



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

200 928

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 14 12 78

(21) PV-8315-78

(51) Int. Cl.³ C 09 J 3/24

(40) Zverejnené 31 01 80

(45) Vydané 01 02 83

(75)

Autor vynálezu ĎURINDA JÁN ing., BRATISLAVA, KECLÍK VLADIMÍR ing., RÝMAŘOV,

MAJLING JÁN ing., BRATISLAVA a MAREK MILOSLAV ing., RÝMAŘOV

(54)

Vodné lepidlá obsahujúce súčasne polymérnu disperziu a kazeín

1

Vynález sa týka vodných lepidiel obsahujúcich súčasne polymérnu disperziu a kazeín, ktorý je udržiavaný vo forme vodného roztoku prítomnosťou alkalického činidla, ktoré sú dobre spracovateľné a majú stále tokové vlastnosti a výroba ktorých je nenáročná na postupy a zariadenia a nepredstavuje problém z hľadiska negatívneho pôsobenia na okolité prostredie.

Patent U S A 3 671 382 popisuje vodné lepidlá obsahujúce súčasne polymérnu disperziu a kazeín, tvorené kazeínom, kopolymérom vinylacetátu s N-metylolakrylamidom, resp. kyselinou akrylovou vo forme disperzie, kopolymér vinylacetátu s L- ofelínom, spravidla etylénom vo forme disperzie ako i soľou, ktorá obsahuje alkalickú prchavú zložku a vytvára kyselinu, zmäkčovadlom kazeínu na báze fenylsulfonamidu, takmer výlučne predstavovaným N-etyl- o,p - toluénsulfonamidom a prchavým alkalickým činidlom, ktoré poskytuje zmesi uvedených látok hodnotu pH v rozmedzí 6-8.

Nevýhodou vodných lepidiel obsahujúcich súčasne polymérnu disperziu a kazeín popísaných v uvedenom patente je okrem obsahu nákladných a nedostupných kopolymérov v nich a možnej biologickej aktivity látok na báze fenylsulfonamidu, známej v oblasti farmácie, ako i charakteristického zápachu N-etyl- o,p - toluénsulfonamidu, typického zmäkčovadla tejto skupiny látok, najmä prítomnosť prchavého alkalického činidla v nich zabezpečujúceho udržanie kazeínu vo forme vodného roztoku, ako i pôsobenie týmto činidlom

na tuhý kazeín počas vytvárania jeho vodného roztoku v procese výroby daných vodných lepidiel.

Kazeín, ktorý je amfotérnym elektrolytom s izoelektrickým bodom pri pH 4,6 poskytuje síce vodné roztoky v oblasti nad touto hodnotou, teda v spomínanom patente v uvádzanom rozmedzí pH 6-8, tokové vlastnosti jeho roztokov sa však výrazne menia so zmenou hodnoty pH. Od týchto však primárne závisia tokové vlastnosti vodných lepidiel obsahujúcich súčasne polymérnu disperziu a kazeín, ktorých význam spočíva v tom, že určujú tzv. lepkaivosť lepidiel, t.j. vlastnosť lepidiel, t.j. vlastnosť definovaná ako schopnosť lepidla vytvoriť lepený spoj merateľnej pevnosti bezprostredne po spojení lepidla a adherendu pri použití nízkeho tlaku na jeho vytvorenie a ovplyvňujú, najmä v prípade uvedenej súčasnej prítomnosti polymérnych disperzií i skladovateľnosť daných lepidiel, keďže disperzie polymérov predstavujú termodynamicky nestály systém majúci trend po určitej dobe koagulovať a tento trend je brzdený zdanlivou viskozitou spojitkej fázy disperzného systému, tvorenej v danom prípade vodným roztokom kazeínu.

Prirodzeným dôsledkom prítomnosti prechavého alkalického činidla vo vodných lepidlách obsahujúcich súčasne polymérnu disperziu a kazeín, je potom v dôsledku jeho úniku do okolia ako počas ich výroby, tak i počas ich skladovania a použitia, a teda poklesu hodnoty pH daných lepidiel, zmena ich tokových vlastností, ako navyše i možnosť minimálne čiastočného vyzrážania sa kazeínu z vodného roztoku, ktorá môže mať za následok celkovú koloidnú destabilizáciu zmesí tvoriacich dané vodné lepidlá obsahujúce súčasne polymérnu disperziu a kazeín.

Ďalšou nevýhodou vodných lepidiel obsahujúcich súčasne polymérnu disperziu a kazeín popísaných v uvedenom patente je i skutočnosť, že vyššie uvedené negatívne dôsledky na vlastnosti týchto lepidiel má i prítomnosť soli, obsahujúcej prehavú alkalickú zložku a tvoriacej kyselinu v nich.

Ďalšou nevýhodou vodných lepidiel obsahujúcich súčasne polymérnu disperziu a kazeín, ako i spôsobu ich výroby rozpúšťaním tuhého kazeínu vo vode a zmiešavaním vytvoreného roztoku s polymérnou disperziou popísaných v uvedenom patente je i skutočnosť, že prehavé alkalické činidlá sú výlučne predstavované hydroxidom amónnym, alebo alkalicky reagujúcimi amónnymi soľami a teda výskyt nežiaduceho amoniakálneho zápachu v okolitom prostredí počas ich výroby, ako i počas ich skladovania a použitia.

Ďalšou nevýhodou vodných lepidiel obsahujúcich súčasne polymérnu disperziu a kazeín ako i ich výroby popísaných v uvedenom patente je skutočnosť, že pary vznikajúce z prítomných prehavých alkalizujúcich činidiel ako počas ich výroby, tak i počas ich skladovania a použitia podporujú v dôsledku svojej prirodzene alkalického povahy koróziu kovových zariadení, prítomných spravidla v okolí daných lepidiel ako počas ich výroby, tak i počas ich skladovania a použitia.

Patent USA 3 475 268 popisuje vodné lepidlá obsahujúce súčasne polymérnu disperziu a kazeín, tvorené disperziou syntetického alebo prírodného polyméru a kazeínom, ako i kysličníkom hlinitým alebo kysličníkom zinočnatým a sekundárnym hydrofosforečnanom amónnym.

Jedným z nedostatkov vodných lepidiel obsahujúcich súčasne polymérnu disperziu a kazeín, ako aj ich výroby rozpúšťaním tuhého kazeínu vo vode a zmiešavaním vytvoreného roztoku s polymérnou disperziou popísaných v uvedenom patente, je možnosť úniku amoniaku vytváraného v dôsledku hydrolýzy sekundárneho fosforečnanu amónneho, ktorého negatívne dôsledky na vlastnosti daných lepidiel ako i na ich výrobu - zmenu tokových vlastností, ohrozenú skladovateľnosť, vývoj nežiadúceho amoniakálneho zápachu a podporu korózie kovových zariadení sme už uviedli vyššie.

Ďalším nedostatkom vodných lepidiel obsahujúcich súčasne polymérnu disperziu a kazeín popísaných v uvedenom patente je možnosť vyžrážania sa akvoamoniakálneho komplexu kovu - hliníka, alebo zinku prítomného v daných lepidlách v dôsledku reakcie daných kysličníkov s vodou a amoniakom vytvoreným hydrolýzou sekundárneho fosforečnanu amónneho a následnej tvorby koloidných hydroxidov daných kovov, a to v dôsledku nestability uvedených komplexov v inej ako alkalickéj oblasti hodnôt pH, známej z oblasti natierania papiera pigmentovými nátermi. Prítomnosťou sekundárneho fosforečnanu amónneho, ktorý je alkalickým činidlom, možno síce obsiahnuť alkalickú oblasť pH 0,1 molárny roztok tejto látky vo vode má hodnotu pH 7,8. Nestabilita hodnôt pH vodných roztokov tejto látky, najmä v prípade ich vystavenia účinkom tepla, používaného tiež spravidla počas výroby daných lepidiel počas rozpúšťania tuhého kazeínu vo vode, je dobre známa a pokles hodnôt pH roztokov tejto látky z oblasti alkalickéj do oblasti kyslej sa napr. priemyselne využíva pri farbení vlnených textílií koloidnými farbivami.

Uvedené nedostatky vodných lepidiel obsahujúcich súčasne polymérnu disperziu a kazeín, ktorý je udržiavaný vo forme vodného roztoku prítomnosťou alkalického činidla, ako i ich výroby rozpúšťaním tuhého kazeínu vo vode a zmiešavaním vytvoreného roztoku s polymérnou disperziou sú odstránené vodnými lepidlami obsahujúcimi súčasne polymérnu disperziu, a kazeín, ktorý je udržiavaný vo forme vodného roztoku prítomnosťou alkalického činidla, podľa vynálezu, ktorých podstatou je, že uvedené alkalické činidlo je tvorené jednou alebo zmesou látok zo skupiny etanolamínov.

Tým, že alkalické činidlo prítomnosťou ktorého je kazeín, ktorý je neoddeliteľnou súčasťou lepidiel obsahujúcich súčasne polymérnu disperziu a kazeín podľa vynálezu, udržiavaný vo forme vodného roztoku, je tvorené jednou alebo zmesou látok zo skupiny etanolamínov možno dosiahnuť celý, nezvyčajne široký komplex výhod.

V dôsledku skutočnosti, že etanolamíny sú neprechavými organickými alkalickými činidlami, sa odstránia vyššie popísané zmeny tokových vlastností a následné možnosti koloidnej destabilizácie daných lepidiel, ako počas ich spracovania a použitia, ako i počas

200 928

ich výroby, zapríčinené možnosťami poklesu hodnôt pH daných lepidiel vytváranými doteraz nutnou prítomnosťou prchavých alkalických činidiel alebo sekundárneho fosforečnanu amónneho v nich.

Obdobne sa prítomnosťou jednej alebo zmesi látok zo skupiny etanolamínov vo vodných lepidlách obsahujúcich súčasne polymérnu disperziu a kazeín podľa vynálezu odstráni výskyt nežiadúceho amoniakálneho zápachu v okolitom prostredí ako počas ich skladovania a použitia, tak i počas ich výroby.

Prítomnosťou jednej alebo zmesi látok zo skupiny etanolamínov vo vodných lepidlách podľa vynálezu sa tiež v dôsledku neprchavej povahy týchto organických alkalických činidiel odstráni podpora korózie kovových zariadení prítomných spravidla v okolitom prostredí, ako počas výroby daných lepidiel, tak i počas ich skladovania a použitia, parami alkalickéj povahy vznikajúcimi z prchavých alkalických činidiel alebo sekundárneho fosforečnanu amónneho prítomných doteraz v daných lepidlách a pôsobiach doteraz na tuhý kazeín počas ich výroby.

P r í k l a d 1

20 hmotnostných dielov suchého mletého kazeínu získaného z mlieka jeho zrážaním kyselinou chlorovodíkovou sa nasypalo do nádoby opatrenej miešadlom, v ktorej bolo 75 hmotnostných dielov vody. Po napučíavaní kazeínu počas 1 hodiny sa k zmesi pridalo 3,5 hmotnostných dielov močoviny, 1,3 hmotnostných dielov trietanolamínu a 0,2 hmotnostných dielov benzoanu sodného. Po zahriatí zmesi na teplotu 70 °C a jej intenzívnom miešaní po dobu 20 minút sa obdržal homogénny roztok kazeínu s hodnotou pH 6,8.

Do pripraveného roztoku sa pri dôkladnom miešaní primiešalo 400 hmotnostných dielov 55 %-nej disperzie kopolyméru vinylacetátu s 2-etylhexylakrylátom v hmotnostnom pomere 75 : 25, ktorej hodnota pH sa prídavkom nasýteného roztoku uhličitnanu sodného upravila na hodnotu 6,4. Po homogenizácii danej zmesi miešaním sa obdržalo vodné lepidlo obsahujúce súčasne polymérnu disperziu a kazeín so sušinou 36,1 %, s hodnotou pH 6,5 a zdánlivou viskozitou 3 000 mPa.s. Po skladovaní tohoto lepidla počas 4 mesiacov v zatvorenej nádobe a počas 48 hodín v otvorených zásobníkoch zlepovacieho stroja sa zistila hodnota pH tohoto lepidla rovná 6,4a zdánlivá viskozita rovná 2 800 mPa.s. V priebehu rozpúšťania tuhého kazeínu vo vode, miešania vzniknutého roztoku s polymérnou disperziou, ako i použitia uvedeného vodného lepidla na zlepovacom stroji sa okrem charakteristického zápachu kazeínu nepozoroval žiaden iný zápach.

P r í k l a d 2

15 hmotnostných dielov suchého kyselomliečného kazeínu sa nasypalo do nádoby opatrenej miešadlom obsahujúcej 81,5 hmotnostných dielov vody. Po pridaní 3 hmotnostných dielov 50 %-ného vodného roztoku dietanolamínu a 0,5 hmotnostných dielov boraxu, ktorý je netoxickým konzervačným činidlom a napučíavaní kazeínu počas 2 hodín sa zmes vyhriala na teplotu 60 °C a pri tejto teplote intenzívne miešala počas 20 minút. Po jej ochladení sa získal

homogénny roztok kazeínu s hodnotou pH 8,7.

Získaný roztok sa pri dôkladnom miešaní pridal k 200 hmotnostným dielom nízkoviskóznej disperzie poly-2-chlórbutadiénu so sušinou 55 % a hodnotou pH 11,2.

Po homogenizácii sa k vzniknutej zmesi na vulkanizáciu poly-2-chlórbutadiénu pri zvýšenej teplote v procese lepenia pridalo 37,5 hmotnostných dielov suspenzie kysličníka zinočnatého pripravenej intenzívnym rozmiešaním 12,5 dielov kysličníka zinočnatého v 25 dieloch 5 %-ného vodného roztoku emulgátora metylén-bis-naftalénsulfohanu sedného. Po dôkladnej homogenizácii miešaním počas 5 minút sa získalo vodné lepidlo obsahujúce súčasne polymérnu disperziu a kazeín so sušinou 41,4 %, hodnotou pH 10,1 zdánlivou viskozitou 4 700 mPa.s. a koeficientom tixotropie charakterizujúcim jeho tokové vlastnosti rovným 0,54.

Po 6 mesiacoch skladovania tohoto lepidla v uzavretej nádobe a 48 hodinovej cirkulácii cez nanášaciu vaňu zlepovacieho stroja sa zistila hodnota pH rovná 9,8, zdánlivá viskozita 4 400 mPa.s. a koeficient tixotropie rovný 0,57. Okrem charakteristického zápachu polymérnej disperzie nebol počas výroby, skladovania a použitia tohoto lepidla pozorovaný žiaden iný zápach. Po mnohonásobnom opakovaní výroby a použitia tohoto lepidla nebola pozorovaná nadmerná korózia kovových súčastí zariadení na jeho výrobu a použitie prítomných v bezprostrednom okolí daného lepidla.

Ďalšou, doteraz neuvedenou výhodou vodných lepidiel obsahujúcich súčasne polymérnu disperziu a kazeín podľa vynálezu je skutočnosť, že v dôsledku neprchavého charakteru látok zo skupiny etanolamínov znamenajúceho ako sme už uviedli odstránenie možnosti minimálne čiastočného vyzrážania sa kazeínu z roztoku a následnej koloidnej destabilizácie daných lepidiel je odstránená nutnosť prítomnosti nadbytku alkalizujúceho činidla v daných lepidlách, čím sa zabráni možnosti výskytu nežiadúcich zmien v chemickom charaktere polymérnej disperzie a to najmä v prípadoch, keď uvedené polymérne disperzie sú tvorené látkami podliehajúcimi alkalickéj hydrolýze.

Uvedené popisy uskutočnenia vynálezu treba chápať ako ilustrácie pre objasnenie vynálezu, ktorý týmto nie je zďaleka ohraničený.

Pod pojmom kazeín rozumieme mliečnu bielkovinu tvorenú nejednotnou zmesou proteínov. Pre uskutočnenie vynálezu možno použiť rôzne typy kazeínu, pričom najvýznamnejšie sú kazeín kyslých a kazeín kyselomliečny.

Pod pojmom polymérna disperzia rozumieme vodnú disperziu látky tvorenej makromolekulami. Pre uskutočnenie vynálezu možno použiť vodné disperzie prírodných i syntetických polymérov charakteru splastomérneho i charakteru elastomérneho.

Výber typov kazeínu a polymérnej disperzie, ktoré sú neoddeliteľnými súčasťami vodných lepidiel podľa vynálezu, ako i veľkosť ich vzájomného pomeru v daných lepidlách, je prirodzene primárne funkciou ich konkrétneho použitia, obecné však pre dosiahnutie požadovaného komplexu vlastností platí, že pomer kazeínu k sušine polymérnej disperzie má

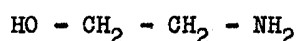
200 928

byť vyšší ako 0,05 a nižší ako 2.

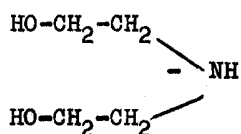
Podobne veľkosť podielu jednej alebo zmesi látok zo skupiny etanolamínov ku kazeínu vo vodných lepidlách podľa vynálezu je primárne funkciou podielu a typu v nich prítomného kazeínu, obecné však platí, že sa žiada prítomnosť homogénnych vodných roztokov kazeínu, ktorých hodnoty pH sa nachádzajú nad spornou hranicou rozpustnosti kazeínu, ktorá je približne v rozmedzí 5 až 5,5 a pod oblasťou hodnôt pH umožňujúcich negatívne pôsobenie alkalického prostredia na polymérne disperzie, ktorá je približne v rozmedzí 10,5 až 11,5. Táto požiadavka znamená, že pre pomer jednej alebo zmesi látok zo skupiny etanolamínov ku kazeínu v závislosti na miere kyslosti kazeínu platí, že má byť väčší ako 0,05 a menší ako 0,25.

Pre uskutočnenie daného vynálezu je vhodný jednak monoetanolamín, ktorého teplota varu činí pri normálnom tlaku 171 °C jednak dietanolamín, ktorého teplota varu je pri normálnom tlaku 270 °C a taktiež trietanolamín, ktorého teplota varu je pri tlaku 1 999,5 Pa 206 °C. Je prirodzené, že s rastúcou kyslosťou kazeínu je vhodnejšie udržiavať ho vo forme vodného roztoku prítomnosťou tých látok zo skupiny etanolamínov, ktoré majú výraznejšie zásaditú povahu. Podobne je prirodzené pôsobiť na ťažšie rozpustné typy kazeínu počas ich rozpúšťania podporovaného spravidla pôsobením zvýšených teplôt pohybujúcich sa v rozmedzí od 60 °C do 85 °C výrazne neprechavou látkou z tejto skupiny, napr. trietanolamínom.

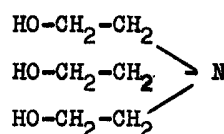
Štruktúrne vzorce týchto látok sú nasledovné:



monoetanolamín



dietanolamín



trietanolamín

Je prirodzené, že okrem látok už uvedených, môžu vodné lepidlá obsahujúce súčasne polymérnu disperziu a kazeín podľa vynálezu obsahovať tiež rôzne iné látky, ako napríklad pufre, vulkanizačné činidlá, plnivá, známkčovadlá, stabilizátory, prostriedky proti pôsobeniu mikroorganizmov a podobne, ich použitie a výber závisí na konkrétnom uskutočnení vodných lepidiel podľa vynálezu, ktoré je primárne funkciou ich konkrétneho použitia.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Vodné lepidlá obsahujúce súčasne polymérnu disperziu a kazeín, ktorý je udržiavaný vo forme vodného roztoku prítomnosťou alkalického činidla, vyznačujúce sa tým, že uvedené alkalické činidlo je tvorené jednou alebo zmesou látok zo skupiny etanola-
mínov.