的枫树树叶粉末，若分散于质量分数 6% 的水溶液中，粘度增加 2.7 倍，具体地，在约 25°C 测量为 $56.7\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，所述粘度通过旋转粘度计法在约 25°C 测量。

纳米晶化处理后，所得产品结晶度增加到 71.2%。

所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的水溶液长时间维持均匀分散的状态，放置一月后，无结块沉淀和絮凝，因此沉降时间大于一个月。

应用实施例 1

A) 将实施例 1 得到的表面纳米晶化的生物质颗粒，分散于水中，得到浓度为 20% 的浆料，为水性涂料；

B) 将所述水性涂料涂刷于木板表面，自然干燥，得到均匀涂层。

涂料涂刷于木材表面后拍摄的数码照片参见图 7 所示。从图 7 可以看出所得的涂层是均匀的。并且，载荷为 1.45 公斤的划痕测试中，只出现轻微划痕，没有划穿。作为对比，如图 8 所示，未经本方法处理的同种木屑样品浆料，涂至相同基底，干燥后未形成涂层，依然为粉末状，倾斜后，粉末脱落。

应用实施例 2

用作墙膜等建筑内装饰材料。

将实施例 1 中制得的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料直接分散在水中，得到制成固含量 60 质量% 的浆料，并且将该浆料在建筑内装饰材料上进行应用试验。将该浆料涂刷在 $10*10\text{cm}$ 的水泥板基底上，将其垂直竖立放置，于湿度在 53%、温度在 25°C 的室内环境中自然干燥。

图 9 为本发明实施例 1 制备的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料所形成的水浆料涂覆在水泥板基底上一个月后的数码照片，可以看出其外观性能保持稳定，并不因周围环境的正常温度湿度变化而脱落、起皮和褶皱。

图 10 为本发明实施例 1 制备的制备的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料所形成的水浆料涂覆在水泥板基底上的划痕测试，其在载荷达到 1.50kg 时才出现划痕，耐刮擦性能良好。

应用比较例 1

将未进行表面纳米晶化的含纤维素生物质材料直接分散在水中，得到制成固含量 60 质量%的浆料，并称为比较浆料。

将比较浆料在建筑内装饰材料上进行应用试验，将其涂刷在 10*10cm 的水泥板基底上，将其垂直竖立放置会发生涂料下滑的现象，因此将其水平放置，置于湿度在 53%、温度在 25℃的室内环境中自然干燥。

图 11 为比较浆料涂料涂覆在水泥板基底上一个月后的数码照片，可以看出其表面既有很明显的颗粒感，整体较为松散，无法形成一个强韧的涂料漆膜。

图 12 为比较浆料涂料涂覆在水泥板基底上的划痕测试，在载荷为 0 kg 时出现划痕，表明其耐刮擦性能较差。

以上具体实施方式和实施例的说明只是用于帮助理解本公开的方法及其核心思想。应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本公开原理和精神的前提下，还可以对本公开进行若干改进和修饰，这些改进和修饰也落入本公开权利要求的保护范围内。

权 利 要 求 书

1、一种表面纳米晶化的含纤维素生物质材料，所述含纤维素生物质材料来源于天然植物或动物中含有纤维素成分的生物质材料中的一种或多种，所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的表面存在暴露区域，并且在所述暴露区域中的纤维素为纳米尺度的纤维素，并且所述纳米尺度纤维素中的部分羟基已经转化为羧基，以使得所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料具有以下各项性能中的至少一项：

- i) 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的比表面积至少为 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$;
- ii) 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的表面暴露的纳米晶化后的纤维素直径至少为 1 微米以下;
- iii). 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料中，纤维素的结晶度至少为 65%;
- iv). 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料中，羧基占羟基与羧基总量的摩尔比至少为 5%;
- v). 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料在水中溶液粘度在溶液质量分数为 6% 情况下通过旋转粘度计法在约 25°C 测量为至少 $40 \text{ mPa}\cdot\text{s}$; 以及
- vi). 所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的水溶液沉降时间至少大于 200 分钟。

2、根据权利要求 1 所述的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料，其中所述表面纳米晶化后的表面暴露的纤维素的纤维长度在 0.1-5 微米的范围内。

3、根据权利要求 1 所述的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料，其中所述含纤维素生物质材料的纤维素含量为 10~90%。

4、根据权利要求 1 所述的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料，其中所述天然植物或动物是选自天然植物的木材、锯末、树叶、秸秆、干草、麻、竹子、甘蔗渣、稻壳以及天然动物的海壳中的至少一种。

5、一种表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的制备方法，包括以下步骤：

- A) 将含纤维素生物质材料在刻蚀溶液中做表面刻蚀处理，所述含纤维素生物质材料选自天然植物、动物中含有纤维素成分的生物质材料中的一种或多种;
- B) 将刻蚀处理后的含纤维素生物质材料表面氧化处理;
- C) 将表面氧化后的含纤维素生物质材料机械处理;
- D) 将机械处理后的含纤维素生物质材料制成分散液或干粉保存。

6、根据权利要求5所述的制备方法，其中，所述表面刻蚀溶液包括选自以下各项中的至少一种：氢氧化钠水溶液，氢氧化钾水溶液，亚硫酸钠水溶液，二氧化硫水溶液、亚硫酸水溶液、以及能溶解生物大分子的溶剂。

7、根据权利要求5所述的制备方法，其中，所述表面氧化处理方法包括在2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物催化作用下对所述含纤维素生物质材料的表面暴露纤维素的氧化。

8、根据权利要求5所述的制备方法，其中在步骤A)中，所述刻蚀温度为10-200℃，时间为1~72 h。

9、根据权利要求5所述的制备方法，其中在步骤B)中，所述氧化处理的时间为6~240 h，所述氧化处理的温度为10~150℃。

10. 根据权利要求5所述的制备方法，其中步骤B)所述的表面氧化处理方法为在2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物的催化下，氧化试剂氧化所述含纤维素生物质材料的表面纤维素，所述氧化试剂包括选自亚氯酸钠、次氯酸钠、亚溴酸钠和次溴酸钠中的至少一种的水溶性氧化剂。

11. 根据权利要求5所述的制备方法，其中所述机械处理为搅拌、研磨、高压匀浆或高压喷射处理中的一种或几种。

12、根据权利要求1-4中任一项所述的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料和根据权利要求5-9中任一项所述的制备方法获得的表面纳米晶化的含纤维素生物质材料在制备薄膜、板材、水性涂料、复合功能纳米材料、生物质海绵、高性能碳材料或气凝胶材料中的用途。

13. 根据权利要求12所述的用途，其中所述用途包括将所述表面纳米晶化的含纤维素生物质材料的浆料直接加工成薄膜、板材、水性涂料、复合功能纳米材料、生物质海绵、高性能碳材料或气凝胶材料的用途。

14. 根据权利要求12所述的用途，其中所述用途包括在室内装饰材料中的用途。

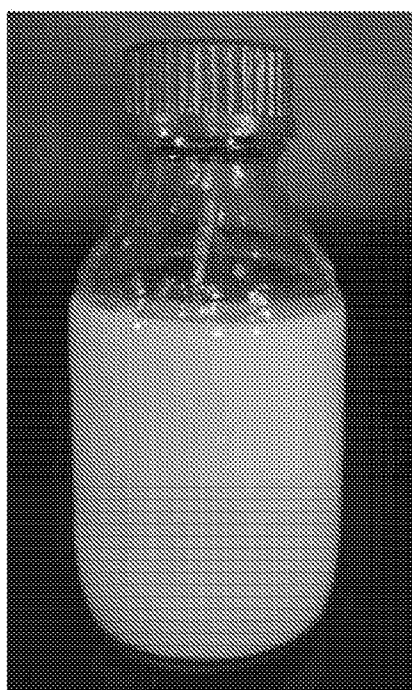


图 1

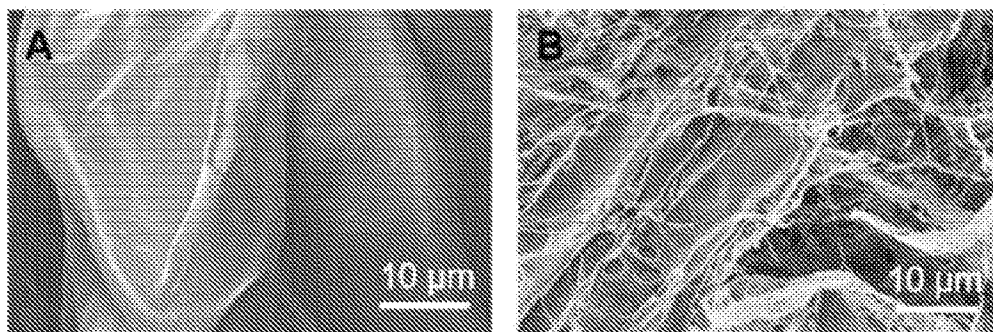


图 2

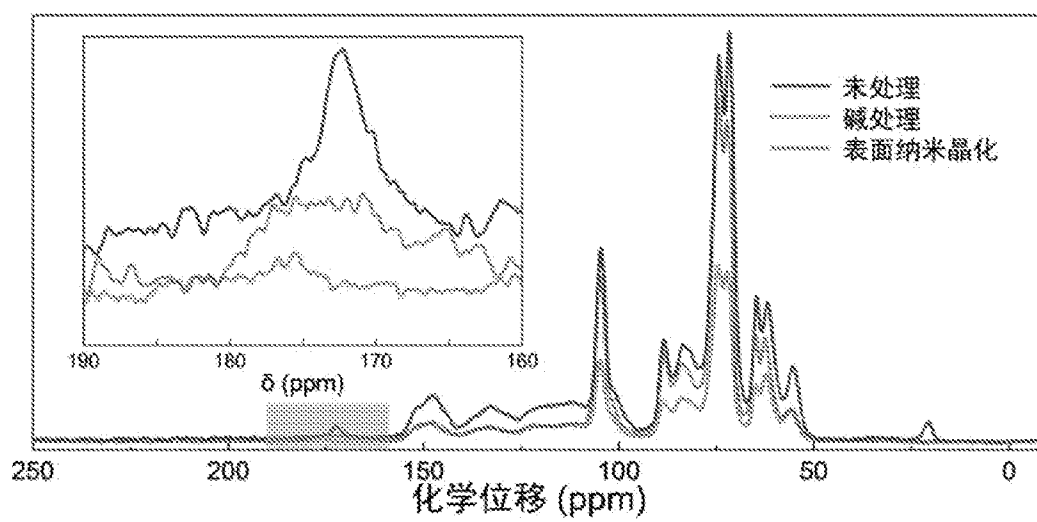


图 3

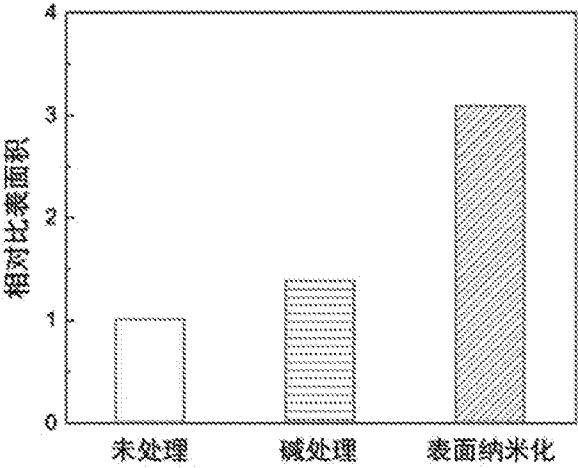


图 4

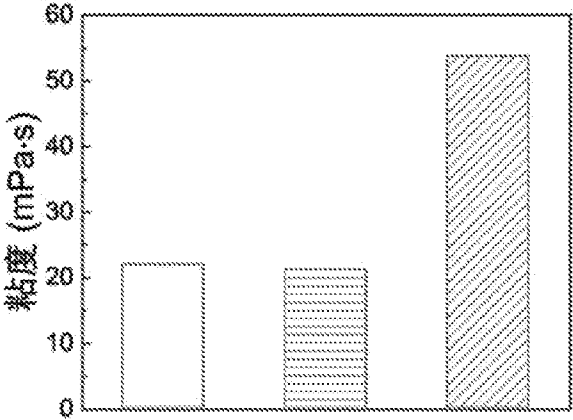


图 5

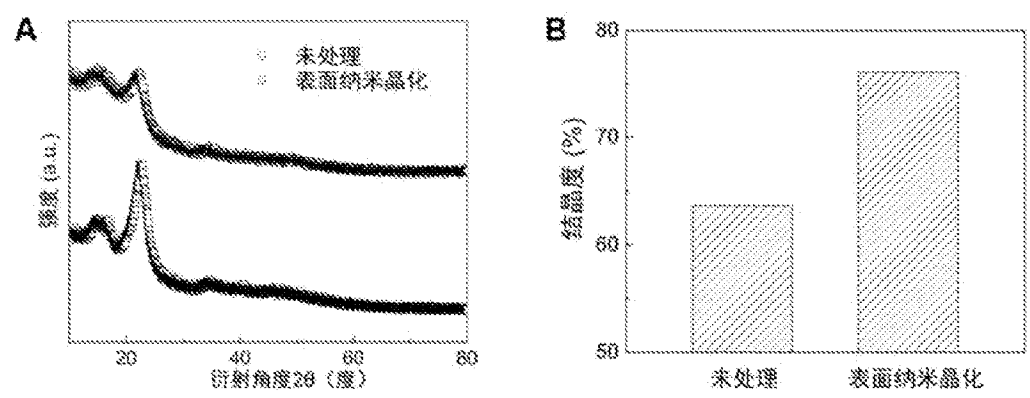


图 6

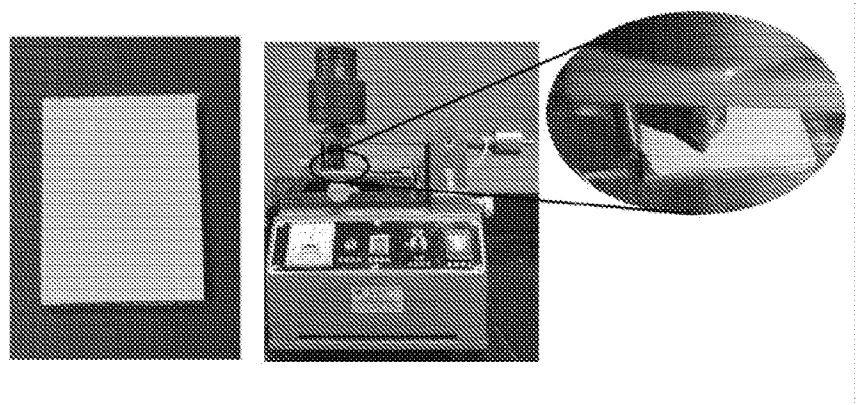


图 7

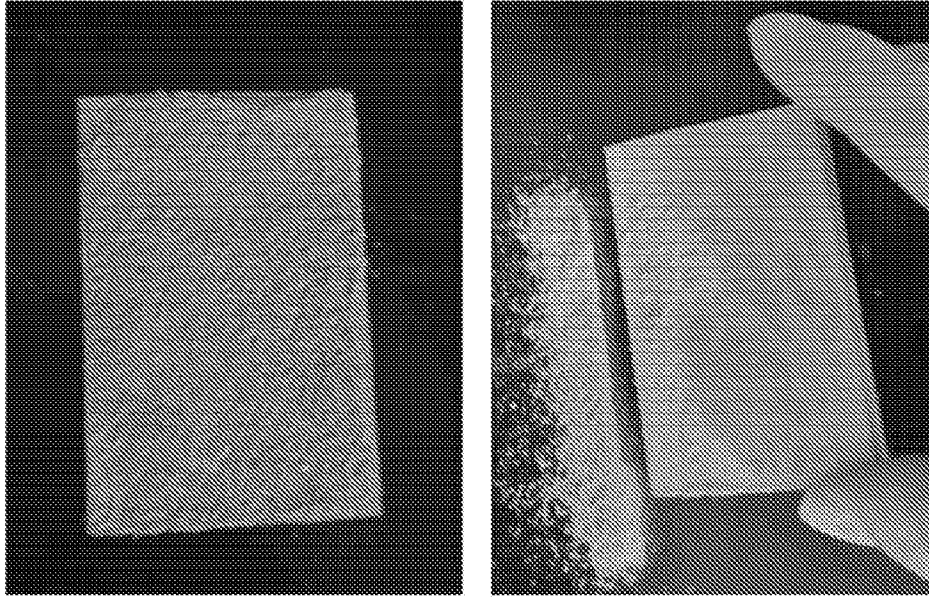


图 8

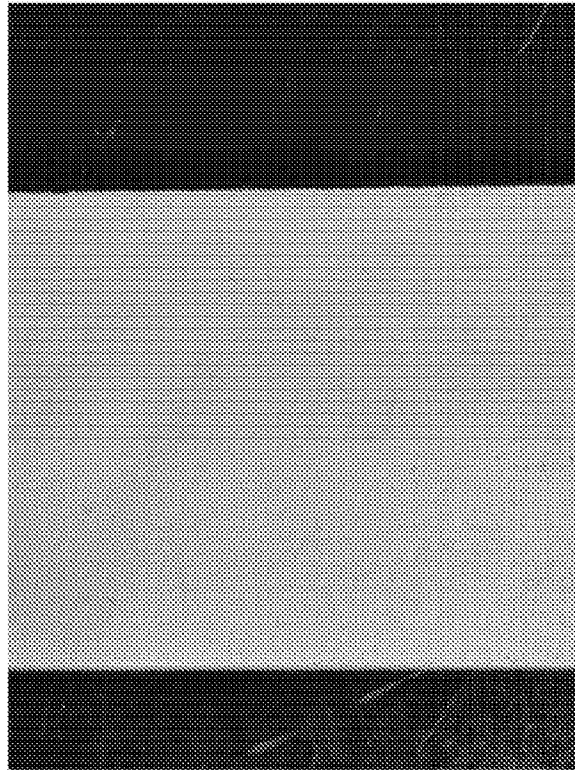


图 9

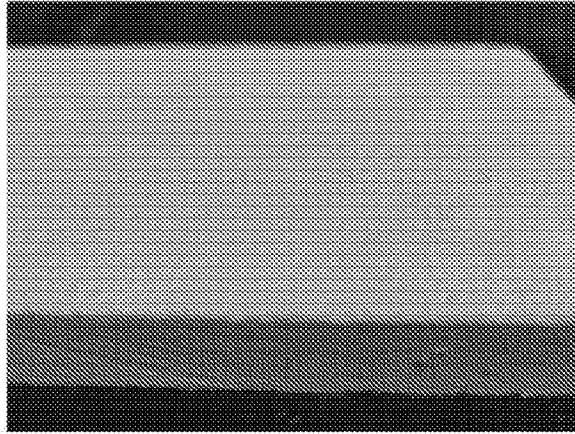


图 10

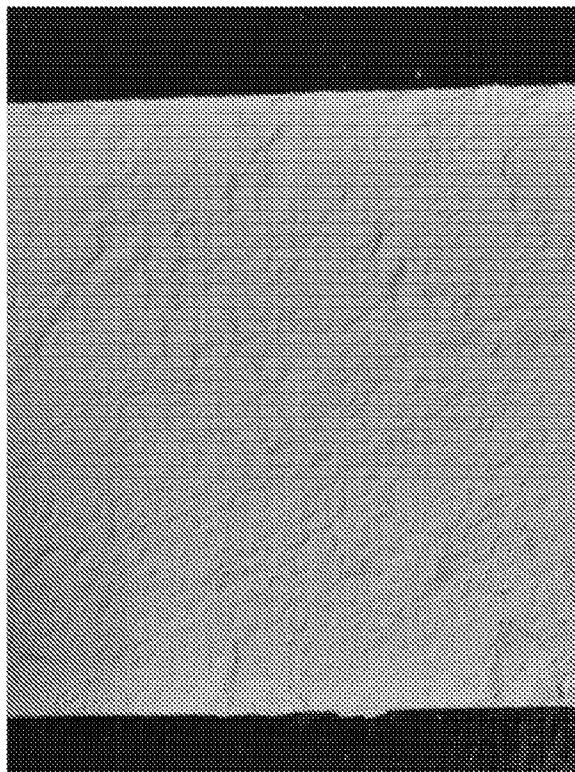


图 11

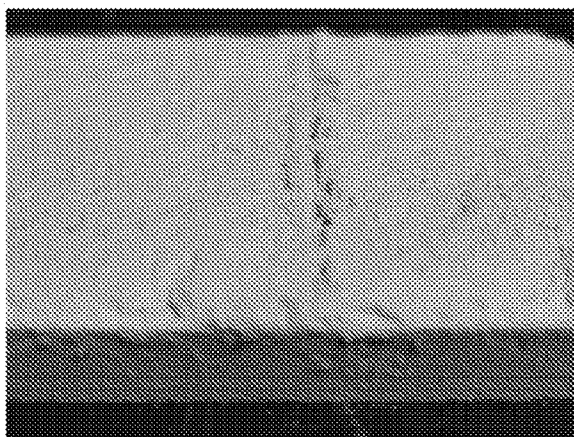


图 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/125209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08B 15/04(2006.01)i; C09D 101/04(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) C08B15, C09D101 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, CJFD, VEN, WOTXT, EPTXT, USTXT, Incopat, CNKI, 万方, WANFANG, 读秀, DUXIU, 百度, BAIDU, Google: 中国科学技术大学, 俞书宏, 管庆方, 韩子盟, 杨怀斌, 凌张弛, 纤维素, 纳米, nm, 羧基, 羧化, 氧化, 四甲基哌啶, 杂环硝酰基, 催化, 微纤, 原纤, 晶体, 微晶, 晶须, 结晶, 沉降时间, 旋转黏度, 旋转粘度, B型粘度, 室内, 建筑, 装饰, 家居, 墙面, 墙膜, 墙纸, 涂料, 涂布, 涂层, 木器, cellulose?, tempo?, +tetramethylpiperidine+, nano+, +crystal+, oxidat+, carboxyl+, +tetramethyl, piperidinyloxy+, microfibrillat+, +whisker+, settl+ time, rotat+ viscosit+, B-type viscosit+, coat+, paint+, interior +, architectur+, decorat+, home?, wallpaper?, wall+, wood+.											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>李秀雯 等 (LI, Xiuwen et al.). "TEMPO氧化法制备五节芒纤维素纳米纤丝及其悬浮液稳定性和流变行为表征 (Stabilization and Rheological Behavior of Miscanthus Floridulus Cellulose Nanofibril Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation)" <i>浙江农林大学学报 (Journal of Zhejiang A&F University)</i>, Vol. 33, No. (4), 11 July 2016 (2016-07-11), ISSN: 2095-0756, pp. 667-672</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>MASAYUKI, H. et al. "Water Dispersion of Cellulose II Nanocrystals Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Mercerized Cellulose at pH4.8" <i>Cellulose</i>, Vol. vol. 17, 21 November 2009 (2009-11-21), ISSN: 1572-882X, pp. 279-288</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	李秀雯 等 (LI, Xiuwen et al.). "TEMPO氧化法制备五节芒纤维素纳米纤丝及其悬浮液稳定性和流变行为表征 (Stabilization and Rheological Behavior of Miscanthus Floridulus Cellulose Nanofibril Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation)" <i>浙江农林大学学报 (Journal of Zhejiang A&F University)</i> , Vol. 33, No. (4), 11 July 2016 (2016-07-11), ISSN: 2095-0756, pp. 667-672	1-14	X	MASAYUKI, H. et al. "Water Dispersion of Cellulose II Nanocrystals Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Mercerized Cellulose at pH4.8" <i>Cellulose</i> , Vol. vol. 17, 21 November 2009 (2009-11-21), ISSN: 1572-882X, pp. 279-288	1-14
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	李秀雯 等 (LI, Xiuwen et al.). "TEMPO氧化法制备五节芒纤维素纳米纤丝及其悬浮液稳定性和流变行为表征 (Stabilization and Rheological Behavior of Miscanthus Floridulus Cellulose Nanofibril Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation)" <i>浙江农林大学学报 (Journal of Zhejiang A&F University)</i> , Vol. 33, No. (4), 11 July 2016 (2016-07-11), ISSN: 2095-0756, pp. 667-672	1-14									
X	MASAYUKI, H. et al. "Water Dispersion of Cellulose II Nanocrystals Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Mercerized Cellulose at pH4.8" <i>Cellulose</i> , Vol. vol. 17, 21 November 2009 (2009-11-21), ISSN: 1572-882X, pp. 279-288	1-14									
☒ 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 14 February 2020		Date of mailing of the international search report 09 March 2020									
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/125209

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	潘汝潭 (PAN, Rutan). "纳米纤维素改性水性聚氨酯及其在木器涂料中的应用 (Nanocellulose-Modified Waterborne Polyurethane and its Application in Wood Coating)" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑 (Chinese Master's Theses Full-Text Database, Engineering Science and Technology I), No. vol. 01, 15 January 2018 (2018-01-15), ISSN: 1674-0246, pp. B018-26	1-14
X	谭丽 等 (TAN, Li et al.). "玉米秸秆纳米纤维素的制备及表征 (Preparation and Characterization of Corn Straw Nanocellulose)" 造纸科学与技术 (Paper Science & Technology), Vol. 35, No. (5), 15 October 2016 (2016-10-15), ISSN: 1671-4571, pp. 10-13	1-14
X	刘博锐 等 (LIU, Borui et al.). "TEMPO催化氧化体系制备表面羧基化竹材纳米纤维素 (Preparation of Bamboo Nanofibrillated Cellulose with Carboxyl Groups by TEMPO-Mediated Oxidation)" 纤维素科学与技术 (Journal of Cellulose Science and Technology), Vol. 24, No. (3), 28 September 2016 (2016-09-28), ISSN: 1004-8405, pp. 59-66	1-14
X	SAITO, T. et al. "Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of native cellulose" Biomacromolecules, Vol. vol. 8, 13 July 2007 (2007-07-13), ISSN: 1526-4602, pp. 2485-2491	1-14
X	CAO, Xinwang et al. "Cellulose Nanowhiskers Extracted from TEMPO-Oxidized Jute Fibers" Carbohydrate Polymers, Vol. vol. 90, 20 June 2012 (2012-06-20), ISSN: 1879-1344, pp. 1075-1080	1-14
X	CN 102675475 A (DONGHUA UNIVERSITY) 19 September 2012 (2012-09-19) description, paragraphs 4-24, and embodiment 5	1-14
X	CN 101952508 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 19 January 2011 (2011-01-19) description, paragraphs 20-91	1-14
X	CN 104805722 A (DONGHUA UNIVERSITY) 29 July 2015 (2015-07-29) description, paragraphs 2-24, and embodiment 1	1-14
X	CN 105518029 A (UPM-KYMMENE CORPORATION) 20 April 2016 (2016-04-20) description, paragraphs 38-79	1-14
X	CN 106589143 A (WANHUA CHEMICAL GROUP CO., LTD.) 26 April 2017 (2017-04-26) description, paragraphs 2-4, and comparative example 1	1-14
X	CN 101851295 A (NORTHEAST FORESTRY UNIVERSITY) 06 October 2010 (2010-10-06) description, paragraphs 4-14	1-14
X	JP 2015218299 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 07 December 2015 (2015-12-07) description, paragraphs 11-33, and embodiment 11	1-14
X	EP 2692739 A1 (JUJO PAPER CO., LTD.) 05 February 2014 (2014-02-05) description, paragraphs 12-67, and embodiment 1	1-14
X	CN 107532377 A (UPM-KYMMENE CORPORATION) 02 January 2018 (2018-01-02) description, paragraphs 41-147	1-4 and 12-14
X	CN 109705226 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 03 May 2019 (2019-05-03) description, paragraphs 7-28, and embodiment 1	1-4 and 12-14

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	陈宇飞 等 (CHEN, Yufei et al.). "五节芒纤维素纳米晶体制备工艺的正交分析 (Orthogonal Experiments and Analysis on Cellulose Nano-Crystals Extracted from Miscanthus Floridulus)" <i>浙江农林大学学报 (Journal of Zhejiang A&F University)</i> , Vol. 31, No. (3), 20 June 2014 (2014-06-20), ISSN: 2095-0756, pp. 399-403	1-14
A	戴磊 等 (DAL, Lei et al.). "TEMPO氧化纤维素纳米纤维的制备及应用研究进展 (Research Progress in Preparation and Application of TEMPO-oxidized Cellulose Nanofibers)" <i>材料工程 (Journal of Materials Engineering)</i> , Vol. 43, No. (8), 20 August 2015 (2015-08-20), ISSN: 1001-4381, pp. 84-91	1-14
A	高艳红 等 (GAO, Yanhong et al.). "微纤化纤维素及其制备技术的研究进展 (Properties and Preparation Progress of Microfibrillated Cellulose: a Review)" <i>化工进展 (Chemical Industry and Engineering Progress)</i> , Vol. 36, No. (1), 05 January 2017 (2017-01-05), ISSN: 1000-6613, pp. 232-246	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/125209

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102675475	A	19 September 2012	CN	102675475	B	13 August 2014
CN	101952508	A	19 January 2011	JP	5541876	B2	09 July 2014
				JP	2009263848	A	12 November 2009
				JP	2009263851	A	12 November 2009
				EP	2267222	B1	16 May 2018
				JP	4724254	B2	13 July 2011
				JP	2009263854	A	12 November 2009
				WO	2009122982	A1	08 October 2009
				US	2011008638	A1	13 January 2011
				EP	2267222	A1	29 December 2010
				JP	2009263849	A	12 November 2009
				JP	5351586	B2	27 November 2013
				JP	5384984	B2	08 January 2014
				CN	101952508	B	23 January 2013
				JP	4955726	B2	20 June 2012
				JP	2009263850	A	12 November 2009
				JP	2009263652	A	12 November 2009
				EP	2267222	A4	02 April 2014
				JP	2010242286	A	28 October 2010
				TW	1465621	B	21 December 2014
				US	8377563	B2	19 February 2013
				JP	2009263853	A	12 November 2009
				TW	200946743	A	16 November 2009
CN	104805722	A	29 July 2015	CN	104805722	B	12 October 2016
CN	105518029	A	20 April 2016	JP	6534669	B2	26 June 2019
				FI	127246	B	15 February 2018
				EP	3041871	B1	12 July 2017
				JP	2016529377	A	23 September 2016
				US	9969816	B2	15 May 2018
				FI	20135886	A	03 March 2015
				US	2016201261	A1	14 July 2016
				EP	3041871	A1	13 July 2016
				WO	2015028719	A1	05 March 2015
CN	106589143	A	26 April 2017	CN	106589143	B	01 March 2019
CN	101851295	A	06 October 2010	CN	101851295	B	17 August 2011
JP	2015218299	A	07 December 2015	None			
EP	2692739	A1	05 February 2014	CA	2831897	C	25 July 2017
				WO	2012132903	A1	04 October 2012
				US	2014053828	A1	27 February 2014
				EP	2692739	A4	08 October 2014
				US	9139662	B2	22 September 2015
				EP	2692739	B1	03 July 2019
				CA	2831897	A1	04 October 2012
				JP	5178931	B2	10 April 2013
				JP	5179616	B2	10 April 2013
				JP	2012214717	A	08 November 2012
				JP	2012207135	A	25 October 2012
CN	107532377	A	02 January 2018	BR	112017023567	A2	24 July 2018
				US	2018094081	A1	05 April 2018

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/125209

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
				EP 3292156 A1	14 March 2018
				CA 2984598 A1	10 November 2016
				WO 2016177395 A1	10 November 2016
CN	109705226	A	03 May 2019	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/125209

A. 主题的分类

C08B 15/04(2006.01)i; C09D 101/04(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)

C08B15, C09D101

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, CNTXT, CJFD, VEN, WOTXT, EPTXT, USTXT, Incopat, CNKI, 万方, 读秀, 百度, Google: 中国科学技术大学, 俞书宏, 管庆方, 韩子盟, 杨怀斌, 凌张弛, 纤维素, 纳米, nm, 羧基, 羧化, 氧化, 四甲基哌啶, 杂环硝酰基, 催化, 微纤, 原纤, 晶体, 微晶, 晶须, 结晶, 沉降时间, 旋转黏度, 旋转粘度, B型粘度, 室内, 建筑, 装饰, 家居, 墙面, 墙膜, 墙纸, 涂料, 涂布, 涂层, 木器, cellulose?, tempo?, +tetramethylpiperdine+, nano+, +crystal+, oxidat+, carboxyl+, +tetramethyl, piperidinyloxy+, microfibrillat+, +whisker+, settl+ time, rotat+ viscosit+, B-type viscosit+, coat+, paint+, interior+, architectur+, decorat+, home?, wallpaper?, wall+, wood+.

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	李秀雯 等. "TEMPO氧化法制备五节芒纤维素纳米纤丝及其悬浮液稳定性和流变行为表征" 浙江农林大学学报, 第33卷, 第4期, 2016年 7月 11日 (2016 - 07 - 11), ISSN: 2095-0756, 第667-672页	1-14
X	Masayuki Hirota 等. "Water dispersion of cellulose II nanocrystals prepared by TEMPO-mediated oxidation of mercerized cellulose at pH4.8" Cellulose, 第17卷, 2009年 11月 21日 (2009 - 11 - 21), ISSN: 1572-882X, 第279-288页	1-14

☒ 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

2020年 2月 14日

国际检索报告邮寄日期

2020年 3月 9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

郑琼娟

电话号码 86-(20)-28950776

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	潘汝潭. “纳米纤维素改性水性聚氨酯及其在木器涂料中的应用” 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技 I 辑, 第01期, 2018年 1月 15日 (2018 - 01 - 15), ISSN: 1674-0246, 第B018-26页	1-14
X	谭丽 等. “玉米秸秆纳米纤维素的制备及表征” 造纸科学与技术, 第35卷, 第5期, 2016年 10月 15日 (2016 - 10 - 15), ISSN: 1671-4571, 第10-13页	1-14
X	刘博锐 等. “TEMPO催化氧化体系制备表面羧基化竹材纳米纤维素” 纤维素科学与技术, 第24卷, 第3期, 2016年 9月 28日 (2016 - 09 - 28), ISSN: 1004-8405, 第59-66页	1-14
X	Tsuguyuki Saito 等. “Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of native cellulose” Biomacromolecules, 第8卷, 2007年 7月 13日 (2007 - 07 - 13), ISSN: 1526-4602, 第2485-2491页	1-14
X	Xinwang Cao 等. “Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers” Carbohydrate Polymers, 第90卷, 2012年 6月 20日 (2012 - 06 - 20), ISSN: 1879-1344, 第1075-1080页	1-14
X	CN 102675475 A (东华大学) 2012年 9月 19日 (2012 - 09 - 19) 说明书第4-24段和实施例5	1-14
X	CN 101952508 A (日本制纸株式会社) 2011年 1月 19日 (2011 - 01 - 19) 说明书第20-91段	1-14
X	CN 104805722 A (东华大学) 2015年 7月 29日 (2015 - 07 - 29) 说明书第2-24段和实施例1	1-14
X	CN 105518029 A (芬欧汇川集团) 2016年 4月 20日 (2016 - 04 - 20) 说明书第38-79段	1-14
X	CN 106589143 A (万华化学集团股份有限公司) 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26) 说明书第2-4段和对比例1	1-14
X	CN 101851295 A (东北林业大学) 2010年 10月 6日 (2010 - 10 - 06) 说明书第4-14段	1-14
X	JP 2015218299 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 2015年 12月 7日 (2015 - 12 - 07) 说明书第11-33段和实施例11	1-14
X	EP 2692739 A1 (JUJO PAPER CO LTD) 2014年 2月 5日 (2014 - 02 - 05) 说明书第12-67段和实施例1	1-14
X	CN 107532377 A (芬欧汇川集团) 2018年 1月 2日 (2018 - 01 - 02) 说明书第41-147段	1-4和12-14
X	CN 109705226 A (华南理工大学) 2019年 5月 3日 (2019 - 05 - 03) 说明书第7-28段和实施例1	1-4和12-14
A	陈宇飞 等. “五节芒纤维素纳米晶体制备工艺的正交分析” 浙江农林大学学报, 第31卷, 第3期, 2014年 6月 20日 (2014 - 06 - 20), ISSN: 2095-0756, 第399-403页	1-14

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	戴磊 等. “TEMPO氧化纤维素纳米纤维的制备及应用研究进展” 材料工程, 第43卷, 第8期, 2015年 8月 20日 (2015 - 08 - 20), ISSN: 1001-4381, 第84-91页	1-14
A	高艳红 等. “微纤化纤维素及其制备技术的研究进展” 化工进展, 第36卷, 第1期, 2017年 1月 5日 (2017 - 01 - 05), ISSN: 1000-6613, 第232-246页	1-14

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/125209

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	102675475	A	2012年 9月 19日	CN	102675475	B	2014年 8月 13日
CN	101952508	A	2011年 1月 19日	JP	5541876	B2	2014年 7月 9日
				JP	2009263848	A	2009年 11月 12日
				JP	2009263851	A	2009年 11月 12日
				EP	2267222	B1	2018年 5月 16日
				JP	4724254	B2	2011年 7月 13日
				JP	2009263854	A	2009年 11月 12日
				WO	2009122982	A1	2009年 10月 8日
				US	2011008638	A1	2011年 1月 13日
				EP	2267222	A1	2010年 12月 29日
				JP	2009263849	A	2009年 11月 12日
				JP	5351586	B2	2013年 11月 27日
				JP	5384984	B2	2014年 1月 8日
				CN	101952508	B	2013年 1月 23日
				JP	4955726	B2	2012年 6月 20日
				JP	2009263850	A	2009年 11月 12日
				JP	2009263652	A	2009年 11月 12日
				EP	2267222	A4	2014年 4月 2日
				JP	2010242286	A	2010年 10月 28日
				TW	I465621	B	2014年 12月 21日
				US	8377563	B2	2013年 2月 19日
				JP	2009263853	A	2009年 11月 12日
				TW	200946743	A	2009年 11月 16日
CN	104805722	A	2015年 7月 29日	CN	104805722	B	2016年 10月 12日
CN	105518029	A	2016年 4月 20日	JP	6534669	B2	2019年 6月 26日
				FI	127246	B	2018年 2月 15日
				EP	3041871	B1	2017年 7月 12日
				JP	2016529377	A	2016年 9月 23日
				US	9969816	B2	2018年 5月 15日
				FI	20135886	A	2015年 3月 3日
				US	2016201261	A1	2016年 7月 14日
				EP	3041871	A1	2016年 7月 13日
				WO	2015028719	A1	2015年 3月 5日
CN	106589143	A	2017年 4月 26日	CN	106589143	B	2019年 3月 1日
CN	101851295	A	2010年 10月 6日	CN	101851295	B	2011年 8月 17日
JP	2015218299	A	2015年 12月 7日	无			
EP	2692739	A1	2014年 2月 5日	CA	2831897	C	2017年 7月 25日
				WO	2012132903	A1	2012年 10月 4日
				US	2014053828	A1	2014年 2月 27日
				EP	2692739	A4	2014年 10月 8日
				US	9139662	B2	2015年 9月 22日
				EP	2692739	B1	2019年 7月 3日
				CA	2831897	A1	2012年 10月 4日
				JP	5178931	B2	2013年 4月 10日
				JP	5179616	B2	2013年 4月 10日
				JP	2012214717	A	2012年 11月 8日
				JP	2012207135	A	2012年 10月 25日
CN	107532377	A	2018年 1月 2日	BR	112017023567	A2	2018年 7月 24日
				US	2018094081	A1	2018年 4月 5日

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/125209

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)
				EP 3292156 A1	2018年 3月 14日
				CA 2984598 A1	2016年 11月 10日
				WO 2016177395 A1	2016年 11月 10日
CN	109705226	A	2019年 5月 3日	无	