

G03C 1/72



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47951

Kl. 57 b, 16
Kl. internat. G 03 c

Filmowy Ośrodek Doświadczalno-Usługowy *)
Przedsiębiorstwo Państwowe

Warszawa, Polska

**Papier rejestracyjny do zapisu metodą wyladowania iskrowego
i sposób jego wytwarzania**

Patent trwa od dnia 26 czerwca 1962 r.

Przedmiotem wynalazku jest papier rejestracyjny do zapisu metodą wyladowania iskrowego i sposób jego wytwarzania.

Papiery rejestracyjne do zapisu metodą wyladowania iskrowego stosowane są powszechnie w nawigacji morskiej i lotniczej do zapisu przebiegów przy sondowaniu ultradźwiękowym poziomym i pionowym oraz przenoszeniu kart pogody, w rybołówstwie do zapisów przy sondowaniu ultradźwiękowym ławic ryb, w automatyce przemysłowej do rejestracji przebiegów sterowania i kontroli, w technice pomiarowej

do rejestracji mierzonych wielkości fizycznych itp.

Metoda zapisu za pomocą wyladowania iskrowego polega, jak wiadomo, na wykorzystaniu energii wyladowania do zmiany właściwości materiału, na którym dokonywany jest zapis, w miejscu zapisu. W ten sposób, materiał na którym dokonywany jest zapis w miejscu wyladowania iskrowego, może się w efekcie zmieniać pod względem ukształtowania, zarówno wewnątrz, jak i na powierzchni, pod względem swych właściwości optycznych w świetle odbitym i (lub) przechodzącym, pod względem właściwości elektrycznych powierzchniowych i skrośnych, lub mogą w nim zachodzić pewne określone reakcje chemiczne. W ten sposób wykonany zapis stanowi zbiór informacji o rejestrowanym przebiegu pomiaru w czasie i (lub) przestrzeni.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są inż. Antoni Jaroszewski, mgr Małgorzata Buźniak, inż. Jan Wojakowski, mgr inż. Arkadiusz Matusiak i mgr Grzegorz Kaganowicz.

Zapis metodą wyładowania iskrowego dokonuje się na płaskich taśmach i arkuszach, na których wyładowania iskrowe wywołują zmianę najczęściej właściwości optycznych.

Taśmy te i arkusze wyrabiane są obecnie jako układy jednowarstwowe, dwuwarstwowe lub wielowarstwowe, które wskutek skrośnego wyładowania iskrowego zmieniają w danym miejscu swoją barwę.

Tego rodzaju materiały składają się, jak wiadomo, z podłoża, właściwie ukształtowanego (taśma, arkusz) przewodzącego elektryczność lub będącego dielektrykiem, ewentualnie nasyconego lub wypełnionego odpowiednimi środkami chemicznymi. Podłoże to może być również zaopatrzone w odpowiednie powłoki z jednej lub z obu stron. Podobnie jak podłoże, powłoki te również mogą być dielektrykami lub materiałami przewodzącymi elektryczność. Znane jest stosowanie jako podłoża cienkich folii metalicznych, folii z tworzyw sztucznych lub papieru, przewodzącego lub nieprzewodzącego elektrycznie.

Znane obecnie papiery rejestracyjne z warstwą kontrastową wykonywane są z reguły jako układy trzywarstwowe, przy czym jedną z warstw stanowi podłoże papierowe zwykle półprzewodzące. (Znane są jednak również rozwiązania z podłożem papierowym nieprzewodzącym. Wtedy stosowana jest zwykła dodatkowa powłoka przewodząca elektrycznie). Półprzewodzące podłoża papierowe uzyskiwane są przeważnie przez dodanie około 30% sadzy, drobno zdyspergowanego węgla lub grafitu, do masy celulozowej i dlatego mają one barwę czarną. Grubość tych podłoży, w zależności od zastosowania, wynosi od 0,04 do 0,1 mm.

Na podłoże nakładana jest z jednej strony kryjąca warstwa kontrastowa, zwana niekiedy warstwą czynną, której barwa powinna kontrastować z barwą podłoża, lub w przypadku podłoża nieprzewodzącego z barwą dodatkowej powłoki przewodzącej.

Kryjące właściwości warstwy czynnej i jej kontrastowość z barwą podłoża otrzymywane są znanymi sposobami przez zastosowanie białych pigmentów, np. związków ołowiu, baru, wapnia, tytanu i cynku, i (lub) przez wytworzenie w roztworze koloidalnym materiału powłoki drobnych struktur rozpraszających światło, dzięki zastosowaniu środków wytrącających, np. nadmiaru rozcieńczalników w stosunku do roz-

puszczalników i (lub) wilgoci w procesie suszenia powłoki.

Na przeciwną, w stosunku do warstwy czynnej, stronę podłoża nakładana jest z reguły elektrycznie przewodząca warstwa metaliczna lub tzw. przeciwwarstwa, przy czym substancja metaliczna w tej warstwie może być ciągła lub dyspergowana. Jako warstwa ciągła może być użyta np. folia metaliczna, a warstwa dyspergowana może być uzyskana przez nałożenie drobnych cząstek metali w zawieszynie lub przez napylenie.

Taki papier rejestracyjny może być użyty do zapisu przebiegu pomiaru w urządzeniu zapisującym. W procesie zapisu metaliczna przeciwwarstwa przylega swą powierzchnią (lub jej częścią) do jednej z metalowych elektrod układu zapisującego, a mianowicie do elektrody nieruchomej (tzw. statora). Elektroda ta jest zwykle ukształtowana płasko i ma stosunkowo dużą powierzchnię. Druga, ruchoma elektroda metalowa, zakończona ostrzem, styka się z warstwą czynną i przesuwając po jej powierzchni.

Właściwy zapis zachodzi, gdy między elektrodami urządzenia zapisującego wystąpi wystarczająco duża różnica potencjałów to jest napięcie elektryczne, które wywoła wyładowanie iskrowe na wskroś papieru rejestracyjnego. Energia wyładowania iskrowego wywołuje złożone procesy termo-chemiczne i elektrokinetyczne w obszarze swego działania. W efekcie kontrastowa warstwa czynna odsłania podłoże względnie zmienia swą barwę. Powstałe ślady wyładowania stanowią właściwy zapis.

Jedną z najważniejszych z punktu widzenia eksploatacji właściwością papieru rejestracyjnego jest jego zdolność rejestrowania słabych impulsów napięcia tj. czułość, wyrażająca się granicznie małą wielkością napięcia w woltach, potrzebną do wywołania czytelnej zapisu.

Wiadomo, że właściwości warstwy czynnej, jako najmniej przewodzącej elektrycznie, mają istotny wpływ na wielkość tego parametru, a tym samym na jakość papieru rejestracyjnego. W szczególności grubość warstwy czynnej ma bezpośredni wpływ na czułość i dlatego warstwa czynna powinna być jak najcieńsza. Dopełnienie tego warunku jest jednak sprzeczne z wymaganiami co do siły krycia warstwy czynnej, a więc i wymaganej kontrastowości, oraz pośrednio, z wymaganiami co do wytrzymałości mechanicznej tej warstwy. Jak wiado-

mo, w nowoczesnych urządzeniach rejestracyjnych, elektroda zapisująca przesuwana się po powierzchni warstwy czynnej z dużą prędkością, wynoszącą często kilkadziesiąt centymetrów na sekundę, przy czym wielkość nacisku ostrza może wynosić 100 g/mm². Ponadto warstwa czynna powinna być dostatecznie elastyczna, co jest ważne przy przewijaniu papieru.

Jak wiadomo, maksymalne wypełnienie warstwy czynnej pigmentem, z uwagi na wytrzymałość mechaniczną, w zależności od rodzaju użytego pigmentu zawiera się w granicach od 30 do 50%. Przy tego rodzaju wypełnieniach grubość warstwy zapewniającej dostateczną siłę krycia wynosi 5–8 mikronów.

Papiery z taką warstwą czynną mają czułość około 120 V, uznawaną, w wielu przypadkach, za niewystarczającą.

W celu zwiększenia czułości stosowano papier podłożowy o profilowanym przekroju. W ten sposób, nałożona na podłoże warstwa czynna miała miejscami mniejszą grubość, umożliwiającą wystąpienie wyładowania już przy mniejszym napięciu, przy czym skutek obecności grubszych miejsc, wytrzymałość mechaniczna i siła krycia, jako powiązane raczej ze średnią grubością, pozostawały niezmienione lub prawie niezmienione. Czułość takich papierów rejestracyjnych wynosiła około 90 V.

Dalsze podniesienie czułości papierów rejestracyjnych do około 60 V stało się możliwe przez tworzenie w warstwie czynnej drobnych struktur o obrazie mikroporowatości, wytworzonych przez strącenie środka błonotwórczego. Struktura mikroporowata zabezpieczała wymaganą siłę krycia nawet przy obniżonym wypełnieniu warstwy pigmentem. Jednocześnie drobne kanaliki w warstwie czynnej, dzięki jonizacji zawartego w nich powietrza ułatwiały wyładowanie iskrowe. Podobne wyniki uzyskiwane były, przez dodanie do warstwy czynnej elektrolitów lub materiałów przewodzących, jak sole metali, tlenki metali, proszki metali, grafitu lub sadzy.

Wymienione sposoby powiększenia czułości wykazują wiele niedogodności. I tak w pierwszym z wymienionych sposobów trudno utrzymać profil przekroju podłoża w zakresie wymaganych tolerancji, w drugim warstwa czynna jest szczególnie wrażliwa na warunki klimatyczne i wymaga dlatego dodatkowej trudnej technologicznie obróbki (preparacji). Proste wprowadzenie elektrolitów do warstwy czynnej bez wykorzystania opisanych dalej zjawisk,

co stanowi przedmiot wynalazku, również nie daje wymaganego efektu.

Największą jednak niedogodnością znanych dotychczas papierów rejestracyjnych jest ich niska czułość ograniczająca zakres zastosowania.

Stwierdzono, że niedogodności tych można uniknąć i uzyskać papier rejestracyjny o czułości około 30 V.

Według wynalazku warstwa czynna papieru rejestracyjnego dla uzyskania pożądaných właściwości kryjących i małej wytrzymałości elektrycznej na przebicie, zawiera pigment o znacznej anizotropii kształtu, na przykład o cząstkach iglastych, przy czym cząstki te pokryte są częściowo lub nawet całkowicie cienką warstwą substancji elektrycznie przewodzącej. Może to być powłoką metaliczną i (lub) substancjami powierzchniowo czynnymi o budowie jonowej, takimi jak np. czwartorzędowe związki amonowe, sole amin z kwasami nieorganicznymi i organicznymi, kwasy alkilo- i (lub) arylo-sulfonowe względnie ich sole, sole dwu- i trój-etanolaminy z kwasami dwukarboksylowymi lub estrami kwasów nieorganicznych, sole guanidyny i estrów kwasu siarkowego, zestrzyfikowanych glicerydów kwasu fosforowego itp. lub ich mieszaniny. W zależności od natury tej substancji, przewodzenie elektryczne może się odbywać przez przenoszenie ładunków elektronowych (przewodzenie elektronowe) i (lub) ładunków jonowych (przewodzenie jonowe).

Jest rzeczą zrozumiałą, że przewodzenie elektronowe będzie się odnosić do warstw w szczególności metalicznych wytworzonych na cząstkach pigmentu, zaś przewodzenie jonowe do warstw typu elektrolitów. Wymienione pokrycia cząstek pigmentu uzyskuje się znanymi sposobami.

Zgodne z wynalazkiem właściwe i pełne wykorzystanie pigmentu o cząstkach anizotropowych, pokrytych częściowo lub nawet całkowicie substancją elektrycznie przewodzącą dla zwiększenia czułości papieru rejestracyjnego możliwe jest w szczególności w przypadku istnienia odpowiedniej flokulacji cząstek, powodującej zwiększenie przewodności warstwy w obszarach indywidualnych flokulatów. Flokulacja cząstek pigmentu oznacza ich wzajemne łączenie się w sieci przestrzenne, w fazie nakładania warstwy czynnej w postaci zawiesiny. Te sie-

ci przestrzenne nie ulegają istotnym zmianom w procesie zestalania się warstwy. Flokulacja cząstek pigmentu w zawiesinie powstaje samorzutnie w obecności odpowiednich dla danego układu środków powierzchniowo-czynnych. Od zawartości tych środków i ich natury zależy stopień flokulacji oraz jej mikrostruktura. Znanym i wypróbowanym od lat w technologii pokryć środkiem flokulacyjnym jest m. in. woda. Przy zawartości wody rzędu 0,1% w pewnych zawiesinach obserwuje się np. drobne flokulaty o średnicy średnio około 0,1 mm, podczas gdy przy zawartości 1% wielkości flokulatów wzrasta kilkadziesiątkrotnie.

Właściwa dla warstwy czynnej papierów rejestracyjnych według wynalazku, wielkość flokulatów uzyskana jest przez zastosowanie w zawiesinie pigmentu środka powierzchniowo-czynnego, który stanowią aminy lub ich sole, kwasy organiczne i ich sole, zwłaszcza z metalami takimi jak ołów, cynk, wapń lub magnez, glicerydy zestryfikowane resztą kwasu alkilofosforowego, sole kwasów sulfonowych lub odpowiednie mieszaniny tych związków ewentualnie innych znanych związków powierzchniowo-czynnych. Powoduje to, że zapewnione jest pożądane zwiększenie przewodności warstwy czynnej w obszarach flokulatów i uniemożliwiony ewentualny widoczny ujemny efekt flokulacji w postaci niejednorodności krycia warstwy, oraz że wskutek znacznych wymiarów obszarów o zwiększonej przewodności nie zmaleje wyrazistość zapisu.

Według wynalazku warstwa czynna zawiera pigmenty anizotropowe, spreparowane, jak to opisano wyżej, powierzchniowo, w układzie monodispersyjnym tj. cząsteczki pigmentu charakteryzują się tym, że przynajmniej 90% z nich ma średnie wymiary geometryczne zawarte w przedziale $\pm 20\%$ od wartości średniej dla układu, przy czym największy średni wymiar cząsteczek zawiera się od 0,1 do $2,0 \times 10^{-4}$ cm. Te wymiary cząsteczek pigmentu umożliwiają wytworzenie flokulatów cząsteczek o wymiarach optymalnych ze względu na rozpraszanie światła i właściwości kryjące.

Jako pigmenty mogą być stosowane zasadniczo dowolne ze znanych związków stosowanych jako pigmenty, jeżeli spełnione są wyżej wymienione warunki anizotropii (cząstki iglaste), wymiarów cząstek oraz monodispersyjności.

Ze względu jednak na niezbędną prawidłowość skomplikowanych procesów flokulacji, określających czułość warstwy czynnej, ciężar właściwy tych związków powinien być zawarty w przedziale od 4,1 do 6,1 g/cm³.

Znane dotychczas papiery rejestracyjne do zapisu metodą wyładowania iskrowego wykazują dodatkowe niedogodności wynikające z możliwości uszkodzenia mechanicznego warstwy czynnej przez urządzenie zapisujące. Według wynalazku na warstwę czynną nakłada się dodatkową warstwę tzw. superwarstwę, cienką, składającą się ze związków o dużej twardości i dobrym poślizgu np. trudno topliwych wosków i oleju silikonowego. Warstwa ta umożliwia zwiększenie poślizgu elektrody piszącej i zabezpiecza papier rejestracyjny przed uszkodzeniami mechanicznymi. Sposób wytwarzania papierów rejestracyjnych do zapisów metodą wyładowania iskrowego według wynalazku polega na tym, że pokrycie cząstek pigmentu warstwą substancji zwiększającej przewodnictwo elektryczne przeprowadza się przez dyspersję pigmentów w rozpuszczalnikach organicznych, w których rozpuszczono substancje zwiększające przewodnictwo elektryczne a następnie uzyskaną zawiesinę miesza się z roztworem substancji wiążących i nanosi na podłoże dowolną metodą. Po naniesieniu warstwy czynnej papier suszy się. Wysuszoną warstwę czynną pokrywa się dowolną metodą roztworem twardych i ułatwiających poślizg związków chemicznych, np. trudno topliwych wosków i olejów silikonowych. Sposób według wynalazku wyjaśnia bliżej przykład.

Przykład: Monodispersyjne TiO_2 i ZnO w ilościach 60 g i 40 g dysperguje się w celu osiągnięcia pokrycia cząstek pigmentu warstwą substancji zwiększającej przewodnictwo z dodatkiem:

Ksylen	— 10 g
Toluen	— 25 g
Octan butylu	— 5 g
Octan etylu	— 10 g
Zestryfikowany gliceryd kwasu fosforowego	— 1,5 g
Naftenian metalu ciężkiego	— 0,5 g
Karbaminian cynku	— 0,5 g

w młyńce kulowym w ciągu 3 godzin.

Następnie dodaje się roztwór o składzie:

Poliocetan winylu (cz. cz. 20.000 — 50.000)	— 15 g
Nitroceluloza	— 5 g
Żywica gliptalowa	— 1,5 g
Aceton	— 75 g
Octan etylu	— 45 g
Octan butylu	— 20 g
Alkohol izopropylowy	— 30 g
Ksylen	— 10 g
Toluen	— 20 g

i dysperguje się dalej przez jedną godzinę. Użytkowaną w ten sposób zawieszinę, której właściwości reologiczne odpowiadają zakresowi od 1,3 do 7,0 g/cm² (próg płynięcia) nanosi się równomiernie dowolną metodą na podłoże i następnie odparowuje rozpuszczalniki. Na warstwę czynną papieru nanosi się dowolną metodą 0,05% roztwór kompozycji wosku twardego MR-3 i MR-2 w stosunku 2 : 1 w rozpuszczalnikach ganicznych, np. terpentynie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Papier rejestracyjny do zapisu metodą wyładowania iskrowego, składający się z półprzewodzącego lub nieprzewodzącego podłoża papierowego, zawierającego sadzę, na które naniesiono z jednej strony kontrastową warstwę czynną, składającą się z zawieszonego w lepiszczu pigmentu, a z drugiej strony warstwę metaliczną — przeciwwarstwę, przy czym pomiędzy warstwą czynną a podłożem papierowym może być dodatkowo kontrastowa warstwa pośrednia przewodząca elektrycznie zawierająca sadzę, znamieny tym, że cząstki pigmentu, zawarte w warstwie czynnej, posiadające anizotropię kształtu, są pokryte częściowo lub całkowicie substancją przewodzącą elektrycznie na zasadzie elektronowego i jonowego przenoszenia ładunków elektrycz-

nych, przy czym średni wymiar tych cząstek wynosi od 0,1 do 2,0 x 10⁻⁴ cm a średni ciężar właściwy zawiera się w granicach od 4,1 do 6,1 g/cm³.

2. Papier według zastrz. 1, znamieny tym, że zawarte w kontrastowej warstwie czynnej cząstki pigmentu lub pigmentów tworzą system ograniczonych układów przestrzennych — flokulatów.
3. Papier według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że cząstki pigmentu lub pigmentów tworzą układ, w którym około 90% tych cząstek ma średnie wymiary geometryczne zawarte w przedziale $\pm 20\%$ od wartości średniej dla układu.
4. Papier według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że lepiszcze kontrastowej warstwy czynnej zawiera do 40% polioctanu winylu o ciężarze cząsteczkowym 20.000—60.000 i do 35% nitrocelulozy a resztę stanowią dowolne polimery.
5. Papier według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że na zewnętrzną powierzchnię warstwy czynnej naniesiona jest powłoka ochronna, składająca się z dowolnych związków organicznych o dużej twardości i poślizgu.
6. Sposób wytwarzania papieru według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że cząstki pigmentu lub pigmentów pokrywa się substancjami, zwiększającymi przewodnictwo elektryczne, na drodze dyspersji tych pigmentów w rozpuszczalnikach organicznych, w których rozpuszczono związki zwiększające przewodnictwo elektryczne a następnie uzyskaną zawieszinę miesza się z roztworem substancji wiążących w rozpuszczalnikach organicznych, nanosi na papierowe podłoże dowolną metodą i po wysuszeniu otrzymanej kontrastowej warstwy czynnej pokrywa się ją powłoką ochronną a następnie suszy.

Filmowy Ośrodek Doświadczalno-
Usługowy
Przedsiębiorstwo Państwowe