



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

245 221

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 12 83
(21) (PV 9823-83)

(51) Int. Cl.⁴
C 09 D 13/00

(40) Zveřejněno 16 12 85
(45) Vydáno 01 07 88

(75)

Autor vynálezu

MITERA JIŘÍ ing.; MOSTECKÝ JIŘÍ akademik, PRAHA

(54)

Směs pro výrobu tuh

Směs pro výrobu tuh, zejména malých průměrů, obsahuje 10 až 40 % hmotnosti polymerního pojiva, 50 až 85 % hmotnosti grafitu, 0 až 10 % hmotnosti sazí, 0 až 10 % hmotnosti černého barviva, 3 až 20 % hmotnosti lubrikační složky, ředěné rozpouštědlem, s výhodou vodou. 30 až 100 % hmotnosti polymerního pojiva je tvořeno vodorozpustným fenolformaldehydovým resolem, 5 až 70 % hmotnosti lubrikační složky je tvořeno alifatickým aminem s 10 až 20 atomy uhlíku v molekule. Polymerní pojivo obsahuje 30 až 95 % hmotnosti vodorozpustného fenolformaldehydového resolu, 0 až 30 % hmotnosti polyetylen glykolu, 0 až 5 % hmotnosti kyselého katalyzátoru se sulfonovou nebo fosforečnou skupinou, 5 až 50 % hmotnosti polyvinylalkoholu a 0 až 50 % hmotnosti alkylsilanolátu sodného, nebo je tvořeno 30 až 95 % hmotnosti vodorozpustného fenolformaldehydového resolu, 5 až 40 % hmotnosti sodné soli kopolymeru styrenmaleinanhydrid a 0 až 50 % hmotnosti alkylsilanolátu sodného. Lubrikační složka je tvořena 5 až 70 % hmotnosti alifatického aminu s 10 až 20, s výhodou 18, atomy uhlíku v molekule a 50 až 95 % hmotnosti kovové soli kovu odvozené od mastné kyseliny, s výhodou kyseliny stearové nebo je tvořena 5 až 70 % hmotnosti alifatického aminu, s výhodou okta-decylaminu, a 50 až 95 % hmotnosti aduktu trietanolaminu se stearinem.

Vynález řeší složení směsi pro výrobu tuh vyznačujících se vysokou pevností v ohybu, dobrých psacích vlastností s vysokou intenzitou napsané stopy.

Klasická výroba používá pro vytváření tuh směsi z grafitu, sazí a jílu jako pojiva, vodou je ředěna na požadovanou hustotu potřebnou pro vytlačování do finálních profilů. Po vysušení jsou tuhy vypalovány při teplotě 800 až 1 200 °C. Působením vysoké teploty a vlivem spékání materiálů vznikne porézní tuhové jádro, které je nutno nasytit voskovými či jinými látkami. Teprve po této finální úpravě je možno s takto vyrobenou tuhou napsat dostatečně intenzivní čáru. Tímto způsobem vyrobená tuha nemá dostatečnou pevnost při torzi a v ohybu, a proto ji nelze vyrábět v malých průměrech.

V poslední době se začalo místo jílu jako pojivo užívat rovněž organických pryskyřic či jiných polymerních látek. Po vypálení vznikají též pórovité tuhy, které je nutno nasytit olejem či voskem, abychom mohli dosáhnout při psaní dostatečně intenzivní čáry.

Nevýhodou dosud používaných způsobů výroby tuh je nedostatečná pevnost v ohybu zvláště u tuh pojených jílem, nevýhodami způsobů výroby tuh založených na polymerních pojivech je používání hořlavých rozpouštědel, obtíže při vytlačování profilů s velmi hladkým homogenním povrchem a mnohdy nedostatečná přilnavost vytvořené tuhy k papíru.

Vysoce důležitou částí výroby tuh, jež mají jako pojivo polymerní látky, je zvládnutí pochodů probíhajících při vypalování tuh. U existujících způsobů je známo, že při vypalování do teplot

500 °C v případě rychlého zvyšování teploty vznikají defekty v tuze, trhlinky na povrchu, spékání tuh, nedostatečný lesk, a proto je nutno zvyšovat teplotu pomalu, čímž zase vzniká problém efektivnosti výroby.

Uvedené nevýhody odstraňuje směs pro výrobu tuh, zejména malých průměrů, obsahující 10 až 40 % hmotnosti polymerního pojiva, 50 až 85 % hmotnosti grafitu, 0 až 10 % hmotnosti sazí, 0 až 10 % hmotnosti černého barviva, 3 až 20 % hmotnosti lubrikační složky, ředěné rozpouštědlem, s výhodou vodou, podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že 30 až 100 % hmotnosti polymerního pojiva je tvořeno vodorozpustným fenolformaldehydovým resolem a 5 až 70 % hmotnosti lubrikační složky je tvořeno alifatickým aminem s 10 až 20 atomy uhlíku v molekule.

Polymerní pojivo může obsahovat 30 až 95 % hmotnosti vodorozpustného fenolformaldehydového resolu, 0 až 30 % hmotnosti polyetylenglykolu, 0 až 5 % hmotnosti kyselého katalyzátoru se sulfonovou nebo fosforečnou skupinou, 5 až 50 % hmotnosti polyvinylalkoholu a 0 až 50 % hmotnosti alkylsilanolátu sodného.

Polymerní pojivo může být tvořeno 30 až 95 % hmotnosti vodorozpustného fenolformaldehydového resolu, 5 až 40 % hmotnosti sodné soli kopolymeru styrenmaleinanhydrid a 0 až 50 % hmotnosti alkylsilanolátu sodného.

Lubrikační složka může být tvořena 5 až 70 % hmotnosti alifatického aminu s 10 až 20, s výhodou 18, atomy uhlíku v molekule a 50 až 95 % hmotnosti soli kovu odvozené od mastné kyseliny, s výhodou od kyseliny stearové.

Lubrikační složka může být dále tvořena 5 až 70 % hmotnosti alifatického aminu, s výhodou oktadecylaminu, a 50 až 95 % hmotnosti aduktu trietanolaminu se stearinem.

Použitím směsi pro výrobu tuh podle vynálezu lze vyrobit tuhu o dostatečné pevnosti při torzi a v ohybu, a proto s jejím vy-

užitím lze vyrábět i tuhy malých průměrů, které píšou dostatečně intenzivní čáru a mají dostatečnou přilnavost k papíru. Při výrobě směsí podle vynálezu se nepoužívají hořlavá rozpouštědla ani nejsou problémy při vytlačování profilů s velmi hladkým homogenním povrchem.

Jednou ze složek pojiva je organická látka zajišťující vysoký karbonizační zbytek, zvýšená pevnost je zajištěna zvýšenou homogenitou tuhy dosaženou použitím alifatického aminu v lubrikační složce. Působení alifatického aminu lze vyjádřit tvorbou velmi pevně vázaného povrchového filmu, vlivem polární funkce NH_2 , snižujícího zároveň třecí síly při vytlačování, vlivem nepolární alifatické části, a tak dosažení velmi homogenního profilu s vynikajícím povrchem.

Efektivní způsob vypalování byl vyřešen zjištěním, že pevnost tuhy je největší, jestliže rychlost a teplota vypalování je řízena do teplot, při kterých získáme nejvyšší karbonizační zbytek a nedochází již k uvolňování karbonizačních plynů. Kritické intervaly teplot jsou pro každý polymer jiné. V zásadě je karbonizace řízena tak, aby únik karbonizačních plynů byl co nejpomalejší. Tím je dosaženo rovnoměrného vytváření prostorové mřížky, složené z atomů uhlíku, a popřípadě křemíku bez výraznějších poruchových efektů v makrostruktuře tuhy.

Příprava směsí a způsob vypalování vyrobených tuh je vysvětlen na uvedených příkladech.

Příklad 1

Směs pro vytváření tuh má následující složení:

vodorozpustný fenolformaldehydový resol-	25 % hmotnosti
polyvinylalkohol	- 5 % hmotnosti
stearát vápenatý	- 5 % hmotnosti
oktadecylamin	- 1 % hmotnosti
grafit	- 62,9 % hmotnosti
saze	- 1 % hmotnosti
kyselina toluensulfonová	- 0,1 % hmotnosti

Dokonale homogenizovaná směs s přídatkem nezbytného množství

vody je vytlačována do tvaru tuh průměru 0,8 mm. Tuhy jsou sušeny při teplotě do 150 °C, karbonizovány v atmosféře se sníženým přístupem kyslíku rychlostí zvyšování teploty 5 °C za hodinu do teploty 500 °C a vypalovány v inertní atmosféře rychlostí 50 °C za hodinu do teploty 900 °C.

Příklad 2

Směs pro vytváření tuh má následující složení:

vodorozpustný fenolformaldehydový resol	- 20	% hmotnosti
polyetylglykol	- 3	% hmotnosti
metylsilanolát sodný	- 5	% hmotnosti
oktadecylamin	- 2	% hmotnosti
stearát zinečnatý	- 2	% hmotnosti
grafit	- 67,8	% hmotnosti
kyselina toluensulfonová	- 0,2	% hmotnosti

Homogenizovaná směs s přídavkem nezbytného množství vody je vytlačována do tvaru průměru 0,6 mm. Tuhy jsou vytvrzovány při teplotě do 110 °C, karbonizovány v zahřívání v inertní atmosféře rychlostí 3 °C/h do teploty 500 °C a vypalovány rychlostí 80 °C za hodinu do teploty 800 °C v inertním prostředí.

Příklad 3

Směs pro vytváření tuh má následující složení:

sodná sůl kopolymeru styrenmaleinanhydrid	- 5	% hmotnosti
vodorozpustný fenolformaldehydový resol	- 30	% hmotnosti
metylsilanolát sodný	- 3	% hmotnosti
oktadecylamin	- 1	% hmotnosti
grafit	- 58	% hmotnosti
saze	- 1	% hmotnosti
stearát hlinitý	- 2	% hmotnosti

Směs homogenizovaná v hnětači a na trávělcové stoličce po přidání nezbytného množství vody je vytlačována do průměru 0,58 mm, sušena při teplotě do 180 °C, karbonizována v inertní atmosféře zahříváním rychlostí 4 °C za hodinu do teploty 600 °C a vypalována v inertním prostředí na teplotu 850 °C rychlostí 60 °C za hodinu.

Příklad 4

245 221

Směs pro vytváření tuh má následující složení:

vodorozpustný fenolformaldehydový resol	- 20	% hmotnosti
glycerin	- 3	% hmotnosti
metylsilanolát sodný	- 3	% hmotnosti
stearin	- 6	% hmotnosti
trietanolamin	- 3	% hmotnosti
oktadecylamin	- 2	% hmotnosti
grafit	- 49,9	% hmotnosti
ultramazin	- 10	% hmotnosti
kyselina fosforečná	- 0,1	% hmotnosti

Zhomogenizovaná směs s přísávkem vody je vytlačováno do tvaru tuh průměru 0,6 mm, tuhy jsou sušeny při teplotě do 150 °C, karbonizovány zahříváním rychlostí 7 °C za hodinu do teploty 700 °C v inertní atmosféře a vypalovány zahřátím na 950 °C rychlostí 80 °C za hodinu v inertním prostředí.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

245 221

1. Směs pro výrobu tuh, zejména malých průměrů, obsahující 10 až 40 % hmotnosti polymerního pojiva, 50 až 85 % hmotnosti grafitu, 0 až 10 % hmotnosti sazí, 0 až 10 % hmotnosti černého barviva, 3 až 20 % hmotnosti lubrikační složky, ředěné rozpouštědlem, s výhodou vodou, vyznačující se tím, že 30 až 100 % hmotnosti polymerního pojiva je tvořeno vodorozpustným fenolformaldehydovým resolem a 5 až 70 % hmotnosti lubrikační složky je tvořeno alifatickým aminem s 10 až 20 atomy uhlíku v molekule.
2. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že polymerní pojivo obsahuje 30 až 95 % hmotnosti vodorozpustného fenolformaldehydového resolu, 0 až 30 % hmotnosti polyetylglykolu, 0 až 5 % hmotnosti kyselého katalyzátoru se sulfonovou nebo fosforečnou skupinou, 5 až 50 % hmotnosti polyvinylalkoholu a 0 až 50 % hmotnosti alkylsilanolátu sodného.
3. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že polymerní pojivo je tvořeno 30 až 95 % hmotnosti vodorozpustného fenolformaldehydového resolu, 5 až 40 % hmotnosti sodné soli kopolymeru styrenmaleinanhydrid a 0 až 50 % hmotnosti alkylsilanolátu sodného.
4. Směs podle bodu 1 až 3, vyznačující se tím, že lubrikační složka je tvořena 5 až 70 % hmotnosti alifatického aminu s 10 až 20, s výhodou 18, atomy uhlíku v molekule a 50 až 95 % hmotnosti soli kovu odvozené od mastné kyseliny, s výhodou od kyseliny stearové.
5. Směs podle bodu 1 až 3, vyznačující se tím, že lubrikační složka je tvořena 5 až 70 % hmotnosti alifatického aminu, s výhodou oktadecylaminu, a 50 až 95 % hmotnosti aduktu trietanolaminu se stearinem.