



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

270 854

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁵
C 09 J 193/04

(21) PV 1819-87, P
(22) Prihlásené 18 03 87

(40) Zverejnené 12 01 90
(45) Vydané 04 07 91

(75) Autor vynálezu

HRONEC MILAN ing. CSc., BRATISLAVA,
KASZONYI Alexander ing. CSc., TOMÁŠOV,
MIKULEC JOZEF ing. CSc.,
MATTON PETER RNDr.,
ILAVSKÝ JÁN prof. ing. DrSc.,
KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing. CSc.,
BUČKO MILOŠ ing.,
UHRINA ŠTEFAN ing.,
FELLEGI JÁN ing. CSc., BRATISLAVA

(54)

Papierenské glejídlo na báze syntetických
ropných a prírodných živíc a spôsob jeho
výroby

(57) Účelom riešenia je získať kvalitné
a lacné papierenské riešenie z dostupných
surovin. Podstatou riešenia je, že papie-
renské glejídlo pozostáva z vodnej dis-
perzie obsahujúcej 1 až 70 % hmot. zmesi
syntetickej ropnej živice s číslom kyslos-
ti 5 až 46 mg KOH.g⁻¹ pripraviteľnej z o-
lefinických uhľovodíkovými vraciacich v inter-
vale teplôt 30 až 195 °C a maleinanhydridu
a prírodnej živice a/alebo ich derivátov
s maleinanhydridom a/alebo kyselinou ma-
leinovou v hmotnostnom pomere 85 : 15 až
5 : 95 a anorganických a/alebo organických
zásad v množstve odpovedajúcom 0,1 až 2 ná-
sobku ekvivalentného množstva potrebného
na neutralizáciu karboxylových skupín ži-
víc. Podstatou spôsobu prípravy papie-
renského glejídla je, že syntetické ropné
živice a prírodné živice a/alebo ich deri-
váty s maleinanhydridom a/alebo kyselinou
maleinovou sa zahrejú na teplotu 80 až
180 °C, zhomogenizujú a k roztavenej zmesi
sa pridá anorganická a/alebo organická
zásada v množstve odpovedajúcom 0,1 až 2
násobku ekvivalentného množstva potrebného
na neutralizáciu karboxylových skupín ži-
víc. Takto získaná zmes sa disperguje vo
vode.

Vynález sa týka papierenského glejidla vo forme vodných disperzií syntetických ropných živíc obsahujúcich karboxylové skupiny spolu s prírodnými živícami a spôsobu ich výroby.

Glejenie papiera je taký zásah do výrobného postupu, ktorým sa papier stáva nepriepustnejším pre vodu a vodné roztoky. K tomuto účelu sa v papierenskom priemysle používajú rozličné prírodné a syntetické látky (Kozmál F.: Výroba papiera v teórii a praxi II., SVTL, Bratislava 1966; V. Hnetkovský a kol.: Papírenská príručka, SNTL, Praha 1983; J. Weiner, V. Pollock: Sizing of Paper, Bibliographic Series Nu 165, 2-nd Ed. Supplement III, Appleton 1973, Wisconsin). Z prírodných materiálov najrozšírenejšie je použitie živice z ihličnatých drevín - kolofónie, avšak aplikujú sa aj ďalšie látky, tálová živica, škroby, voskové a parafinické disperzie, vrátane montánneho vosku. Čoraz častejšie sa však presadzujú papierenské glejidlá pripravené synteticky. Sú to napríklad kopolyméry vinylalkyléteru a/alebo vinylcyklohexyléteru a maleinanhydridu (Brit. pat. 1209 973), latexy na báze etylénu (Can. pat. 872 195), reakčné produkty alifatických diamínov s polyalkylglycidmi (US pat. č. 3 562 102), polysiloxány obsahujúce karboxylové skupiny (Ger. Offen. 2038782), kopolyméry maleinanhydridu s N-dialkylaminoalkylamínmi (Can. pat. 847 436), keténdiméry (GB pat. č. 1.172 898; US pat. č. 4.243 481; US pat. č. 4.382 129), ropné živice (Jap. pas. č. 70.39 481; Jap. pat. č. 70.39041; Jap. pat. č. 70.28 722; US pat. č. 3.211 681; DE pat. č. 1 227 325), ako aj niektoré produkty chemických reakcií prírodných materiálov s formaldehydom (US pat. č. 3361619). Zvláštnu skupinu glejidiel tvoria komplexné zlúčeniny chromitých solí s kyselinou steárovou a fluorované zlúčeniny. Uvedené glejacie prostriedky sa obvykle dodávajú vo forme vodných disperzií, polotuhých pást alebo práškovitých, prípadne granulovaných produktov. Glejenie papiera s uvedenými prostriedkami sa robí buď v hmote alebo na povrchu. Nevýhodou prírodných materiálov, hlavne najčastejšie používanej kolofónie a tálovej živice, je okrem ich stále ťažšej dostupnosti na svetových trhoch, nerovnomerná kvalita. Tieto nedostatky sa kompenzujú používaním syntetických, avšak niekedy drahších glejidiel, napríklad keténdimérov, alebo kombináciou syntetických a prírodných glejidiel. Keďže papierenské glejidlá sa na trh často dostávajú vo forme vodných disperzií, je dôležitou požiadavkou okrem ich účinnosti dlhodobá stabilita, čo sa týka homogenity disperzie a jej nerozraziteľnosti. U glejidiel pripravovaných zo zmesi prírodných a syntetických materiálov, napríklad kolofónie a ropných živíc sa to zabezpečuje používaním hydrofilných ropných živíc s pomerne vysokými číslami kyslosti. Syntéza takýchto živíc je však nákladnejšia.

Uvedené nedostatky sa z veľkej časti odstraňujú papierenským glejidlom podľa vynálezu na báze syntetických ropných a prírodných živíc, ktorého podstatou je, že papierenské glejidlo pozostáva z vodnej disperzie obsahujúcej 1 až 70 % hmot. zmesi syntetickej ropnej živice s číslom kyslosti 5 až 46 mg KOH.g⁻¹ pripraviteľnej z olefinických uhľovodíkov vriacich v intervale teplôt 30 až 195 °C a maleinanhydridu a prírodnej živice a/alebo ich derivátov s maleinanhydridom a/alebo kyselinou maleinovou v hmotnostnom pomere živíc 85 : 15 až 5 : 95 a anorganických a/alebo organických zásad v množstve odpovedajúcom 0,1 až 2 násobku ekvivalentného množstva potrebného na neutralizáciu karboxylových skupín živíc. Papierenské glejidlo môže prípadne obsahovať až 20 % hmot. prísad zvyšujúcich stabilitu vodných disperzií a/alebo užitočné vlastnosti glejidla. Podstata spôsobu výroby týchto papierenských glejidiel spočíva v tom, že syntetické ropné živice s číslom kyslosti 5 až 46 mg KOH.g⁻¹ pripravené z olefinických uhľovodíkov vriacich v intervale teplôt 30 až 195 °C a maleinanhydridu a prírodné živice a/alebo ich derivátov s maleinanhydridom a/alebo kyselinou maleinovou sa jednotlivo alebo spoločne zahrejú na teplotu 80 až 180 °C, potom dokonale zhomogenizujú v hmotnostnom pomere 85 : 15 až 5 : 95 a k roztavenej zmesi sa pridá anorganická a/alebo organická zásada v množstve odpovedajúcom 0,1 až 2 násobku ekvivalentného množstva potrebného na neutralizáciu karboxylových skupín živíc a takto získaná zmes sa disperguje vo vode a k výslednej disperzii sa pridá až 20 % hmot. prísad. Pri príprave sa môže postupovať aj tak, že sa vodné disperzie živíc, s obsahom sušiny s výhodou 25 až 65 % hmot., pripraví oddelene a potom sa zmiešajú, pričom je výhodné, keď pH výslednej

disperzie je v rozsahu 7,5 až 11 a priemerná veľkosť častíc menej ako 1,5 μm . Syntetické ropné živice s číslom kyslosti 5 až 46 mg KOH.g^{-1} sa s výhodou pripravujú v prvej fáze výroby papierenského glejidla reakciou syntetických ropných živíc obsahujúcich nenасыtené väzby s alfa, beta-nenasýtenými karboxylovými kyselinami s 3 až 6 atómami uhlíka v molekule a/alebo ich anhydridmi pri teplote 170 až 250 $^{\circ}\text{C}$. Podobne deriváty prírodných živíc sa vyrobí počas ich zohrievania samostatne alebo v zmesi s ropnými živcami v prítomnosti alfa, beta-nenasýtených karboxylových kyselín s 3 až 6 atómami uhlíka v molekule a/alebo ich anhydridov pri teplote 160 až 220 $^{\circ}\text{C}$.

Pre získanie kvalitných glejidiel sú dôležité fyzikálno-chemické vlastnosti syntetických ropných živíc ako aj prírodných živíc. Používanie ropných živíc podľa tohoto vynálezu pre prípravu papierenských glejidiel má v porovnaní so známymi ropnými živcami, ktoré majú vyššie čísla kyslosti výhodu v tom, že už samotná príprava hydrofilnej živice, či už termickou alebo katalytickou polymerizáciou si vyžaduje menšie množstvo drahších alfa, beta-nenasýtených karboxylových kyselín alebo ich anhydridov. Navyše tieto kyseliny alebo anhydridy sa pri syntéze čiastočne rozkladajú, hlavne dekarboxylujú, alebo sa strácajú v procese izolácie katalyzátora z reakčnej zmesi. Preto sa pre dosiahnutie určitého čísla kyslosti hydrofilnej ropnej živice musí vždy používať väčšie množstvo alfa, beta-nenasýtených karboxylových kyselín alebo ich anhydridov, pričom tento rozdiel je tým vyšší, čím vyššie číslo kyslosti živice sa požaduje. Najčastejšie sa pre prípravu používajú alfa, beta-nenasýtené karboxylové kyseliny s tromi až šiestimi atómami uhlíka v molekule alebo ich anhydridy, avšak možné je použiť aj adukty týchto kyselín alebo anhydridov s nenасыtenými uhlíkovodíkmi. Obvykle sa používajú kyseliny maleinová, fumarová, akrylová a metakrylová, itaková a z anhydridov maleinanhydrid. Hydrofóbná časť ropnej živice je produkt termickej, katalyzovanej alebo radikálmi iniciovanej oligomerizácie, polymerizácie a kopolymerizácie nenасыtených uhlíkovodíkov, predovšetkým monoolefínov a diolefinov. Pre prípravu je možné použiť určité nehydrogenované frakcie z pyrolýzy benzínu, petroleja a plynového oleja, alebo zmesi frakcií v určitom pomere. Najčastejšie sa používajú C_5 a C_9 frakcie uhlíkovodíkov, ktoré obsahujú izoprén, piperylén, butadién a jeho metylované deriváty, penta- a hexadiény, cyklopentadién a dicyklopentadién, styrén, alfa-metylstyren, vinylnolúen, indény a ďalšie nenасыtené zlúčeniny. Na kopolymerizáciu je možné používať aj oligoméry a kooligoméry, prípadne nízkomolekulové polyméry obsahujúce aspoň jednu dvojitú väzbu.

Z prírodných živíc sa pre výrobu papierenských glejidiel podľa vynálezu najčastejšie používajú kolofónia a niektoré živice získané spracovaním tálového oleja. Tým, že hlavnými zložkami týchto látok sú kyseliny obsahujúce v molekule dvojitú väzbu, v technickej praxi sa často využíva reaktivita tejto väzby s formaldehydom a hlavne s alfa, beta-nenasýtenými kyselinami alebo anhydridmi, napríklad maleinanhydridom. V určitých prípadoch sa dvojité väzby hydrogenujú, čím sa zvyšuje oxidačná stálosť prírodných živíc a ovplyvňuje sa ich teplota mäknutia. Deriváty prírodných živíc sa pripravujú termickou reakciou pri teplotách 160 až 220 $^{\circ}\text{C}$ s výhodou v atmosfére neobsahujúcej kyslík. Zabraňuje sa tým tmavnutiu živíc v dôsledku priebehu oxidačných a následne kondenzačných reakcií. Reakcia sa uskutočňuje oddelene, avšak môže prebiehať aj v prítomnosti syntetických ropných živíc v priebehu tavenia a homogenizácie zmesi ropných a prírodných živíc. Podobne aj reakcia syntetických ropných živíc s alfa, beta-nenasýtenými karboxylovými kyselinami alebo anhydridmi sa môže uskutočňovať termicky pri teplotách 170 až 250 $^{\circ}\text{C}$, s výhodou v atmosfére neobsahujúcej kyslík alebo za rovnakých podmienok v prvej fáze prípravy papierenského glejidla. Totiž príprava papierenských glejidiel podľa tohoto vynálezu pozostáva s výhodou z postupu, pri ktorom sa pri teplote vyššej ako sú teploty topenia ropných a prírodných živíc, obvykle pri 70 až 160 $^{\circ}\text{C}$, zmiešavajú syntetické ropné živice s číslom kyslosti 5 až 56 mg KOH.g^{-1} a prírodné živice v hmotnostnom pomere 85 : 15 až 5 : 95 a potom sa pridá zásada. Ako zásaditá zložka sa používajú anorganické zásady, hlavne hydroxid sodný, draselný, amónny, organické zásady, napríklad alkylamíny, aminoalkoholy, polyamíny a podobne, avšak je možné použiť aj soli anorganických a organických zásad pripravené z ropných a prírodných živíc alebo ich derivátov, s výhodou vytvorených "in situ" v prvej fáze prípravy glejidla.

Množstvo zásady alebo soli zásad sa volí tak, aby bolo 0,1 až 2 násobkom ekvivalentného množstva potrebným na neutralizáciu karboxylových skupín živíc. Pridaním vody o teplote 60 až 140 °C k takejto zmesi a intenzívnym premiešanim sa získajú až 70 % vodné disperzie papierenského glejidla o pH 7,5 až 11, ktoré po ochladení sú stabilné niekoľko mesiacov a ľahko sa riedia vodou. Priemerná veľkosť častíc je menej ako 1,5 μm , obvykle okolo 0,6 μm a pripravené disperzie je možné použiť pre glejenie papiera do hmoty a to rozličných druhov papiera, lepeniek, kartónov a pod.

Na zvýšenie užitočných vlastností papierenských glejidiel alebo stability vodných disperzií je možné k výsledným disperziám pridávať až 20 % hmot. iných prísad. Dajú sa tak pripraviť glejidlá s prísadou voskov, parafínov, proteínov, škrobov, ochranných kolidov, silikónov, latexov, tenzidov, biocídov, pigmentov, farbív, optických zjasňovačov, odpeňovačov a prísad zvyšujúcich pevnosť papiera.

Výhody spôsobu prípravy papierenských glejidiel podľa vynálezu je vidieť z nasledujúcich príkladov, ktoré však nezužujú možnosti prevedenia.

Príklad 1

Papierenské glejidlo sa pripravilo tak, že do vyhrievanej nádoby opatrenej miešadlom sa navážilo 100 hmotnostných dielov aromatickej ropnej živice s číslom kyslosti 26,8 mg KOH.g⁻¹, priemernou mólovou hmotnosťou 496 kg.mol⁻¹, teplotou mäknutia metódou krúžok-gulička 79 °C a brómovým číslom 18,4 g Br₂/100 g a 200 hmot. dielov prírodnej živice - kolofónie s číslom kyslosti 164 mg KOH.g⁻¹ a 10 hmot. dielov maleinanhydridu. Zmes sa v atmosfére dusíka obsahujúceho 0,2 % obj. kyslíka zahriala na 175 °C a pri tejto teplote miešala 1,5 hodiny. Potom sa teplota taveniny znížila na 135 °C a pridalo sa k nej 23 hmot. dielov práškoveho NaOH. Po zhomogenizovaní sa teplota znížila na 97 °C a k zmesi sa za miešania pridalo postupne 700 hmot. dielov demineralizovanej vody o teplote 90 °C a 5 hmot. dielov kationického škrobu. Celá zmes sa 5 minút intenzívne zamiešala a po ochladení vznikla stabilná vodná disperzia s obsahom 32 % hmot. sušiny. Takto pripravené glejidlo sa použilo v množstve 1,2 % hmot, počítané ako sušina na glejenie bielej buničiny. Výsledný stupeň zaglejenia podľa Cobb₆₀ je 17,0 g.m⁻² a PLG hodnota na obidvoch stranách 8,2/8,1 g².m⁻⁴.s⁻¹.

Príklad 2

Pri príprave sa použilo 210 hmot. dielov ropnej živice s číslom kyslosti 37,8 mg KOH.g⁻¹, priemernou mólovou hmotnosťou 469 kg.mol⁻¹, teplotou mäknutia 84 °C a brómovým číslom 19,8 g Br₂/100 g a 19 hmot. dielov tálovej živice s číslom kyslosti 187 mg KOH.g⁻¹ získanej zahrievaním frakcie táloveho oleje s 20 % hmot. maleinanhydridu v dusíkovej atmosfére pri 200 °C 4 hodiny. Zmes sa vyhriala na 140 °C, zhomogenizovala a potom sa pridalo 17 hmot. dielov KOH. Po ochladení taveniny na 95 °C sa pridalo 270 hmot. dielov demineralizovanej vody teploty 90 °C. Intenzívnym premiešanim a ochladením sa vytvorila stabilná disperzia A. Do ďalšej miešanej a ohrievanej nádoby sa navážilo 105 hmot. dielov kolofónie s číslom kyslosti 164 mg KOH.g⁻¹, ku ktorej sa po vyhriatí na 97 °C pridalo za miešania 18 hmot. dielov KOH rozpustené v 130 hmot. dieloch deionizovanej vody teploty 95 °C. Po vytvorení disperzie sa k zmesi postupne pridala disperzia A a výsledná zmes sa zhomogenizovala vo vysokotlačkovom dispergačnom zariadení na disperziu o koncentrácii 51 % hmot. Pripravilo sa tak papierenské glejidlo, ktoré aplikáciou na bielenú buničinu v množstve 0,9 % hmot., počítané na absolútne suché glejidlo, poskytuje stupeň zaglejenia podľa Cobb₆₀ 20,1 g.m⁻².

Príklad 3

Pri príprave sa použilo 108 hmot. dielov ropnej živice s číslom kyslosti 5,7 mg KOH.g⁻¹, 41 hmot. dielov nenasýtenej ropnej živice neobsahujúcej karboxylové skupiny s priemernou mólovou hmotnosťou 317 kg.mol⁻¹, 6 hmot. dielov aduktu maleinanhydridu s cyklopentadienom, 3 hmot. diely metylesteru kyseliny akrylovej a 5 hmot. dielov maleinanhydridu. Táto zmes sa v tlakovej nádobe postupne vyhriala na teplotu 180 °C, pri ktorej sa miešala 2 hodiny

a potom pri teplote 220 °C ďalšie 4 hodiny. Po ochladení na 140 °C a odtlakovaní sa k zmesi pridalo 420 hmot. dielov kolofónie hydrogenovanej na Pd/C katalyzátore (3 % hmot. Pd) s číslom kyslosti 153 mg KOH.g⁻¹ a teplotou mäknutia 83 °C a po zhomogenizovaní 72 hmot. dielov KOH a 10 hmot. dielov monoetanolamínu. Premiešaná zmes sa ochladila na teplotu 95 °C a za miešania sa pridalo 700 hmot. dielov deionizovanej vody teploty 95 °C a 15 hmot. dielov deionizovanej vody teploty 95 °C a 15 hmot. dielov Slovasolu 6018 (etoxylované mastné alkoholy). Po 5 minútach intenzívneho premiešania sa pridalo ďalších 800 hmot. dielov vody. Po ochladení vznikla disperzia papierenského glejidla o koncentrácii 28 % hmot. Po užití tejto disperzie na bielenú buničinu v množstve 1,2 % hmot. počítané ako absolútne suché glejídlo, sa dosiahlo zaglejenie papiera podľa Cobb₆₀ 18 g.m⁻² a hodnota PLG 5,2/5,7 g².m⁻⁴.s⁻¹.

Príklad 4

Papierenské glejídlo sa pripravilo z 380 hmot. dielov ropnej živice s číslom kyslosti 45,7 mg KOH.g⁻¹, teplotou mäknutia 86 °C, brómovým číslom 16,8 g Br₂/100 g, priemernou mólovou hmotnosťou 482 kg.mol⁻¹, 220 hmot. dielov kolofónie s číslom kyslosti 164 mg KOH.g⁻¹, 60 hmot. dielov KOH; 5 hmot. dielov kationického škrobu a 1000 hmot. dielov deionizovanej vody postupom ako v príklade 1, ale voda sa pridávala za tlaku pri teplote taveniny 125 °C. Pri 1,2 % hmot. závažke glejidla (počítané ako absolútna sušina) sa dosiahlo zaglejenie papiera podľa Cobb₆₀ 19 g.m⁻² a hodnota PLG 4,3/5,2 g².m⁻⁴.s⁻¹.

Príklad 5

Papierenské glejídlo sa pripravilo z ropnej živice s číslom kyslosti 84,3 mg KOH.g⁻¹, teplotou mäknutia 87 °C a priemernou mólovou hmotnosťou 647 kg.mol⁻¹, postupom ako v príklade 4. Za rovnakých podmienok ako v príklade 4 sa dosiahlo zaglejenie papiera podľa Cobb₆₀ 19,5 g.m⁻² a hodnota PLG 7,0/7,9 g².m⁻⁴.s⁻¹. Z porovnania výsledkov v príkladoch 4 a 5 vidieť, že papierenské glejídlo podľa vynálezu má veľmi vysokú glejaciu účinnosť aj pri použití ropných živíc s nižšími číslami kyslosti, ktoré sú vždy lacnejšie a ich výroba je menej náročná.

Príklad 6

Papierenské glejídlo sa pripravilo z 345 hmot. dielov ropnej živice ako v príklade 4, ku ktorej sa pridalo 232 hmot. dielov prírodnej živice s číslom kyslosti 187 mg KOH.g⁻¹ získanej zahrievaním kolofónie 3 h v dusíkovej atmosfére na teplotu 183 °C s 3,7 % hmot. kyseliny maleinovej, 52 hmot. dielov KOH, 7 hmot. dielov kazeínu a 1000 hmot. dielov deionizovanej vody. Postupuje sa ako v príklade 1 a 4. Pri 1,3 % hmot. závažke glejidla sa dosiahlo zaglejenie papiera podľa Cobb₆₀ 17,6 g.m⁻² a hodnota PLG 6,1/5,4 g².m⁻⁴.s⁻¹.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Papierenské glejídlo na báze syntetických ropných a prírodných živíc, vyznačujúce sa tým, že pozostáva z vodnej disperzie obsahujúcej 1 až 70 % hmot. zmesi syntetickej ropnej živice s číslom kyslosti 5 až 46 mg KOH.g⁻¹ pripraviteľnej z olefinických uhľovodíkov vriacich v intervale teplôt 30 až 195 °C a maleinanhydridu a prírodnej živice a/alebo ich derivátov s maleinanhydridom a/alebo kyselinou maleinovou v hmotnostnom pomere živíc 85 : 15 až 5 : 95 a anorganických a/alebo organických zásad v množstve odpovedajúcom 0,1 až 2 násobku ekvivalentného množstva potrebného na neutralizáciu karboxylových skupín živíc.

2. Papierenské glejídlo podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že obsahuje až 20 % hmot. stabilizačných prísad, pričom % hmot. sú vzťahované na celkovú hmotnosť živíc.

3. Spôsob prípravy papierenského glejidla podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že syntetické ropné živice s číslom kyslosti 5 až 46 mg KOH.g⁻¹ pripravené z olefinických uhľovodíkov vriacich v intervale teplôt 30 až 195 °C a maleinanhydridu a prírodnej živice

a/alebo ich derivátov s maleinanhydridom a/alebo kyselinou maleinovou sa jednotlivo alebo spoločne zahrejú na teplotu 80 až 180 °C, potom dokonale zhomogenizujú v hmotnostnom pomere živíc 85 : 15 až 5 : 95 a k roztavenej zmesi sa pridá anorganická a/alebo organická zásada v množstve odpovedajúcom 0,1 až 2 násobku ekvivalentného množstva potrebného na neutralizáciu karboxylových skupín živíc a takto získaná zmes sa disperguje vo vode a k výslednej disperzii sa pridá až 20 % hmot. prísad.

4. Spôsob prípravy papierenských glejidiel podľa bodu 2, vyznačujúci sa tým, že sa vodné disperzie živíc s obsahom sušiny 25 až 65 % hmot. pripraví oddelene a potom sa zmiešajú.