

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B43K 7/01 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99813101.6

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1313282C

[22] 申请日 1999.11.9 [21] 申请号 99813101.6

[30] 优先权

[32] 1998.11.9 [33] FR [31] 98/14059

[86] 国际申请 PCT/FR1999/002740 1999.11.9

[87] 国际公布 WO2000/027651 法 2000.5.18

[85] 进入国家阶段日期 2001.5.9

[73] 专利权人 BIC 公司

地址 法国克利奇

[72] 发明人 琼·菲利普·勒奇 乔斯·杜兹
弗德瑞克·博克耐特

[56] 参考文献

CN1109415A 1995.10.4

US3656857 1972.4.18

审查员 唐晓君

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司
代理人 吴邦基

权利要求书 5 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

用于圆珠笔的墨水随动活塞和其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于圆珠笔的随动活塞，该活塞包括稳定凝胶形式的元件，用锥形硬度计测量其硬度在 $100 \times 10^{-1} - 400 \times 10^{-1} \text{mm}$ 范围内，本发明还涉及在储墨水槽原处制备此元件的方法。

1. 一种用于圆珠笔的随动活塞，其包括稳定的凝胶形式的元件，用锥形硬度计测试其硬度在 $100 \times 10^{-1} \text{mm}$ - $400 \times 10^{-1} \text{mm}$ 范围内。

2. 根据权利要求 1 所述的随动活塞，其特征在于该凝胶形式的元件由含有选自硅聚物、聚氨酯、聚酯和环氧树脂中的至少一种液体组分的反应介质组成。

3. 根据权利要求 2 所述的随动活塞，其特征在于该反应介质含有具有相同化学性质并适于进行缩合或加成化学反应的第一液体组分 A 和第二液体组分 B。

4. 根据权利要求 2 所述的随动活塞，其特征在于该反应介质含有具有相同化学性质并适于进行氢化硅烷化反应的第一液体组分 A 和第二液体组分 B。

5. 根据权利要求 3 所述的随动活塞，其特征在于第一液体组分 A 由具有至少两个不饱和乙烯官能团的至少一种硅聚物组成。

6. 根据权利要求 3 所述的随动活塞，其特征在于第二液体组分 B 由具有至少两个 Si-H 官能团的至少一种硅聚物组成。

7. 根据权利要求 5 所述的随动活塞，其特征在于第二液体组分 B 由具有至少两个 Si-H 官能团的至少一种硅聚物组成。

8. 根据权利要求 5 或 6 或 7 所述的随动活塞，其特征在于反应介质中的第一液体组分 A 的不饱和乙烯官能团和第二液体组分 B 的 Si-H 官能团的摩尔比在 1: 5-5: 1 范围内。

9. 根据权利要求 8 所述的随动活塞，其特征在于不饱和乙烯官能团与 Si-H 官能团的摩尔比在 1: 3-3: 1 范围内。

10. 根据权利要求 2 到 7 中的任何一项所述的随动活塞，其特征在于随动活塞包括铂基氢化硅烷化剂 C，铂用量在 0.1ppm-1000ppm 范围内。

11. 根据权利要求 5 所述的随动活塞，其特征在于不饱和乙烯官能团位于第一组分 A 的硅聚物链的两端。

12. 根据权利要求 6 或 7 所述的随动活塞，其特征在于所述的具有

Si-H 官能团的硅聚物是二甲基硅氧烷和甲基氢化硅氧烷共聚物。

13. 根据权利要求 2-7 中的任何一项所述的随动活塞，其特征在于其包括由至少一种惰性硅聚物组成的稀释剂 I。

14. 根据权利要求 13 中的任何一项所述的随动活塞，其特征在于惰性硅聚物为三甲基硅氧封端的聚二甲基硅氧烷。

15. 根据权利要求 2-7 中的任何一项所述的随动活塞，其特征在于其包括选自白矿物油和异石蜡油和/或脂肪材料中的至少一种润滑剂 E。

16. 根据权利要求 13 所述的随动活塞，其特征在于其包括选自白矿物油和异石蜡油和/或脂肪材料中的至少一种润滑剂 E。

17. 根据权利要求 2-7 中的任何一项所述的随动活塞，其特征在于脂肪材料为脂肪酸酯、脂肪醇酯或三甘油酯。

18. 根据权利要求 15 所述的随动活塞，其特征在于润滑剂 E 的用量在凝胶重量的 0.1 重量%-20 重量%范围内。

19. 根据权利要求 15 所述的随动活塞，其特征在于润滑剂 E 的用量在凝胶重量的 0.2 重量%-12 重量%范围内。

20. 根据权利要求 2-7 中任何一项所述的随动活塞，其特征在于其包括由选自硅衍生物、氟衍生物、和磷酸盐衍生物的至少一种衍生物组成的湿润剂 F。

21. 根据权利要求 13 中任何一项所述的随动活塞，其特征在于其包括由选自硅衍生物、氟衍生物、和磷酸盐衍生物的至少一种衍生物组成的湿润剂 F。

22. 根据权利要求 15 中任何一项所述的随动活塞，其特征在于其包括由选自硅衍生物、氟衍生物、和磷酸盐衍生物的至少一种衍生物组成的湿润剂 F。

23. 根据权利要求 16 所述的随动活塞，其特征在于所述湿润剂 F 在凝胶中的用量为凝胶重量的 0.01 重量%-10 重量%。

24. 根据权利要求 20 所述的随动活塞，其特征在于所述湿润剂 F 在凝胶中的用量为凝胶重量的 0.1%重量-5 重量%。

25. 根据权利要求 2-7 中任何一项所述的随动活塞，其特征在于其

还包括由用量为 0.1 重量%-20 重量%范围的细碎石英组成的矿物填料 D。

26. 根据权利要求 2—7 中任何一项所述的随动活塞，其特征在于其还包括由用量为 0.5 重量%-10 重量%范围的细碎石英组成的矿物填料 D。

27. 根据权利要求 13 所述的随动活塞，其特征在于其还包括由用量为 0.1 重量%-20 重量%范围的细碎石英组成的矿物填料 D。

28. 根据权利要求 15 中任何一项所述的随动活塞，其特征在于其还包括由用量为 0.1 重量%-20 重量%范围范围的细碎石英组成的矿物填料 D。

29. 根据权利要求 20 中任何一项所述的随动活塞，其特征在于其还包括由用量为 0.1 重量%-20 重量%范围的细碎石英组成的矿物填料 D。

30. 根据权利要求 2—7 中任何一项所述的随动活塞，其特征在于其还包括用量为 0.1 重量%-20 重量%范围的染料或颜料 G。

31. 根据权利要求 13 所述的随动活塞，其特征在于其还包括用量为 0.1 重量%-20 重量%范围的染料或颜料 G。

32. 根据权利要求 15 中任何一项所述的随动活塞，其特征在于其还包括用量为 0.1 重量%-20 重量%范围的染料或颜料 G。

33. 根据权利要求 20 中任何一项所述的随动活塞，其特征在于其还包括用量为 0.1 重量%-20 重量%范围的染料或颜料 G。

34. 根据权利要求 25 所述的随动活塞，其特征在于其还包括用量为 0.1 重量%-20 重量%范围的染料或颜料 G。

35. 根据权利要求 1—7 中的任何一项所述的随动活塞，还包括一种至少部分浸入的孔状固体元件，该固体元件由发泡剂和选自聚烯烃、聚苯乙烯和 ABS 至少一种组分的混合物获得的挤出塑料材料条形成。

36. 根据权利要求 13 所述的随动活塞，还包括一种至少部分浸入的孔状固体元件，该固体元件由发泡剂和选自聚烯烃、聚苯乙烯和 ABS 至少一种组分的混合物获得的挤出塑料材料条形成。

37. 根据权利要求 15 所述的随动活塞，还包括一种至少部分浸入的孔状固体元件，该固体元件由发泡剂和选自聚烯烃、聚苯乙烯和 ABS 至少一种组分的混合物获得的挤出塑料材料条形成。

38. 根据权利要求 20 所述的随动活塞, 还包括一种至少部分浸入的孔状固体元件, 该固体元件由发泡剂和选自聚烯烃、聚苯乙烯和 ABS 至少一种组分的混合物获得的挤出塑料材料条形成。

39. 根据权利要求 25 所述的随动活塞, 还包括一种至少部分浸入的孔状固体元件, 该固体元件由发泡剂和选自聚烯烃、聚苯乙烯和 ABS 至少一种组分的混合物获得的挤出塑料材料条形成。

40. 根据权利要求 30 所述的随动活塞, 还包括一种至少部分浸入的孔状固体元件, 该固体元件由发泡剂和选自聚烯烃、聚苯乙烯和 ABS 至少一种组分的混合物获得的挤出塑料材料条形成。

41. 根据权利要求 35 所述的随动活塞, 其特征在于所述发泡剂是偶氮二碳酰胺。

42. 根据权利要求 1-7 中任何一项所述的随动活塞, 还包括一种至少部分浸入的孔状固体元件, 该固体元件通过热粘合高分子量聚乙烯粉末形成。

43. 根据权利要求 13 所述的随动活塞, 还包括一种至少部分浸入的孔状固体元件, 该固体元件通过热粘合高分子量聚乙烯粉末形成。

44. 根据权利要求 15 所述的随动活塞, 还包括一种至少部分浸入的孔状固体元件, 该固体元件通过热粘合高分子量聚乙烯粉末形成。

45. 根据权利要求 20 所述的随动活塞, 还包括一种至少部分浸入的孔状固体元件, 该固体元件通过热粘合高分子量聚乙烯粉末形成。

46. 根据权利要求 25 所述的随动活塞, 还包括一种至少部分浸入的孔状固体元件, 该固体元件通过热粘合高分子量聚乙烯粉末形成。

47. 根据权利要求 30 所述的随动活塞, 还包括一种至少部分浸入的孔状固体元件, 该固体元件通过热粘合高分子量聚乙烯粉末形成。

48. 根据权利要求 1-7 中的任何一项所述的随动活塞的制备方法, 其中这种类型的笔包括装配在带有圆珠载体一端的形成管的储墨水层和圆珠, 该方法的特征在于:

通过距圆珠远的开端, 将液体反应介质引入管中并位于墨水上方, 同时选择性地添加催化剂;

在适当的情况下，形成一种固体元件，然后将其引入管并进入液体反应介质；和

一种凝胶元件通过液体介质在原处进行化学反应而制备。

49. 根据权利要求 48 所述的方法，其特征在于通过混合第一液体组分 A 和第二液体组分 B 制备反应介质，以使得到的粘度在 10mPa.s-10,000mPa.s 范围内。

50. 根据权利要求 48 所述的方法，其特征在于在温度为 50°C-80°C 范围内热处理几分钟至几小时，以便加速液体介质的凝胶化。

51. 根据权利要求 49 所述的方法，其特征在于在温度为 50°C-80°C 范围内热处理几分钟至几小时，以便加速液体介质的凝胶化。

52. 根据权利要求 1 所述的随动活塞，其特征在于至少部分由大量开孔构成的固体元件引入凝胶形式的元件内。

53. 根据权利要求 52 所述的随动活塞，其特征在于固体元件的表观密度在 0.5-1.0 范围内。

54. 根据权利要求 52 或 53 所述的随动活塞，其特征在于所述的固体元件由热粘合的高分子量聚乙烯粉末构成。

55. 根据权利要求 52 或 53 所述的随动活塞，其特征在于该固体元件由聚氨酯泡沫塑料构成。

56. 根据权利要求 52 或 53 所述的随动活塞，其特征在于该固体元件的密度小于凝胶形式的元件。

57. 根据权利要求 52 或 53 中任何一项所述的随动活塞，其特征在于该液体或凝胶元件的密度在 0.8-1.1 范围内。

用于圆珠笔的墨水随动活塞和其制备方法

本发明涉及一种用于圆珠笔的墨水随动活塞和此活塞的制备方法。

这种类型的活塞包括可选择性地含有固体元件的凝胶元件，目的是与粘度在 $10\text{m Pa}\cdot\text{s}$ – $30,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ （或具有触变性质）范围的墨水结合使用，墨水放于装配于带有书写尖的一端的储墨水层中。

适于圆珠笔的墨水包括主要的三组，即：

为液体并具有低粘度的水溶液墨水，其用于通过缓冲体系或纤维储墨水层调节流速的书写工具；

溶剂型高粘度墨水，用于直接供给尖端的管状储墨水层；通过改变墨水的粘度来调节墨水在这种笔中的流动速率；和

中粘度的水溶液墨水，用于直接供给尖端的管状储墨水层。

在第三组中，通过将随动活塞放于墨水柱的顶部保证墨水没有流出储墨水管的后端是必要的。活塞在墨水中不溶，通常由润滑脂塞构成，所以有助于限制墨水含有的任何挥发性的溶剂蒸发（特别是水），而且在某种程度上有助于调节圆珠笔的流动速率。另外，当使用笔时，活塞沿着管子跟随墨水柱而动，这就是为什么称其为“随动”，这样可以避免储墨水层的壁上有任何残余的墨水沉积物。

在现有技术中，提到多种用作随动活塞的化学组合物，并且它们以一种或多种低挥发性的有机溶剂（特别指聚丁烯），连同用于形成润滑脂的二或三苜叉山梨醇型的增稠剂（JP6220418）为基础组成，所述的润滑脂相当于通过内部形成物理键（氢键和/或范德华键）获得的可逆半固态。为了保证在管内的适当性质，与笔贮存的条件无关，这些组合物通常表现出大的粘度。此外，当使用笔时，这些润滑脂易于粘在管的壁上，所以损害了储墨水层的外观。而且，上述粘附造成活塞材料的损失或变形，从而使系统功能失调，并具有墨水从管的后部漏出的危险性，还有墨水含有的易挥发的溶剂蒸发的危险性。而且万一发生冲击现象，上述随动活塞的高粘度可以导致墨水柱与活塞分离，造成书写中断或甚至永久

停止。

为了减少由于随动活塞的粘度引起的副效应，已研究了各种技术。这些技术包括将添加剂加入上述的润滑脂中，这种添加剂是聚（硅氧烷）改性的聚醚型（美国专利 5 348 989），或极性化合物（WO 98/04421），它易于改善沿管子的滑动性，并且尤其万一发生冲击时，保证墨水和随动活塞之间更好的接触。

美国专利 4 671 691 中描述的另一溶液由基于矿物油、聚丁烯、和镧盐处理的亲有机物质的粘土组成的粘弹性润滑脂组合物。在压力的作用下，在静止状态为高粘度的这些组合物基本上变成液体（在管内正常流动或万一发生冲击时随动活塞的快速移动）以便更好地跟随墨水。

不过，甚至剪切后，这种润滑脂的粘度还是相对的高，所以它们难于移动，尤其是当管充满时。

另外，由矿物油和聚丁烯的混合物制成的这种润滑脂的粘度作为温度的函数时，有大的变化，所以在温度明显变化和有时很恶劣（热气候、车的后窗，……）的条件下保存的笔能导致润滑脂塞变成液体，而且导致墨水从后端流出。

用如欧洲专利 0 792 759 中描述的铝硅酸盐增稠的硅油取代矿物油和聚丁烯的混合物常常形成随着温度的变化粘度没有剧烈变化的润滑脂。

但是，某些技术问题还存在。即将粘度高的这种组合物引入管子仍然很难，尤其是当管子直径小时。此外，所有前面建议的溶液的柔韧性仍然有限，因为它们的性质必须与所用的笔的特点相符，所以对每一种笔来说，需要完全重新形成随动活塞，即时间很长。

另外，这些润滑脂形成活塞，其具有过度变形能力，易于干扰书写质量。此外，这些润滑脂是透明的，在半透明或透明的管或储墨水层中可以看见活塞，从观察的外观来看，并不另人满意。

最后，当随动活塞也有固体元件时（如法国专利 2 709 444），那么固体元件必须带有闭合孔，因为润滑脂的粘度对它们来说太高，以致于不能透入开孔。这样的结构引起固体元件漂浮，所以使其特别不稳定。

本发明范围内开发的随动活塞目的是解决现有随动活塞的内在技术问题。

通过用于圆珠笔的随动活塞的第一个实施例可实现本发明的目的，所述的随动活塞包括稳定凝胶形式的元件，由锥形硬度计测量其硬度在 100×10^{-1} 毫米 (mm) - 400×10^{-1} mm 范围内。

在特别的变体中，凝胶元件由含有选自硅聚物、聚氨酯、聚酯和环氧树脂中的至少一种液体组分的反应介质制备的。

优选反应介质含有具有相同的化学性质并适于进行缩合或加成化学反应，尤其是氢化硅烷化的第一液体组分和第二液体组分。

在特指的实施例中，第一液体组分由提供有至少两个不饱和的乙烯官能团的至少一种硅聚物组成。

在另一个实施例中，第二液体组分由提供有至少两个 Si-H 官能团的硅聚物组成。

根据有利的特点，反应介质中的第一组分的不饱和乙烯官能团和第二组分的 Si-H 官能团的摩尔比在 1: 5-5: 1 范围内，优选在 1: 3-3: 1 范围内。

在另一个变形中，随动活塞还包括铂基氢化硅烷化剂，其浓度为铂用量在 0.1ppm-1000ppm 范围内。

根据有利的特点，不饱和乙烯官能团位于第一组分的硅聚物的链相对端。

根据另一个特点，含有第二组分的 Si-H 官能团的所述硅聚物为二甲基硅氧烷和甲基氢化硅氧烷的共聚物。

在另一个变形中，活塞还包括由至少一种惰性硅聚物如三甲基硅氧封端的聚（二甲基硅氧烷）组成的稀释剂。

在具体的变形中，活塞还包括选自白矿物油和异石蜡油和/或脂肪材料如脂肪酸酯，脂肪醇酯和三甘油酯中的至少一种润滑剂。

优选润滑剂的用量在 0.1 重量%-20 重量%范围内（凝胶的重量），优选在 0.2 重量%-12 重量%范围内。

在另一个变形中，活塞还包括由选自硅衍生物、氟衍生物和磷酸盐

衍生物中的至少一种衍生物组成的润湿剂。

所述的润湿剂在凝胶中的用量在 0.01 重量%-10 重量%范围内, 优选 0.1 重量%- 5 重量%。

在另一种变形中, 随动活塞还包括由细碎的石英组成的矿物填料, 其用量在 0.1 重量%-20 重量%范围内, 优选在 0.5 重量%-10 重量%。

另一种变形由加入随动活塞的颜料或染料组成, 其浓度在 0.1 重量%-20 重量%范围内, 优选 0.5 重量%-10 重量%。

在另一个实施例中, 随动活塞包括液体或凝胶元件, 在其内包括通过挤出或切碎由发泡剂和选自聚烯烃、聚苯乙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 中的至少一种组分的混合物获得塑料材料条形成的至少部分孔状固体元件。

优选所述的发泡剂为偶氮二碳酰胺。

在另一个实施例中, 随动活塞包括液体或凝胶元件, 将至少部分孔状固体元件引入其内, 其中该固体元件, 是在无压力的模具内, 通过将热粘合剂涂敷在粉末状的高分子量的聚乙烯上形成的。

在变型的实施例中, 随动活塞将第一实施例中的凝胶元件和上述的另一实施例中的固体元件结合而成。

本发明还提供了一种制备上述定义的随动活塞的方法, 其活塞用于由管子和球尖组成的笔, 其中管子形成储墨水层并装配于带有尖端载体的一端, 其特征为:

通过距笔尖远的开端将液体反应介质引入管中并位于墨水上方, 同时可选择性地添加催化剂;

在合适的情况下, 形成固体元件然后将其引入管中并进入液体介质中; 和

凝胶元件, 通过液体介质在原处进行化学反应制备。

在本方法的第一个变形中, 通过将具有相同的化学性质并适于进行缩合或加成化学反应, 尤其是氢化硅烷化的第一液体组分和第二液体组分混合制备反应介质。

在本方法的另一个变形中, 液体介质的凝胶化, 通过在 50°C-80°C 范

围内热处理几分钟到几小时而加速。

如果本发明的活塞的凝胶元件主要由具有初始粘度低的两种反应液体组分组成的介质制备，它在两种反应试剂以一定速率混合后凝固，该速率是温度函数，以便形成稳定而且均一、在管内具有良好的机械特性的凝胶。

混合后立即获得的液体介质容易被移动，易于引入储墨水层，而且易于脱气，与管的直径无关。其结果墨水和随动活塞之间的界面很清晰并很好地被确定，所以不仅可以改善管的视觉外观，而且还可以改善墨水柱和随动活塞间的粘合力，因此还可改善活塞抵抗储墨水管遭受冲击的能力，例如即使笔掉落时。

另外，通过后凝胶制备本发明的随动活塞的方法可以获得相对硬并密实的组合物（具有类似于粘弹体的性质）。与润滑脂不同，凝胶相当于不可逆的增稠状态，在此状态下，内部键实质上是通过胶联形成的化学键。这种凝胶活塞准确地跟随着墨水柱的移动，而没有在储墨水层上留下痕迹，所以由于书写移动时，没有损失厚度。本发明的随动活塞从管子使用开始到结束都保留其性质（凝胶状态的稳定性、笔流动速率、可渗透性、抵抗冲击性、管内的随动活塞的机械强度）。此外以硅化合物为基础，在优选实施例中制成的活塞的硬度作为温度的函数仅有小量变化。

最后，观察到本发明的活塞特别柔韧，因为通过改变两种初始液体组分的比率可以调节其性质，特别是硬度。这样随动活塞组合物可以适用于在不改变其基本组成的情况下特别的书写工具。

选择性地包括固体元件的上述凝胶活塞优选与低至中粘度的墨水或具有触变性的墨水结合使用，墨水放于装配于带有尖端的一端，而另一端开放的储墨水层中。这样可以防止墨水从储墨水层/管的后端流出，限制墨水中含有的易挥发溶剂蒸发，可以控制圆珠笔的流动速率。

自然，还可以实施始于仅一种液体组分的介质制备凝胶元件的方法，该液体组份适于通过物理处理（辐射、UV 或热处理）或胶联剂引发的化学反应在原处凝胶化。

制备上述随动活塞的一种方法优选通过将两种独立的液体试剂A和B

混合，胶凝然后在原处凝固以便获得均一的稳定弹性凝胶结构。

第一种试剂 A 由具有至少两个不饱和乙烯官能团，可能还包括甲基、乙基、苯基和/或 3, 3, 3-三氟丙基的至少一种硅聚物组成。通过实例，这种组分 A 可以选自下列物质：

乙烯二甲基封端的聚（二甲基硅氧烷），粘度（25℃下，和下面指定的所有其它粘度一致）在 2m Pa. s-1, 000, 000m Pa. s 范围内（如 Petrarch 体系产品 PS 433, PS445）；

乙烯苯基甲基封端聚（二甲基硅氧烷），粘度在 1000m Pa. s-100, 000m Pa. s 范围内（如 Petrarch 体系产品 PS 463）；

二乙烯基甲基封端聚（二甲基硅氧烷），粘度在 1000m Pa. s-100, 000m Pa. s 范围内（如 Petrarch 体系产品 PS 483 PS 488）；

二甲基硅氧烷和乙烯基二甲基封端甲基乙烯基硅氧烷共聚物（如 Petrarch 体系产品 PS 483 ）；

二甲基硅氧烷和三甲基硅氧封端的甲基乙烯基硅氧烷共聚物，粘度在 250m Pa. s-300, 000m Pa. s 范围内；和

二甲基硅氧烷和乙烯基二甲基封端的二苯基硅氧烷共聚物，粘度在 500m Pa. s-150, 000m Pa. s 范围内（如 Petrarch 体系产品 PS 735 PS 736 PS784）；

优选使用硅共聚物或由许多乙烯官能团封端的聚合物，粘度在 200m Pa. s-165, 000m Pa. s 范围内，优选在 1000m Pa. s-5000m Pa. s，二甲基硅氧烷成分的最少用量为 50%。

在适当情况下，根据聚合物的粘度，产品中的乙烯基团的用量在 0. 025mMol/g-0. 300mMol/g 范围内。

聚合物中的易挥发物质的最高用量为 3%。

第二种试剂 B 由提供有至少两个 Si-H 官能团的至少一种硅聚物组成。通过实例，硅聚物可以选自下列物质：

聚甲基氢化硅氧烷，粘度在 1m Pa. s-1000m Pa. s 范围内（如 Petrarch 体系产品 PS118 PS 122）；

二甲基硅氧烷和甲基氢化硅氧烷共聚物，粘度在 10m Pa. s-100, 000m

Pa. s 范围内（如 Petrarch 体系产品 PS 123 PS 124）；

苯基甲基硅氧烷和甲基氢化硅氧烷共聚物，粘度在 10m Pa. s-1000m Pa. s 范围内（如 Petrarch 体系产品 PS128.5）；和

带有终端氢原子的聚甲基硅氧烷，粘度在 1m Pa. s-20,000m Pa. s 范围内（如 Petrarch 体系产品 PS 542 PS 545）；

通过与液体介质中的组分 A 混合及氢化硅烷化反应，组分 B 使形成引起均一稳定凝胶态的三维格子是可能的。

对组分 B 来说，优选使用聚甲基氢化硅氧烷聚合物或二甲基硅氧烷和每个分子中至少含有三个甲基氢化硅氧基团的甲基氢化硅氧烷共聚物，粘度在 20m Pa. s-10,000m Pa. s 范围内。

组分 A 和 B 的用量以这样的方式调节，即乙烯基或不饱和乙烯官能团的摩尔数和 Si-H 官能团的摩尔数的比率在 1: 5-5: 1 范围内，优选在 1: 3-3: 1。

为了进行氢化硅烷化反应，或使其加速，或明显地改善其效率，应将催化剂 C 加入 A 和 B 的混合物中。

通过实例，催化剂 C 选自下列物质：

溶剂中的铂/二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物溶液（如 Petrarch 体系产品 PC 072）；

混合在乙烯封端聚二甲基硅氧烷溶液中的铂/二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物（如 Petrarch 体系产品 PC 075）和

环状乙烯甲基硅氧烷中的铂/环乙烯基甲基硅氧烷络合物溶液（如 Petrarch 体系产品 PC 085）；

催化剂以这样用量存在，即足以提供铂的浓度在 0.1ppm-1000ppm 范围内。

液体反应介质优选包括稀释剂（I）。这种稀释剂由选自下列物质的惰性硅聚物组成：

聚二甲基硅氧烷，粘度在 1m Pa. s-2,500,000m Pa. s 范围内，优选在 10m Pa. s-1,000,000m Pa. s 范围内（如来自 Siventio 的 NMI 油）；

聚苯基硅氧烷；

聚甲基苯基硅氧烷；和

二甲基硅氧烷和二苯基硅氧烷共聚物，粘度在 50m Pa. s-500,000m Pa. s 范围内（如 Petrarch 体系产品 PS 160 PS 162）；

优选使用硅聚物或由三甲基硅氧基团封端的共聚物。

在组合物中起稀释剂作用的聚合物可以改善液体介质的初始性质（粘性）和凝胶的最终性质（硬度、润滑性）。

在某些情况下，将一种或多种添加剂加入活塞组合物中是有利的，如特指的下列物质：

如选自石英、滑石粉和碳酸钙的填料 D。

优选使用微细化，选择性地经过疏氢处理的细碎石英，填料用量为 0.1 重量%-20 重量%，优选 0.5 重量%-10 重量%。

这种填料可以调节凝胶的物理性质（特别指硬度）和减少凝胶在笔的管/储墨水层壁上的粘合力。

在本发明的一个变形中，体系（A+B+C+D+I）可以由两组分的硅体系组成，硅体系适于在室温下凝固，如 Siventio 产品其范围为 NG3712、NG3714、或 NG3716（由 Huls 硅销售）。

在某些情况下，将一种或多种润滑剂 E 加入活塞组合物中是有利的，所述试剂选自下列物质：

白或透明矿物油（即由 Witco 销售的基于烃的 70/28 型 Sementol 油）

异石蜡油；和

脂肪物质如脂肪酸酯、脂肪醇酯、三甘油酯。

优选使用与凝胶相容的矿物油，其没有渗出的问题，浓度在 0.1 重量%-20 重量%范围内，优选 0.2 重量%-12 重量%。

润滑剂通过限制其与壁的粘合力还保证凝胶活塞在管内很好地跟随着墨水。

可将这种试剂加入含有组分 A 和 B 的液体介质中，在混合前或混合后立即加入相等的量。不管怎样，在 A 和 B 混合后，优选立即加入带硫的化合物或带胺的化合物或可能破坏氢化硅烷化催化剂 C 的任何其它化合物的物质，以便长时间的保持催化剂恒定的活性。

在本发明的另一个变形中，将湿润剂 F 加入组合物是有利的，以便提供墨水柱和随动活塞之间的粘合力，这样可以改善组件抵抗冲击的能力。

借助于实施例，添加剂选自下列物质：

硅衍生物；

氟衍生物；和

磷酸盐衍生物。

这种添加剂使用浓度在 0.01 重量%-10 重量%范围内，优选在 0.1 重量%-5 重量%。添加剂优选在 A 和 B 混合后立即加入。

在本发明的另一个变形中，将着色材料 G 加入组合物中是有利的，其中 G 选自下列的物质，如：

有机颜料：偶氮颜料，酞菁、喹吡 (quinacriolon)；

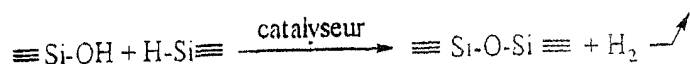
无机颜料：二氧化钛、氧化铁和

溶于有机物的染料：溶剂红 27、溶剂蓝 35。

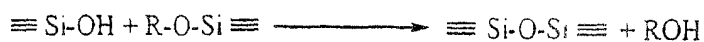
A 和 B 混合后，优选立即加入这种添加剂 G，其用量在 0.1 重量%-20 重量%范围内，优选 0.5 重量%-10 重量%。

在本发明中，可以进行其它凝胶反应，以形成随动活塞。美国专利号 5 079 300 (DUBROW 等人) 描述了涉及的反应和物质，如包括：

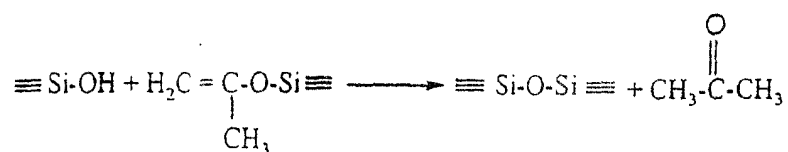
(i) 硅醇和硅烷官能团之间的反应



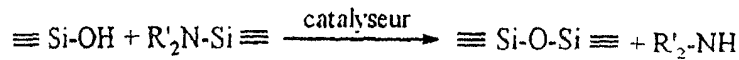
(ii) 硅醇和烷氧官能团之间的反应



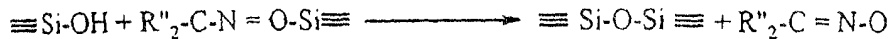
(iii) 硅醇和环氧官能团之间的反应



(iv) 硅醇和胺官能团之间的反应



(v) 硅醇和脲之间的反应



一般来说，凝胶随动活塞可以通过选自下列体系的两组分 A 和 B 之间的选择性的催化化学反应形成。

聚胺酯：如美国专利号 4 600 261 和 4 634 207 中描述的：

环氧

聚酯

聚丁基；和

聚丙烯酸酯

在本发明的另一个变形中，将抑制剂 H 加入氢化硅烷化反应中是有利的，以便增加液体组分 A 存留的时间。如这种抑制剂可以选自下列物质：

二烷基 脱羧酯（如美国专利 4 256 870，美国 4 476 166 描述的）

二烷基二羧酸乙烯酯（如美国专利 4 347 346 描述的）

乙烯醇（美国专利 3 989 866 和美国专利 4 336 364 描述的）

苯并三唑（benzotriazol）衍生物；和

短链乙烯基硅氧烷

用这种方法获得的凝胶随动活塞的特点是相应于锥形压痕值的硬度值在 $100 \times 10^{-1} \text{mm}$ - $400 \times 10^{-1} \text{mm}$ 范围内，优选 $200 \times 10^{-1} \text{mm}$ - $360 \times 10^{-1} \text{mm}$ （在 25 °C 下，根据 DIN51580 标准使用锥重 102.5 克 (g)，导杆重 47.5 克的 Petrotest PNR 10 硬度计测量）。

此外，至少部分插入所述凝胶元件或任何液体元件中的以形成支撑的固体元件可以加强或加固得到的均一凝胶，在其内，虽然稳定，但还

保留少量的相对活动性。这个实施例表示了凝胶在中心有变形倾向时的特殊优势。通过实施例，当随动活塞凝胶元件遭受向尖端流动的墨水引起的吸入时，在直径大的储墨水层上可观察到这种现象。

为了提供这种功能，固体元件的表观密度小于或等于液体元件或凝胶的密度。但是固体元件的形状和颜色（白或彩色）可以是任意的，其断面可以是圆柱形或多边形（正方形、三角形、六角形）。而且，固体元件是多孔状的，可以包括与其表观密度更相匹配的同轴凹陷。

固体元件可以由各种材料制备，与粘合剂或热封剂混合或叠加。优选使用下列两种方法之一制备固体元件：

1) 挤出和切碎塑料材料条，该塑料材料条选自聚烯烃和聚苯乙烯中的至少一种组分和优选由偶氮二碳酸胺组成的发泡剂的混合物获得的。在温度的作用下，发泡剂分解释放出气泡（氮气），所以材料内产生“闭合孔”型孔。固体元件的密度，通过合适的选择基体材料和引入其中的发泡剂的用量来调节，以使其同液体元件或凝胶的表面自动变得平整。所以如果塑料材料开始被充满，固体元件的表观相对密度可在 0.5-1.0 范围内，甚至更高。在适当的情况下，移动的固体元件与相对密度在 0.8-1.1 范围内的液体或凝胶元件结合使用。

2) 通过热粘合涂敷高分子量聚乙烯的粉末，如来自 Targou 的 Hostalen GUR 8020（由 Hoechst 销售），在无压力的模具内进行热粘合。在热的作用下，这些粉末在表面上融化，它们的颗粒彼此粘合，所以形成由开放孔组成的孔状排列。在这种情况下，固体元件的密度由组成它的材料的性质决定，以保证固体元件位于液体或凝胶支撑元件的表面。其密度比支撑元件的密度稍微小一些，所以使它能渗入孔中。

另外，在另一个变形中，固体元件由适于产生泡沫的任何材料组成。

在本发明的范围内开发的随动活塞可用于具有直径在 1 毫米-30 毫米或更大的管/储墨水层的圆珠笔。

用各种步骤制备上述的圆珠笔；

首先，在带有尖端载体和圆珠的一端提供有形成管的储墨水层；

然后，将墨水引入储墨水层；和

制备反应液体介质，如按预定比率混合组分 A 和 B、催化剂 C 和添加剂 D-I。反应介质还可以由结合试剂或用于凝胶目的处理的单一组分组成。

在第一种方法中，借助于至少一个计量泵，通过距离其尖端远的一端将用此方法获得的反应混合物立即引入含有墨水的管/储墨水层。在另一种方法中，连续混合和反应开始后，通过两个计量泵将随动活塞引入管。即使流水线停止，第二种方法还可以防止凝胶在储墨水层中硬化。在任何情况下，液体介质中的各种组分之间的反应速率相对低，所以基本上由管/储墨水层内的化学反应形成凝胶元件，即在原处而不是在液体介质移动过程中。

因笔的特点有如下需要时，可将上述型式的固体元件引入液体介质中：

如固体元件有开孔，那么液体介质渗入其孔结构并充满孔，从而增加其密度并使其稳定；

含有墨水和随动活塞的管，通过离心作用脱气时，同时液体介质还仍然是液体；和

在完成步骤的过程中，随动活塞的凝胶元件经加热进入加速胶凝进程，加热温度在 50°C-80°C 范围内，进行加速操作。根据所选择的胶凝条件，这种操作需要几分钟至几小时。

实施例

下面的实施例并不是限制。从整体上考虑用量的数量级。

使用按下述方法制备的圆珠笔评价实施例 1-14 和比较例 1-2 中的随动活塞的有效性：

其内径为 5 毫米的储墨水管充满墨水（见表 1）以形成管壳；

将珠固定于笔上；

随动活塞以反应液体介质或润滑脂（比较例）形式引入管壳，其粘度在 10m Pa. s—10,000m Pa. s 范围内；和

按每分钟 2000 转的速率使管壳旋转 10 分钟。

用于制备这些管壳的墨水的配方列于表 1 中：

成分	用量 (重量%)
着色物质	8.0
水	68.9
共溶剂	20.0
树脂	2.0
防腐剂	1.0
杀菌剂	0.1

本发明的随动活塞的实施例列于下列实例中：

实例 1

本发明的凝胶随动活塞，通过组成参考 NG3712 S3，由 Sivento 制造和销售的两种液体物质混合而得。

1 号试剂

组分 A 的部分 (1)，粘度为 1000m Pa. s 的 29.0%的乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷。

稀释剂 (I) 的部分 (1)，粘度为 1000m Pa. s 的 67.9%的三甲基硅氧封端的聚二甲基硅氧烷。

组分 C，含有 1%铂的 0.2%催化剂。

组分 D，2.9%的疏氢处理的石英。

2 号试剂

组分 A 的部分 (2)，粘度为 1000m Pa. s 的 48.1%的乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷。

稀释剂 (I) 的部分 (2)，粘度为 1000m Pa. s 的 48.5%的三甲基硅氧封端的聚二甲基硅氧烷。

组分 B，含有 0.7%甲基氢化硅氧烷基团的 0.5%的二甲基硅氧烷和甲基氢化硅氧烷共聚物。

组分 D，2.9%的疏氢处理的石英。

在高速搅拌下，混合两种液体物质 1 和 2，以使 1 号物质与 2 号物质的重量比为 1.32。将混合获得的液体反应介质引入上述墨水笔的储墨水层内。然后以 2000rpm 的速率离心总成 10 分钟，然后在 50℃下贮存 18 小时，以保证随动活塞完全凝胶化。

表 2 总结了本发明的随动活塞的实例。

表 2

Components	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	Ex.7	Ex.8	Ex.9	Ex.10	Ex.11	Ex.12	Ex.13	Ex.14
试剂1 SIVENTO NG 3712 S3	57%	20%	15%	15%	50%	27.5%	50%	54%	17.0%	66, 7%	50%	45%	50%	45%
试剂2 SIVENTO NG 3712 S3	43%	30%	30%	30%	50%	22.5%	45%	41%	8.3%	33, 3%	45%	45%	50%	55%
试剂1 SIVENTO NG 3712 S6						27.5%								
试剂2 SIVENTO NG 3712 S6						22.5%								
试剂1 SIVENTO NG 3712 S7														
试剂2 SIVENTO NG 3712 S7														
试剂1 SIVENTO NG 3712 S8														
试剂2 SIVENTO NG 3712 S8														
试剂1 SIVENTO NG 3712 S1														
试剂2 SIVENTO NG 3712 S1														
试剂1 SIVENTO NG 3716 S1														
试剂2 SIVENTO NG 3716 S1														
试剂1 SIVENTO NG 3716 S4														
试剂2 SIVENTO NG 3716 S4														
E/ 硅油 NM1.1000		50%												
E/ 硅油 NM1.5000														
E/ 硅油 NM1.10000														
E/ 昇石蜡油 SEMTOL														
胶凝条件														
at 50°C	18小时	18小时	18小时	18小时	12小时或4天	4小时或4天	4小时或2天	4小时或2天	20小时或7天	20小时或7天	4小时或2天	4小时或2天	4小时或2天	4小时或2天
at 22°C														
at 20°C														

并列评价本发明的两组分实施例与现有技术润滑脂型的两个单一组分的随动活塞组合物。

比较例 1

硅油 NM1.5000	94.6%
疏氢处理的细化石英	5.2%
聚醚改性的硅湿润剂	0.2%

在强机械搅拌下，使石英分散于油中，以便获得完全均一的润滑脂。

比较例 2

聚丁烯	41.0%
矿物油	55.7%
硬酯酸铝	3.3%

随后进行研磨由混合法制备的润滑脂。

下面描述的随动活塞进行各种测试：

评价初始液体混合物的粘度

在 20℃下，用装配有锥和板系统 C60/1 型（实施例 1-14）或 C20/1 型（比较例 1 和 2）的 Haake Rheostren RS150 流动仪测量其粘度。

评价在管/储墨水层内制备随动活塞的方法

用定性方式，使用下列尺度评价进行移动、将其引入圆珠笔的管/储墨水层的容易性，随动活塞脱气性。作为评价标准的这些尺度如下：

- 4：移动、引入管和脱气容易
- 3：移动、引入管容易脱气适中
- 2：移动容易、引入管和脱气适中
- 1：移动、引入管和脱气可能但困难
- 0：移动、引入管和脱气很困难或不可能

测试墨水的活塞性能

使用圆珠笔进行自动书写 4x100m 进行测试，每 100m 测试一次墨水流动速率。这有助于评价书写的规则性，流动速率在 100m 和 400m 之间变化的方法如下：

- 4：流动速率变化 ≤ 2%

- 3: $2\% < \text{流动速率变化} \leq 5\%$
- 2: $5\% < \text{流动速率变化} \leq 10\%$
- 1: $10\% < \text{流动速率变化} \leq 15\%$
- 0: 流动速率变化 $> 15\%$

圆珠笔外观

使用下列两个标准评价圆珠笔的外观：

在给定长度的墨水柱和随动活塞用完（我们规定为自动书写 400 米）后，测试管的外观或（清洁排空），测试标记如下：

- 4: 管上无痕迹
 - 3: 在其初始位置有随动活塞的残余
 - 2: 随动活塞和/或墨水存在小的痕迹
 - 1: 随动活塞和/或墨水沿管有显著的痕迹
 - 0: 管上有随动活塞和/或墨水有规则的痕迹
- 书写 400 米前和后的墨水/随动活塞界面的外观
- 4: 完全规则和水平的界面
 - 3: 规则但倾斜的界面
 - 2: 很规则的界面
 - 1: 不规则，相对水平的界面
 - 0: 不规则包括凹陷和/或气泡的界面

圆珠笔抵抗冲击的能力

为了研究笔抵抗冲击的能力，从 1.5 米的高度将其仍到混凝土地上 3 次，以便通过后端接收冲击。使用下列尺度，评价经受冲击后的每支笔：

- 4: 系统未变化，可以立即书写
- 3: 墨水和随动活塞轻微退后，书写开始轻微受阻
- 2: 少量退后，随动活塞变形
- 1: 随动活塞退后和/或完全变形
- 0: 墨水从管的后端流出

温度影响

- a) 粘度

为了评价温度对随动活塞的粘度的影响，在 20°C 和 50°C 下测试组合物的粘度。

使用剪切级为 1 s^{-1} 的装有 20 毫米锥/板体系的 Haake Rheostress RS 150 流动仪进行测试。

b) 硬度

温度对实施例 1-14 中的凝胶随动活塞的硬度影响，使用装配有 102.5g 锥和 47.5g 导杆的 Petrotest PNR10 硬度计进行测试由硬度的变化决定。

测试结果以在 20°C-50°C 之间粘度或硬度的变化百分数表示，使用下列尺度：

- 4: 20°C-50°C 变化 $\leq 5\%$
- 3: $5\% < 20^\circ\text{C}-50^\circ\text{C}$ 变化 $\leq 10\%$
- 2: $10\% < 20^\circ\text{C}-50^\circ\text{C}$ 变化 $\leq 20\%$
- 1: $20\% < 20^\circ\text{C}-50^\circ\text{C}$ 变化 $\leq 30\%$
- 0: 20°C-50°C 变化 $> 30\%$

管内随动活塞的性质

为了确认随动活塞是否停在管内位置而与贮存条件（位置、温度）无关，以保证墨水不流出，将每支圆珠笔在 55°C 恒温炉中朝上放置于空中。

贮存 1 周后测试笔，使用下列标准标记：

- 4: 墨水和随动活塞系统没有退回
- 3: 墨水和随动活塞系统轻微退回
- 2: 墨水和随动活塞系统退回和/或变形
- 1: 墨水和随动活塞系统严重退回和/或变形
- 0: 墨水流出管的后端

用于随动活塞的全部平均分

这是每次实验的算术平均值。

所有测试结果列于表 3

表 3
单组分和双组分随动活塞进行的测试结果

	液体介质 初始粘度	25°C时最终 凝胶硬度	最终凝胶 维氏硬度 (Volland)	方法	流动速率 的规则性	外观	界面	抗冲 击性	温度的影响	50°C时管 的性质	平均分
实施例 1	1360 mPa.s	332 10 ⁻¹ mm	5.2 g	4	3	3	4	4	3	4	3.6
实施例 2	950 mPa.s	345 10 ⁻¹ mm	4.3 g	4	4	3	4	3	3	3	3.4
实施例 3	1280 mPa.s	277 10 ⁻¹ mm	10.9 g	4	3	3	4	3	4	3	3.4
实施例 4	2215 mPa.s	255 10 ⁻¹ mm	14.8 g	3	3	3	3	3	4	4	3.3
实施例 5	1350 mPa.s	295 10 ⁻¹ mm	8.5 g	4	3	3	3	3	3	4	3.3
实施例 6	1400 mPa.s	281 10 ⁻¹ mm	10.3 g	4	4	3	4	4	4	4	3.8
实施例 7	1110 mPa.s	302 10 ⁻¹ mm	7.7 g	4	4	4	4	4	3	4	3.8
实施例 8	1090 mPa.s	325 10 ⁻¹ mm	5.6 g	4	4	4	4	4	4	4	4.0
实施例 9	1690 mPa.s	100 10 ⁻¹ mm	126.2 g	3	3	3	4	3	3	4	3.4
实施例 10	1540 mPa.s	400 10 ⁻¹ mm	2.0 g	4	3	3	3	3	3	3	3.1
实施例 11	1325 mPa.s	306 10 ⁻¹ mm	7.3 g	4	3	3	4	3	4	4	3.6
实施例 12	1568 mPa.s	318 10 ⁻¹ mm	6.2 g	4	3	3	4	3	3	3	3.3
实施例 13	1230 mPa.s	327 10 ⁻¹ mm	5.5 g	4	4	3	4	3	4	4	3.7
实施例 14	1290 mPa.s	315 10 ⁻¹ mm	6.5 g	4	4	4	4	4	4	4	4.0
比较例 1	185225 mPa.s	>400 10 ⁻¹ mm	<2.0 g	2	3	2	2	3	4	3	2.7
比较例 2	284885 mPa.s	>400 10 ⁻¹ mm	<2.0 g	1	2	0	1	1	0	0	0.7