



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237622

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 27 06 83
(21) PV 4733-83

(51) Int. Cl.⁴

B 43 K 8/02

(40) Zveřejněno 16 01 85

(45) Vydáno 16 02 87

(75)

Autor vynálezu

BARTUŠEK TOMÁŠ, STUDENÁ,
LAZÁR MILAN RNDr. DrSc, BRATISLAVA
MAREK VOJTĚCH, DAČICE

(54) Způsob výroby porézních polymerních psacích hrotů
do psacích prostředků

Porézní polymerní psací hroty jsou určeny k použití do psacích prostředků, které jsou známy pod názvy popisovače nebo značkovače.

Vynález řeší způsob výroby těchto hrotů, a to způsob výroby z práškového polyethylenu nebo polypropylenu sintrováním. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se práškové polymery před sintrováním zesítují, a to působením gama záření, anebo působením organického peroxidu, případně kombinací obou způsobů.

Způsob výroby porézních polymerních psacích hrotů do psacích prostředků, a to způsob výroby podle předloženého vynálezu je možno dále použít pro výrobu jakýchkoliv jiných porézních polyethylenových anebo polypropylenových předmětů.

Předmětem vynálezu je způsob výroby porézních polymerních psacích hrotů do psacích prostředků, a to do těch psacích prostředků, které jsou obvykle známy pod názvy popisovače nebo značkovací. Jedná se o takové psací hroty, které jsou vyrobeny z kompaktní a pružné, přitom však porézní polymerní plastické hmoty a které jsou určeny pro použití v těch případech, kdy je požadováno, aby se kvalita vytvořené stopy písma neměnila, a to v celém průběhu používání těch psacích prostředků, které byly těmito psacími hroty osazeny. Dále je požadováno, aby kvalita stopy písma zůstala zachována, a to jak při pomalém psaní, tak při psaní vysokou rychlostí. To znamená, že psací hrot musí dokonale zajišťovat transport psacích tekutin z jejich zásobníků a musí zajišťovat, že nebude docházet ke přerušování přívodu psací tekutiny anebo naopak k nadměrnému spouštění psací tekutiny.

Pro dosažení a zachování těchto požadovaných vlastností psacích hrotů musí být zajištěno dosažení rovnoměrné porézní struktury vyrobených psacích hrotů. Velikost pórů psacích hrotů se musí pohybovat v rozmezí 0,025 až 0,25 mm, jednotlivé póry musí být navzájem dokonale a rovnoměrně propojeny a celkový obsah navzájem propojených pórů ve hrotech se musí pohybovat v rozmezí 35 až 75 %, přičemž musí být dále zaručeno, že hroty s uvedenou, porézní strukturou budou dostatečně pružné a kompaktní a nebudou se při psaní drolit a lámat.

Podle dosud známého stavu techniky se uvedené porézní, polymerní psací hroty vyrábí sintrováním práškových polymerů, a to v převážné většině případů sintrováním práškového polyetyleny, přičemž se velikost pórů reguluje velikostí částic polyetyleny a způsobem sintrování. Souhrnně je možno říci, že čím větší budou částice polyetyleny, tím větší budou póry v psacích hrotech a naopak. Při sintrování práškových polymerů je nutno zvolit takovou teplotu, při které je dosaženo optimální viskozity taveniny práškového polymeru. Práškový polymer musí být dostatečně tekutý, aby došlo v krátké době ke slinutí jeho jednotlivých částic, přitom však nesmí viskozita polymeru peklesnout pod určitou hodnotu, při které by jednotlivé částice ztratily svůj tvar, došlo by k jejich slinutí, a tím k uzavření pórů mezi částicemi.

Jelikož je tepelná vodivost porézních polymerů velmi malá, dochází současně se změnou teplot k výrazným změnám viskozit tavenin polymerů a dosažení pravidelné porézní struktury porézních polymerních psacích hrotů, společně s jejich dostatečnou pevností a pružností bez makropresklín, které vznikají kontraktací po nadměrném slinutí některých částic systému, je velmi obtížné.

Pokud se týká samotného sintrování, postupuje se při výrobě porézních polymerních psacích hrotů doposud známými způsoby např. tak, že se práškový lineární polyetylen s molekulovou hmotností 10^6 g/mol. nejdříve přeseje přes síta s určitou zvolenou velikostí ok. Takto získaný práškový polyethylen s velikostí částic v požadovaném rozmezí se naplní do formy, ve které se zahřeje na 150 až 160 °C. Současně se zahříváním polyethyleny se formou protlačuje dusík nebo kysličník uhličitý, a to společně s parami rozpouštědla polyethyleny. Rozpouštědlo urychluje slepení povrchových částic polyethyleny a inertní plyn napomáhá vytvoření a zachování navzájem propojených pórů v soustavě práškového polyethyleny.

Podle jiného způsobu se práškový polyethylen smíchá s práškovým, nejčastěji ve vodě rozpustným plnivem. Po tepelném zpracování a vytvarování směsi do tvaru psacího hrotu se pak plnivo z hotového výrobku vyextrahuje.

Popsáno je též použití směsi dvou druhů lineárního práškového polyethyleny s molekulovou hmotností $2 \cdot 10^5$ a $1 \cdot 10^6$ g/mol. Polymer s nižší molekulovou hmotností je při sintrování tekutější, a tím zajišťuje spojení částic. Polymer s vyšší molekulovou hmotností pak zajišťuje udržení porézní struktury, a to i při určitých výkyvech v teplotě v průběhu sintrování, a to uvnitř porézního tělesa. Sintrování se provádí při teplotě 170 až 200 °C, a to po dobu 5 až 30 minut. Po této době se takto vyrobený porézní, polymerní psací hrot ochlazuje na teplotu 70 °C, a to postupně po dobu 3 hod. Při tomto pozvolném ochlazování probíhá rekrytalizace polymeru a podíl pórů se tím zvětší.

Výroba porézních polymerních psacích hrotů doposud známými způsoby však přináší celou řadu nevýhod. Používaná výrobní zařízení jsou složitá, na obsluhu i údržbu velmi náročná. Semotné výrobní postupy jsou zdoluhavé, komplikované a neproduktivní a nezaručují dosažení požadované, rovnoměrné a reprodukovatelné porézní struktury, a tím požadované kvality porézních, polymerních psacích hrotů. Doposud známými způsoby vyrobené porézní polymerní psací hroty mají v řadě případů velmi nízkou pórovitost a velmi obtížně propouštějí psací tekutiny.

Dále se vyskytují případy, kdy je naopak pórovitost doposud známými způsoby vyrobených porézních polymerních psacích hrotů příliš vysoká a psací hroty se při psaní drolí a lámou. Nízká pórovitost psacích hrotů je způsobena tím, že došlo k nadměrnému slinutí částic práškového polymeru. V případě vysoké pórovitosti psacích hrotů je naopak příčinou nedokonalé slinutí částic práškového polymeru.

Další nevýhodou doposud známými způsoby vyrobených porézních polymerních psacích hrotů je skutečnost, že při způsobu výroby porézních polymerních psacích hrotů sintrováním za přítomnosti práškových plniv a následnou extrakcí plniv, není možno zaručit, že bude extrakce plniv dokonalá. Zbytky plniv pak jednak narušují porézní strukturu hrotu a dále pak v řadě případů dochází k nežádoucím chemickým reakcím mezi zbytky plniv a barviv, která byla použita pro výrobu příslušných psacích tekutin. Výsledkem těchto reakcí je vznik nežádoucích sraženin a usazenin ve psacích tekutinách, které jsou ve psacích hrotech obsaženy, změny barevných odstínů psacích tekutin, změny jejich viskozity, vedoucí až ke vzniku gelů, což se ve svém důsledku projevuje zhoršením až ztrátou psacích vlastností těchto psacích prostředků, které byly tímto způsobem vyrobenými porézními polymerními psacími hroty osazeny.

Zhoršení až ztráta psacích vlastností jsou způsobeny tím, že vznikající sraženiny a gely ucpávají póry psacích hrotů, a tím dochází k omezení až zastavení průtoku psacích tekutin hroty, a tím tedy k omezení až ztrátě psacích vlastností. Při výrobě psacích tekutin je pak možno používat pouze taková barviva, u kterých k nežádoucím chemickým reakcím s plnivem nedochází a která tedy vznik nežádoucích, chemických reakcí vylučují. Pro určení vhodnosti použití příslušných barviv je proto nutno provádět řadu náročných, dlouhodobých zkoušek, což podstatně zvyšuje náklady na výzkum a vývoj a prodlužuje dobu potřebnou pro zavedení výroby příslušných psacích prostředků.

Uvedené nevýhody jsou odstraněny způsobem výroby porézních, polymerních psacích hrotů do psacích prostředků, a to způsobem výroby podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se pro výrobu porézních polymerních psacích hrotů použije práškový polyethylen nebo práškový polypropylen a tím, že se uvedené práškové polymery před vlastním sintrováním částečně zesítují, a to buď působením gama záření, anebo působením organického peroxidu, jehož teplota rozkladu je pod bodem tání práškového polyethylenu nebo polypropyleny. Je možno použít též kombinaci obou uvedených způsobů.

Při částečném zesílení polyethylenu nebo polypropyleny vzroste obsah příčných vazeb v makromolekulovém systému polymerů, a tím se mění jejich reologické vlastnosti. Částečným zesílením polymerů vzniklé příčné vazby, a to příčné vazby mezi řetězci polyethylenových nebo polypropylenových makromolekul vyztuží zrnka polymerů a to tak, že si uvedená polymerní zrnka zachovají svůj tvar, a to i v případě, že se v průběhu sintrování polymerní zrnka vyhřejí nad svoji teplotu tání. Polymerní zrnka si zachovají svůj tvar i v případě, že jsou nad svoji teplotu tání ohřívána dlouhodobě.

Stupeň zesílení a z něho pak vyplývající obsah příčných vazeb v makromolekulovém systému práškového polyethylenu nebo práškového polypropyleny a z obsahu příčných vazeb pak vyplývající potřebné zvýšení viskozity polymerů je možno upravit dávkou gama záření anebo pak množstvím přidaného organického peroxidu k práškovému polymeru. Případně je též možná kombinace obou uvedených způsobů.

Pokud se týká způsobu výroby porézních polymerních psacích hrotů je možno používat jak diskontinuální technologii, kdy se práškový polyethylen nebo práškový polypropylen nasype do forem, které jsou ve tvaru a rozměru psacích hrotů. Po ukončení sintrování se pak formy rozeberou a hotové psací hroty se z forem vyjmou.

Dále je možno používat kontinuální způsob výroby porézních polymerních psacích hrotů, kdy se např. práškový polyethylen nebo práškový polypropylen postupně dávkuje mezi dva nekonečné pohyblivé pásy, které mají povrch vytvářený do profilu tak, že po spojení dvojice plechů se vytvoří válcovitá dutina o průměru psacího hrotu. V násypné části se pásy zbíhají, a tím se dosáhne stlačení práškového materiálu.

Po stlačení práškového materiálu pak dvojice přitlačených pásů prochází vyhřívanou zónou, kde se pásy společně s práškovým polymerem vytemperují na teplotu, která je potřebná k sintrování polymeru. Z rozcházejících se nekonečných pásů pak vystupuje nekonečná, porézní tyčinka, která se ochladí a dále se pak mechanicky opracovává. Mechanické opracování tyčinky spočívá v jejím dělení na úseky o délce psacích hrotů a nejčastěji pak oboustranném zahrocení takto získaných tyčinek. Tím je výroba porézních, polymerních psacích hrotů ukončena.

Způsob výroby porézních polymerních psacích hrotů, a to způsob výroby podle vynálezu, pak přináší řadu výhod a zlepšení. Jelikož je možno provádět sintrování práškového polyethylenu nebo práškového polypropylenu při podstatně vyšším rozsahu teplot než při sintrování, které je prováděno doposud známými způsoby, přičemž je dále zaručeno, že nedojde k deformaci zrn polymeru a jejich spojení bude dokonalé, je tím dosaženo podstatného zjednodušení zařízení, které se pro výrobu porézních polymerních psacích hrotů sintrováním používá.

Je tedy možno použít zařízení s podstatně sníženými nároky na jeho obsluhu a údržbu, přičemž je dále zaručeno, že bude dosaženo podstatně zvýšené rovnoměrnosti pórů, a to jak na vnější, tak ve vnitřní části způsobem podle vynálezu vyrobených porézních polymerních psacích hrotů a je naprosto vyloučeno, že dojde v průběhu sintrování práškových polymerů k deformaci a ke slnutí jejich částic, a tím k narušení porézní struktury psacích hrotů.

Tím je zaručeno zajištění výroby porézních polymerních, psacích hrotů s rovnoměrnou a podle požadavků volitelnou porézní strukturou, a to za současného snížení nákladů na výrobu a při zvýšení produktivity výroby.

Způsobem podle vynálezu mohou být tedy vyrobeny porézní polymerní psací hroty, a to podle požadavků jak s nízkou tak s vysokou pórovitostí, přičemž je vždy zaručeno, že porézní struktura psacích hrotů bude rovnoměrná a pravidelná a jednotlivé póry budou navzájem dokonale propojeny.

Způsobem podle vynálezu vyrobené porézní polymerní psací hroty jsou dostatečně pružné a houževnaté, a to v celém rozsahu požadovaných pórovitostí, tzn. v rozsahu 35 až 75 % volného vnitřního objemu navzájem propojených pórů. Způsobem podle vynálezu vyrobené porézní polymerní psací hroty se při psaní nedrolí a nelámou, a to ani v případech, kdy je vyvínut vysoký tlak na psací podložku.

Způsobem podle vynálezu vyrobené porézní polymerní psací hroty se tedy vyznačují velmi dobrými psacími vlastnostmi. Průtok psacích tekutin hroty je plynulý a rovnoměrný, výsledná stopa písma psacích prostředků je dostatečně sytá a výrazná, a to bez přerušování nebo neopak nežádoucího přesycení, které způsobuje její rozpíjení na psací podložce a proskakování psací podložkou.

Vynález je blíže osvětlen na dále uvedených příkladech jeho provedení.

Příklad 1

Práškový lineární nízkotlaký polyethylen se proseje a vybere se ta část, která propadá přes síto o velikosti ok 0,4 mesh, avšak zachytí se na okách o velikosti 0,25 mesh. Takto získaný práškový polyethylen se z kobaltového zdroje ozáří gama paprsky, a to dávkou 0,3 Mrad. Takto získaný, zesíťovaný práškový polyethylen se potom naplní do kovové formy, která je vyrobena v rozměru a tvaru psacího hrotu. Forma se uzavře a společně s práškovým polyethylenem se vyhřeje na teplotu 190 °C, při které se temperuje 8 až 12 min. Po uplynutí této doby se forma ponechá při teplotě místnosti ochladit a po ochlazení se z ní vyberou hotové psací hroty.

Takto vyrobené psací hroty se použijí ve značkovačích, které jsou plněny fluorescenční psací tekutinou a jsou určeny ke zvýrazňování textů. Značkovače osazené těmito hroty vykazují velmi dobré psací vlastnosti. Výsledná stopa písma značkovačů je dostatečně sytá a nepřerušovaná, a to i při velmi rychlém psaní.

Příklad 2

Práškový rozvětvený vysokotlaký polyethylen se proseje a vybere se ta část, která propadá přes síto o velikosti ok 0,25 mesh, avšak zachytí se na okách o velikosti 0,16 mesh. Takto získaný práškový polyethylen se impregnuje roztokem dibenzoylperoxidu v acetonu. Aceton se ponechá při teplotě místnosti odpařit a práškový polyethylen, který obsahuje 0,9 hmot. % rovnoměrně naneseného dibenzoylperoxidu, se naplní do teflonové formy s dutinami ve tvaru psacího hrotu. Forma se uzavře a společně s práškovým polyethylenem se vyhřeje na teplotu 140 °C, při které se temperuje 12 min. Po uplynutí této doby se forma rychle ochladí vodou a po ochlazení se z ní vyjmou hotové psací hroty.

Takto vyrobené psací hroty se používají v popisovačích, které jsou naplněny inkousty na bázi alkoholů a jsou určeny pro psaní na hladké neporézní materiály, přičemž není výsledná stopa písma smývateľná vodou, ale obyčejným lihem. Popisovače osazené těmito hroty vykazují velmi dobré psací vlastnosti.

Výsledná stopa písma popisovačů je dostatečně sytá a nepřerušovaná, a to i při velmi rychlém psaní.

Příklad 3

Práškový rozvětvený vysokotlaký polyethylen se proseje a vybere se ta část, která propadá přes síto o velikosti ok 0,25 mesh, avšak zachytí se na okách o velikosti 0,16 mesh. Takto získaný práškový polyethylen se impregnuje roztokem dibenzoylperoxidu v acetonu. Aceton se ponechá při teplotě místnosti odpařit a práškový polyethylen, který obsahuje 0,5 hmot. % rovnoměrně naneseného dibenzoylperoxidu, se postupně dávkuje do zařízení, které se skládá ze dvou nekonečných pohyblivých pásů, jejichž povrch je vytvarován do tvaru, který zajistí že po spojení pásů se kontinuálně vytváří dutina o průměru psacího hrotu. V násypné části se pak po spojení pásů dosáhne stlačení práškového polyethyleny, a to v poměru 1 : 1,1 až 1,5. Dvojice stlačených pásů pak prochází společně s práškovým materiálem přes vyhřívanou oblast s teplotou 150 °C a v této oblasti se zdrží po dobu 7 min.

Takto vyrobená nekonečná porézní tyčinka se po výstupu z rozcházejících se nekonečných pásů ochladí a dále se pak mechanicky opracovává.

Takto vyrobené psací hroty se použijí ve značkovačích, které jsou naplněny inkousty na bázi směsi esterů s ketony a jsou určeny pro psaní na hladké, neporézní materiály, ze kterých je výsledná stopa písma snadno, za sucha a bez ušpinění, stíratelná. Značkovače, které jsou osazené těmito hroty, vykazují velmi dobré psací vlastnosti. Výsledná stopa písma značkovačů je dostatečně sytá a nepřerušovaná, a to i při velmi rychlém psaní.

Způsob výroby porézních polymerních psacích hrotů do psacích prostředků, a to způsob výroby podle předloženého vynálezu, je možno dále použít pro výrobu jakýchkoliv jiných

porézních polyethylenových nebo polypropylenových předmětů.

P Ř E D M Ě T V Y N A L E Z U

1. Způsob výroby porézních polymerních psacích hrotů do psacích prostředků sintrováním práškového polyethylenu nebo polypropylenu, vyznačující se tím, že se práškový polyethylen nebo práškový polypropylen před sintrováním zesítuje.
2. Způsob výroby porézních polymerních psacích hrotů podle bodu 1, vyznačující se tím, že se zesíťování práškových polymerů provede působením gama záření.
3. Způsob výroby porézních polymerních psacích hrotů podle bodu 1, vyznačující se tím, že se zesíťování práškových polymerů provede působením organického peroxidu, který se na práškový polymer nanese v množství 0,1 až 2,0 hmot. %, přičemž musí být teplota rozkladu organického peroxidu pod teplotou tání práškového polymeru.
4. Způsob výroby porézních polymerních psacích hrotů podle bodu 1, vyznačující se tím, že se zesíťování práškových polymerů provede působením kombinace gama záření s organickým peroxidem.