



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113355036 A

(43) 申请公布日 2021.09.07

(21) 申请号 202110796501.5

(22) 申请日 2021.07.14

(71) 申请人 顶立新材料科技有限公司

地址 317022 浙江省台州市临海市沿江镇
水洋村

(72) 发明人 刘惠民 万江 胡良锦 杨艳苹

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 邱启旺

(51) Int. Cl.

C09J 129/04 (2006.01)

C09J 151/02 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶
及制备方法

(57) 摘要

目前国内市场全面推行禁塑令,使得纸吸管
开始在市场上流行了起来,市场粘接纸吸管用的
胶粘剂的环保性、耐水性和粘合初粘性一般。本
发明提供了一种耐水低VOC零甲醛的水性环保纸
吸管胶及其制备方法,涉及胶黏技术领域。所述
水性环保纸吸管胶包括疏水性聚乙烯醇、蜡质淀
粉、环保非离子乳化剂、醋酸乙烯酯、叔碳酸乙
烯脂、丙烯酸羟乙酯、交联剂、引发剂、醋酸钠、食
品级消泡剂、食品级防霉剂、环保型增塑剂、DAP扩
链剂、可饮用去离子水。本发明的水性环保纸吸
管胶耐水性好,干燥速度较快,成膜硬度高,不含
甲醛、有机溶剂以及其他VOC含量,环保无毒,安
全性好。

1. 一种耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶,其特征在于,按重量组份数计,包括:疏水性聚乙烯醇15~30份、蜡质淀粉10~25份、环保型非离子乳化剂1~3份、醋酸乙烯酯65~110份、叔碳酸乙烯酯15~35份、丙烯酸羟乙酯4~8份、交联剂0.5~2份、引发剂0.4~1份、醋酸钠0.5~1份、食品级消泡剂0.2~0.5份、食品级防霉剂0.5~1份、环保型增塑剂5~10份、DAP扩链剂0.2~0.8份、可饮用去离子水300~350份。

2. 根据权利要求1所述的一种耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶,其特征在于,所述的交联剂由甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸异冰片酯、双丙酮丙烯酰胺、己二酸二酰肼中的一种或多种按任意配比混合组成。

3. 根据权利要求1所述的一种耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶,其特征在于,所述的引发剂优选为过硫酸钠或过硫酸钾。

4. 根据权利要求1所述的一种耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶,其特征在于,所述的食品级防霉剂优选为苯甲酸钠或乙基己基甘油。

5. 根据权利要求1所述的一种耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶,其特征在于,所述的环保型增塑剂优选为乙酰柠檬酸三丁酯。

6. 一种权利要求1~5中任一项所述的耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将可饮用去离子水、疏水性聚乙烯醇、醋酸钠按重量比275~287.5:15~30:0.5~1加入带搅拌和冷凝回流装置的反应釜内,升温至90~95℃,搅拌至疏水性聚乙烯醇溶解完毕;

(2) 将醋酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、丙烯酸羟乙酯、交联剂按重量比58.5~99:15~35:4~8:0.5~2称取,混合均匀备用,得到混合单体a;将引发剂加水配置成浓度为1.5%(v/v)的引发剂溶液;

(3) 将可饮用去离子水与蜡质淀粉按重量比25~62.5:10~25混合,升温至85~95℃糊化2~3h后降温至50~60℃,再按质量比0.1~0.3:6.5~11加入环保型非离子乳化剂、醋酸乙烯酯搅拌5~10分钟,加入步骤(2)制得的引发剂溶液的10%,升温至75~80℃反应1~3小时,降温至常温得到改性蜡质淀粉液;

(4) 调节温度60-65℃,按质量比41.6~98.8:0.9~2.7:0.2~0.5加入步骤(3)制得的改性蜡质淀粉溶液、环保型非离子乳化剂和食品级消泡剂,按质量比7.8-14.4:0.2-0.8取出步骤(2)制得的混合单体a的10%和DAP扩链剂,与步骤(2)制得的引发剂溶液的30%,同时滴加反应至待冷凝回流管无回流时,温度提升至78-80℃,保温30~60min;

(5) 调节温度至78-82℃,待温度平稳后,滴加剩余混合单体a与剩余的60%步骤(2)制得的引发剂溶液的,所述剩余混合单体a的重量组分为70.2~129.6份,引发剂溶液比混合单体a晚滴完20~30min,进行聚合反应,反应3.5h~4.5h,混合单体a滴加完毕后,将温度提高至85-88℃;

(6) 保温1h~1.5h后降温,在40℃~60℃的条件下按质量比5~10:0.5~1加入环保型增塑剂和食品级防霉剂,用滤网过滤包装得最终产品。

一种耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于粘合剂技术领域,具体涉及一种耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶及其制备方法。

背景技术

[0002] 吸管是吸食饮料的常用工具,非常普及,但是由于其数量巨大,使用范围广,快产快销,难以分类回收,并且不可降解,所以对环境和生物造成了巨大的影响。所以纸吸管成为首选的替代品。纸吸管胶是指用于纸吸管中的纸类材质粘接的粘合剂。目前,市场上的纸吸管胶杂乱无序,由于现有的纸吸管胶采用的原材料环保性不够强、没有引用一些性能优良的添加助剂,并且在配方设计上缺乏先进的聚合工艺,所以这些产品在强度和环保或耐水性上达不到客户的要求。目前的纸吸管吸水容易变湿变软,不能长时间在水中浸泡,使用过程中必须要经过人体口腔,并且直接接触食品。所以需要保证所用吸管胶具有高耐水性和高强度粘合性能。这些问题都还存在技术壁垒。

发明内容

[0003] 本发明的目的是针对现有技术不足,提供一种耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶及其制备方法,所诉产品使用方便,初粘快,强度高,耐水性好,环保性好,适用于机涂量产,机器清洗方便。

[0004] 为达到上述技术目的,本发明的技术方案为:一种耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶,按重量组份数计,包括:疏水性聚乙烯醇15~30份、蜡质淀粉10~25份、环保型非离子乳化剂1~3份、醋酸乙烯酯65~110份、叔碳酸乙烯酯15~35份、丙烯酸羟乙酯4~8份、交联剂0.5~2份、引发剂0.4~1份、醋酸钠0.5~1份、食品级消泡剂0.2~0.5份、食品级防霉剂0.5~1份、环保型增塑剂5~10份、DAP扩链剂0.2~0.8份、可饮用去离子水300~350份。

[0005] 进一步地,所述的交联剂由甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸异冰片酯、双丙酮丙烯酰胺、己二酸二酰肼中的一种或多种按任意配比混合组成。

[0006] 进一步地,所述的引发剂优选为过硫酸钠或过硫酸钾。

[0007] 进一步地,所述的食品级防霉剂优选为苯甲酸钠或乙基己基甘油。

[0008] 进一步地,所述的环保型增塑剂优选为乙酰柠檬酸三丁酯。

[0009] 一种耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将可饮用去离子水、疏水性聚乙烯醇、醋酸钠按重量比275~287.5:15~30:0.5~1加入带搅拌和冷凝回流装置的反应釜内,升温至90~95℃,搅拌至疏水性聚乙烯醇溶解完毕;(2) 将醋酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、丙烯酸羟乙酯、交联剂按重量比58.5~99:15~35:4~8:0.5~2称取,混合均匀备用,得到混合单体a;将引发剂加水配置成浓度为1.5%(v/v)的引发剂溶液;

[0011] (3) 将可饮用去离子水与蜡质淀粉按重量比25~62.5:10~25混合,升温至85~95℃糊化2~3h后降温至50~60℃,再按质量比0.1~0.3:6.5~11加入环保型非离子乳化剂、

醋酸乙烯酯搅拌5~10分钟,加入步骤(2)制得的引发剂溶液的10%,升温至75~80℃反应1~3小时,降温至常温得到改性蜡质淀粉液;

[0012] (4) 调节温度60-65℃,按质量比41.6~98.8:0.9~2.7:0.2~0.5加入步骤(3)制得的改性蜡质淀粉溶液、环保型非离子乳化剂和食品级消泡剂,按质量比7.8-14.4:0.2-0.8取出步骤(2)制得的混合单体a的10%和DAP扩链剂,与步骤(2)制得的引发剂溶液的30%,同时滴加反应至待冷凝回流管无回流时,温度提升至78-80℃,保温30~60min;

[0013] (5) 调节温度至78-82℃,待温度平稳后,滴加剩余混合单体a与剩余的60%步骤(2)制得的引发剂溶液的,所述剩余混合单体a的重量组分为70.2~129.6份,引发剂溶液比混合单体a晚滴完20~30min,进行聚合反应,反应3.5h~4.5h,混合单体a滴加完毕后,将温度提高至85-88℃;

[0014] (6) 保温1h~1.5h后降温,在40℃~60℃的条件下按质量比5~10:0.5~1加入环保型增塑剂和食品级防霉剂,用滤网过滤包装得最终产品。

[0015] 本发明的有益效果是:

[0016] (1) 本发明的产品环保性极高,达到了美国FAD标准。由于选用的原材料都是工业生产上的食品级原材料和助剂,在反应过程中并无其他有害物质产生,再通过工艺上的层层把关,将残留单体去除,使VOC的含量低于400ppm,安全性较好。

[0017] (2) 本发明的耐水性极高,将粘接好的纸吸管放入沸水中长时间浸泡,纸吸管并无开裂现象。采用疏水性聚乙烯醇和改性交联单体接枝的蜡质淀粉共聚,产生了疏水性的基团,提高了胶黏剂的强度、粘合初粘性和耐水性。

[0018] (3) 本发明的强度极高,在粘接纸吸管后,撕破粘接处纸破率几乎达到100%,并且使得纸材的硬度提高。这是由于加入了特殊的交联单体,使结构成网状的交联状,相比链状,强度更高,受到玻璃化温度的影响,纸材的硬度也随之提高。

附图说明

[0019] 图1为本发明环保纸吸管胶在聚合时采用的改性高耐水聚乙烯醇的结构式图;

[0020] 图2为本发明的反应机理图。

具体实施方式

[0021] 为使本发明实现的技术手段、创作特征、达成目的与功效易于明白了解,下面结合具体实施方式,进一步阐述本发明。

[0022] 本发明提供的耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶在聚合时采用了特殊的改性高耐水聚乙烯醇,从而增加了耐水性和强度。改性高耐水聚乙烯醇的结构式如图1所示,反应机理如图2所示。本发明还加入了支链结构的改性淀粉进行接枝改性,极大程度上提高了产品的耐水性和强度,在消泡剂、增塑剂等添加剂方面,本发明引入了环保性能好的一些助剂,使得环保性大大提高。

[0023] 实施例1

[0024] 一种耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶,按重量组份数计,包括:疏水性聚乙烯醇15份、蜡质淀粉10份、环保非离子乳化剂1份、醋酸乙烯酯65份、叔碳酸乙烯酯15份、丙烯酸羟乙酯4份、交联剂甲基丙烯酸异冰片酯0.5份、DAP扩链剂0.2份、引发剂过硫酸钠0.4

份、醋酸钠0.5份、食品级消泡剂0.2份、苯甲酸钠0.5份、乙酰柠檬酸三丁酯5份、可饮用去离子水300份。

[0025] 所述耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶的制备方法如下：

[0026] (1) 将可饮用去离子水、疏水性聚乙烯醇、醋酸钠按重量比275:15:0.5加入带搅拌和冷凝回流装置的反应釜内，升温至90-95℃，搅拌1~3h，待疏水性聚乙烯醇溶解完毕。

[0027] (2) 将醋酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、丙烯酸羟乙酯、交联剂甲基丙烯酸异冰片酯按重量比为58.5:15:4:0.5称取，混合均匀备用，得到标记混合单体a；并将引发剂过硫酸钠加水配置成浓度为1.5% (v/v) 的过硫酸钠溶液。

[0028] (3) 将可饮用去离子水与蜡质淀粉混合按重量比为25:10混合，升温至90℃糊化3h。再降温至60℃，再按质量比0.1:6.5加入环保型非离子乳化剂、醋酸乙稀酯，搅拌5分钟，加10%配好的过硫酸钠溶液，升温75-80℃反应1~3小时，降温至常温得到改性的蜡质淀粉液。

[0029] (4) 调节温度60-65℃，按质量比41.6:0.9:0.2加入改性的蜡质淀粉溶液、环保型非离子乳化剂、食品级消泡剂，按质量比7.8:0.2取出步骤(2)制得的混合单体a的10%和DAP扩链剂，与30%的过硫酸钠溶液同时滴加反应至待冷凝回流管无回流时，温度提升至78-80℃，保温30~60min。

[0030] (5) 调节温度78-82℃之间，待温度平稳后，同时滴加剩余混合单体a与剩余的60%过硫酸钠溶液，所述剩余混合单体a的重量组分为70.2份，过硫酸钠溶液比混合单体a晚滴完20min，进行聚合反应，整个聚合反应控制在3.5h-4.5h，混合单体a滴加完毕后，温度提高至85-88℃。

[0031] (6) 保温1h~1.5h后降温，在40℃~60℃的条件下按质量比5:0.5加入乙酰柠檬酸三丁酯和苯甲酸钠，用60目滤网过滤包装得最终产品。

[0032] 实施例2

[0033] 一种耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶，按重量组份数计，包括：疏水性聚乙烯醇30份、蜡质淀粉25份、环保非离子乳化剂3份、醋酸乙烯酯110份、叔碳酸乙烯酯35份、丙烯酸羟乙酯8份、DAP扩链剂0.8份、交联剂甲基丙烯酸异冰片酯2份、引发剂过硫酸钾1份、醋酸钠1份、食品级消泡剂0.5份、乙基己基甘油1份、乙酰柠檬酸三丁酯10份、可饮用去离子水350份。

[0034] 所述耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶的制备方法如下：

[0035] (1) 按重量比287.5:30:1称取足量可饮用去离子水、疏水性聚乙烯醇、醋酸钠加入带搅拌和冷凝回流装置的反应釜内，升温至90-95℃，搅拌1h，待特种聚乙烯醇溶解完毕。

[0036] (2) 将醋酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯按重量比99:35:8:2称取好，混合均匀备用，得到标记混合单体a；并将引发剂过硫酸钾加水配置成浓度为1.5% (v/v) 溶液。

[0037] (3) 将可饮用去离子水与蜡质淀粉按重量比为62.5:25混合，升温至85℃糊化2h。再降温至60℃，再按质量比0.3:11加环保型非离子乳化剂、醋酸乙稀酯，搅拌10分钟，加入配好的过硫酸钾溶液的10%，升温75-80℃反应3小时，降温至常温得到改性的蜡质淀粉溶液。

[0038] (4) 调节温度60-65℃，按质量比98.8:2.7:0.5加入处改性的蜡质淀粉溶液、环保

型非离子乳化剂、食品级消泡剂,按质量比14.4:0.8取出混合单体a的10%和DAP扩链剂,与过硫酸钾溶液的30%,同时滴加反应30min,待冷凝回流管无回流时,温度提升至78-80℃,保温60min。

[0039] (5) 调节温度78-82℃之间,待温度平稳后,同时滴加剩余混合单体a与剩余的60%过硫酸钾溶液,所述剩余混合单体a的重量组份为129.6份,过硫酸钠溶液需要比混合单体a晚滴完30min,进行聚合反应,整个聚合反应控制在3.5h-4.5h,混合单体a滴加完毕后,温度提高至85-88℃。

[0040] (6) 保温1h-1.5h后,降温,在40℃-60℃的条件下按质量比10:1加入乙酰柠檬酸三丁酯和乙基己基甘油,用60目滤网过滤包装得最终产品。

[0041] 实施例3

[0042] 一种耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶,按重量组份数计,包括:疏水性聚乙烯22.5份、蜡质淀粉17.5份、环保非离子乳化剂2份、醋酸乙烯酯87.5份、叔碳酸乙烯酯25份、丙烯酸羟乙酯6份、DAP扩链剂0.5份、交联剂双丙酮丙烯酰胺1份和己二酸二酰肼0.25份、引发剂过硫酸钠0.7份、醋酸钠0.75份、食品级消泡剂0.35份、苯甲酸钠0.75份、乙酰柠檬酸三丁酯7.5份,可饮用去离子水325份。

[0043] 所述耐水低VOC零甲醛的水性环保纸吸管胶的胶制备方法如下:

[0044] (1) 按重量比281.25:22.5:0.75称取可饮用去离子水、疏水性聚乙烯醇、醋酸钠(加入带搅拌和冷凝回流装置的反应釜内,升温至90-95℃,搅拌1h,待疏水性聚乙烯醇溶解完毕。

[0045] (2) 将醋酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、丙烯酸羟乙酯按重量比78.75:25:6称取好,混合均匀备用,标记为混合单体a;双丙酮丙烯酰胺(1份)加水配置成浓度为5%(v/v)的双丙酮丙烯酰胺溶液标记为混合单体b;己二酸二酰肼(0.25份)加水配置成浓度为5%(v/v)的己二酸二酰肼溶液,标记为混合单体c;并将引发剂过硫酸钠加水配置成浓度为1.5%(v/v)的过硫酸钠溶液。

[0046] (3) 将可饮用去离子水与蜡质淀粉按质量比43.75:17.5混合,升温至85℃糊化3h。再降温至60℃,再按质量比0.2:8.75加环保型非离子乳化剂、醋酸乙稀酯搅拌5分钟,加入配好的过硫酸钠溶液的10%升温75-80℃反应1小时,降温至常温得到改性的蜡质淀粉溶液。

[0047] (4) 调节温度60-65℃,按质量比70.2:1.8:0.35加入改性的蜡质淀粉溶液、环保型非离子乳化剂、食品级消泡剂,取出10%混合单体a和DAP扩链剂(重量比为10%单体a:DAP扩链剂=11.1:0.5),与30%的过硫酸钠溶液同时滴加反应30min,待冷凝回流管无回流时,温度提升至78-80℃,保温30min。

[0048] (5) 调节温度78-82℃之间,待温度平稳后,同时滴加剩余混合单体a、混合单体b、混合单体c与剩余的60%过硫酸钠溶液,所述混合单体a、混合单体b和混合单体c的重量比为=99.9:20:5,过硫酸钠溶液比混合单体a和b以及c溶液晚滴完20min,进行聚合反应,整个聚合反应控制在3.5h~4.5h,滴加完毕后,温度提高至85-88℃。

[0049] (6) 保温1h-1.5h后降温,在40℃-60℃的条件下滴加混合单体c30分钟,滴完后按质量比7.5:0.75加入乙酰柠檬酸三丁酯和苯甲酸钠,用60目滤网过滤包装得最终产品。

[0050] 将实例1-3的纸吸管胶进行测试,选用食品级可降解牛皮纸按照Q/FJSL 001—

2019企业标准进行粘接成纸吸管30组,分别进行冷水、常温、热水处理,结果如下表1所示:

[0051] 表1

| | 标准要求 | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 |
|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| [0052] 外观 | 乳白色乳液, 无可视颗粒或 杂质 | 乳白色乳液, 无可视颗粒或 杂质 | 乳白色乳液, 无可视颗粒或 杂质 | 乳白色乳液, 无可视颗粒或 杂质 |
| | 挺度测试 | 插入饮料包装 中纸吸管不变 形 | 插入饮料包装 中纸吸管不变 形 | 插入饮料包装 中纸吸管不变 形 |
| | 耐饮料性能测 试 | 饮用各种饮品 无异味 | 饮用各种饮品 无异味 | 饮用各种饮品 无异味 |
| | 粘接强度 | 100%破纸 | 100%破纸 | 95%破纸 |
| | 游离态甲醛 | ≤0.05g/kg | ≤0.01g/kg | ≤0.01g/kg |
| [0053] 铅 | ≤3mg/kg | ≤1mg/kg | ≤1mg/kg | ≤1mg/kg |
| | 锌 | ≤1mg/kg | ≤0.5mg/kg | ≤0.5mg/kg |
| | 热水测试 | 60℃, >2h 不 开 | 60℃, >3h 不 开 | 60℃, >2.8h 不开 |
| | 冰水测试 | 2℃, >2h 不 开 | 2℃, >3h 不 开 | 2℃, >2.8h 不开 |
| | 常温测试 | 25℃, >24h 不开 | 25℃, >30h 不开 | 25℃, >28h 不开 |

[0054] 从表1中可以得出利用本发明的纸吸管胶制成的吸管撕破粘接处纸破率几乎达到100%,并且使得纸材的硬度提高;在甲醛、金属铅、金属锌的检测中,制得的吸管胶含量极少。符合国家标准,安全性好;在耐热水测试中做到在高温下长时间不脱开,表现出较好的耐高温性;在冰水测试中,可以做到在较低温度下,长时间不脱开;在常温测试中,可以做到长时间不脱开;表明本发明提供的吸管胶耐水性好,胶黏剂的强度较高。

[0055] 此外,应当理解,虽然本说明书按照实施方式描述,但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案,说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见,本领域技术人员当将说明书作为一个整体,各实例中的技术方案也可以适当组合,形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。

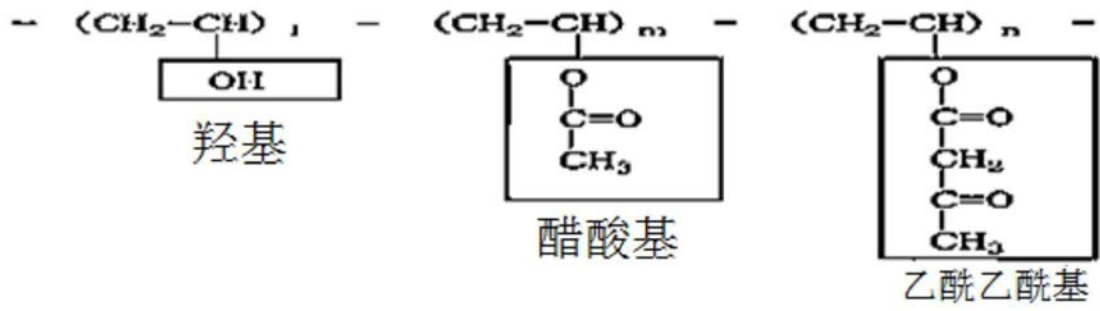


图1

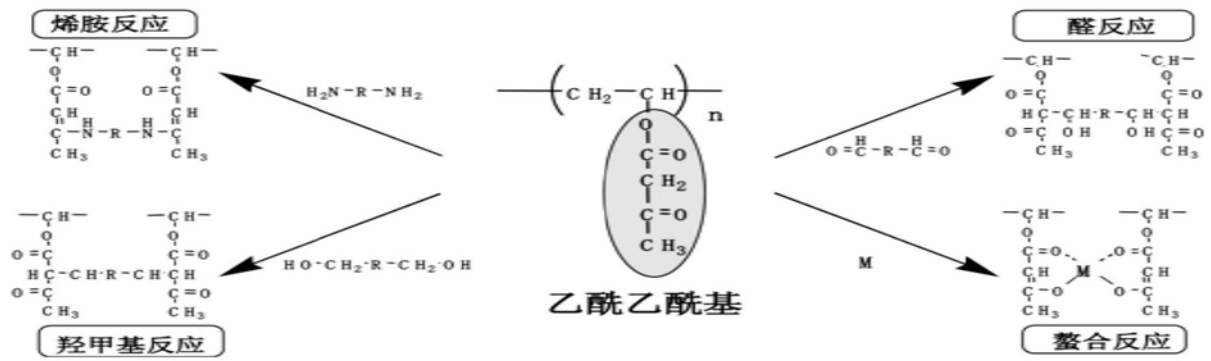


图2