



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218357
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
G 03 G 5/02

[22] Přihlášeno 23 02 81
[21] (PV 1251-81)

[40] Zveřejněno 25 06 82

[45] Vydáno 15 02 85

(75)
Autor vynálezu

GORGONĚ OLDŘICH ing., PRAHA, FORMÁNEK JAN,
KOUBKOVÁ MARIE, ČESKÝ BROD

(54) Dielektrický registrační materiál

1

2

Vynález se týká dielektrického registračního materiálu pro výstupní linky rychlostních řádkových tiskáren, pro digitální vynášecí, případně pro analogové oscilografy, u něhož je zlepšena schopnost přijímat a udržet vysoké hodnoty elektrostatického signálu.

Dielektrický materiál obsahuje papírovou podložku s kationaktivním polymerem, která je opatřena jednostranně dielektrickou vrstvou, skládající se z organického polymeru a pigmentu, u něhož je regulován obsah vodorozpustných iontových příměsí.

Dielektrický materiál může být využit mimo výstupní linky rychlostních tiskáren, dále pro snímání světlem modulovaného elektrostatického záznamu z polovodičového plošného prvku. Vizualizace obrazu se provede elektroforetickým vyvoláním.

Vynález se týká dielektrického registračního materiálu pro výstupní linky rychlostních řádkových tiskáren, pro digitální vynášecí zařízení, případně pro analogové oscilografy, u něhož je zlepšena schopnost přijímat a udržet vysoké hodnoty elektrostatického signálu.

Systém využívající dielektrického materiálu pro elektromechanický záznam signálu na příklad jako koncový výstup elektronických počítačů je známý již řadu let. Tomuto systému předchází mechanické a termografické způsoby zápisu signálu. Přednosti dielektrického záznamu jsou především ve výstupní tiskové rychlosti, která je $10 \times$ vyšší ve srovnání s klasickými systémy, celé zařízení je dále poměrně nenáročné, nemá prakticky mechanické prvky, z čehož dále vyplývá tichý provoz, nízká pořizovací a provozní cena. Současně je dosahována dostatečná kvalita tisku. Nevýhodou je v některých případech jediný výstupní originál (u mechanických tiskáren lze pořizovat kopie). Současný rozvoj těchto systémů však ukazuje na možnosti řešení využitím několikanásobných záznamových členů, případně další reprodukcí jediného originálu jinou reprografickou technikou. V současné době je řada moderních počítačů vybavována dielektrickou tiskárnou, pouze pro omezený okruh, například ruční a stolové kalkulačky nebo laboratorní přístroje, zůstává vhodné využití termografického záznamu. Oblíbenost i perspektivy dielektrického záznamu spočívají především v dobré čitelnosti záznamu, schopnosti reprodukovat libovolné programové texty, grafy, výkresy a podobně. K záznamu obrazu je zapotřebí extrémně nízké energetické úrovně 10^{-9} až 10^{-7} C/cm², systém je dále velmi perspektivní pro možnost značného zrychlení záznamu výstupních údajů, pro možnost tisku v barvách apod. Princip záznamu spočívá v použití tzv. záznamové hlavy řízené přímo, případně osciloskopem, s možností kontinuálního zápisu, případně diskontinuálního zápisu s běžnou rychlostí 10 — 40 cm/s v libovolné tiskové šíři.

Další známé využití dielektrických záznamových materiálů spočívá ve snímání světlem modulovaného elektrostatického záznamu z polovodičového plošného prvku, kdy je nejdříve fotovodivá vrstva tohoto prvku opatřena povrchovým elektrostatickým nábojem, dále exponována světlem, přičemž zbývající náboj je přímým kontaktem přenesen na povrch dielektrického materiálu a zde elektroforeticky vyvolán kapalinovou nebo práškovou vývojkou. Tento způsob reprodukce má některé přednosti ve srovnání s klasickými způsoby přímé nebo nepřímé elektrografické reprodukční techniky. Především je dosahováno polotónového zobrazení, vysoké density tisku a rovnoměrnosti šedých ploch při vysoké bělosti pozadí.

Výroba těchto materiálů je relativně nenáročná a odpovídá ostatním běžným elek-

trografickým materiálům. Dielektrický materiál je obvykle vyráběn polevem dielektrické vrstvy na vodivě upravenou papírovou podložku. Vodivost papírové podložky musí být v tomto případě nejen povrchová, ale i objemová (tedy napříč vrstvou), přičemž optimální výsledky se dosahují při hodnotách specifického odporu $1 \cdot 10^6$ — $5 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Dalším požadavkem na použitou podložku je její bělost, která musí být co nejvyšší, což je nutné v souvislosti s relativně nízkým nánosem málo opacitní dielektrické vrstvy. Vlastní dielektrická vrstva pak musí splňovat řadu elektrických, mechanických a strukturálních vlastností pro zabezpečení správné funkce v uvedeném systému. Z hlediska uvedených elektrických vlastností je prvořadým požadavkem vysoká dielektrická konstanta vrstvy, čehož je dosahováno především výběrem vhodného pryskyřičného pojiva, dále pak a to především použitím vhodných anorganických pigmentů jako například TiO_2 , CaCO_3 , BaSO_4 a podobně. Použité pigmenty nesmí být vodorozpustné a nesmí obsahovat cizí příměsi, neboť jinak dochází ke značné degeneraci vlastností materiálu.

Z hlediska surovinového lze pro vodivou úpravu papírové podložky použít například sloučeniny typu polyvinylbenzyltrimethylamoniumchloridu, polyglycidyltrimethylamoniumchloridu, dále pak kvartérní zásady a soli, například p-2-bromethylbenzylchlorid s dimethyldodecylaminem, nebo všeobecně vinylbenzoové kvartérní amonné sloučeniny polymerního charakteru, nebo kopolymery jejich derivátů, dále kopolymery obsahující až 65 % hmotnosti vinylbenzylových kvartérních amoniových solí s akrylamidem, nebo divinylbenzenem, dále kvartérní amoniové soli s přídavkem hygroskopické látky, reakční produkty dimethyltrimethylmelaminu, případně s interpolymery, styrenhexylakrylátakrylonitril s kyselinou metakrylovou, polymer od N,N-dimethyl-N-benzylamoniummethakrylchloridu, dále akrylové kvartérní amonné zásady, případně arakrylové kvartérní amonné zásady, rozpustné kopolymery glykolesterů kyseliny akrylové nebo metakrylové, nebo též akrylamidů, či metakrylamidů, případně N-substituovaného akrylamidu nebo metakrylamidu a dalších látek, jejichž charakter umožní dosažení přiměřené vodivosti. Rovněž tak pro úpravu papírové podložky mohou být použity různé anorganické elektrolyty například NaNO_3 a podobně. Vlastní dielektrická vrstva je pak obvykle tvořena organickým polymerem například to může být polyvinylbutyral, kopolymery methyletakrylátu a styrenu, kopolymery styrenu a vinylacetátu, dále pak kopolymery styrenalkylakrylátů s kyselinou akrylovou nebo metakrylovou, případně maleinovou, polystyren, acetát celulosy, fenolformaldehydové pryskyřice, šelak, nízkomolekulární kopoly-

mer styrenu s anhydridem kyseliny maleinové, polyvinylacetát, polyvinylchloracetát, fenolové pryskyřice, melaminformaldehydové pryskyřice, močovinoformaldehydové pryskyřice, přičemž lze využít roztoků těchto pojiv v organických rozpustidlech, případně ve vodě, pokud jsou rozpustná například po přidání čpavku, případně pak jejich emulze ve formě latexů. Tyto vrstvy organických pojiv jsou pak pigmentovány např. uhličitánem vápenatým, síranem barnatým, litoponem, siřníkem zinečnatým a podobně.

Z hlediska technologie se pak klade značný důraz na použité způsoby dispergace pigmentů v pryskyřičném pojivu, neboť je nutno dosáhnout vysoké homogenity disperze při velikosti částic pigmentu asi 5 až 25 mikrometrů. Dielektrické vrstvy připravené z vhodného pojiva a pigmentu jsou nanášeny na elektrovodivou papírovou podložku v relativně slabých nánosech 4 až 15 mikrometrů (po usušení), přičemž pro jednotlivé systémy je vhodné sílu nánosu přizpůsobit a dodržet s tolerancí asi 5 %, neboť síla nánosu silně ovlivňuje elektrické charakteristiky materiálu (kapacitu a odpor) a tím i charakteristiky reprodukce. Uvedený technologický postup přípravy není jediný, lze např. nejdříve na papírovou podložku nanést vrstvu dielektrického pojiva s pigmentem, která může být stabilizována bariérovou vrstvou a ze zadní strany pak nanést vodivý polymer nebo elektrolyt. Dielektrická vrstva může v tomto případě být ve formě vodného roztoku nebo latexu.

I když se jedná o velmi perspektivní systém s řadou aplikací a návazností, používaný materiál nesplňuje dosud zcela řadu vlastností pro další rozvoj uvažovaných systémů. Největší potíže činí povrchový elektrostatický náboj, který je buď nízký, nebo málo stabilní. V tomto případě dochází k rychlému poklesu povrchového potenciálu ještě před elektroforetickým vyvoláním. Obtížně je dále dosahována požadovaná vysoká hodnota dielektrické konstanty a odporu u dielektrické vrstvy, což je příčinou nízkých nabíjecích potenciálů pod asi 200 V, s tím pak souvisí i nízká densita obrazu. Zesílení vrstvy pak není v tomto případě ekonomické a nevede k dobrým výsledkům, neboť se snižuje rychlost nabíjení. Hlavní příčinou těchto potíží bývá obvykle málo jakostní nebo nevhodný typ použitého pigmentu. Z tohoto důvodu je pak pro výrobu dielektrických materiálů vhodná jen velmi omezená část komerčně vyráběných pigmentů, což výrobu dielektrických materiálů značně omezuje a současně zvyšuje náklady na výrobu. Kvalita však kolísá u vybraných relativně kvalitních typů, což se projevuje především v kolísání výsledné jakosti materiálu a dále například v nutnosti použít pouze omezené dávky těchto pigmentů do dielektrické vrstvy, neboť při vyšších dávkách se opět projeví snížení hodnot elektrických parametrů (nabíjecí potenciál).

Výše uvedené nevýhody nemá dielektrický registrační materiál pro výstupní linky rychlostních řádkových tiskáren podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že základní papírová podložka, obsahující kationaktivní polymer nebo anorganický elektrolyt, je jednostranně opatřena dielektrickou vrstvou, obsahující organický polymer, nebo směs polymerů a anorganický pigment s řízeným obsahem vodorozpustného iontového podílu. Dále je možno použít jako pigment uhličitán vápenatý, síran barnatý, litopon, siřník zinečnatý, kysličník titaničitý, titanát barnatý, koloidní kysličník křemičitý, hydratovaný kysličník křemičitý nebo kysličník křemičitý odpadající z výroby křemíku nebo kysličník zinečnatý, anebo směsi těchto pigmentů, u nichž je provedena regulace — snížení obsahu vodorozpustného iontového podílu praním v rozpouštědle, například v surové, destilované, nebo deionizované vodě. Dále je možno použít jako kationaktivní polymer polyvinylbenzyltrimethylamoniumchlorid, polyglycydytrimethylamoniumchlorid, kvartérní zásady a soli, například p-2-bromethylbenzylchlorid s dimethyldodecylaminem, nebo vinylbenzové kvartérní amonné sloučeniny polymerního charakteru, nebo kopolymery jejich derivátů, kopolymery obsahující až 65 % hmotnosti vinylbenzylových kvartérních amoniových solí s akrylamidem, nebo divinylbenzenem, kvartérní amoniové soli s přídavkem hygroskopické látky, reakční produkty dimethyltrimethylmelaminu, případně s interpolymery, styrenhexylakrylátakrylonitril s kyselinou metakrylovou, polymer od N,N-dimethyl-N-benzylamoniummethylakrylchloridu, akrylové kvartérní amonné zásady, případně aralkylové kvartérní amonné zásady, rozpustné kopolymery glykol-esterů kyseliny akrylové nebo metakrylové, nebo akrylamidů, anebo metakrylamidů, případně N-substituovaného akrylamidu nebo metakrylamidu, nebo jako anorganické elektrolyty obsahuje chloridy, dusičnany nebo sírany alkalických kovů, amonia, zinku, barya, hliníku nebo hořčíku, přičemž materiál s výhodou obsahuje směsi kationaktivního polymeru a anorganického elektrolytu. Dále je možno použít jako organický polymer polyvinylbutyral, kopolymery methylmetakrylátu a styrenu, kopolymery styrenu a vinylacetátu, kopolymery styrenalkylakrylátů s kyselinou akrylovou, metakrylovou nebo maleinovou, polystyren, acetát celulosy, fenolformaldehydové pryskyřice, šelak, nízkomolekulární kopolymer styrenu s anhydridem kyseliny maleinové, polyvinylacetát, polyvinylchloracetát, fenolové pryskyřice, melaminformaldehydové pryskyřice nebo močovinoformaldehydové pryskyřice.

Vlastní úprava pigmentu, respektive řízení obsahu vodorozpustného podílu je prováděno praním pigmentu destilovanou ne-

bo deionisovanou vodou s následnou dekantací nebo filtrací a usušením. Pro dosažení vyhovujících výsledků postačuje praní při kterém je 2 — 4 krát více vody než pigmentu (hmotnostně). S výhodou lze použít destilované nebo deionisované vody o vyšší teplotě, tj. 40 — 60 stupňů Celsia za současného míchání, případně lze použít vícenásobné praní. Kontrola jakosti produktu se provede měřením vodivosti prací vody, případně suspenze pigmentu v destilované vodě. Bylo například zjištěno, že pigment, jehož vodivost v 20% suspenzi s destilovanou vodou (hmotnostně) byla vyšší než 0,9 mS, dával výsledný materiál o malé kvalitě s nabíjecím potenciálem pod 200 V. Pigment, jehož vodivost 20% suspenze byla nižší než 0,4 mS, dával materiál kvalitní s nabíjecím potenciálem 350 — 600 V, podle složení dielektrické vrstvy.

V souladu s předmětem vynálezu je použití všech výše popsaných pigmentů i jejich směsí, pokud je u nich prováděna regulace snížení obsahu iontového vodorozpustného podílu. Rovněž tak je v souladu s předmětem vynálezu použití výše popsaných vodivých a pojivových složek, respektive technologických postupů výroby.

Výhodou popsaného materiálu je možnost dosažení podstatně vyšších nabíjecích potenciálů, dále pak možnost využití většiny běžně vyráběných pigmentů. Tyto výhody zjednodušují a zkvalitňují výrobu dielektrických materiálů. Dále je pak možno ve vlastní dielektrické vrstvě použít až o 50 % vyšší dávky pigmentů, což mimo zlepšení elektrických vlastností přináší zlepšení kvality výrobku (nižší lesk) a možnost realizace efektivnějších nebo úspornějších výrobních technologií (nižší nároky na dielektrické pojivo, nižší teploty sušení dielektrické vrstvy vzhledem ke snížené lepivosti apod.).

Příklad 1

Ve vysokoobrátkovém mixéru se disperguje směs o složení:

1. Dielektrický registrační materiál pro výstupní linky rychlostních řádkových tiskáren vyznačený tím, že základní papírová podložka, obsahující kationaktivní polymer nebo anorganický elektrolyt, je jednostranně opatřena dielektrickou vrstvou, obsahující organický polymer nebo směs polymerů a anorganický pigment s řízeným obsahem vodorozpustného iontového podílu.

2. Dielektrický registrační materiál podle bodu 1 vyznačený tím, že jako pigment obsahuje uhličitán vápenatý, síran barnatý, litopon, sirník zinečnatý, kysličník titaničitý, titanát barnatý, koloidní kysličník křemičitý, hydratovaný kysličník křemiči-

- 120 g litoponu nepravého s vodivostí 20% suspenze 0,95 mS (suspenze obsahuje 20 % hmotnosti pigmentu v destilované vodě),
- 140 g kopolymeru ethylbutylakrylátu s kyselinou akrylovou (číslo kyselosti 45 mg KOH/g)
- 5 g polyalfamethylstyrenu,
- 120 ml toluenu a
- 12 ml ethanolu.

Disperguje se za chlazení na velikost částic 10 — 20 mikrometrů; nanáčí se spirálovou raklí na papírovou podložku, která je vodivě upravena polyglycidyltrimethylamoniumchloridem (10g/m²). Síla suchého nánosu dielektrické vrstvy je 7 — 8 mikrometrů. Povrchový potenciál tohoto materiálu je 180 — 210 V 20 s po ukončení nabíjení. Kopie z tohoto materiálu provedené na dielektrické tiskárně vykazují nízké černání záznamu.

Příklad 2

Ve vysokoobrátkovém mixéru se disperguje směs o složení:

- 120 g litoponu praného 1X ve 360 ml destilované vody 40 °C a usušeného (vodivost 20% suspenze v destilované vodě je 0,35 mS),
- 140 g kopolymeru ethylbutylakrylátu s kyselinou akrylovou (číslo kyselosti 45 mg KOH/g),
- 5 g polyalfamethylstyrenu,
- 120 ml toluenu a
- 12 ml ethanolu.

Disperguje se a nanáší jako u příkladu 1. Povrchový potenciál u tohoto materiálu je 390 — 430 V měřeno 20 s po ukončení nabíjení. Kopie z tohoto materiálu zhotovené na dielektrické tiskárně Statos vykazují kvalitní sytou kresbu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

tý nebo kysličník křemičitý odpadající z výroby křemíku nebo kysličník zinečnatý, a nebo směsí těchto pigmentů, u nichž je provedena regulace — snížení obsahu vodorozpustného iontového podílu praním v rozpouštědle, například v surové, destilované nebo deionisované vodě.

3. Dielektrický registrační materiál podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že jako kationaktivní polymer obsahuje polyvinylbenzyltrimethylamoniumchlorid, polyglycidyltrimethylamoniumchlorid, kvartérní zásady a soli, například p-2-bromethylbenzylchlorid s dimethyldodecylaminem, nebo vinyl-

benzoové kvartérní amonné sloučeniny polymerního charakteru, nebo kopolymery jejich derivátů, kopolymery obsahující až 65 procent hmotnosti vinylbenzylových kvartérních amoniových solí s akrylamidem, nebo divinylbenzenem, kvartérní amoniové soli s přídavkem hygroskopické látky, reakční produkty dimethyltrimethylmelaminu, případně s interpolymery, styrenhexylakrylátakrylonitril s kyselinou metakrylovou, polymer od N,N-dimethyl-N-benzylamoniummethylakrylchloridu, akrylové kvartérní amonné zásady, případně aralkylové kvartérní amonné zásady, rozpustné kopolymery glykolesterů kyseliny akrylové nebo metakrylové, nebo akrylamidů, anebo metakrylamidů, případně N-substituovaného akrylamidu nebo metakrylamidu, nebo jako anorganické elektrolyty obsahuje chlori-

dy, dusičnany nebo sírany alkalických kovů, amonia, zinku, barya, hliníku nebo hořčíku, přičemž materiál s výhodou obsahuje směsi kationaktivního polymeru a anorganického elektrolytu.

4. Dielektrický registrační materiál podle bodů 1 až 3 vyznačený tím, že jako organický polymer dielektrické vrstvy obsahuje polyvinylbutyral, kopolymery methylmetakrylátu a styrenu, kopolymery styrenu a vinylacetátu, kopolymery styrenalkylakrylátů s kyselinou akrylovou, metakrylovou nebo maleinovou, polystyren, acetát celulózy, fenolformaldehydové pryskyřice, šelak, nízkomolekulární kopolymer styrenu s anhydridem kyseliny maleinové, polyvinylacetát, polyvinylchloracetát, fenolové pryskyřice, melaminformaldehydové pryskyřice nebo močovinoformaldehydové pryskyřice.