



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 76637

(13) C2

(51) МПК (2006)

C09D 5/06

C09D 189/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) КАЗЕЇНО-МАСЛЯНА ХУДОЖНЯ ФАРБА

1

2

(21) 20041210831

(22) 27.12.2004

(24) 15.08.2006

(46) 15.08.2006, Бюл. № 8, 2006 р.

(72) Шершуков Віктор Михайлович, Гриньов Борис
Вікторович, Коробчанська Галина Єгорівна(73) Гриньов Борис Вікторович, Шершуков Віктор
Михайлович, Коробчанська Галина Єгорівна

(56) SU, 1775439, A1, 15.11.1992

SU, 262298, A, 26.01.1970

US, 5421875, A, 06.06.1995

GB, 461109, A, 10.02.0937

(57) Казеїно-масляна художня фарба, яка містить
казеїн, аміак або буру, лляну олію, пігменти, напо-
внювач, емульгатор, аеросил і воду, яка **відрізня-**
ється тим, що як емульгатор фарба містить про-
дукт конденсації лауриламину або олеїнамину з 10-
15 моль оксиду етилену, як наповнювач - аміаккарб1-ТКА або крейду і додатково фарба містить дис-
пергатор типу поліетиленгліколь з молекулярною
масою 4000-10000 од. та фенол при такому спів-
відношенні компонентів, мас. %:

казеїн	2,9-3,1
аміак/бура	0,29-0,31
лляна олія	13,2-14,2
фенол	0,3-0,31
пігменти	1,01-8,8
наповнювач	44,1-47,4
емульгатор - продукт конденсації лауриламину або олеїнамину з 10-15 моль оксиду етилену	0,66-0,71
диспергатор - поліетиленгліколь з м. м. 4000-10000 од.	0,2-0,5
аеросил	2,0-2,8
вода	до 100.

Винахід відноситься до галузі розробки
художніх фарб для живопису, зокрема, до темпер-
них казеїно-масляних фарб, що займають
проміжне положення між клейовими (акварель,
гуаш) і олійними фарбами.

Темперою можна писати на будь-якій основі:
дереві, камені, полотні, картоні, папері.

Темперні казеїно-масляні фарби добре сполу-
чаються з усіма матеріалами, які застосовуються в
образотворчому мистецтві, що робить їх дуже
зручними і привабливими матеріалами, як для
живопису, так і для оформлювальних робіт.

Казеїно-масляні фарби - це тонкодисперсні
пастоподібні суміші неорганічних і органічних
пігментів з казеїно-масляною емульсією, з дода-
ванням пластифікаторів, антисептиків та ін. речо-
вин, що дають при висиханні матову плівку, яка не
змивається водою.

Відомий склад казеїно-масляної художньої
фарби, описаний у ТУ 6-10-1378. Відповідно до
зазначеного ТУ фарба містить у мас %:

пігмент	25-35
наповнювач	25,4-35
олію лляну	8,3
олію алізаринову	2,5
воду	24,6

казеїн	2,9
NH ₄ OH/бури	1,0
фенол	0,3

Описана казеїно-масляна темпера дозволяє
зберегти об'ємність мазку, має матову поверхню;
на поверхні фарби не повинно бути включень або
крупинок пігментів, помітних оком, час висихання
при 18-20 °С не більш двох годин; консистенція
фарби, мм, від 24-28 до 28-34 у залежності від
кольору.

Вигин покриття складає від 5 до 20 мм у
залежності від кольору фарби.

Час висихання темпер - 2 години. Як
повільне, так і швидке висихання фарб утрудняють
роботу художника.

Пігменти, які застосовують в темперних фар-
бах - сама найкоштовніша складова і вміст у
складі 25-35 % пігментів робить фарби досить до-
рогими.

Адгезія, еластичність (вигин плівки) є важли-
вими властивостями, що характеризують якість
фарб. У відомому складі адгезія й еластичність
уступають фарбам на чисто масляній основі.

Найбільш близькою по технічній сутності і ре-
зультату, що досягається, є казеїно-масляна фар-
ба, що складається з казеїнового розчину з дода-

(13) C2

(11) 76637

(19) UA

ванням аміаку або бури, лляної й алізаринової олії, пігментів, наповнювача, аеросилу, олеїнової і стеаринової кислот, етиленгліколю і емульгатора ОП-10 на основі поліоксietiленових ефірів, алкилфенолів при наступному співвідношенні компонентів, мас %:

пігмент	9,5-12,0
олеїнова кислота	0,3-0,4
стеаринова кислота	0,5-0,7
наповнювач	21,0-29,0
олія лляна	16,0-22,0
аеросил	1,7-2,6
алізарінова олія	2,7-6,0
ОП-10 (емульгатор)	1,2-2,3
етиленгліколь	1,7-2,6
казеїн	4,5-6,7
аміак або бура	0,1-0,3
вода	до 100

У якості пігментів використовують органічні, природні та ін. пігменти. У якості наповнювачів фарба містить барит, бетоніт, білила і т.д. Склад готують таким засобом: попередньо підготовлений 10 % водний розчин казеїну з додаванням NH_4OH або бури змішують з аеросилом, етиленгліколем, алізаріновою олією, ОП-10, олеїною та стеариновою кислотами, пігментом, наповнювачем, лляною олією і диспергують на тривалковій фарботерочній машині до досягнення необхідного ступеня перетиру.

Як вказують автори, описана казеїно-масляна фарба має час висихання при $t=20\pm 5^\circ\text{C}$ - 0,5 годин, еластичність - 2 мм, консистенцію, мм, 27.

[А.С. СРСР 1775439, С 09D 5/06, 189/00].

На жаль, в опису до авторського свідоцтва немає даних про те, які функції виконують додатково присутні компоненти (олеїнова і стеаринова кислоти, етиленгліколь, ОП-10).

При відтворенні складу, деякі характеристики, такі як, час висихання, еластичність не збіглися з даними, що приводить автор.

Використання етиленгліколю у запропонованому складі важко пояснити, очевидно, тільки стабілізуючою дією при заморожуванні-відморожуванні. Але в той же час він сповільнює час висихання, тобто несе протилежну функцію і приведений авторами час - 0,5 години є сумнівним.

Стеаринова й олеїнова кислоти виконують, очевидно, роль ПАВ. Крім того, що кислоти є далеко не кращими поверхнево-активними речовинами, застосування олеїнової кислоти в температурі взагалі небажано, тому що озonom вона окисляється і прогоркає, що додає фарбі неприємний запах і коричнюватий відтінок, особливо помітний у білих фарбах.

Крім того, олеїнова кислота, як і етиленгліколь додає липкості навіть сухим фарбам, у зв'язку з тим, що вони практично не випаровуються, що також не приведе до прискорення часу висихання.

ОП-10 - продукт обробки алкилфенолів оксидом етилену - рідина, яка застосовується у водоземільсїйних фарбах як допоміжна речовина в якості миючого і змочувального засобу.

Застосування його в якості емульгатора в цій системі небажано тому, що:

- ОП-10 - рідина, що сповільнить (а не прискорить!) час висихання (в цілому рідких речовин у прототипі утримується від 3,2 до 5,3 %);

- як правило, у фарбах типу олія/вода, застосовують емульгатори типу миль, але при цьому обов'язково, щоб до складу миль входив легкий лужний компонент, тому що емульгатор, залишаючись після сушіння в плівці, негативно впливає на стійкість покриття до вологості. Однак такий компонент винаходом не передбачений;

- емульгатори - речовини, що полегшують утворення водних дисперсій і додають їм стійкість. Якщо у випадку утворення водних дисперсій ОП-10 може виступати, як змочувальна речовина, то стійкості дисперсії він не додає, тому що не має властивості емульгатора.

Алізарінова олія виконує функцію пластифікатора для казеїну. Введення цього пластифікатора можна уникнути, якщо в систему ввести менше казеїну.

Виключення зі складу темпері антисептика фенолу, що охороняє фарбу від руйнівної дії мікроорганізмів і додає стійкості до утворення і дії цвіль, робить фарбу не життєздатною. При відтворенні складу темпера запліснявіла на 3 -й день.

Таким чином, до недоліків складу фарби за прототипом варто віднести незадовільну еластичність і життєздатність фарби, досить великий вміст пігментів у складі, відносно низьку адгезію плівки до підкладки і водостійкість темпері, (див. Табл. № 2).

В основу винаходу поставлена задача розробки складу казеїно-масляної фарби, у якій за рахунок використання нових компонентів і зміни процентного співвідношення всіх реагентів складу, поліпшити стабільність і еластичність (вигин) фарби; при збереженні яскравості і насиченості фарбування складу, зменшити у складі вміст пігментів і казеїну, що приведе до здешевлення фарби; оптимізувати час висихання; поліпшити адгезію плівки до підкладки; підвищити водостійкість темпері.

Рішення поставленої задачі досягається тим, що казеїно-масляна художня фарба, яка включає казеїн, аміак або буру, лляну олію, пігменти, наповнювач, емульгатор, аеросил та воду, відповідно до винаходу, в якості емульгатора склад містить продукт конденсації лауриламїна або олеїнамїна з 10-15 моль окису етилену, в якості наповнювача - оміакарб 1-ТКА або крейду і додатково диспергатор - поліетиленгліколь з молекулярною вагою 4000-10000 од., ПЕГ та фенол при наступному співвідношенні всіх компонентів, мас %:

казеїн	2,9-3,1
аміак/бура	0,29-0,31
лляна олія	13,2-14,2
фенол	0,3-0,31
пігмент	1,01-8,8
наповнювач	44,1-47,4
Емульгатор-продукт конденсації лауриламїна або олеїнамїна з 10-15 моль окису етилену	0,66-0,71
Диспергатор-	0,2-0,5

поліетиленгліколь з молекулярною вагою 4000-10000 од

Аеросил	2,0-2,8
Вода	до 100

Поліетиленгліколь з молекулярною вагою 4000-10000 од. - тверда масляниста речовина, розчинна як у воді, так і в лляній олії. Унікальна розчинність ПЕГ знаходить застосування як взаємний розчинник рідин, що не змішуються.

У даному складі він виконує функцію ефективного диспергатора. Перетир і диспергування пігментів є дорогою і тривалою операцією. Використання ПЕГ, як диспергатора, значно полегшує емульгування і диспергування, що дозволило скоротити час цієї операції, зберегти яскравість і насиченість забарвлення складом і забезпечити достатню криючу здібність пігментів при меншому їхньому вмісті - це приводить і до економії пігментів - найдорожчої складової темпері. ПЕГ є одночасно і пластифікатор для водного розчину казеїну і для олії, що дозволило поліпшити еластичність темперної фарби. Поліетиленгліколь пропонується вводити від 0,2 до 0,5 %. Зменшення кількості негативно позначиться на часі перетиру пігментів і на пластичності фарби. Збільшення не приводить до скорочення часу диспергування і може понизити стійкість фарби до води.

У складі, в якості емульгатора використано продукт конденсації лауриламінa або олеїнаміна з 10-15 моль окису етилену. Такі продукти мають одночасно катіоноактивні та нейногенні властивості. Сполучення таких властивостей сприяє одержанню надзвичайно стабільних емульсій з гарною адгезією до дерева, полотна, металу та ін. Крім того, зазначений емульгатор у складі служить чудовим загустителем водної системи, тому у фарбу додано значно меншу кількість казеїну (у 1,55-2,16 р.), що дозволяє здешевіти склад і зменшити витрату харчових продуктів. Для одержання гарної емульсії досить ввести 5 % такого емульгатору від кількості олії і у системі воно складає від 0,66 до 0,71 %. Збільшення кількості емульгатору недоцільно, не дає позитивного ефекту, надто згущає фарбу, зменшення веде до нестабільності складу емульсії, погіршує адгезію.

У якості наповнювача використовують крейду, омікарб 1-ТКА і інші речовини аналогічної дії. Омікарб 1-ТКА - це дрібний порошок карбонату кальцію з обробленою поверхнею часток, який легко диспергується. Вироблений з дуже чистого білого мармуру. Середній діаметр часток складає 1,9 мк, білізна 95 %. Сировина дешева, доступна. Карбонат кальцію, оброблений поверхнево-активними речовинами, поліпшує змочуємість пігментів. Дрібнодисперсність його дозволяє одержати чисті, яскраві підфарбування, що добре зберігаються, поліпшує здатність фарби до нанесення пензлем, запобігає осідання пігментів, тобто додатково стабілізує фарбу. При висиханні карбонат кальцію реагує з казеїном, утворюючи нерозчинний казеїнат кальцію, чим значно підвищується вологостійкість і адгезія фарби. Оскільки середній діаметр часток омікарбу складає 1,9 мк, додаткового диспергування він не вимагає, достатньо механічного змішування. Наповнювач у темперу вводять від 44,1 до 47,4 %. Це здешевлює рецеп-

туру; тому що в прототипі наповнювача в 1,6-2,1 рази менше. Зменшення кількості наповнювача небажано, тому що це веде до розрідження темпері, збільшення приведе до загущення і зменшення кількості аеросилу, який несе свої функції.

У якості пігментів використовують органічні, неорганічні пігменти і їхні суміші. Кількість пігментів у темпері складає в межах 1,01-8,8 %, що при гарному диспергуванні достатньо для одержання необхідної яскравості і насиченості забарвлення і що в 1,36-9,4 рази менше, ніж у складі за прототипом. Для визначення ступеня перетиру пігментів по методу "клин" провели два паралельних досвіди: склад фарби за прототипом і запропонований склад диспергували одночасно в плинні визначеного часу 40 хвилин, результати іспитів приведені в таблиці № 2. Збільшення кількості пігментів небажано чисто за економічними цілями, зменшення веде до втрати насиченості кольору.

Склад темпері містить від 2,0 до 2,8 % аеросилу. Це добавка, яка структурує, володіє високою маслосемкістю, додає темпері пластичність, тиксотропність. Аеросил дозволяє регулювати консистенцію фарби, додає додаткову матовість і в сполученні з іншими компонентами складу сприяє поліпшенню адгезії фарб, стабілізує емульсію. Зменшення кількості аеросилу приводить до розрідження темпері, збільшення до небажаного загущення.

Вміст казеїну у фарбі коливається від 2,9 до 3,1 %. Це в 1,55-2,16 рази менше, ніж у прототипу. Зменшення його вмісту небажано, казеїн у складі виконує функцію зв'язуючого, загусника і стабілізатора емульсії. Збільшення вмісту збільшує час висихання, зменшення веде до дестабілізації: погіршує консистенцію, при висиханні може з'явитися розтріскування і т.п.

Вода в запропонованій темпері береться в межах 27-30 %. Зменшення кількості води погіршує розчинення казеїну, з'являються згустки, а збільшення - збільшує час висихання фарби. Аміак або бура вміщується в кількості 0,29-0,31 %, що достатньо для створення лужного середовища, необхідного для розчинення казеїну. Зменшення приводить до неповного розчинення, збільшення погіршує водостійкість фарби.

Фенол використаний у кількості 0,3-0,31 % - достатній для того, щоб казеїнові розчини не розкладалися. Зменшення кількості небажано, тому що зменшується термін збереження фарби, збільшення - недоцільно.

Лляну олію використовують у межах 13,2-14,2 %, у залежності від кількості казеїну. Зменшення і збільшення веде до нестабільності емульсії, при збільшенні - збільшується час висихання мазків фарби.

Технологічний процес виробництва казеїно-масляних фарб включає наступні стадії:

Готування напівфабрикату - водного розчину поліетиленгліколю.

Диспергування в напівфабрикаті пігментів і наповнювачів.

Змішування пігментної пасти з попередньо підготовленою водною емульсією казеїну з аміаком/ бурою, лляною олією, емульгатором.

Гомогенізація складу.

Фарбу готують таким чином: у межах, що залягають, до частини води, з розчиненим у ньому ПЕГ, додають пігмент або суміш пігментів і частину оміакарбу. Замість готують у вертикальній замісочній машині шляхом перемішування. Суміш диспергують до ступеня перетиру не більш 15 мк. Для диспергування застосовують фарботерні машини, кульові або бісерні млини.

Попередньо готують розчин казеїну у воді з додаванням аміаку або бури, фенолу, лляної олії, туди ж додають приготовлений концентрат пігментів та кількість оміакарбу і аеросилу, які залишилися. Суміш доводять до необхідної консистенції, ретельно перемішують, гомогенізують.

Рецептури складів темперних фарб приведені в таблиці №1.

Конкретний приклад: у 10 мл (.10%) води розчиняють 0,3 г (0,3 %) поліетиленгліколю з молекулярною вагою 10000 од, додають 6,6 г (6,6 %) вохри жовтої і 3 г (3 %) оміакарбу. Суміш диспергують на кульковому млині до ступеня перетиру не більш 15 мк. Попередньо готують розчин казеїну: у 18,23 мл (18,23 %) води додають 3 г (3 %) казеїну, підігріваять і залишають для набрякання. Потім додають 0,3 мл (0,3 %) аміаку, 0,3 г (0,3 %) фенолу і перемішують до повного розчинення. У розчин додають 14,33 мл (13,4 %) лляної олії і 0,67 г (0,67 %) продукту конденсації лауриламін з 10-15 молями оксиетилену, вимішують, додають продиспергований концентрат пігментів, 41,7 г (41,7 %) оміакарбу, 2,5 г (2,5

%) аеросилу, гомогенізують і одержують 100 г фарби кольору вохра жовта.

У таблиці № 2 приведені властивості казеїно-масляних художніх фарб у порівнянні з прототипом.

Як видно з тексту опису заявки і таблиць № 1 і № 2, запропонована казеїно-масляна художня фарба в порівнянні з прототипом має наступні переваги: Підвищено стабільність складу фарби у 3 рази.

Поліпшено еластичність (вигин плівки) темпері в 2 рази, що позначиться на якості мазка.

Оптимізовано час висихання темпері (як швидке, так і повільне висихання ускладнює роботу художника).

Поліпшено адгезію до підкладки у 1,16-1,34 рази.

Підвищено водостійкість темпері в порівнянні з прототипом у 5 разів.

При поліпшенні зазначених фізико-технічних властивостей темпері зменшено в складі кількість пігментів у 1,36-9,4 рази і казеїну в 1,5-2,16 рази, що значно здешевлює склад фарби і робить його більш доступним.

На даний час по запропонованій казеїно-масляній художній фарбі розроблено лабораторну методику, отримано дослідні зразки фарби і проведено іспити з позитивним відгуком. Організація промислового випуску запропонованих складів казеїно-масляної фарби не викликає труднощів, як з погляду технологічності, так і з точки зору доступу вихідної сировини.

Таблиця № 1

Компоненти	Вміст компонентів, мас. % по прикладу				
	Прототип А.С.1775439	№ 1 жовтий	№ 2 темно-зелений	№ 3 світло-оливковий	№ 4 білий
1	2	3	4	5	6
Пігменти: Вохра червона	10,0	-	-	-	-
Жовтий світлостійкий	-	-	2,4	-	-
Блакитний фталоціаніновий В 8	-	-	1,4	0,13	-
Зелений фталоціаніновий G 7	-	-	-	0,79	-
Вохра жовта	-	6,6	-	-	-
Оксид титана	-	-	-	-	8,8
Сажа	-	-	0,47	0,09	-
Масло льняне	17,2	13,4	13,8	14,2	13,2
Казеїн	6,7	3,0	3,0	3,1	2,9
Аміак/бура	0,3	0,29	0,3	0,31	0,3
Фенол	-	0,3	0,3	0,31	0,3
Масло алізаринове	6,0	-	-	-	-
Емульгатор: продукт конденсації лауриламін або олеїнамін с 10-15 молями окси етилену		0,67	0,69	0,71	0,66
Диспергатор: поліетиленгліколь с м. в. 4000-10000 од	-	0,3	0,3	0,2	0,5
Наповнювач: Барій сернокислий	22,5				
Оміакарб 1 - ТКА	-	44,7	46	47,4	44,1
Аеросил	2,6	2,5	2,4	2,8	2,0
Олеїнова кислота	0,35	-	-	-	-
Стеаринова кислота	0,55	-	-	-	-
Етиленгліколь	2,6	-	-	-	-
ПАВ-(ОП 10)	2,3	-	-	-	-
Вода	До 100	До 100	До 100	До 100	До 100

Показники властивостей	Показник по прикладу				
	Прототип А.С.1775439	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
1	2	3	4	5	6
Консистенція, мм	27	28	29	28	26
Час висихання при $t=20\pm5^{\circ}\text{C}$	0,5 годин	50 хв.	55 хв.	1 год	50 хв.
Еластичність, мм (міцність плівки під час випну, мм ГОСТ 6806-73)	2	1	1	1	1
1	2	3	4	5	6
Адгезія, мм ГОСТ 15140-78	44	52	59	51	56
Ступінь перетиру по прибору «клин» в умови, од ГОСТ 6989-74	Даних нема, при відтворенні складу прото- типу - 40	Не більш 15	-//-	-//-	-//-
Визначення водостійкості по- криття, час ГОСТ 21065-75	Даних нема, при відтворенні складу прото- типу - 6 годин	30 год	-//-	-//-	-//-
Стабільність, год	1	3	3	3	3