

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 358 839 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **19.05.93**

(51) Int. Cl.⁵: **B41M 5/24**

(21) Anmeldenummer: **89102994.4**

(22) Anmeldetag: **21.02.89**

(54) **Elektrosensitives Registrierpapier.**

(30) Priorität: **20.06.88 DE 3820803**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.03.90 Patentblatt 90/12

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
19.05.93 Patentblatt 93/20

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
FR-A- 2 367 273
GB-A- 752 254
US-A- 3 786 518

(73) Patentinhaber: **Papierfabrik Schoeller & Ho-
esch GmbH**

W-7562 Gernsbach(DE)

(72) Erfinder: **Wagner, Wolfgang**
Eilbachstrasse 19

W-5162 Niederzier(DE)

Erfinder: **Schneiderat, Georg**
Selbacher Weg 1

W-7562 Gernsbach(DE)

(74) Vertreter: **Henkel, Feiler, Hänzel & Partner**
Möhlstrasse 37

W-8000 München 80 (DE)

EP 0 358 839 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein elektrosensitives Registrierpapier der im Oberbegriff des Anspruchs 1 angegebenen Art.

Elektrosensitives Registrierpapier wird für den Registriervorgang mit seiner metallisierten Seite über eine zylindrische Elektrode geführt. Die Gegenelektrode bildet ein dünner Wolframdraht, dessen Spitze auf der metallisierten Papierfläche gleitet. Der Auflagedruck der Gegenelektrode liegt je nach Art der verwendeten Metallschicht etwa zwischen $2.943 \cdot 10^{-4}$ N und 0.0981 N (0,03 und 10 Pond). Wird an die beiden Elektroden eine elektrische Gleichspannung angelegt, so fließt durch die Metallschicht ein Strom, der das Metallmaterial in unmittelbarer Nähe der Wolframspitze der Gegenelektrode infolge der hohen Stromdichte verdampft, woraufhin der Strom unterbrochen wird. Unter dem derart verdampften bzw. weggebrannten Metallbelag kommt mit gutem Kontrast der Grundlack des Registrierpapiers zum Vorschein. Wird das Registrierpapier weitergezogen, so steht die Wolframelektrode erneut unter Spannung, und es wird erneut eine kleine Menge Metall weggebrannt.

Dieser Registriervorgang erfordert eine sehr dünne Metallschicht. Bei dem Registrierpapier der eingangs genannten Art wird als eigentliche Registerschicht Zink eingesetzt, das jedoch naturgemäß schlecht auf dem Grundlack des Papiers haftet. Deshalb wird auf die Lackschicht zunächst eine Vorbekeimungsschicht aufgebracht, die als Haftgrundlage für die Zinkschicht dient. Die Dicke dieser im wesentlichen von den Zinkatomen gebildeten Metallschicht liegt in der Größenordnung von $0,1 \mu\text{m}$. Die Rückseite dieses Registrierpapiers ist üblicherweise mit einem klaren Schutzlack versehen.

Anstelle einer Zink/Cadmium-Schicht ist es auch bekannt, Aluminium als Metallbeschichtung für ein elektrosensitives Registrierpapier zu verwenden. Aluminium hat den Vorteil, ohne zusätzliche Haftschicht unmittelbar auf dem Grundlack des Registrierpapiers gut zu haften. Neben dem besseren Kontrast gegenüber der üblicherweise schwarzen Lackschicht hat Aluminium noch den Vorteil einer höheren Korrosionsbeständigkeit als die bekannte Zink/Cadmium-Schicht.

Durch die Bildung von Aluminiumoxid wird jedoch der Stromübergang beim Registriervorgang erheblich erschwert. Für einen ausreichenden Kontakt der Registrierelektrode mit der Aluminiumschicht ist deshalb im Vergleich zu der Zink/Cadmium-Metallschicht eine wesentlich höhere Auflagekraft erforderlich. Infolge der höheren Auflagekraft erfolgt die Registrierung auf aluminiumbeschichtetem Papier zudem wesentlich träger als auf einer Zink/Cadmiumschicht. Die benötigte

Auflagekraft bei der Registrierung auf der Aluminiumschicht läßt sich durch eine Beigabe von Fremdmetallen etwas reduzieren. In diesem Fall reicht eine Auflagekraft von etwa $9.81 \cdot 10^{-4}$, (0,1 Pond) aus. Im Vergleich dazu erlaubt eine Zink/Cadmium-Schicht eine Registrierung bei einer Auflagekraft von etwa $4.905 \cdot 10^{-4}$ N (0,05 Pond).

Das mit einer Zink/Cadmiumschicht versehene Registrierpapier weist jedoch einen entscheidenden Nachteil bei der Verarbeitung und Handhabung auf.

Cadmium ist bekanntlich ein Metall der zweiten Nebengruppe des Periodensystems mit einem Atomgewicht von 112,41, also ein sogenanntes Schwermetall, dessen Siedepunkt bei 760°C liegt. Es tritt hauptsächlich in Form seiner zweiwertigen Verbindung als Salze auf, die bei oraler Einnahme extrem toxisch sind, zu Erbrechen, Leberschädigungen und Krämpfen führen. Beim Einatmen rufen die Dämpfe dieser Salze Reizungen der Schleimhäute und Kopfschmerzen hervor. Außerdem wirken diese Salze karzinogen.

Nach Untersuchungen der Weltgesundheitsorganisation darf zur Vermeidung von Langzeitschädigungen der Gesundheit ein Grenzwert von 0.07 mg pro Tag nicht überschritten werden. In der Bundesrepublik Deutschland wurde eine MAK-Wert von 0,05 mg pro Tag festgesetzt.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein elektrosensitives Registrierpapier der eingangs genannten Art zu schaffen, das mit einem niedrigeren Auflagedruck als aluminiumbeschichtetes Registrierpapier beschrieben werden kann, und das ohne die gesundheitlichen Nachteile von Registrierpapier hergestellt und gehandhabt werden kann, das mit Zink/Cadmium beschichtet ist.

Gelöst wird diese Aufgabe durch das kennzeichnende Merkmal des Anspruchs 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Registrierpapiers sind in den Unteransprüchen angegeben. Der Anspruch 6 betrifft ein besonders vorteilhaftes Herstellungsverfahren für das erfindungsgemäße Registrierpapier.

Demnach besteht die Erfindung darin, als Vorbekeimungsschicht für die Zink-Registerschicht Silber zu verwenden, dessen Handhabung und Verarbeitung bekanntlicherweise mit keinen toxischen Nebenwirkungen verbunden ist.

Eine Bedampfung des lackierten Papierträgers mit Silber verlangt zwar aufgrund des höheren Siedepunktes von Silber gegenüber Cadmium einen etwas höheren technischen Aufwand. Dieser höhere technische Aufwand wird jedoch ausgeglichen durch einen wesentlich geringeren Aufwand bezüglich der Umweltschutzauflagen im Vergleich zur Cadmiumverarbeitung.

Schließlich wird der Anwender des erfindungsgemäßen Zink/Silber-Registrierpapiers kei-

nen technischen Unterschied zum herkömmlichen Zink/Cadmium – Papier erkennen, da die Empfindlichkeit des Silbersubstrats, vor allem die für eine einwandfreie Registrierung erforderliche Auflagekraft dieselbe ist wie bei der Cadmiumvariante.

Vorteilhafterweise basiert das erfindungsge-
mäßige Registrierpapier auf einem Diagrammpapier einer Dicke von 20 bis 80 μm . Bevorzugt ist eine Papierdicke von 40 μm . Auf diesen Papierträger wird eine Lackschicht aufgebracht, die vorteilhaft-
erweise rein organisch pigmentiert ist. Alternativ hierzu ist es vorgesehen, die mit einem Rußanteil versehene Lackschicht zusätzlich mit Chromdioxid (Cr_2O_3) zu pigmentieren. Hierdurch wird die Einbettung und damit die Haftung der späteren Zinkbedampfung verbessert.

Auf diese Lackschicht wird vorteilhafterweise das Silber, dessen Siedpunkt 2170° beträgt, hauchdünn und unvollständig aufgedampft, um eine Vorbekeimungsschicht für die außenliegende Zinkbedampfungsschicht zu schaffen. Letztere wird schließlich in der Weise aufgedampft, daß ein Oberflächenwiderstand von etwa 5 Ohm pro Flächeneinheit entsteht. Der Oberflächenwiderstand wird dabei vorteilhafterweise während der Bedampfung mit dem Zink kontinuierlich gemessen und die Bedampfung wird bei Erreichen des Oberflächenwiderstand – Sollwertes beendet.

Patentansprüche

1. Elektrosensitives Registrierpapier, insbesondere in Bandform, mit einem Träger aus Papier, auf dem eine Lackschicht sowie eine ausbrennfähige Metallschicht aufgebracht sind, die aus einer dünnen Vorbekeimungsschicht und einer dickeren Registrierschicht aus Zink besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbekeimungsschicht aus Silber besteht.
2. Registrierpapier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Papierträger zwischen 20 μm und 80 μm , vor allem 40 μm dick ist.
3. Registrierpapier nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lackschicht organisch pigmentiert ist.
4. Registrierpapier nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einem Rußanteil versehene Lackschicht zusätzlich mit Chromdioxid pigmentiert ist.
5. Registrierpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zink – Registrierschicht einen Oberflächenwiderstand von etwa 5 Ohm pro Flächeneinheit aufweist.

6. Verfahren zum Herstellen des elektrosensitiven Registrierpapiers nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß auf den mit der Lackschicht versehenen Papierträger eine hauchdünne und unvollständige Silberschicht als Vorbekeimungsschicht für die anschließend aufzudampfende Zink – Registrierschicht aufgedampft wird, und daß die Bedampfung mit Zink als Funktion des resultierenden Oberflächenwiderstandes gesteuert und vor allem beendet wird, wenn ein vorbestimmter Wert des Oberflächenwiderstandes pro Flächeneinheit erreicht ist.

Claims

1. Electrosensitive recording paper, in particular in strip form, with a paper carrier on which a coating layer and a metal layer, which can be burnt out and consists of a thin preliminary nucleation layer and a thicker zinc recording layer, are applied, characterised in that the preliminary nucleation layer consists of silver.
2. Recording paper according to Claim 1, characterised in that the paper carrier is between 20 μm and 80 μm , especially 40 μm , thick.
3. Recording paper according to Claim 1 or 2, characterised in that the coating layer is organically pigmented.
4. Recording paper according to Claim 1 or 2, characterised in that the coating layer provided with a proportion of carbon black is additionally pigmented with chromium dioxide.
5. Recording paper according to one of Claims 1 to 4, characterised in that the zinc recording layer has a surface resistivity of approximately 5 ohm per unit area.
6. Process for producing the electrosensitive recording paper according to one of Claims 1 to 5, characterised in that an extremely thin and incomplete silver layer is vapour-deposited on the paper carrier, provided with the coating layer, as preliminary nucleation layer for the zinc recording layer to be subsequently vapour-deposited, and in that the vapour-deposition of zinc is controlled as a function of the resulting surface resistivity and in particular is terminated when a predetermined value for the surface resistivity per unit area is reached.

Revendications

1. Papier d'enregistrement électrosensible, en particulier en bande, comportant un papier support sur lequel on dépose une couche de vernis ainsi qu'une couche métallique susceptible de disparaître en brûlant, ces couches étant constituées par une couche d'apprêt mince et par une couche d'enregistrement plus épaisse à base de zinc, caractérisé en ce que la couche d'apprêt est à base d'argent. 5
10
2. Papier d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le papier support a une épaisseur comprise entre 20 μm et 80 μm , cette épaisseur étant de 40 μm de préférence. 15
3. Papier d'enregistrement selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la couche de vernis comporte une pigmentation de nature organique. 20
4. Papier d'enregistrement selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la couche de vernis contient une certaine proportion de noir de fumée et contient en outre une pigmentation à base de dioxyde de chrome. 25
5. Papier d'enregistrement selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche d'enregistrement à base de zinc présente une résistance superficielle d'environ 5 Ohms par unité de surface. 30
35
6. Procédé pour fabriquer le papier d'enregistrement électrosensible selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on dépose sur le papier support déjà pourvu de la couche de vernis une couche d'argent extrêmement ténue et incomplète, en opérant par vaporisation sous vide, pour y déposer ensuite par vaporisation la couche d'enregistrement à base de zinc, et en ce qu'on règle le processus de métallisation par le zinc vaporisé en fonction de la valeur de la résistance superficielle ainsi obtenue, et surtout en ce qu'on interrompt ce processus lorsqu'on atteint une valeur prédéterminée de la résistance superficielle par unité de surface. 40
45
50

55