



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106905487 B

(45)授权公告日 2019.01.18

(21)申请号 201710153689.5

C08B 31/18(2006.01)

(22)申请日 2017.03.15

D21H 21/16(2006.01)

D21H 19/14(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106905487 A

(56)对比文件

CN 105061676 A, 2015.11.18, 全文.

CN 103696320 A, 2014.04.02, 全文.

CN 1275179 A, 2000.11.29, 全文.

US 2013000857 A1, 2013.01.03, 全文.

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 晋州市大成变性淀粉有限公司

地址 052260 河北省石家庄市晋州市后彭
头开发区

审查员 陈琳

(72)发明人 石英民

(74)专利代理机构 石家庄元汇专利代理事务所

(特殊普通合伙) 13115

代理人 周大伟

(51)Int.Cl.

C08F 251/00(2006.01)

C08F 220/56(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种防水施胶淀粉的制备工艺

(57)摘要

一种防水施胶淀粉的制备工艺,属于淀粉的技术领域,以淀粉为原料,将淀粉进行变性处理,包括以下步骤:A、向反应釜中加入淀粉和硫酸铝,控制反应釜温度30-50℃;B、搅拌条件下,向反应釜中加入丙烯酰胺水溶液和过硫酸铵水溶液,搅拌反应10-15min;C、向反应釜中加入硬脂酸铵和亚铁盐,反应20-30min;D、向反应釜中加入硼酸进行反应;E、降温出料,得到防水施胶淀粉。本发明制备工艺简洁、操作简单,整个生产工艺温和稳定,制备的防水施胶淀粉疏水性好,淀粉白度高。

1. 一种防水施胶淀粉的制备工艺,以淀粉为原料,将淀粉进行变性处理,其特征在于,包括以下步骤:
 - A、向反应釜中加入淀粉和硫酸铝,控制反应釜温度30-50℃;
 - B、搅拌条件下,向反应釜中加入丙烯酰胺水溶液和过硫酸铵水溶液,搅拌反应10-15min;
 - C、向反应釜中加入硬脂酸铵和亚铁盐,反应20-30min;
 - D、向反应釜中加入硼酸,反应5-10min;
 - E、降温出料,得到防水施胶淀粉。
2. 根据权利要求1所述的一种防水施胶淀粉的制备工艺,其特征在于:淀粉、硫酸铝、丙烯酰胺、过硫酸铵、硬脂酸铵、亚铁盐、硼酸的质量比为(900-950):(3-8):(3-15):(2-10):(1-3):(1-3):(0.1-0.6)。
3. 根据权利要求1所述的一种防水施胶淀粉的制备工艺,其特征在于:所述的淀粉为玉米淀粉、木薯淀粉、马铃薯淀粉中的一种或两种以上混合物。
4. 根据权利要求1所述的一种防水施胶淀粉的制备工艺,其特征在于:所述的亚铁盐为硫酸亚铁。
5. 根据权利要求1所述的一种防水施胶淀粉的制备工艺,其特征在于:步骤B搅拌速度是30-60r/min。
6. 根据权利要求1所述的一种防水施胶淀粉的制备工艺,其特征在于:降温出料时,温度降至40℃以下进行出料。
7. 根据权利要求1所述的一种防水施胶淀粉的制备工艺,其特征在于:丙烯酰胺水溶液中丙烯酰胺与水的质量比为(0.3-0.6):1。
8. 根据权利要求1所述的一种防水施胶淀粉的制备工艺,其特征在于:过硫酸铵水溶液的质量浓度为15-30%。

一种防水施胶淀粉的制备工艺

技术领域

[0001] 本发明属于淀粉的技术领域,涉及一种防水施胶淀粉,具体涉及一种防水施胶淀粉的制备工艺。本发明制备工艺简洁、操作简单,整个生产工艺温和稳定,制备的防水施胶淀粉疏水性好、流动性好,淀粉白度高。本发明制备工艺具有操作简单、工艺合理、成本低等优势。

背景技术

[0002] 淀粉作为天然高分子化合物,具有来源广泛、成本低廉、无毒无害、可生物降解和可循环产生等优点,是一种天然、绿色的环保型材料,广泛地被应用于食品、日用化学品、造纸、纺织以及医药等领域。由于不同种类的淀粉颗粒具有相异的大小与形态,同时多数淀粉粒径较大且分布不均,加之天然淀粉本身具有较多活性羟基,使淀粉在其应用过程中不能达到预期效果,因此需要对天然淀粉进行一定的改性处理,才能使其更好地应用于相应领域。

[0003] 淀粉分子中含有大量羟基,具有较高的反应活性,可以发生接枝、酯化、醚化、氧化、交联等反应,从而能够根据实际需要制备出不同种类、性能多样和功能特殊的改性淀粉产品。然而现有技术的改性淀粉疏水性较差,工艺复杂,因而提供一种工艺简单、疏水性好的改性淀粉的制备工艺是一直研究的目标。

发明内容

[0004] 本发明为解决现有技术中改性淀粉的疏水性差、制备工艺复杂的问题,提供了一种防水施胶淀粉的制备工艺,制备方法简单、制备的改性淀粉疏水性好。

[0005] 本发明为实现其目的采用的技术方案是:

[0006] 一种防水施胶淀粉的制备工艺,以淀粉为原料,将淀粉进行变性处理,包括以下步骤:

[0007] A、向反应釜中加入淀粉和硫酸铝,控制反应釜温度30-50℃;

[0008] B、搅拌条件下,向反应釜中加入丙烯酰胺水溶液和过硫酸铵水溶液,搅拌反应10-15min;

[0009] C、向反应釜中加入硬脂酸铵和亚铁盐,反应20-30min;

[0010] D、向反应釜中加入硼酸,反应5-10min;

[0011] E、降温出料,得到防水施胶淀粉。

[0012] 所述的淀粉为玉米淀粉、木薯淀粉、马铃薯淀粉中的一种或两种以上混合物。

[0013] 所述的亚铁盐为硫酸亚铁。

[0014] 步骤B搅拌速度是30-60r/min。

[0015] 降温出料时,温度降至40℃以下进行出料。

[0016] 淀粉、硫酸铝、丙烯酰胺、过硫酸铵、硬脂酸铵、亚铁盐、硼酸的质量比为(900-950):(3-8):(3-15):(2-10):(1-3):(1-3):(0.1-0.6)。

- [0017] 所述的淀粉为玉米淀粉、木薯淀粉、马铃薯淀粉中的一种或两种以上混合物。
- [0018] 所述的亚铁盐为硫酸亚铁。
- [0019] 步骤B搅拌速度是30-60r/min。
- [0020] 降温出料时,温度降至40℃以下进行出料。
- [0021] 丙烯酰胺水溶液中丙烯酰胺与水的质量比为(0.3-0.6):1。
- [0022] 过硫酸铵水溶液的质量浓度为15-30%。
- [0023] 本发明的有益效果是:
- [0024] 本工艺填充国内玉米淀粉不防水的缺点使用本工艺生产的疏水施胶变性淀粉具有快速防水作用可使涂层内的纸张或箱板、建筑涂料等有防潮作用。本发明制备的变性淀粉作为涂布液不仅适合低速纸机,同时适合高速纸机。
- [0025] 本发明制备的变性淀粉白度达到94.5°以上,细度(100目筛通过率)是85%以上,粘度(6%,95℃)是10-100mpa.s,在纸张表面吸收重量在50克/每平方米以下,存放干燥处保质期达18个月以上,且储存过程中产品性能稳定。本发明制备的变性淀粉作为涂布液,可以减少断头次数,将断头次数降低90%以上。
- [0026] 本发明创造性地将硫酸铝在工艺起始点加入,先加入硫酸铝,使其与淀粉进行混合,作用是增加与淀粉分子链反应,提高后期的反应速度,同时增加正电荷提高糊液的白度。经长期的研究,将硫酸铝在工艺起始时直接加入,与淀粉混合,结合温度和工艺的控制,可以使淀粉状态改变,可提高疏水施胶作用;而现有技术普遍认为需要在后期加入硫酸铝,认为该种方式获得的变性淀粉性能更好,然而后期加入硫酸铝存在的问题是反应时间短,无法与淀粉充分反应,造成反应泡沫较大,从而影响其防水性。
- [0027] 本技术方案不需要将淀粉调配成淀粉乳,采用直接加入淀粉,通过将硫酸铝的加入时机的改进,省略了调配淀粉乳的工序,更是克服了现有技术普遍认为的需要先将淀粉制备成淀粉乳然后再进行反应制备的偏见,该工序的省略更是从根本上解决了现有技术调配淀粉乳带来的耗时、产生的废水不易处理耗热量大、成本高、工艺时间长、不易操作的问题。
- [0028] 本技术方案硬脂酸铵和亚铁盐的加入是为了加速氧化、缩短生产反应周期;硼酸的加入是为了提高淀粉成膜的连续性、韧性。本发明制备工艺整个工艺时间仅需60-90min,大大缩短的制备时间。
- [0029] 采用本发明制备的变性淀粉对纸张进行表面施胶处理,不仅可以增加纸张的抗水性,还可提高纸张的物理强度、赋予纸张抗酸碱性;涂布于纸张表面还可改善纸面平滑度、印刷性能、表面强度、纸张挺度及耐破防水、更有利于抗返潮、使纸张的存放期更长。

具体实施方式

[0030] 本发明先用硫酸铝与淀粉混合,再用过硫酸铵引发升温反应加硬脂酸铵和亚铁盐加速反应得到一种粘度偏低的变性淀粉,此时成膜韧性不是很好,加硬脂酸铵及硼酸增加疏水及成膜连续性来完成整个反应过程。下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0031] 一、具体实施例

[0032] 实施例1

[0033] A、向反应釜中加入900kg玉米淀粉和3kg硫酸铝,控制反应釜温度30℃;

[0034] B、30r/min搅拌条件下,向反应釜中加入丙烯酰胺水溶液(由3kg丙烯酰胺和10kg水混合而成)和浓度为15%的过硫酸铵水溶液(过硫酸铵的用量为2kg),搅拌反应10min;

[0035] C、向反应釜中加入1kg硬脂酸铵和1kg硫酸亚铁,反应20min;

[0036] D、向反应釜中加入0.1kg硼酸,反应5min,优选的,硼酸先用温水化开;

[0037] E、快速降温,温度降至40℃以下出料,得到防水施胶淀粉。

[0038] 实施例2

[0039] A、向反应釜中加入930kg木薯淀粉和4kg硫酸铝,控制反应釜温度35℃;

[0040] B、40r/min搅拌条件下,向反应釜中加入丙烯酰胺水溶液(由5kg丙烯酰胺和10kg水混合而成)和浓度为20%的过硫酸铵水溶液(过硫酸铵的用量为4kg),搅拌反应12min;

[0041] C、向反应釜中加入2kg硬脂酸铵和2kg硫酸亚铁,反应25min;

[0042] D、向反应釜中加入0.3kg硼酸,反应7min,优选的,硼酸先用温水化开;

[0043] E、快速降温,温度降至35℃以下出料,得到防水施胶淀粉。

[0044] 实施例3

[0045] A、向反应釜中加入950kg玉米淀粉和5kg硫酸铝,控制反应釜温度40℃;

[0046] B、40r/min搅拌条件下,向反应釜中加入丙烯酰胺水溶液(由8kg丙烯酰胺和20kg水混合而成)和浓度为23%的过硫酸铵水溶液(过硫酸铵的用量为6kg),搅拌反应13min;

[0047] C、向反应釜中加入3kg硬脂酸铵和1.5kg硫酸亚铁,反应27min;

[0048] D、向反应釜中加入0.6kg硼酸,反应9min,优选的,硼酸先用温水化开;

[0049] E、快速降温,温度降至32℃以下出料,得到防水施胶淀粉。

[0050] 实施例4

[0051] A、向反应釜中加入920kg马铃薯淀粉和6kg硫酸铝,控制反应釜温度45℃;

[0052] B、50r/min搅拌条件下,向反应釜中加入丙烯酰胺水溶液(由12kg丙烯酰胺和20kg水混合而成)和浓度为27%的过硫酸铵水溶液(过硫酸铵的用量为8kg),搅拌反应15min;

[0053] C、向反应釜中加入1.5kg硬脂酸铵和2.5kg硫酸亚铁,反应30min;

[0054] D、向反应釜中加入0.4kg硼酸,反应10min,优选的,硼酸先用温水化开;

[0055] E、快速降温,温度降至30℃以下出料,得到防水施胶淀粉。

[0056] 实施例5

[0057] A、向反应釜中加入910kg玉米淀粉和8kg硫酸铝,控制反应釜温度50℃;

[0058] B、60r/min搅拌条件下,向反应釜中加入丙烯酰胺水溶液(由15kg丙烯酰胺和50kg水混合而成)和浓度为30%的过硫酸铵水溶液(过硫酸铵的用量为10kg),搅拌反应14min;

[0059] C、向反应釜中加入2.5kg硬脂酸铵和2kg硫酸亚铁,反应23min;

[0060] D、向反应釜中加入0.2kg硼酸,反应8min,优选的,硼酸先用温水化开;

[0061] E、快速降温,温度降至38℃以下出料,得到防水施胶淀粉。

[0062] 对比例1

[0063] (1) 将淀粉用水调成质量分数20%-40%的淀粉乳;

[0064] (2) 用NaOH溶液调节步骤(1)所得淀粉乳为碱性;

[0065] (3) 加入次氯酸钠,在温度为30℃-40℃下搅拌反应2h-6h,控制淀粉乳的pH值为8.0-9.0;

[0066] (4) 将步骤(3)中所得淀粉乳洗涤并调节淀粉乳质量浓度为20%-40%,加入辛烯

基琥珀酸酐,在温度为30℃-40℃下搅拌反应3h-5h,控制淀粉乳的pH为8.0-9.0;

[0067] (5)将硫酸铝加入步骤(4)所得淀粉乳,继续反应20min-60min;所述硫酸铝的加入量为淀粉干基质量的1%-2%;

[0068] (6)将步骤(5)所得淀粉乳洗涤、过滤后烘干、粉碎,得到固体粉末,即为所述防水施胶淀粉。

[0069] 对比例2

[0070] 首先将淀粉加水调乳,然后加入氧化剂进行氧化反应,然后加入酯化剂进行酯化,然后加入引发剂、单体丙烯酰胺进行引发接枝,然后用还原剂还原,加入酸碱进行中和调节pH值,然后经洗涤、脱水、干燥得到成品。该工艺的制备时间大于6h。

[0071] 二、性能试验测试

[0072] 本发明所用实验仪器为DCP-NPY1200电脑纸张耐破度仪(四川长江造纸仪器有限责任公司)、ZBK-100纸张表面吸收重量测定仪(长春永兴仪器有限责任公司)、ZYD-3F3圆形取样器(长春永兴仪器有限责任公司)、TTM-500A环压强度试验取样刀(长春永兴仪器有限责任公司)、ZZD-25B智能压缩仪(长春永兴仪器有限责任公司)、ST-1-260型自动涂布机(陕西科技大学机电学院实训研发中心)、ZYD-3电脑抗张试验机(长春永兴仪器有限责任公司)。

[0073] 1、吸水度试验

[0074] 将上述得到的变性淀粉,涂布在纸张原纸上,涂布量相同 $3.7\text{g}/\text{m}^2$,使其通过105℃的旋转式滚筒干燥机1min进行干燥,得到涂布纸。按照JIS P-8140测定可勃值(g/m^2),设定与水的接触时间为5分钟,数值越小表示施胶度越良好、抗水性能更好。

[0075]

项目	可勃吸水度(g/m^2)
实施例1	30
实施例2	28
实施例3	29
实施例4	27
实施例5	26
对比例1	78-89
对比例2	80-93
对比例3	>64

[0076] 注:对比例3是指硫酸铝为后期加入的现有技术。

[0077] 2、施胶度试验

[0078] 将上述得到的施胶淀粉在中性上质原纸、酸性上质原纸及板纸上进行涂布,按照下述试验方法对这些纸张的性能进行评价。

[0079] Stockigt施胶度:按照JIS P-8122测定Stockigt施胶度(秒)。数值越大表示施胶度越良好。

[0080] 笔书写施胶度:按照J.Tappi No.12测定笔书写施胶度。将完全没有墨渗出的情况设为6,有墨渗出、线全部变粗的情况设为1。数值越大表示施胶度越良好。

[0081]

项目	中性上质原纸		酸性上质原纸	
	Stockigt 施胶度 (秒)	笔书写施胶度	Stockigt 施胶度 (秒)	笔书写施胶度
实施例1	26.8	5.5	17.6	5.5
实施例2	27.7	6	17.9	6
实施例3	27.6	6	17.3	5.5
实施例4	26.7	5.5	17.5	5.5
实施例5	27.8	6	18.2	6
对比例1	14.3-18.7	<5	9.4-13.6	<5
对比例2	12.4-19.6	<5	9.6-14.2	<5
对比例3	<20	<5	<15	<5

[0082] 注:对比例3是指硫酸铝为后期加入的现有技术。

[0083] 3、产品稳定性试验

[0084] 将得到的变性淀粉涂布液在1h、24h、48h、64h进行粘度测定,结果本发明得到的变性淀粉涂布液在64h后的粘度波动率小于20%,对比例1的粘度波动率大于70%,对比例2的粘度波动率84%-96%,对比例3的粘度波动率大于80%。

[0085] 4、涂布于瓦楞纸试验

[0086] 将上述得到的变性淀粉用于瓦楞板时,考察瓦楞板的环压强度和耐破强度,控制涂布量均为 $5\text{g}/\text{m}^2$,在鼓风干燥箱中干燥10min,烘干后,将纸样进行恒温恒湿平衡处理,瓦楞纸进行环压强度和耐破度测试,结果如下:

[0087]

项目	瓦楞原纸			涂布变性淀粉后的瓦楞纸		
	横向环压 强度指数 $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$	纵向环压 强度指数 $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$	耐破指数 $\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$	横向环压 强度指数 $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$	纵向环压 强度指数 $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$	耐破指数 $\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$
实施例1	3.77	4.73	3.55	7.4	9.43	4.89
实施例2	3.75	4.72	3.57	7.39	9.44	5.03
实施例3	3.78	4.74	3.56	7.45	9.46	4.98
实施例4	3.74	4.70	3.54	7.35	9.38	4.85
实施例5	3.76	4.71	3.58	7.38	9.38	4.83
对比例1	3.76	4.70	3.57	6.76	8.69	3.58
对比例2	3.74	4.72	3.59	6.73	8.73	3.59
对比例3	3.75	4.71	3.58	6-7.12	7.53-8.95	3.59

[0088] 注:对比例3是指硫酸铝为后期加入的现有技术。

[0089] 通过上表可以看出,涂布本发明的变性淀粉可以提高瓦楞纸的环压强度和耐破度,横向环压指数可以提高96.3%以上,纵向环压指数可以提高99.2%以上,耐破指数可以提高35%以上。对比例1横向环压指数仅可以提高79.8%左右,纵向环压指数仅可以提高85%左右,对耐破指数无作用。对比例2横向环压指数仅可以提高80%左右,纵向环压指数可以提高85%左右,对耐破指数无作用。对比例3横向环压指数仅可以提高60%-90%左右,纵向环压指数仅可以提高59.8%-90%左右,对耐破指数无作用。

[0090] 5、将上述得到的变性淀粉用于铜版纸时,考察铜版纸的抗张指数和耐折度,控制涂布量均为 $5\text{g}/\text{m}^2$,在鼓风干燥箱中干燥 10min ,烘干后,将纸样进行恒温恒湿平衡处理,铜版纸进行抗张指数和耐折度测试。结果如下:

[0091]

项目	铜版原纸				涂布变性淀粉后的铜版纸			
	横向抗张指数 $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$	纵向抗张指数 $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$	横向耐折度 次	纵向耐折度 次	横向抗张指数 $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$	纵向抗张指数 $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$	横向耐折度 次	纵向耐折度 次
实施例1	38.02	46.64	45	61	42.52	50.09	56	90
实施例2	37.06	46.69	46	60	40.77	50.33	58	88
实施例3	37.02	46.66	44	62	40.65	50.44	55	91
实施例4	38.01	46.68	47	63	41.89	50.51	59	94
实施例5	37.04	46.67	48	60	40.89	50.54	60	89
对比例1	37.05	46.65	46	60	38.9	48.02	52	78
对比例2	37.03	46.67	45	61	39.06	48.51	51	79
对比例3	37.07	46.64	46	60	38.18-40.03	47.81-48.92	49-53	70-82

[0092] 注:对比例3是指硫酸铝为后期加入的现有技术。

[0093] 通过上表可以看出,涂布本发明的变性淀粉可以提高铜版纸的抗张指数和耐折度,横向抗张指数可以提高9.2%以上,纵向抗张指数可以提高7.4%以上,横向耐折度可以提高23.7%以上,纵向耐折度可以提高47.6%以上。对比例1的横向抗张指数仅可以提高5.0%左右,纵向抗张指数仅可以提高2.9%左右,横向耐折度仅可以提高13%左右,纵向耐折度仅可以提高30%左右。对比例2的横向抗张指数仅可以提高5.4%左右,纵向抗张指数仅可以提高3.9%左右,横向耐折度仅可以提高13.3%左右,纵向耐折度仅可以提高29.5%左右。对比例3的横向抗张指数仅可以提高2.9%-7.9%左右,纵向抗张指数仅可以提高2.5%-4.9%左右,横向耐折度仅可以提高6.5-15.2%左右,纵向耐折度仅可以提高16.6%-36.7%左右。

[0094] 6、纸样表面强度、平滑度、挺度测定试验

[0095] 采用上述变性淀粉为涂布液,以静电复印纸作为施胶原纸,在施胶机上,以相同的施胶量(单面 $1.5\text{g}/\text{m}^2$)进行施胶,施胶后的纸样以相同的温度、时间($85^\circ\text{C}\cdot 20\text{s}$)在上光机上进行干燥,检测纸样表面强度、平滑度、挺度指标,结果如下。

[0096]

项目	表面强度m/s	平滑度S	挺度mN	
原纸	0.17	42.3	71	36
实施例1	0.75	44.3	105	54
实施例2	0.78	45.4	108	55
实施例3	0.73	41.6	103	52
实施例4	0.78	42.1	102	51
实施例5	0.76	43.8	104	53
对比例1	0.34	19.8	70	34
对比例2	0.30	19.2	68	32
对比例3	<0.5	<25	<85	<40

[0097] 注：对比例3是指硫酸铝为后期加入的现有技术。

[0098] 经过长期的研究发现，涂布现有变性淀粉的纸张防水性差、不能提高的原因还存在一个关键的因素是纸张的孔隙导致的毛细作用，现有的变性淀粉涂布液不能很好的渗入纸张的孔隙中，从而使得纸张的防水性无法提高。本技术方案通过将硫酸铝的加入时机改为工艺的起始点结合后续操作的改进，得到的变性淀粉涂布液能很好的渗入到纸张的孔隙，通过使纸张表面的纤维结合更紧密，纤维与纤维紧紧地黏在一起，从而减少了孔隙导致的毛细作用，从上述试验也可以证实，本发明工艺制备的变性淀粉的防水性更好。

[0099] 在硫酸铝存在的条件下，在淀粉状态改变的基础上，硬脂酸铵和硼酸的先后加入，起到协同增效的作用，在发挥其本身固有的作用外，还能有效提高被施胶纸张的打印色彩鲜艳度和线条的清晰度；同时两者协同作用能够减缓水向纸张内部的迁移和扩散，尤其对墨水有很好的吸附和固化作用，可以使墨水更多的留在纸张表面层，还能提高淀粉粘度的稳定性。