



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

233416

(11) (B1)

(22) Prihlášené 26 11 82
(21) (PV 8498-82)

(51) Int. Cl.³

C 09 J 3/14
C 09 J 3/24

(40) Zverejnené 15 09 83

(45) Vydané 15 08 86

(75)
Autor vynálezu

ĐURINDA JÁN ing., MAJLING JÁN ing., BRATISLAVA, MAREK MILOSLAV ing.,
RÝMAŘOV, OUŘEDNÍČKOVÁ EVA, BRNO, PTÁČEK JIRÍ ing., BRIDLIČNÁ,
ŠMÍD JOZEF ing. CSc., BRNO, KECLÍK VLADIMÍR ing., RÝMAŘOV

(54) Vodné lepidlá obsahujícíe súčasne anionaktivnu polymérnu
disperziu a kazein

Vynález spadá do odboru spracovania lepidiel. Rieši vodné lepidlá, v ktorých obsiahnutá sol obsahujúca prchavú alkalickú zložku a uvoľňujúca kyselinu je tvorená dihydrogenfosforečnanom amonným.

Vynález sa dá využívať v chemickom priemysle, predovšetkým v obalovej technike.

Vynález sa týka vodných lepidiel obsahujúcich súčasne aniónaktívnu polymérnu disperziu a kazeín so zvýšenou koloidnou a mikrobiálnou stálosťou a dostatočnou lepkavosťou.

Pod pojmom lepidlá rozumieme látky schopné spájať materiály prostredníctvom pripojenia povrchov.

Pod pojmom polymérna disperzia rozumieme vodnú disperziu polyméru.

Pod pojmom disperzia rozumieme disperzný systém, v ktorom častice dispergovanej fázy sú oddelené navzájom disperzným prostredím.

Pod pojmom aniónaktívna polymérna disperzia rozumieme polymérnu disperziu, v ktorej sú častice dispergovanej fázy záporne nabité.

Pod pojmom polymér rozumieme látku tvorenú makromolekulami, teda molekulami s pomernou molekulovou hmotnosťou väčšou ako 10 000.

Pod pojmom kazeín rozumieme mliečnu bielkovinu tvorenú nejednotnou zmesou proteínov s pomernou molekulovou hmotnosťou 18 000 až 30 000.

Kazeín je vo vodných lepidlách obsahujúcich súčasne aniónaktívnu polymérnu disperziu a kazeín udržiavaný vo forme roztoku, spravidla pôsobením alkálií udržiujúcich hodnotu pH vyššiu ako 4,6, čo je izoelektrický bod kazeínu, teda hodnota pH, pri ktorej je kazeín vo vode prakticky nerozpustný.

Vynález sa konkrétnejšie týka vodných lepidiel mierne alkalických, to jest vodných lepidiel s hodnotou pH menšou ako 9, spravidla menšou ako 8 a väčšou ako 4,6, spravidla väčšou ako 5 obsahujúcich aniónaktívnu polymérnu disperziu a kazeín obsahujúcich tiež soľ obsahujúcu prchavú alkalickú zložku a uvoľňujúcu kyselinu.

Pod pojmom soľ obsahujúca prchavú alkalickú zložku a uvoľňujúca kyselinu, rozumieme soľ, z ktorej, alebo z vodného roztoku ktorej počas skladovania vodného lepidla a najmä v procese vytvárania lepeného spoja prchá alkalická zložka a uvoľňujúca sa kyselina znižuje alkalitu lepidla, teda jeho hodnotu pH. Takáto soľ je spravidla soľou prchavej slabej alkálie, spravidla amoniaku a silnej kyseliny.

Jednou z úloh tejto soli je zúčastniť sa na vytvorení požadovanej hodnoty pH mierne alkalického lepidla počas jeho prípravy a skladovania. Hodnota pH aniónaktívnej polymérnej disperzie leží v dôsledku jej aniónaktívnej povahy spravidla v alkalickom oblasti a činí spravidla 8 až 11. Vytvorenie požadovanej hodnoty pH mierne alkalického vodného lepidla znamená tiež zvýšenie jeho mikrobiálnej stálosti vzhľadom na to, že odolnosť v ňom prítomného kazeínu voči mikrobiálnemu napadnutiu je v ňom výrazne väčšia ako v oblasti výrazne alkalickom.

Inou úlohou tejto soli je zvýšenie lepkavosti vodného lepidla obsahujúceho súčasne aniónaktívnu polymérnu disperziu a kazeín, teda vlastností definovanej ako schopnosť lepidla vytvoriť lepený spoj s merateľnou pevnosťou bezprostredne po spojení adherendov pri použití mierneho prítlaku na vytvorenie lepeného spoja. V procese vytvárania lepeného spoja vytvorením plošného nánosu lepidla a sušením tohoto nánosu spravidla pri použití tepla sa totiž z tejto soli prostredníctvom vyprchávania alkálie vytvorenej hydrolýzou tejto soli uvoľňuje kyselina, čo vedie k zvýšeniu acidity vodného lepidla a následne ku koagulácii kazeínu pri hodnote pH blízkej hodnote 4,6, prípadne i ku koagulácii aniónaktívnej polymérnej disperzie.

Patent USA 3 671 382 popisuje vodné lepidla s hodnotou pH menšou ako 8 a väčšou ako 6 obsahujúce súčasne aniónaktívnu polymérnu disperziu a kazeín a obsahujúce tiež soľ obsa-

hujúcu prchavú alkalickú zložku a uvoľňujúcu kyselinu, pričom táto soľ je tvorená fluoro-kremičitanom amónnym $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Výhodou vodných lepidiel popísaných v uvedenom patente je možnosť ich zvýšenej mikrobiálnej stálosti daná konzervačným účinkom v nich obsiahnutej soli fluorokremičitanu amónneho, respektívne konzervačným účinkom fluorokremičitej kyseliny vytvorenej z tejto soli hydrolýzou a vyprchaním amoniaku.

Nevýhodou vodných lepidiel popísaných v uvedenom patente je ich nízka koloidná stálosť daná výrazne kyslým charakterom v nich obsiahnutej kyseliny fluorokremičitej vytvorenej z vyššie uvedenej soli vyššie uvedeným spôsobom, ktorá je silnejšou kyselinou ako napríklad kyselina fluorovodíková a o ktorej výrazne kyslom charaktere svedčia hodnoty jej zdanlivého disociačného stupňa, ktoré pri 25 °C činia 53 % v jednonormálnom vodnom roztoku a 76 % v desiatinonormálnom vodnom roztoku.

Inou nevýhodou vodných lepidiel popísaných v uvedenom patente je obtiažna dostupnosť, respektívne vysoká nákladnosť v nich obsiahnutej soli - fluorokremičitanu amónneho, daná obtiažnosťou jeho získavania, ktoré vyžaduje reakciu kyseliny fluorokremičitej s uhlíktanom amónnym, pričom získanie kyseliny fluorokremičitej vyžaduje reakciu tetrafluórsilánu s vodou, získanie tetrafluórsilánu vyžaduje reakciu kyslíčnika kremičitého s fluorovodíkom, získanie fluorovodíka vyžaduje reakciu kyseliny sírovej s fluoridom vápenatým obsiahnutom v prírode v mineráli nazvanom kazivec alebo fluorit.

Patent USA 3 475 268 a patent Kanade 746 056 popisujú vodné lepidlá obsahujúce súčasne aniónaktívnu polymérnu disperziu a kazeín a obsahujúce tiež soľ obsahujúcu prchavú alkalickú zložku a uvoľňujúcu kyselinu, pričom táto soľ je tvorená hydrogenfosforečnanom amónnym $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Výhodou vodných lepidiel popísaných v uvedených patentoch je ich v pomere k vodným lepidlám popísaným v patente USA 3 671 382 vyššia koloidná stálosť daná menej kyslým charakterom v nich obsiahnutej kyseliny ortofosforečnej vytvorenej z vyššie uvedenej soli hydrolýzou, ktorá patrí medzi stredne silné kyseliny, o čom svedčia hodnoty jej zdanlivého disociačného stupňa, ktoré pri 18 °C činia 6 % v jednonormálnom vodnom roztoku a 12 % v desatinonormálnom vodnom roztoku.

Nevýhodou vodných lepidiel popísaných v uvedených patentoch je možnosť ich koloidnej destabilizácie počas ich skladovania daná možnosťou zníženia hodnoty pH týchto lepidiel v dôsledku vyprchania amoniaku vzniknutého hydrolýzou uvedenej soli podmienená pomerne vysokou hodnotou parciálneho tlaku amoniaku nad vodným roztokom tejto soli, ktorá činí 0,06 kPa pri 60 °C.

Inou nevýhodou vodných lepidiel popísaných v uvedených patentoch je ich znížená mikrobiálna stálosť daná ich alkalickým charakterom, ktorý je dôsledkom alkalického charakteru uvedenej soli, ktorý je podmienený vysokým obsahom amónnych iónov v nej, ako o tom svedčí hodnota pH nasýteného vodného roztoku tejto soli, ktorá pri 20 °C činí 8,0.

Vyššie uvedené nevýhody vodných lepidiel obsahujúcich súčasne aniónaktívnu polymérnu disperziu a kazeín a obsahujúcich tiež soľ obsahujúcu prchavú alkalickú zložku a uvoľňujúcu kyselinu sú odstránené vodnými lepidlami obsahujúcimi súčasne aniónaktívnu polymérnu disperziu a kazeín a obsahujúci tiež soľ obsahujúcu prchavú alkalickú zložku a uvoľňujúcu kyselinu podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že soľ obsahujúca prchavú alkalickú zložku a uvoľňujúca kyselinu je tvorená dihydrogenfosforečnanom amónnym.

Tým, že soľ obsahujúca prchavú alkalickú zložku a uvoľňujúca kyselinu obsiahnutá vo vodných lepidlách obsahujúcich súčasne aniónaktívnu polymérnu disperziu a kazeín podľa vynálezu je tvorená dihydrogenfosforečnanom amónnym, možno dosiahnuť celý rad výhod.

Tým, že kyselina ortofosforečná vytvorená hydrolýzou dihydrogenfosforečnanu amónneho prítomného vo vodných lepidlách obsahujúcich súčasne aniónaktívnu polymérnu disperziu a kazeín a obsahujúcich tiež soľ obsahujúcu prchavú alkalickú zložku a uvoľňujúcu kyselinu podľa vynálezu patrí medzi stredne silné kyseliny, o čom svedčia hodnoty jej zdanlivého disociačného stupňa, ktoré činia pri 18 °C 6 % v jednonormálnom a 12 % v desatinonormálnom vodnom roztoku, možno dosiahnuť zvýšenú koloidnú stálosť vodného lepidla podľa vynálezu, najmä zvýšenú koloidnú stálosť v ňom obsiahnutej aniónoaktívnej polymérnej disperzie.

Tým, že parciálny tlak amoniaku nad vodným roztokom dihydrogenfosforečnanu amónneho je pomerne nízky - tento činí pri 100 °C 0,00 kPa a pri 125 °C 0,006 kPa, sa prostredníctvom zvýšenej stálosti hodnoty pH vodného lepidla podľa vynálezu danej obmedzenými možnosťami vyprchania amoniaku vzniknutého hydrolýzou uvedenej soli zabezpečí odstránenie možnosti koloidnej destabilizácie vodných lepidiel podľa vynálezu, najmä v nich obsiahnutej anión-aktívnej polymérnej disperzie, počas skladovania týchto lepidiel.

Tým, že vodný roztok dihydrogenfosforečnanu amónneho má kyslý charakter - hodnota pH nasýteného vodného roztoku tejto soli činí 3,1, sa prostredníctvom zníženia miery alkalického charakteru vodných lepidiel podľa vynálezu zabezpečí zvýšená mikrobiálna stálosť týchto lepidiel, najmä zvýšená mikrobiálna stálosť v nich obsiahnutého kazeínu.

P r í k l a d 1

Vodné lepidlo obsahujúce súčasne polymérnu aniónaktívnu disperziu a kazeín a obsahujúce tiež soľ obsahujúcu prchavú alkalickú zložku a uvoľňujúcu kyselinu pripravené nasledovne:

K 660 hmotovým dielom aniónaktívnej disperzie kopolyméru butadiénu so styénom v pomere 45:55 obsahujúceho karboxylové skupiny so sušinou 50 % a hodnotou pH rovnou 8,5 bolo pridané 40 hmotových dielov 23 %-ného vodného roztoku dihydrogenfosforečnanu amónneho a vytvorená zmes bola zhomogenizovaná miešaním.

35,2 hmotových dielov kyslého kazeínu napučiavalo v 181,5 hmotových dieloch vody počas 1 hodiny. Po pridaní 264 hmotových dielov trietanolamínu bola suspenzia po vyhriatí priamou parou na teplotu 80 °C miešaná počas 30 minút. K vytvorenému roztoku kazeínu bolo pridané konzervovadlo na báze organickej soli cínu v množstve 1 hmotového dielu a 0,2 hmotových dielov odpeňovača na báze fosfátovaného masťného alkoholu. Pridaním 85 hmotových dielov vody bol roztok ochladený na teplotu 45 °C.

Takto pripravený roztok bol postupne za miešania pridaný k vyššie uvedenej zmesi, čím bolo pripravené vodné lepidlo s hodnotou pH rovnou 7,4 a obsahom tuhých látok rovným 38,0 %.

P r í k l a d 2

Vodné lepidlo obsahujúce súčasne polymérnu aniónaktívnu disperziu a kazeín a obsahujúce tiež soľ obsahujúcu prchavú alkalickú zložku a uvoľňujúcu kyselinu pripravené nasledovne:

K 676 hmotovým dielom aniónaktívnej disperzie poly-2-chloprénu obsahujúcej kopolymerizovanú kyselinu metakrylovú so sušinou 50 % a hodnotou pH rovnou 7,2 bolo pridané 6,7 hmotových dielov 20 %-ného vodného roztoku aromatického polyglykoléru a 222 hmotových dielov roztoku kazeínu pripraveného postupom popísaným nižšie, pričom vytvorená zmes bola zhomogenizovaná miešaním.

K takto vytvorenej zmesi bolo pridané 15 hmotových dielov 23 %-ného vodného roztoku dihydrogenfosforečnanu amónneho a 84 hmotových dielov suspenzie oxidu zinočnatého pripravenej intenzívnym rozmiešaním 28 hmotových dielov ZnO v 56 hmotových dieloch 5 %-ného vodného roztoku metylén-bis-naftalénsulfonanu sodného, čím bolo vytvorené vodné lepidlo s hodnotou pH rovnou 6,2 a obsahom tuhých látok rovným 41,0 %.

Vyššiu koloidnú stálosť a vyššiu mikrobiálnu stálosť vodných lepidiel obsahujúcich súčasne aniónaktívnu polymérnu disperziu a kazeín podľa vynálezu možno doložiť nasledovne:

Bolo pripravené vodné lepidlo podľa príkladu 1 v ktorom bol dihydrogenfosforečnan amónny nahradený molárne ekvivalentným množstvom $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ a obdobne vodné lepidlo podľa príkladu 2, v ktorom bol dihydrogenfosforečnan amónny nahradený molárne ekvivalentným množstvom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Hodnotila sa koloidná stálosť vodných lepidiel vizuálnym hodnotením množstva čirej kvapaliny pri hladine lepidla zriedeného vodou v objemovom pomere 1:10 vytvorenej za 1 mesiac.

Hodnotila sa tiež mikrobiálna stálosť vodných lepidiel sledovaním množstva mikroorganizmov v lepidle skladovanom pri bežných prevádzkových podmienkach počas troch mesiacov. Pri počte mikroorganizmov - sledovaný bol výskyt baktérií Escherichia Coli, Citrobacter a Enterokokov - nad $1,10^6$ v jednom grame lepidla bolo lepidlo charakterizované ako mikrobiálne nestabilné.

Výsledky hodnotenia sú v nasledovnej tabuľke:

lepidlo:	podľa príkladu 1	podľa príkladu 2	s obsahom $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	s obsahom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
koloidná stálosť	2 %	6 %	76 %	27 %
mikrobiálna stálosť	stále	stále	stále	nestabilné

Ďalšou, doteraz neuvedenou výhodou vodných lepidiel obsahujúcich súčasne aniónaktívnu polymérnu disperziu a kazeín a obsahujúcich tiež soľ obsahujúcu prchavú alkalickú zložku a prchavú kyselinu podľa vynálezu, je znížená nákladnosť týchto lepidiel daná zníženou nákladnosťou v nich obsiahnutej soli - dihydrogenfosforečnanu amónneho, získanie ktorého vyžaduje len reakciu amoniaku s kyselinou ortofosforečnou, pričom získanie kyseliny ortofosforečnej vyžaduje reakciu kyseliny sírovej s fosforečnanom vápenatým obsiahnutým v prírodných mineráloch nazvaných fosforit, respektívne apatit.

Výber typov kazeínu a aniónaktívnej polymérnej disperzie, ktoré sú neoddeliteľnými súčasťami vodných lepidiel podľa vynálezu, ako i veľkosť ich vzájomného pomeru v daných lepidlách je prirodzene primárne funkciou konkrétneho použitia daných lepidiel, obecné však pre tento pomer platí, že je väčší ako 0,05 a menší ako 20.

Podobne veľkosť pomeru dihydrogenfosforečnanu amónneho ku kazeínu, respektívne k aniónaktívnej polymérnej disperzii vo vodných lepidlách podľa vynálezu je primárne funkciou vzájomného pomeru a typu v nich obsiahnutého kazeínu a aniónaktívnej polymérnej disperzie, obecné však platí, že pre dosiahnutie požadovaného účinku je hodnota tohoto pomeru väčšia ako 0,01 a menšia ako 0,25.

Možnosti uskutočnenia vodných lepidiel obsahujúcich súčasne aniónaktívnu polymérnu disperziu a kazeín a obsahujúcich tiež soľ obsahujúcu prchavú alkalickú zložku a uvoľňujúcu kyselinu sú rôzne, pre daný vynález je však charakteristické a podstatné, že soľ obsahujúca prchavú alkalickú zložku a uvoľňujúca kyselinu je tvorená dihydrogenfosforečnanom amónnym.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Vodné lepidlá obsahujúce súčasne aniónaktívnu polymérnu disperziu a kazeín a obsahujúce tiež soľ obsahujúcu prchavú alkalickú zložku a uvoľňujúcu kyselinu, vyznačené tým, že v nich obsiahnutá soľ obsahujúca prchavú alkalickú zložku a uvoľňujúca kyselinu je tvorená dihydrogenfosforečnanom amónnym.