



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 63593**

**C (45) Patentti myönnetty 11 07 1983
Patent meddelat**

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 09 K 11/06 // C, 09 D 11/00

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	750197
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	24.01.75
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	24.01.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	26.07.75
(44) Nähtävölkäpanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.03.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	25.01.74

Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 3478/74

(71) The Post Office, 23 Howland Street, London W1P 6HQ, Englanti-England(GB)

**(72) Berkeley Michael Ferro, Barnehurst, Kent, Rodney Edwin Spratling,
Sittingbourne, Kent, Aubrey Douglas Walker, North Harrow, Middlesex,
Englanti-England(GB)**

(74) Berggren Oy Ab

**(54) Seos, joka on tarkoitettu levitettäväksi pinnalle tämän tekemiseksi
fosforoivaksi sekä menetelmä sen valmistamiseksi - Komposition av-
sedd att anbringas på en yta för att göra denna fosforescerande samt
förfarande för framställning därav**

**Tämä keksintö koskee seosta, joka on tarkoitettu levitettäväksi
pinnalle tämän tekemiseksi kokonaan tai osittain fosforoivaksi.**

On tunnettua, että tietyillä orgaanisilla yhdisteillä, jotka saat-
tavat tai eivät saata olla fluoresoivia kun niitä säteilytetään
aallonpituudeltaan lyhyellä valolla, esiintyy fosforesenssia sä-
teilytyksen aikana ja sen jälkeen, kun ne dispergoidaan sopivaan
kiinteään matriisiin, kuten esimerkiksi kiinteisiin liuoksiin tai
adsorboiviin aineisiin. Tällaiset yhdisteet tunnetaan fosforesens-
siaktivaattoreina. On tunnettua, että orgaanista fosforesenssia
(virittyneen triplettilätilan säteilevä vaimentuminen) ei tapahdu
nestefaasissa, jossa ei-säteilevät suhteellisen pitkäikäisen trip-
lettilätilan vaimenemistavat ovat suotuisampia. Fosforoivat paino-
musteet ja päällystysseokset, joita on nykyisin saatavana, sisältä-
vät tämän vuoksi fosforoivan materiaalin kiinteitä hiukkasia dis-
pergoituina sopiviin nestemäisiin väliaineisiin.

Englantilainen patentti n:o 870 504 kuvaa fosforoivaa materiaalia,
joka on muodostettu antamalla formaldehydin reagoida nestefaasissa
aineen kanssa, jonka kanssa se reagoi antaen kiinteän kondensaatio-

63593

tuotteen, erityisesti aminoyhdisteen, kuten karbamidin tai melamiinin fosforesenssiaktivaattorin läsnäollessa voimakkaasti fosforoivan kiinteän kondensaatiotuotteen muodostamiseksi. Fosforesenssiaktivaattoria pidetään formaldehydihartsin kiinteässä matriisissa. Englantilaisen patentin n:o 870 504 materiaali on erinomainen valoaine; sillä on suuri kosteudenkestoisuus ja jos kosteat olosuhteet deaktivoivat sen, se voidaan palauttaa aktiiviseksi kuivaamalla. Tätä materiaalia voidaan käyttää fosforoivana musteena sen jälkeen, kun se on jauhettu hienon jauheen muodostamiseksi ja dispergoitu nesteeseen.

Keksinnön tarkoituksena on saada aikaan liuoksena oleva seos, joka soveltuu levitettäväksi pinnalle tämän tekemiseksi fosforoivaksi ja joka käsittää fosforointiaktivaattorin sekä formaldehydin ja melamiinin tai karbamidin reaktiotuotteen. Keksinnön mukainen seos on tunnettu siitä, että fosforointiaktivaattori ja formaldehydin ja melamiinin tai karbamidin reaktiotuote ovat vesiliuoksena, jonka pH on 6-9,5, ja että formaldehydin ja melamiinin tai karbamidin reaktiotuote on liukenemattoman kondensaatiotuotteen vesiliukoinen esikondensaatti.

Liukoinen kondensaatiotuote, josta käytetään jäljempänä nimitystä esipolymeeri, on yleisesti ottaen molekyylipainoltaan alhainen materiaali. Liukenemattomasta kondensaatiotuotteesta, jolla on suuri molekyylipaino, käytetään jäljempänä nimitystä hartsi. Hartsin muodostaminen esipolymeeristä tapahtuu yleensä silloituksen avulla.

Formaldehydi, aminoyhdiste ja fosforointiaktivaattori on haluttua lopputulosta silmälläpitäen valittava siten, että seuraavat ehdot on täytetty:

- (a) esikondensaatti voi reagoida edelleen liukenemattomaksi kondensaatiotuotteeksi ilman että fosforointiaktivaattori osallistuu reaktioon; jos fosforointiaktivaattori osallistuisi reaktioon, sen kyky saada aikaan fosforointia lopputuotteessa saattaisi kärsiä;
- (b) fosforointiaktivaattori ei saa vaikeuttaa vesiliukoisen esikondensaatin jatkoreaktiota tai estää sitä;
- (c) fosforointiaktivaattoria sisältävän liukenemattoman kondensaatiotuotteen tulee olla fosforoiva, ja
- (d) liukenematon kondensaatiotuote, joka saataisiin jatkokondensaatiolla fosforointiaktivaattorin poissaollessa, ei saa häiritä fosforointiaktivaattorin vaikutusta.

63593

Keksintö tarkoittaa myös menetelmää seoksen valmistamiseksi, joka on tarkoitettu levitettäväksi pinnalle tämän tekemiseksi fosforoi-vaksi, saattamalla formaldehydi ja melamiini tai karbamidi vesiliuoksessa reagoimaan fosforointiaktivaattorin läsnäollessa, ja menetelmä on tunnettu siitä, että formaldehydi ja melamiini tai karbamidi saatetaan reagoi-maan, edullisesti 70-80°C:n lämpötilassa, pH-arvossa 6-9,5 liuke-nemattoman kondensaatiotuotteen vesiliukoiseksi esikondensaatiksi.

Suosittelavassa toteutusmuodossa eräs komponenteista, joiden anne-taan reagoida esipolymeerin ja sen jälkeen hartsin muodostamiseksi, on formaldehydi. Sopivia aineita, joiden kanssa formaldehydi reagoi muodostaen kiinteän hartsin liukoisen esipolymeerin kautta, ovat aminoyhdisteet, erityisesti karbamidi ja aivan erityisesti mela-miini. Kuten englantilaisessa patentissa n:o 870 504 esitettiin melamiiniformaldehydihartsit ovat paremmin kosteutta kestäviä kuin karbamidiformaldehydihartsit; tämä on edullista tämän keksinnön yh-teydessä johtuen fosforesenssin kosteusherkkyydestä. Fenoliyhdis-teistä ja formaldehydistä muodostetut hartsit ovat sopimattomia käytettäväksi useimpien fosforesenssiaktivaattoreiden kanssa joh-tuen niiden ultraviolettiabsorptiosta spektrin alueella 250-380 nm.

Liukenemattoman hartsin muodostuminen formaldehydistä ja aminoyhdis-teestä, esimerkiksi melamiinista tapahtuu kahden erilaisen kemialli-sen reaktion kautta, joita suosivat erilaiset reaktio-olosuhteet. Ensimmäiseen vaiheeseen kuuluu reaktio komponenttien välillä, joka antaa monomeeristen ja/tai oligomeeristen metyloloitujen melamiini-en seoksen; nämä tuotteet muodostavat esipolymeerin. Esipolymeerin muodostumista (metyloloitumista) suosivat neutraalit tai alkaliset olosuhteet. Toinen vaihe on metyloloitujen monomeerien ja oligomee-rien silloitus, joka antaa molekyylipainoltaan korkean hartsin; tätä reaktiota suosivat happamat olosuhteet.

Tämän keksinnön tarkoituksiin parhaat tulokset saadaan ja metylo-lointireaktio tapahtuu oleellisesti täydellisesti ennen kuin sil-loittuminen alkaa, sillä hartsia muodostavien monomeerien ja oligo-meerien (esipolymeerin) reaktiokyky määräytyy metyloloitumismäärän mukaan. Mitä suurempi metyloloidun esipolymeerin reaktiokyky on, sitä suurempi on siltojen tiheys ja näin ollen hartsin kosteuden-kestoisuus.

63593

Liuotin, johon aktivaattori ja esipolymeeri liuotetaan voi sopivasti olla vesi tai vesi sekoitettuna alkoholiin, mieluummin alifaattiseen alkoholiin, jossa on 1-4 hiiliatomia. Liuos sisältää yhden tai useampia stabilisaattoreita esipolymeerin ennen aikaisen muuttumisen estämiseksi lopulliseksi halutuksi vulkanoiduksi hartiksi.

Keksinnön mukainen seos voi myös sisältää yhtä tai useampaa täyteainetta ja/tai sideainetta ja/tai pigmenttiä ja/tai stabilisatoria ja/tai muuta lisäainetta.

Keksinnön erään sovellutusmuodon mukaan seos voi olla päällystemasan muodossa, joka on tarkoitettu paperin pinnan päällystämiseksi. Tällaista paperia voidaan käyttää esimerkiksi postimerkkien valmistukseen. Toisen sovellutusmuodon mukaan seos voi olla painomus-teen muodossa, jota voidaan käyttää esimerkiksi fosforoivien värijuovien painamiseen postimerkkiarkeille ja osoitekoodien levittämiseen postiin käytettäväksi automaattisessa lajittelussa.

Aktivaattorina voidaan käyttää mitä tahansa ainetta, joka kykenee ylläpitämään fosforesenssia, kun se dispergoidaan kiinteään matriisiin. Sopivat aktivaattorit ovat etupäässä aromaattisia yhdisteitä, jotka voivat olla bentseenirakenteisia, heterosyklisiä tai kondensoituja rengasyhdisteitä. Aromaattiset amiinit, karbonyyliyhdisteet, karboksyyli- ja sulfonihapot, eetterit ja fenolit ovat erityisen hyviä aktivaattoreita; esimerkkejä tällaisista yhdisteistä luetellaan englantilaisessa patentissa n:o 1 002 022.

Riippuen käytetystä aktivaattorista keksinnön fosforesenssimateriaali voidaan virittää joko pitkän (365 nm) tai lyhyen (254 nm) aallonpituuden ultraviolettivalolla. Esitetään esimerkkejä:

Pitkän aallonpituuden (365 nm) aktivaattorit

Karbatsolisulfonihappo	(sininen jälkihehku)
Para-aminobentsofenoni	(vihreä jälkihehku)
α -naftoflavoni	(keltainen jälkihehku)
8-amino-1-naftoli-3,6-disulfonihappo	(oranssinkeltainen jälkihehku)
2-naftyyliamiini-6-sulfonihappo	(keltavihreä jälkihehku)

Lyhyen aallonpituuden (254 nm) aktivaattorit

Para-aminobentsoehappo	(violetti jälkihehku)
Tereftaalihappo	(sinivioletti jälkihehku)
Fluoreenisulfonihappo	(sinivihreä jälkihehku)
Difenyleenioksidisulfonihappo	(sininen jälkihehku)
4,4'-dihydroksidifenyyli-sulfonihappo	(sininen jälkihehku)

Valoainetta sisältäviin lyhyen aallonpituuden aktivaattoreihin ei yleensä pitkän aallonpituuden ultraviolettivalo vaikuta, mutta pitkällä aallonpituudella viritetyt valoaineet osoittavat mitattavaa reagointia lyhyen aallonpituuden valolle. Tästä huolimatta on yhä mahdollista valmistaa kaksi erillistä fosforoivien merkkien sarjaa yhdelle kappaleelle ja lukea ne erikseen. Esimerkiksi jos yksi koodimerkki levitetään ensin lyhyellä aallonpituudella viritettyä valoainetta sisältävänä, se voidaan todeta sopivalla monistusvalokennolla koodausta varten ja sen jälkeen levittää toinen merkkisarja pitkällä aallonpituudella viritettyä valoainetta sisältävänä. Nämä voidaan todeta ilman, että ensimmäisen sarjan merkit häiritsevät toteamista.

Esimerkiksi postimerkkejä voidaan painaa käyttäen lyhyellä aallonpituudella viritettyä valoainetta, jonka avulla kirjeet ja muut postiarvikkelit voidaan erottaa ensimmäisen ja toisen luokan postiksi ja sen jälkeen kääntää "oikein päin" so. pinota osoite ylöspäin postimerkki oikeassa yläkulmassa; osoitekoodimerkit automaattista lajittelua varten voidaan sitten levittää käyttäen pitkällä aallonpituudella viritettyä valoainetta niin, että postimerkin valoaine ei häiritse lajitteluprosessia.

Kuten edellä mainittiin keksinnön eräs sovellutusmuoto koskee painomustetta fosforoivien merkkien painamiseksi pinnalle, erityisesti paperille. Keksinnön mukainen muste voidaan valmistaa esimerkiksi antamalla sopivan ylimäärinolevan aminoyhdisteen, mieluummin melamiinin reagoida formaldehydin kanssa vesiliuoksessa fosforesenssiaktivaattorin läsnäollessa pH-arvolla yli 6 ja mieluummin pH-arvolla n. 9. pH voidaan ylläpitää arvossa n. 9 esimerkiksi natriumkarbonaatti/natriumboraattipuskurin avulla. Melamiinin ja formaldehydin välisen moolisuhde on mieluummin välillä 1,1:1-1,5:1. Reaktio-olosuhteiden, erityisesti liuottimen, lämpötilan ja pH-arvon huolellisella säädöllä voidaan saada viskositeetiltaan alhainen liuos, joka sisältää n. 20 paino-% esipolymeeria, jolla on melko alhainen molekyylipaino.

Liuos voidaan stabiloida lisäämällä alkoholia, mieluummin metyyli-, etyyli-, isopropyyli- tai n-butyylialkoholia mieluummin korkeintaan 20 tilavuus-%:n määrä ja edullisimmin 10-15 tilavuus-%. Musteita, jotka eroavat hieman ominaisuuksiltaan, kuten pintajännitykseltään ja viskositeetiltaan, voidaan saada vaihtelemalla koostumusta. Keksinön mukaisilla musteilla saattaa olla vähintään 6 kuukauden varastointi-ikä normaaleissa varasto-olosuhteissa ilman, että tapahtuu esipolymeerin vulkanoitumista.

Painomuste voi olla täysin hiukkasia sisältämätön ja on sen vuoksi erittäin sopiva käytettäväksi suihkupainokoneissa; tavanomaiset hiukasmaiset valoainemusteet pyrkivät tukkimaan suihkupainokoneiden suuttimet hiukkasten agglomeroituessa. Painetun pinnan pakko-kuivausta voidaan käyttää liuottimen haihtumisen ja hartsin vulkanoitumisen kiihdyttämiseksi; voidaan käyttää esimerkiksi infrapunasädekimpua, joka on yhdensuuntainen pinnan kanssa ja hieman sen yläpuolella ja kohdistettu kyseisen painoalueen yläpuolelle siten, että mustepisarat ovat lähes kuivia silloin, kun ne osuvat pintaan. Pinnan kanssa yhdensuuntaisen sädekimpun käyttö takaa, ettei itse pinta vahingoitu; tällainen systeemi voidaan saavuttaa käyttäen sopivia heijastus- ja kohdistuslaitteita. Heikosti happaman reaktion omaavan paperin käyttö kiihdyttää myös vulkanointia.

Keksinnön toinen sovellutusmuoto koskee paperin kokonaispäällystettä, joka voidaan tehdä fosforoivaksi saattamalla se alttiiksi ultraviolettisäteilylle. Keksinnön mukaisena liuoksena, mieluummin vesiliuoksena olevaan seokseen on tällöin sekoitettu yhtä tai useampaa pigmenttiä ja/tai sideainetta ja/tai muuta komponenttia, jota yleisesti käytetään paperinpäällystysseoksessa. Päällystysseos voidaan valmistaa sekoittamalla keksinnön mukaista esipolymeeriliuosta tavanomaiseen päällystysseokseen, joka yleensä koostuu pigmenttien, sideaineiden ja muiden lisäaineiden vesisuspensiosta. Märkäpäällystysseos ei mieluummin saisi sisältää enempää kuin 20 paino-% esipolymeeriliuosta, muussa tapauksessa voidaan kohdata vaikeuksia painettaessa päällystetyille papereille.

Haluttaessa voidaan vulkanointiainetta (silloitusainetta) lisätä esipolymeeriliuokseen välittömästi ennen sekoittamista päällystysseokseen.

Päällistysseos voidaan levittää paperille käyttäen tavanomaista laitteistoa; päällistetty paperi voidaan sitten kuivata esimerkiksi johtamalla se lämmitetyn uunin läpi tai lämmitettyjen valssien yli. Jos kuumennusaste on riittämätön vulkanoimaan hartsin täydellisesti tässä vaiheessa, vulkanoituminen jatkuu hitaasti huoneenlämpötilassa.

Paperin päällistysseoksessa käytettävän, tämän keksinnön mukaisen vesiliuoksen valmistus on suositeltavaa suorittaa pH-alueella välillä 6-9 ja mieluummin 6-8 ja kaikkein mieluummin välillä 6-7, mieluummin lämpötilassa välillä 70-80°C, esim. 75°C:ssa. Mitä suurempi on reaktioseoksen pH, sitä kauemmin reaktio kestää missä tahansa lämpötilassa ja sitä tarkemmin lopputuotteen reaktioastetta voidaan hallita. pH voidaan säätää esimerkiksi natriumhydroksidin tai kalsiumkarbonaatin avulla. Kalsiumkarbonaatin kyseessä ollen pH voidaan pitää arvossa n. 6,2 pitämällä seoksessa ylimäärin tätä reagenssia. Reaktioaste liukoisen esipolymeerin muodostuksessa on tärkeä ja sitä voidaan vaihtomasti ohjata mittaamalla reaktioseoksen sekoittuvuutta veteen, so. titraamalla vedellä, kunnes seos tulee sameaksi johtuen kiinteään hartsin saostumisesta; veden maksimitilavuudesta, johon yksi tilavuus esipolymeeriliuosta voidaan sekoittaa aiheuttamatta samenemista, käytetään yleisesti nimitystä liuoksenvedenkestokyky. Reaktioastetta voidaan vaihtoehtoisesti ohjata mittaamalla reaktioseoksen viskositeettia. Tätä menetelmää on käytettävä, jos kalsiumkarbonaattia käytetään pH:n säätöön, sillä tämän reagenssin ylimäärä tekee liuoksen sameaksi siten, että vedenkestokyky on vaikea määrittää.

Suosittelavassa toteutusmuodossa liukoisen kondensaatiotuotteen (esipolymeerin) konversiota kiinteäksi hartsiksi edistetään lisäämällä katalyyttiä esipolymeerin silloittumisen edistämiseksi, välittömästi ennen kuin esipolymeeriliuos lisätään päällistysseoksen muihin komponentteihin; katalyytti on mieluummin happo, esimerkiksi rikki- tai etikkahappo.

Reaktioaste liukoisen kondensaatiotuotteen (esipolymeerin) muodostuksessa on tärkeä, mikäli sitä on määrää käyttää päällistysseoksessa, sillä ellei se ole riittävästi reagoinut tässä vaiheessa, lopullisen päällysteen kestävyys kosteuden aiheuttamaa fosforesenssin deaktivoitumista vastaan huononee, kun taas jos sen annetaan reagoida liian pitkälle, esipolymeeriliuos ei muodosta homogeenista seosta päällyste-koostumuksen kanssa ja tuotteella on tällöin epätydyttävät päällys-

tys- ja painatusominaisuudet. Niinpä tyydyttävimmät tulokset saavutetaan, kun reaktion annetaan mennä niin pitkälle kuin mahdollista johdonmukaisesti homogeenisen päällystysseoksen kannalta. Sallittava reaktioaste riippuu käytettävän pigmentti/sideainesysteemin luonteesta ja myös seoksen kiinteiden aineiden pitoisuudesta.

Tyypillisen päällystysseoksen valmistukseen, jonka kuiva-ainepitoisuus on 50 % ja joka sisältää 15-20 % esipolymeeriliuosta, on sopiva liuos sellainen, jonka vedenkestokyky on 2,0-2,5 tilavuutta vettä yhtä tilavuutta kohti esipolymeeriliuosta. Viskositeetti, joka vastaa tätä vedenkestokykyä, riippuu esipolymeeriliuoksen pH-arvosta. Esimerkkejä likimääräisistä viskositeettiarvoista yhdessä reaktioaikojen kanssa eri pH-arvoilla esipolymeerivaiheen loppuunsaattamiseksi annetaan alla:

pH	Lämpötila	Reaktioaika (min)	Esipolymeeriliuoksen viskositeetti vedenkestokykyrajalla (cP)
8,5	75°C	190	13-15
7,4	75°C	60	10-12
6,0	75°C	25	7-9
9,0	92°C	70	12-14

Keksinnön mukaisella päällystysseoksella päällystettyä paperia voidaan käyttää esimerkiksi postimerkkien valmistukseen; tähän tarkoitukseen on suositeltavaa käyttää lyhyellä aallonpituudella viritettyä aktivaattoria, esimerkiksi p-aminobentsoehappoa (PAB) tai tereftaalihappoa (TPA) häiriöiden estämiseksi automaattisissa lajitteluprosesseissa, joissa käytetään pitkällä aallonpituudella viritettyjä osoitekoodimerkintöjä.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä; esimerkissä 3 viitataan liitteinä olevien piirrosten kuviin 1 ja 2.

Esimerkki 1

Painomusteen valmistus

850 g melamiinia (1,3 mol) sekoitettiin 400 g:an 37 %:sta formaldehydin vesiliuosta (1 mol), suspensiota sekoitettiin ja 300 ml puskuriliuosta (natriumkarbonaatti/natriumboraatti, pH 9,2) lisättiin pH-arvon n. 9 saavuttamiseksi. Tämän jälkeen lisättiin 20 g karbatsolisulfonihapon natriumsuolaa (suunnilleen 14 paino-% formaldehydistä

laskettuna) ja riittävästi vettä lisättiin nesteen kokonaistilavuuden saamiseksi n. 2 1/2 litraan. Suspensiota sekoitettiin ja refluksoitiin ja tätä lämpötilaa ylläpidettiin 50-60 minuuttia. Lämpölähde poistettiin ja 300-400 ml metanolia lisättiin. Sekoitusta jatkettiin kunnes seos oli jäähtynyt. Sen annettiin seistä huoneenlämpötilassa n. 18 tuntia. Tämän jälkeen neste dekantoiitiin; näin saatiin 2 1/2 litraa mustetta.

Talteen saatu kiinteä aine (350 g) pestiin alkoholin ja veden 50/50-seoksella, kuivattiin ja käytettiin uudelleen seuraavasti: 350 g talteenotettua kiinteää ainetta sekoitettiin 450 g:an tuoretta melamiinia; 300 ml pH-arvoltaan 9,2 olevaa puskuria ja 350 g 37 %:sta formaldehydin vesiliuosta lisättiin sen jälkeen. Kun seokseen oli lisätty karbatsolisulfonihapon natriumsuolaa ja vettä, valmistus suoritettiin yllä kuvatulla tavalla. Saatiin n. 2 1/2 litran lisäsaalis mustetta.

Vesipitoisella musteella oli matala viskositeetti ja se sisälsi n. 20 paino-% molekyylipainoltaan melko alhaista esipolymeeria. Noin 10-15 tilavuus-% alkoholia lisättiin stabilisaattoriksi ja liuosta säilytettiin kuusi kuukautta; mitään selvää viskositeetin kasvua ei ollut tapahtunut tämän ajan päätyttyä.

Mustetta levitettiin paperille ohueksi kalvoksi; se muuttui tahraamattomaksi noin sekunnissa ja tuli lisääntyvässä määrin fosforoivaksi kuivuessaan. Kun kalvo kostutettiin, fosforesenssi sammui, mutta kuivauksen jälkeen kalvo oli jälleen fosforoiva.

Esimerkki 2

Paperinpääällystysseoksen valmistus

24 g p-aminobentsoehappoa ja 6,5 g natriumhydroksidia liuotettiin lämmittämällä 75 ml:aan vettä; tämän liuoksen pH oli n. 9. Liuos lisättiin 1,8 litraan 40 %:sta formaldehydin vesiliuosta, seos kuumennettiin 75°C:een ja pH säädettiin arvoon 8 lisäämällä edelleen alkalia. 1,2 kg melamiinijauhetta lisättiin ja seoksen lämpötila pidettiin 75°C:ssä tehokkaasti sekoittaen. Melamiini liukeni antaen kirkkaan keltaisen liuoksen 10-15 minuutin kuluttua. Liuoksen pH pidettiin arvossa 8.

Puoli tuntia melamiinin lisäyksen jälkeen liuoksesta otettiin 10 ml:n näyte ja titrattiin vedellä, kunnes liuos tuli sameaksi. Näytteitä otettiin 10-15 minuutin väliajoin. Reaktion edistytessä kiinteän osan saostamiseen liuoksesta vaadittu vesimäärä pieneni ja esipoly-

meeriliuoksen viskositeetti kasvoi. Kun reaktio oli edennyt pisteeseen, jossa $2\frac{1}{2}$ - 3 tilavuutta vettä riitti aiheuttamaan sameutta yhdessä tilavuudessa liuosta, liuos sekoitettiin jatkuvasti hämmentäen vesipitoiseen päällystysseokseen, joka koostui pigmentistä ja sideaineesta edellä kuvatulla tavalla. Saatu märkäpäällystysseos sisälsi n. 20 paino-% esipolymeeriliuosta.

Esimerkki 3

Suoritettiin sarja kokeita, joissa valmistettiin liuokset esimerkin 2 menettelyn mukaisesti eri pH- ja lämpötilaolosuhteissa:

- a) Lämpötila 75°C , seoksen pH 6,1
- b) Lämpötila 75°C , seoksen pH 7,4
- c) Lämpötila 75°C , seoksen pH 8,5
- d) Lämpötila 92°C , seoksen pH 9,0

Se veden määrä, joka tarvittiin reaktioseoksen tekemiseksi sameaksi, mitattiin reaktioajan funktiona; tulokset esitetään liitteenä olevien piirrosten kuvassa 1, jossa t on reaktioaika tunteina ja V on niiden vesitilavuuksien määrä, jotka tarvittiin tuottamaan sameutta yhdessä tilavuudessa reaktioliuosta. Havaittiin, että esipolymeeriliuos, jonka reaktioaste on suoran A yläpuolisella alueella, tuottaa tasaisen homogeenisen päällystysseoksen, kun sitä sekoitetaan tavanomaiseen päällystysseokseen, joka sisältää pigmenttiä ja sideainetta sopivat määrät. Liuokset, joiden reaktioaste on suoran B alapuolisella alueella, eivät tuota tyydyttäviä päällystysseoksia. Suorien A ja B välillä saadaan melko paksuja, mutta muuten tyydyttäviä seoksia.

Voidaan nähdä, että neljästä kokeillusta reaktio-olosuhteiden sarjasta pH-arvo 8,5 ja lämpötila 75°C antoi hitaimman ja näin ollen parhaiten hallittavan reaktion.

Kuva 2 esittää reaktioseoksen viskositeettia cP:ina funktiona reaktioajasta t tunteina. Neljän ajon a)-d) lisäksi suoritettiin viides ajo e) pH-arvolla 9,7 ja 75°C :ssa. Kunkin käyrän varjostettu osa osoittaa, missä hartsiliuos tuotti paksun tai epätyydyttävän päällystysseoksen.

Esimerkki 4

Päällystysseoksen valmistus-vaihtoehtoinen menettely

24 g p-aminobentsoehappoa liuotettiin 200 ml:an kuumaa vettä ja saoste-

tun kalsiumkarbonaatin liuosta lisättiin hitaasti, kunnes kuohuminen lakkasi; tarvittiin noin 25 g kalsiumkarbonaattia. Liuoksen pH oli n. 6,2.

Aktivaattoriliuos lisättiin 1,8 litraan 40 %:sta formaldehydin vesiliuosta ja pH pidettiin arvossa 6,2 lisäämällä tarvittaessa enemmän kalsiumkarbonaattia.

Melamiinia (1,2 kg) lisättiin ja reaktio suoritettiin 75°C:ssa kuten esimerkeissä 2 ja 3. Tällä pH-arvolla reaktio etenee kuitenkin nopeammin kuin edellisissä esimerkeissä käytetyllä korkeammalla pH-arvolla; se oli mennyt loppuun 20-30 minuutissa.

Reaktioastetta ohjattiin mittaamalla liuoksen viskositeettia. Loppupisteen katsottiin olevan silloin, kun liuoksen viskositeetti oli 10-12 cP. Päällistysseos valmistettiin sitten esimerkissä 2 esitetyllä tavalla.

Esimerkki 5

Hapanta vulkanointiainetta sisältävän päällistysseoksen valmistus

Valmistettiin aktivaattoriliuos liuottamalla 30 g p-aminobentsoehappoa ja 8 g kiinteää natriumhydroksidia 250 ml:aan vettä kuumentaen; liuoksen pH oli n. 7. 130 ml tätä liuosta lisättiin 1200 ml:aan formaldehydiä ja pH säädettiin arvoon n. 6,5.

Seoksen lämpötila nostettiin 75°C:een ja ~9,5 g melamiinijauhetta lisättiin jatkuvasti sekoittaen. Melamiini/formaldehydiseoksen reaktiota esipolymeerivaiheeseen jatkettiin sekoittaen 75°C:ssa, kunnes liuoksen vedenkestokyky yllä kuvatulla tavalla määritettynä oli n. 2 1/2:1. Reaktion vaatima aika oli suunnilleen 40 minuuttia. Rikkihappoa (24 ml liuosta, joka oli valmistettu sekoittamalla 100 ml väkevää rikkihappoa ja 750 ml vettä) lisättiin liuokseen voimakkaasti sekoittaen ja välittömästi jälkeensä saatua liuosta lisättiin suunnilleen 15 kg:aan päällistysseosta liuoksen ja päällistysseoksen välisen suhteen ollessa valittu siten, että se antoi vaaditun fosforesenssi-voimakkuuden.

Patenttivaatimukset

1. Seos, joka on tarkoitettu levitettäväksi pinnalle tämän tekemiseksi fosforoivaksi, joka seos käsittää fosforointiaktivaattorin sekä formaldehydin ja melamiinin tai karbamidin reaktiotuotteen, t u n n e t t u siitä, että fosforointiaktivaattori ja formaldehydin ja melamiinin tai karbamidin reaktiotuote ovat vesiliuoksena, jonka pH on 6-9,5, ja että formaldehydin ja melamiinin tai karbamidin reaktiotuote on liukenemattoman kondensaatiotuotteen vesiliukoinen esikondensaatti.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että fosforointiaktivaattorin muodostaa karbatsolisulfonihappo tai sen suola tai p-aminobentsoehappo tai sen suola.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että liukoinen kondensaatiotuote on saatu ylimäärin olevan melamiinin tai karbamidin ja formaldehydin reaktiolla.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että liukoisen kondensaatiotuotteen muodostaa 1,1-1,5 melamiinimoolin ja 1 formaldehydimoolin reaktiotuote.
5. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että vesiliuoksen pH on 8,5-9,5 ja liuos sisältää sopivimmin natriumkarbonaattia ja natriumboraattia puskurina.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että vesiliuos lisäksi sisältää yhtä tai useampaa alkoholia, sopivimmin alifaattista alkoholia, jossa on enintään 4 hiiliatomia, jolloin alkoholin määrä edullisesti on enintään 20 tilavuus-%, sopivimmin 10-15 tilavuus-% vedestä laskettuna.
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukaisen seoksen käyttö painomusteena.
8. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää natriumhydroksidia tai kalsiumkarbonaattia, jolloin kalsiumkarbonaatin määrä on riittävä neutraloimaan mahdollisesti läsnä olevat hapot ja jättämään kalsiumkarbonaattiylimäärän suspensioon, ja että sillä on vesitoleranssi alueella 2,0-2,5.

9. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 ja 8 mukaisen seoksen käyttö paperin pääällystemassana, t u n n e t t u siitä, että vesiliuosta on sopivimmin enintään 20 painoprosenttia, etenkin 15-20 painoprosenttia massasta, ja että massa myös sisältää yhtä tai useampaa täyteainetta ja/tai sideainetta ja/tai pigmenttiä ja/tai stabiliaattoria ja/tai muuta lisäainetta.

10. Menetelmä seoksen valmistamiseksi, joka on tarkoitettu levitettäväksi pinnalle tämän tekemiseksi fosforoivaksi, jossa menetelmässä formaldehydi ja melamiini tai karbamidi saatetaan vesiliuoksessa reagoimaan fosforointiaktivaattorin läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että formaldehydi ja melamiini tai karbamidi saatetaan reagoimaan, edullisesti 70-80°C:n lämpötilassa, pH-arvossa 6-9,5 liukenemattoman kondensaatiotuotteen vesiliukoiseksi esikondensaatiksi.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että melamiinia tai karbamidia käytetään molaarista ylimäärää.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että formaldehydi saatetaan reagoimaan melamiinin kanssa moolisuhteessa 1:1,1 - 1:1,5.

13. Patenttivaatimuksen 11 tai 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan pH-alueella 8,5-9,5 sopivimmin natriumkarbonaatti-natriumboraattipuskurin läsnäollessa.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktion jälkeen liuokseen lisätään yhtä tai useampaa alkoholia, edullisesti alifaattista alkoholia, jossa on 1-4 hiiliatomia, sopivimmin kunnes liuos sisältää enintään 20 tilavuus-% alkoholia, edullisesti 10-15 tilavuus-% alkoholia.

15. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan natriumhydroksidin tai kalsiumkarbonaatin läsnäollessa.

63593

Patentkrav

1. Komposition, som är avsedd att appliceras på en yta för att göra denna fosforescerande, vilken komposition innefattar en fosforescensaktivator samt en reaktionsprodukt av formaldehyd och melamin eller karbamid, k ä n n e t e c k n a d av att fosforescensaktivatorn och reaktionsprodukten av formaldehyd och melamin eller karbamid föreligger i form av en vattenlösning med ett pH av 6-9,5, och att reaktionsprodukten av formaldehyd och melamin eller karbamid är ett vattenlösligt förkondensat till en olöslig kondensationsprodukt.
2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att fosforescensaktivatorn utgöres av karbazolsulfonsyra eller ett salt därav eller p-aminobensoesyra eller ett salt därav.
3. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d av att den lösliga kondensationsprodukten erhållits genom reaktion mellan melamin eller karbamid i överskott och formaldehyd.
4. Komposition enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d av att den lösliga kondensationsprodukten utgöres av reaktionsprodukten mellan 1,1-1,5 mol melamin och 1 mol formaldehyd.
5. Komposition enligt patentkravet 3 eller 4, k ä n n e t e c k n a d av att vattenlösningen har ett pH inom området 8,5-9,5 och företrädesvis innehåller natriumkarbonat och natriumborat som buffert.
6. Komposition enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d av att vattenlösningen ytterligare innehåller en eller flera alkoholer, företrädesvis en alifatisk alkohol med högst 4 kolatomer, varvid alkoholemängden lämpligen är högst 20 volym-% alkohol, företrädesvis 10-15 volym-% alkohol räknat på vattnet.
7. Användning av kompositionen enligt något av patentkraven 1-6 som en tryckfärg.
8. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller natriumhydroxid eller kalciumkarbonat, varvid mängden kalciumkarbonat är tillräcklig för att neutralisera eventuellt närvarande syror och lämna ett kalciumkarbonatöverskott

i suspension, och att dess vattentolerans är inom intervallet 2,0-2,5.

9. Användning av kompositionen enligt patentkravet 1 eller 8 och 8 som en pappersbestrykningsmassa, k ä n n e t e c k n a d av att vattenlösningen företrädesvis ingår i en mängd av upp till 20 viktprocent, i synnerhet 15-20 viktprocent av massan och att massan även innehåller ett eller flera fyllmedel och/eller bindemedel och/eller pigment och/eller stabilisatorer och/eller andra tillsatser.

10. Förfarande för framställning av en komposition, som är avsedd att appliceras på en yta för att göra denna fosforescerande, varvid formaldehyd och melamin eller karbamid bringas att reagera i en vattenlösning i närvaro av en fosforescensaktivator, k ä n n e t e c k n a t av att formaldehyden och melaminen eller karbamiden bringas att reagera lämpligen vid en temperatur av 70-80°C, vid ett pH av 6-9,5 till ett vattenlösligt förkondensat av en olöslig kondensationsprodukt.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t av att melamin eller karbamid används i molärt överskott.

12. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t av att formaldehyden omsätts med melamin i ett molförhållande av 1:1,1 - 1:1,5.

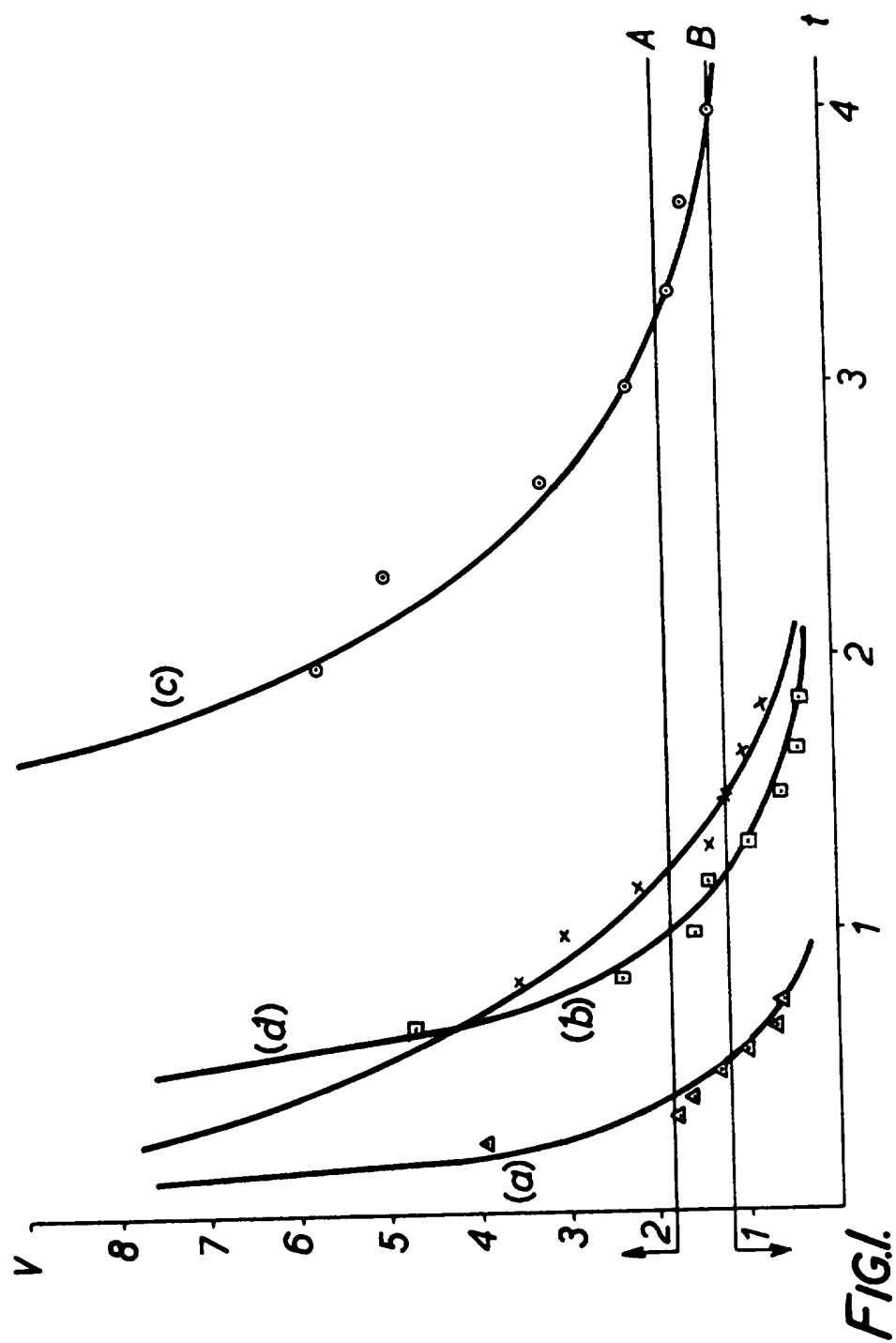
13. Förfarande enligt patentkravet 11 eller 12, k ä n n e t e c k n a t av att omsättningen utföres vid ett pH inom området 8,5-9,5, företrädesvis i närvaro av en natriumkarbonat-natriumboratbuffert.

14. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a t av att man efter omsättningen försätter lösningen med en eller flera alkoholer, lämpligen en alifatisk alkohol med 1-4 kolatomer företrädesvis till dess att lösningen innehåller högst 20 volym-% alkohol, lämpligen 10-15 volym-% alkohol.

15. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t av att omsättningen utföres i närvaro av natriumhydroxid eller kalciumkarbonat.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 870 504 (C 09 k).



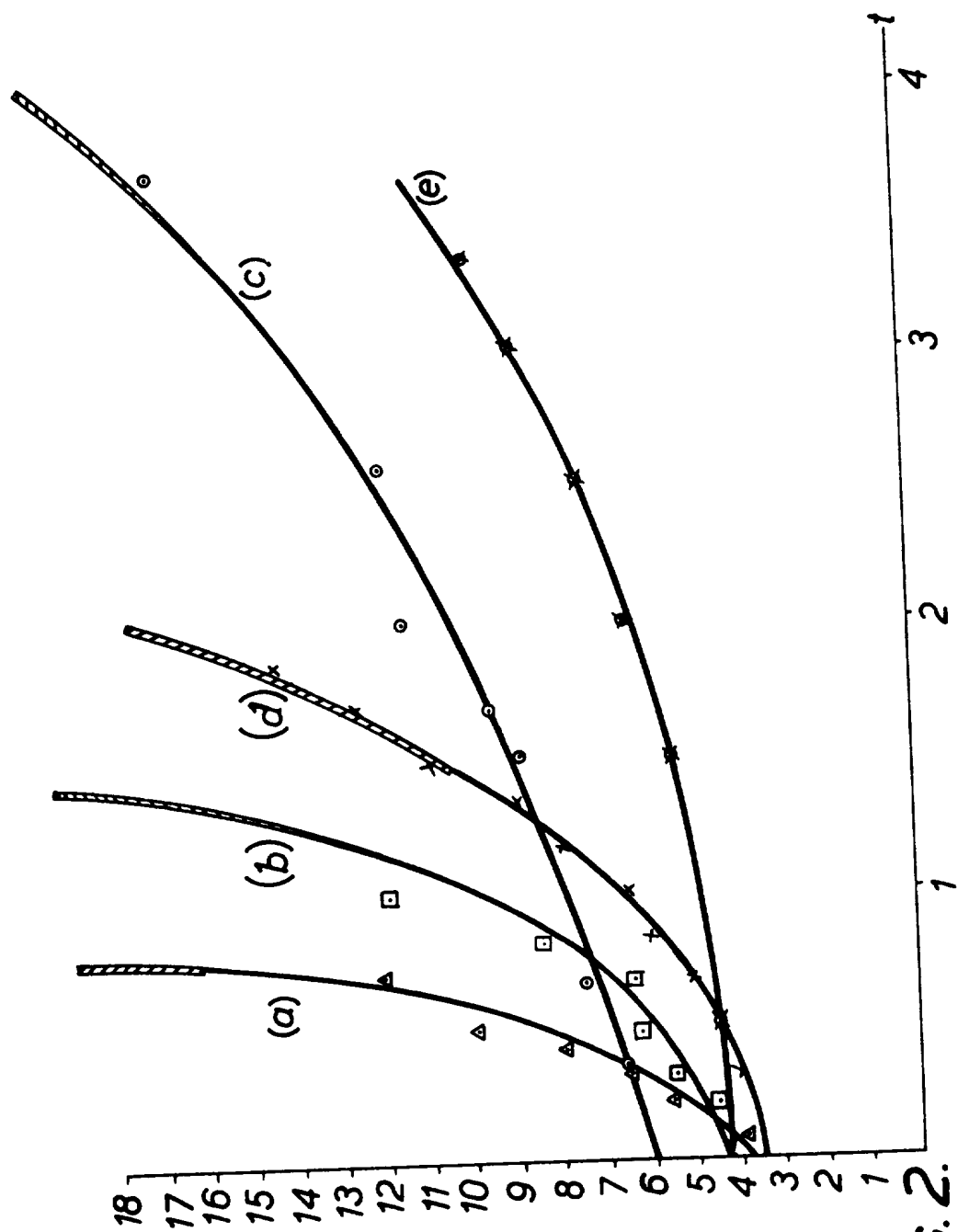


FIG. 2.