

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64463

Patent dodatkowy
do patentu nr 47 951

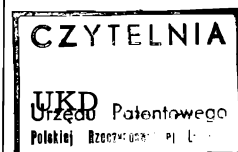
Zgłoszono: 20.V.1968 (P 127 046)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.I.1972

Kl. 57 e, 5/02

MKP G 03 g, 5/02



Współtwórcy wynalazku: Antoni Jaroszewski, Małgorzata Buźniak,
Grzegorz Kaganowicz, Jan Lissowski, Arkadiusz
Matusiak

Właściciel patentu: Filmowy Ośrodek Doświadczalno-Usługowy
Przedsiębiorstwo Państwowe, Warszawa (Polska)

Papier rejestracyjny do zapisu metodą wyladowania iskrowego i sposób jego wytwarzania

1

Patent Nr 47 951 dotyczy papieru rejestracyjnego do zapisu metodą wyladowania iskrowego i sposobu jego wytwarzania. W celu otrzymania tego papieru należy powlec podłoże z papieru nieprzewodzącego lub półprzewodzącego warstwą metaliczną, a z drugiej strony kontrastową warstwą czynną, przy czym pomiędzy papierem podłożowym a warstwą czynną może być dodatkowo warstwa przewodząca elektrycznie zawierająca sadzę. W skład warstwy czynnej wchodzi pigment, którego cząstki posiadają anizotropię kształtu i pokryte są częściowo lub całkowicie substancją przewodzącą elektrycznie na zasadzie elektrycznego lub jonowego przenoszenia ładunków elektrycznych.

Średni wymiar tych cząstek wynosi od 0,1 do $2,0 \times 10^{-4}$ cm, a średni ciężar właściwy zawiera się w granicach od 4,1 do 6,1 g/cm³. Zawarte w warstwie czynnej cząstki pigmentu tworzą układ flokulatów, w którym około 90% cząstek ma średnie wymiary geometryczne zawarte w przedziale $\pm 20\%$ od wartości średniej dla układu. Lepiej kontrastowej warstwy zawiera do 30% wagowych nitrocelulozy i do 40% wagowych polioctanu winylu o ciężarze cząsteczkowym od 20.000—60.000 z tym, że resztę stanowią dowolne polimery.

Cząstki pigmentu pokrywa się substancjami zwiększającymi przewodnictwo elektryczne na drodze dyspersji tych pigmentów w rozpuszczalnikach organicznych, w których rozpuszczono związki zwiększające przewodnictwo elektryczne a uzyskaną zawie-

2

sinę miesza się z roztworem substancji wiążących w rozpuszczalnikach organicznych, nanosi na podłoże i suszy.

Dalsze badania nad papierami rejestracyjnymi wykazały, że poprzez pewne zmiany w sposobie postępowania wg patentu nr 47 951 w istotny sposób rozszerza się zastosowanie papieru do rejestracji energią wyladowania iskrowego na te dziedziny techniki, gdzie zapis informacji odbywa się przy wykorzystaniu energii cieplnej, pochodzącej z nagrzanego elementu piszącego, pozostającego w styku z materiałem, na którym dokonywany jest zapis. Pozwala to na rozszerzenie stosowania papieru rejestracyjnego na takie dziedziny jak automatyka przemysłowa, rejestracja procesów sterowania i kontroli, w medycynie dla zapisu przebiegów czasowych potencjałów bioelektrycznych na przykład pracy serca lub mózgu, w sądownictwie dla badania prawdopodobieństwa prawdziwości zeznań, w technice pomiarowej do rejestracji mierzonych wielkości fizycznych i innych dziedzinach, w których do tej pory nie mógł być stosowany.

Dotychczasowy stan techniki w zakresie papierów rejestracyjnych do zapisu metodą wyladowania iskrowego opisany jest w patencie głównym. Dotychczasowe papiery do zapisu metodą termiczną uzyskiwane są w ten sposób, że na przykład czarne papierowe podłoże nakładana jest termicznie czarna warstwa czynna o barwie pozostającej w kontraście z barwą podłoża, na przykład białej lub też

na białe papierowe podłoże nakładane są dwie warstwy o barwach wzajemnie kontrastujących, tak zwana przejściowa kontrastowa i wierzchnia właściwa termoczuła warstwa czynna, przy czym warstwa przejściowa może być również termoczuła.

W znanych dotychczas wyrobach do zapisu metodą termiczną warstwa lub warstwy czynne i/lub kontrastowe były uzyskiwane na ogół przez naniesienie na podłoże jedną ze znanych metod technologicznych zawiesiny pigmentu w roztworze koloidalnym żywicy i/lub wosków lub zawiesiny pigmentu w roztopionych woskach i/lub żywicach i następnie zestalenie warstwy przez odparowanie lub krzepnięcie.

Niedogodnością wszystkich dotychczas stosowanych papierów rejestracyjnych, a szczególnie sposobów ich wytwarzania było to, że papier elektroczuły nie mógł być stosowany do zapisu termoczułego, zaś papier termoczuły nie mógł być stosowany do zapisu metodą wyładowania elektrycznego, ze względu na rozbieżność parametrów użytkowych obu typów papieru. Nie było dotychczas papieru uniwersalnego. Sposoby technologiczne wytwarzania obu typów papieru znacznie się różniły wprowadzając w produkcję niewygodną dwoistość.

Celem wynalazku jest otrzymanie papieru rejestracyjnego uniwersalnego o parametrach dostatecznych dla dokonania zapisu obydwoma metodami na tej samej warstwie. Stwierdzono, że jeśli przy wytwarzaniu papieru według patentu nr 47 951 wprowadzi się zmiany polegające na zastosowaniu w składzie warstwy czynnej pigmentów o niskiej temperaturze topnienia lub rozkładu i gęstościach w zakresie od 0,6 do 6,1 g/cm³, a zestalenie warstwy odbywa się w warunkach przepływu powietrza i podniesionej temperatury oraz w szczególności zwiększonej wilgotności tak, że występuje na warstwie kondensacja par wody ze środka suszącego związana z utratą na skutek parowania ciepła przez warstwę to otrzyma się warstwę czynną o postaci siatki flokulacyjnej przestrzennej lub płaskiej przy cieńszych warstwach częściowo przejrzystej, tak że przez nią jest widoczne kontrastowe podłoże lub tak zwana warstwa przejściowa.

Badania wykazały, że najlepsze wyniki uzyskuje się jeżeli w skład 100 części wagowych zawiesiny używanej do nanoszenia warstwy czynnej wchodzi 0,5—20 części wagowych pigmentu o niskiej temperaturze topnienia lub rozkładu, 0—25 części wagowych pigmentów nieorganicznych, 0,1—5 części wagowych środków pochodzenia organicznego z grupy związków powierzchniowo-czynnych, 0—10 części wagowych polioctanu winylu, 0,5—10 części wagowych nitrocelulozy, 0—10 części wagowych środków pochodzenia organicznego z grupy polimerów winylowych, innych niż polioctan winylu, zaś resztę stanowi mieszanina rozpuszczalników organicznych podstawowego lepiszcza wiążącego i rozcieńczalników, tak dobrana, że temperatury wrzenia i współczynniki parowania rozpuszczalników lepiszcza podstawowego mają wartości najniższe i wobec tego, z warstwy naniesionej na podłoże odparowują najpierw rozpuszczalniki lepiszcza podstawowego, a w skład warstwy, dla mechanicznego wzmocnienia struktury siatkowej wprowadzony jest w ilości do

50% podstawowego lepiszcza polimer i/lub wosk rozpuszczalny w rozcieńczalnikach lepiszcza podstawowego.

W ten sposób żywica ta i/lub wosk wypełnia częściowo luki w siatce i przykleja tę siatkę do podłoża. Uzyskiwane tą metodą warstwy całkowicie spełniają wymagania co do wytrzymałości mechanicznej. Stwierdzono jednocześnie, że polioctan winylu można zastąpić innymi polimerami termoplastycznymi, w szczególności winylowymi o zbliżonym ciężarze cząsteczkowym, korzystnie produktami polimeryzacji acetalu winylu samych, lub łącznie z alkoholem winylowym albo estrami i/lub eterami winylu albo żywicami akrylowymi.

Uzyskiwane w metodzie technologicznej według wynalazku warstwy termoczułe, częściowo przejrzyste dzięki strukturze siatkowej, mogą być poza zastosowaniami konwencjonalnymi wykorzystane z powodzeniem do zapisu termicznego za pomocą zogniskowanej wiązki promieniowania podczerwonego. Przenikając łatwo przez strukturę siatkową zewnętrznej warstwy czynnej promieniowanie to wydziela dużą ilość ciepła na przejściowej czarnej warstwie kontrastowej lub materiale podłoża wskutek czego następuje miejscowe topienie warstwy czynnej.

Podstawową korzyścią wynikającą ze stosowania wynalazku jest jednorodność produkcji dająca w efekcie wyrób uniwersalny. Wynalazek niniejszy będzie zatem szczególnie interesujący tam, gdzie istnieje potrzeba wytworzenia zarówno papieru elektroczułego jak i termoczułego.

Sposób wg wynalazku wyjaśniają następujące przykłady:

Przykład I. Tlenek cynku w ilości 4 g i stearynian cynku w ilości 20 g dysperguje się w 45 g toluenu w młynie kulowym przez 2 godziny, następnie dodaje się roztwór o składzie:

Nitroceluloza	— 2,5 g
Żywica gliptalowa	— 2 g
Polioctan winylu	— 3 g
Kwas olejowy	— 0,01 g
Alkohol etylowy skażony	— 30 g
Aceton	— 80 g
Chlorek metylenu	— 20 g
Eter etylowy	— 10 g

i dysperguje się przez dwie godziny.

Uzyskaną zawiesinę nanosi się równomiernie dowolną metodą na podłoże i odparowuje rozpuszczalniki w dwu etapach. W pierwszym trwającym około 20 sekund stosuje się temperaturę 30—40°C, a w drugim temperaturę powyżej 60°C aż do wyschnięcia warstwy.

Przykład II. Palmitynian glinu w ilości 18 g dysperguje się z 0,1 g kwasu olejowego i 15 g alkoholu etylowego skażonego przez 5 godzin w młynie kulowym, następnie dodaje się roztwór o składzie:

Nitroceluloza	— 3 g
Polioctan winylu	— 3 g
Żywica ftalowa	— 3 g
Toluen	— 35 g
Alkohol metylowy	— 11 g
Aceton	— 30 g
Eter etylowy	— 28 g
Czterochlorek węgla	— 18 g

i dysperguje się przez dwie godziny.

Otrzymaną zawieszinę nanosi się na podłoże dowolną metodą i suszy w trzech etapach: w pierwszym trwającym około 10 sekund w temperaturze 25°C, w drugim etapie trwającym około 10 sekund w temperaturze 40°C suszenie prowadzi się przy użyciu powietrza o 80% RH i w trzecim etapie przez dwie minuty w temperaturze 70°C.

Przykład III. 20 g tlenku magnezu i 5 g stearynianu cynku dysperguje się w młynie kulowym przez 1 godzinę w 20 g ksylenu, w którym rozpuszczono 0,2 g naftenianu cynku, następnie dodaje się roztwór o składzie:

Nitroceluloza	— 2,5 g
Poliacetal winylu	— 2 g
Alkohol etylowy skażony	— 25 g
Aceton	— 25 g
Chlorek metylenu	— 18 g
Kwas olejowy	— 0,05 g

i dysperguje się przez dwie godziny, po czym dodaje się roztwór o składzie:

Żywica ftalowa	— 3,5 g
Toluen	— 20 g
Aceton	— 60 g

i dysperguje przez dodatkową godzinę.

Otrzymaną zawieszinę nanosi się na podłoże i suszy w dwu etapach; etap pierwszy około 40 sekund w temperaturze 35°C, etap drugi około minuty i 30 sekund w temperaturze 85°C.

Przykład IV. 219 g tlenku cynku i 17 g stearynianu cynku dysperguje się w młynie kulowym przez trzy godziny w roztworze o składzie:

Nitroceluloza	— 18,5 g
Poliacetal winylu	— 15,3 g
Naftenian cynku	— 1 g
Kwas olejowy	— 1 g
Chlorek metylenu	— 168 g
Alkohol etylowy skażony	— 330 g
Aceton	— 230 g

po czym dyspersję wylewa się do miernika, w którym dodaje się do niej taką samą na objętość ilość mieszaniny o składzie:

Aceton — 60% (objętościowo)

Roztwór żywicy gliptalowej w toluenie o zawartości 6,6% wagowych

żywicy — 40% (objętościowych)

Otrzymaną zawieszinę nanosi się na podłoże i suszy w trzech strefach: na odcinku około 1 m w temperaturze około 30°C, na odcinku około 4 m w temperaturze około 40°C przy około 80% RH oraz na odcinku około 10 m w temperaturze powyżej 80°C, przy przesuwie podłoża z prędkością 3 do 7 m/min.

Przykład V. 20 g stearynianu cynku dysperguje się w młynie kulowym przez dwie godziny w roztworze o składzie:

Żywica gliptalowa	— 3,5 g
Kwas olejowy	— 1 g
Aceton	— 90 g
Ksilen	— 6 g

następnie dodaje się roztwór o składzie:

Nitroceluloza	— 25,4 g
Poliacetal winylu	— 19,4 g
Chlorek metylenu	— 230 g
Alkohol etylowy	— 410 g

Aceton

— 190 g

i dysperguje przez dalszą godzinę.

Otrzymaną zawieszinę nanosi się na podłoże i suszy strefowo, jak podano w przykładzie IV.

Zastrzeżenia patentowe

1. Papier rejestracyjny do zapisu metodą wyładowania iskrowego, w którego warstwie czynnej nałożonej na podłoże papierowe, cząstki pigmentu zawieszone w lepiszczu posiadają anizotropię kształtu oraz są pokryte częściowo lub całkowicie substancją przewodzącą elektrycznie, przy czym średni wymiar tych cząstek wynosi od 0,1 do $2,0 \times 10^{-4}$ cm, a średni ciężar właściwy zawiera się w granicach od 4,1 do 6,1 g/cm³ według patentu nr 47 951, **znamienny tym**, że warstwa czynna stanowi strukturę niezwartą w szczególności o postaci siatki flokulacyjnej przestrzennej lub płaskiej częściowo przejrzystej tak, że przez nią jest widoczne kontrastowe podłoże lub tak zwana warstwa przejściowa, a w jej skład wchodzi pigment o niskiej temperaturze topnienia lub rozkładu o gęstości od 0,6 do 6,1 g/cm³.

2. Papier według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w skład 100 części wagowych zawiesziny używanej do nanoszenia warstwy czynnej wchodzi 0,5—20 części wagowych pigmentu o niskiej temperaturze topnienia lub rozkładu, 0—25 części wagowych pigmentów nieorganicznych, 0,1—5 części wagowych środków pochodzenia organicznego z grupy związków powierzchniowo-czynnych, 0—10 części wagowych polioctanu winylu, 0,5—10 części wagowych nitrocelulozy, 0—10 części wagowych środków pochodzenia organicznego z grupy polimerów winylowych, innych niż polioctan winylu, zaś resztę stanowi mieszanina rozpuszczalników organicznych podstawowego lepiszcza wiążącego i rozcieńczalników, tak dobrana, że z warstwy naniesionej na podłoże odparowują najpierw rozpuszczalniki lepiszcza podstawowego, a w skład warstwy dla mechanicznego wzmocnienia struktury siatkowej wchodzi w ilości do 50% podstawowego lepiszcza polimer i/lub воск rozpuszczalny w rozcieńczalnikach lepiszcza podstawowego.

3. Odmiana papieru według zastrz. 2, **znamienna tym**, że w skład zawiesziny użytej do nanoszenia warstwy czynnej wchodzi zamiast polioctanu winylu inne polimery termoplastyczne w szczególności winylowe o zbliżonym ciężarze cząsteczkowym korzystnie produkty polimeryzacji acetalu winylu oraz, lub łącznie z alkoholem winylowym albo estrami i/lub eterami winylu, albo żywicami akrylowymi.

4. Sposób wytwarzania papieru według zastrz. 1—3, przez pokrywanie cząstek pigmentu substancjami zwiększającymi przewodnictwo elektryczne, mieszanie uzyskanej zawiesziny z roztworem substancji wiążących w rozpuszczalnikach organicznych, nanoszenie na papierowe podłoże oraz suszenie otrzymanej kontrastowej warstwy czynnej, **znamienny tym**, że suszenie warstwy czynnej prowadzi się w warunkach przepływu powietrza i podniesionej temperatury oraz w szczególności zwiększonej wilgotności, tak, że występuje na warstwie kondensacja par wody ze środka suszącego związana z utratą, na skutek parowania ciepła przez warstwę.