



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09D 13/00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/06875</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. März 1994 (31.03.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02483</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 14. September 1993 (14.09.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 30 792.9 15. September 1992 (15.09.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): KRUPP BELLAFORM MASCHINENBAU GMBH [DE/DE]; Konrad-Adenauer-Straße 32, D-55218 Ingelheim (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : METZGER, Burkhard [DE/DE]; Hausgartenstraße 24, D-55218 Ingelheim (DE). ZIOLKOWSKI, Hans, Joachim [DE/DE]; Steinbornstraße 36, D-55218 Ingelheim (DE).</p>		<p>(74) Anwalt: FUCHS, LUDERSCHMIDT, MEHLER, WEIß; Abraham-Lincoln-Straße 7, D-65189 Wiesbaden (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CZ, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: PENCIL, PENCIL LEAD AND PROCESS FOR PRODUCING PENCILS</p> <p>(54) Bezeichnung: SCHREIBSTIFT, SCHREIBMINE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHREIBSTIFTEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>In a pencil consisting of a solid lead and of a lead casing, the binder used at least in the casing material is Polystyrol. In addition, the casing material contains talcum-filled LDPE, thus improving the sharpenability of the casing material and its adherence to the lead material. It is also proposed to use talcum-filled Polystyrol. The proportion of Polystyrol lies from 60 to 70 % by weight, of the talcum-filled LDPEs from 20 to 40 % by weight. Standard Polystyrol or HIPS Is also used for the lead material. Both the casing material and the lead material are extruded, an endothermally acting blowing agent being added to the Polystyrol only when the latter is already in the extruder.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Bei einem Schreibstift aus einer festen Schreibmine und einer Minenumhüllung besteht das Bindemittel zumindest im Umhüllungsmaterial aus Polystyrol. Weiterhin weist das Umhüllungsmaterial talkumgefülltes LDPE auf, wodurch die Spitzbarkeit des Umhüllungsmaterials und die Haftung zum Minenmaterial verbessert wird. Es ist auch vorgesehen, talkumgefülltes Polystyrol zu verwenden. Der Anteil des Polystyrols liegt bei 60 bis 70 Gew.-%, der des talkumgefüllten LDPEs bei 20 bis 40 Gew.-%. Für das Minenmaterial wird ebenfalls Standardpolystyrol oder HIPS verwendet. Sowohl das Umhüllungsmaterial als auch das Minenmaterial werden extrudiert, wobei dem Polystyrol erst im Extruder ein endotherm wirkendes Treibmittel zugegeben wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Schreibstift, Schreibmine und Verfahren zur
Herstellung von Schreibstiften

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft einen Schreibstift aus einer festen Schreibmine und einer Minenumhüllung, wobei das Bindemittel zumindest im Umhüllungsmaterial aus Polymeren besteht. Die Erfindung bezieht sich auch auf eine Schreibmine sowie auf ein Verfahren zur Herstellung solcher Schreibstifte.

Aus der DE-PS 38 27 968 ist eine Bleistiftminenmasse bekannt, die 13 bis 21 Gew.-% Styrol-Acryl-Copolymerisat, nachfolgend als "SAN" abgekürzt, sowie 1 bis 6 Gew.-% Calciumkarbonat, 3 bis 6 Gew.-% Stearinsäure, 3 bis 12 Gew.-% Calciumstearat, 0,05 bis 0,15 Gew.-% BHT (2,6-Di-tertiär-butyl-p-kresol), 0 bis 1,5 Gew.-% Ruß, 60 bis 72 Gew.-% Graphit und 0 bis 32 Gew.-% Ton (Kaolin) enthält.

Der Nachteil des SAN besteht darin, daß es ein schlagzäh modifiziertes Polystyrol ist, das im aufgeschmolzenen Zustand aufgrund seiner Seitenketten äußerst zähflüssig ist und sich daher nicht leicht verarbeiten läßt, so daß entsprechend hohe Kräfte im Extruder aufgewendet werden müssen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß das SAN vor der Verarbeitung vorgetrocknet werden muß, um eine

spätere Blasenbildung in der Mine zu verhindern. Darüber hinaus ist SAN relativ teuer, so daß das Bedürfnis besteht, SAN durch ein kostengünstigeres Material zu ersetzen.

Aus der DE-AS 15 61 764 ist ein Schreibstift bekannt, dessen Mine als Bindemittel aus ABS-Polymerisat und einem Pflropfpolymerisat besteht. Die Minenumhüllung besteht vollständig aus einer geschäumten thermoplastischen Formmasse mit einer Dichte von 0,3 bis 0,7 g/cm³, wobei ebenfalls ABS-Polymerisate zum Einsatz kommen. Aus der DE-AS 15 61 764 ist es auch bekannt, als thermoplastische Masse treibmittelhaltiges Polystyrol einzusetzen, ohne daß jedoch konkrete Angaben über die Zusammensetzung des Umhüllungsmaterials gemacht werden. Auch die ABS-Polymerisate weisen die o.g. Nachteile auf und sind außerdem ebenfalls relativ teuer in der Herstellung. Um eine hochglänzende Oberfläche zu erzeugen, wird der extrudierte Schreibstiftstrang während des Abziehvorgangs durch ein geeignetes Lösungsmittel geführt. Daran anschließend wird der endlose Strang auf Schreibstiftlänge zerschnitten und geprägt. Das Eintauchen in Lösungsmittel hat jedoch den Nachteil, daß der Schreibstift die Farbe der Umhüllung aufweist, so daß Schreibstifte mit unterschiedlicher Härte der Schreibmine äußerlich nicht kenntlich gemacht werden können.

Die DE-OS 20 30 578 beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zum kontinuierlichen Herstellen und/oder Umhüllen von Strangprofilen, die u.a. für Schreibstifte eingesetzt werden. Zur Herstellung der Strangprofile sind alle thermoplastischen Kunststoffe geeignet, wie beispielsweise Polyolefine, modifizierte Polystyrole wie z.B. ABS-Polymerisate, thermoplastische Werkstoffe auf

Zellulosebasis, thermoplastisch verarbeitbare Polyurethane, Polyamide, Polycarbonate, Polyvinylchlorid und chloriertes Polyvinylchlorid, Ethylenvinylacetate, Polyacetal und PVC-modifizierte Ethylenvinylacetate. Diese Strangprofile können auch zur Umhüllung von Minen von Schreibstiften eingesetzt werden. Nähere Angaben über die Zusammensetzung des Minenmaterials und der Umhüllungsmasse werden allerdings nicht gemacht.

Die DE-PS 16 69 158 beschreibt thermoplastische Bindemittel zur kontinuierlichen Herstellung von Bleistift-, Kopierstift- und Buntstiftminen. Als Bindemittel werden auch hier ABS-Polymerisate angegeben.

Aus der DE-PS 74 43 306 ist eine Schreibmine bekannt, die Polystyrol aufweist. Für die Herstellung wird entweder niedrigpolymeres Styrol oder monomeres Styrol eingesetzt, das nach der Herstellung der Minen zu Polystyrol polymerisiert wird. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die Ummantelung erst nach der Polymerisation aufextrudiert werden kann. Weiterhin enthält die Mine einen sehr hohen Anteil von Calciumstearat, aber keine Stearinsäure.

Die US-PS 4,019,822 beschreibt die Umhüllung einer Schreibmine in Form einer gewickelten, gereckten Kunststoffolie, die Polystyrol und Polyethylen aufweist. Dieser bekannte Schreibstift ist nicht spitzbar, da die Mine durch spiralförmiges Abreißen von Streifen der Kunststoffolie freigelegt wird. Die Kunststoffolie ist mit Klebstoff versehen, der jedoch wegen der notwendigen Ablösung der Kunststoffolie nur eine geringe Haftung der Mine gewährleistet.

Nachteilig bei diesem Schreibstift ist u.a. die nicht zufriedenstellende Haftung der Mine am Umhüllungsmaterial.

Bei den bisher bekannten Polymer-Schreibstiften ist die Spitzbarkeit noch verbesserungsbedürftig, wobei auch die Haftung zwischen Mine und Minenumhüllung teilweise zu gering ist, so daß beim Spitzen die Mine leicht brechen kann.

Aufgabe der Erfindung ist daher ein Schreibstift, der sich durch verbesserte Spitzbarkeit auszeichnet und eine bessere Haftung zwischen Mine und Umhüllung aufweist, wobei kostengünstigere Materialien zum Einsatz kommen sollen. Es ist auch Aufgabe der Erfindung, eine Schreibmine und ein entsprechend kostengünstiges Verfahren zur Herstellung solcher Schreibstifte bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird mit einem Schreibstift gemäß Anspruch 1 gelöst. Gegenstand der Schreibmine ist Anspruch 10 und der des Verfahrens ist der Patentanspruch 18.

Da das meiste Material eines Schreibstiftes für die Umhüllung der Mine benötigt wird, können die Herstellungskosten deutlich gesenkt werden, wenn die üblicherweise hierfür verwendeten Polymere wie SAN und ABS durch preiswertere Polymere ersetzt werden. Es hat sich gezeigt, daß das weitaus kostengünstigere Polystyrol als Bindemittel im Umhüllungsmaterial vorteilhaft eingesetzt werden kann, wenn gleichzeitig LDPE im Umhüllungsmaterial vorhanden ist. Überraschenderweise kann über den Anteil des LDPEs die Spitzbarkeit der Umhüllung eingestellt werden, so daß mit Holzbleistiften vergleichbare Werte erzielt werden konnten.

Als weiterer Vorteil hat sich herausgestellt, daß durch die Verwendung von talkumgefülltem Material, also talkumgefülltem Polystyrol oder talkumgefülltem LDPE, auch die Haftung zur Mine verbessert wurde, so daß beim Spitzten der Minenbruch deutlich reduziert werden konnte. Dies ist im Vergleich zur Verwendung von reinem Talkum und ungefülltem Polystyrol oder LDPE möglicherweise darauf zurückzuführen, daß das Talkum im Umhüllungsmaterial besser verteilt ist und somit auch längs der Mine keine Bereiche mit geringerer Haftung vorhanden sind. Wenn talkumgefülltes Polystyrol oder talkumgefülltes LDPE verwendet wird, kann zusätzlich auch ungefülltes PS oder LDPE eingesetzt sein. Der Talkumanteil im LDPE kann 30 - 70 Gew.-% betragen. Vorzugsweise wird ein talkumgefülltes LDPE verwendet, bei dem der Talkumanteil etwa 50 Gew.-% beträgt. Der MFI-Wert (190°C/2,16 kg) des LDPE liegt vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 20 g/10 min.

Wenn talkumgefülltes Polystyrol eingesetzt wird, so liegt der Anteil des Talkums vorzugsweise ebenfalls bei 30 - 70 Gew.-%.

Es hat sich gezeigt, daß sehr gute Ergebnisse hinsichtlich Haftung und Spitzbarkeit erzielt werden, wenn der Polystyrolanteil im Umhüllungsmaterial vorzugsweise zwischen 60 und 70 Gew.-% beträgt und der Anteil des talkumgefüllten LDPEs bei 20 bis 40 Gew.-% liegt, bzw. der Anteil des talkumgefüllten Polystyrols bei 60 - 90 Gew.-% und der des LDPEs bei 5 - 35 Gew.-%. Als Polystyrol wird vorzugsweise Standardpolystyrol eingesetzt, das als Granulat bezogen werden kann.

Vorzugsweise wird ein treibmittelfreies Polystyrol für das Umhüllungsmaterial des Schreibstiftes

eingesetzt, so daß zum Aufschäumen ein Treibmittel zugesetzt werden muß. Dies ist hinsichtlich des Herstellungsverfahrens von Vorteil. Der Treibmittelanteil liegt bei 0,2 bis 1,2 Gew.-%.

Zusätzlich enthält das Umhüllungsmaterial noch eingefärbtes Polymermaterial (sogenanntes Farbbatch), vorzugsweise eingefärbtes Polystyrol, wobei der Anteil je nach gewünschter Farbgebung bei 0,2 bis 3 Gew.-% liegt.

Bei der erfindungsgemäßen Schreibmine wird ebenfalls als Bindemittel Polystyrol eingesetzt, wodurch die Haftung zwischen Mine und Umhüllung noch weiter verbessert werden kann. Gleichzeitig können dadurch die Herstellungskosten des gesamten Schreibstiftes weiter gesenkt werden, weil ein einheitliches Bindemittel sowohl für das Umhüllungsmaterial als für das Minenmaterial verwendet wird. Beschaffung und Lagerhaltung können somit kostengünstiger gestaltet werden.

Als Polystyrol kann außer Standardpolystyrol auch HIPS (High-Impact-Polystyrol) im Minenmaterial enthalten sein. Der Polystyrolanteil im Minenmaterial liegt bei 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise bei 26 - 40 Gew.-%, der Stearinsäureanteil bei 3 - 10 Gew.-% und der Calciumstearatanteil bei 2 - 10 Gew.-%. Calciumstearat beeinflusst ebenfalls die Abriebeigenschaften günstig. Die Stearinsäure dient als Gleitmittel, so daß im Extruder nicht allzugroße Kräfte aufgewendet werden müssen. Auch das Abriebverhalten des Minenmaterials wird über die Stearinsäure positiv eingestellt. Eine weitere Verbesserung des Abriebverhaltens der Mine kann durch die Zugabe von Kieselsäure, vorzugsweise mit einem Anteil von 3 - 8 Gew.-% erreicht werden.

Das erfindungsgemäße Schreibstiftminenmaterial weist neben Polystyrol oder HIPS als Bindemittel im Falle einer schwarzen Mine einen Farbstoff in Form von Graphit mit einem Gewichtsanteil von 50 bis 80 Gew.-% auf.

Der Graphit wird in natürlicher oder synthetischer Form als Pudergraphit verwendet, wobei die Körnung entsprechend der gewünschten Schwärze und des Abriebverhaltens eingestellt wird. Je kleiner die Körnung ist, desto besser wird die Schwärze und das Abriebverhalten beeinflusst. Mit abnehmender Körnung nimmt auch die Festigkeit der fertigen Mine zu. Es hat sich diesbezüglich als vorteilhaft herausgestellt, wenn die Körnung des Pudergraphits im Bereich von 15 bis 50 μm liegt.

Um die Schwärze zu verbessern, kann die Mine Ruß und/oder Eisenoxid enthalten, deren Anteile vorzugsweise bei 20 - 40 Gew.-% bzw. 1 - 10 Gew.-% liegen. Hinsichtlich einer gleichmäßigen Verteilung hat sich insbesondere rußgefülltes Polystyrol ausgezeichnet.

Weiterhin kann der Schreibstift eine Außenschicht aufweisen, die ebenfalls als wesentlichen Bestandteil Polystyrol aufweist. Anstelle des Polystyrols, das zu 50 Gew.-% oder mehr in der Außenschicht enthalten ist, kann auch LDPE verwendet werden. Zum Einfärben der Außenschicht werden ebenfalls Farbbatches verwendet.

Wenn stark glänzende Schreibstifte gewünscht werden, so hat es sich herausgestellt, daß dies mit der Kombination talkumgefülltes Polystyrol im Umhüllungsmaterial mit polystyrolhaltiger Außenschicht am besten realisiert werden kann.

Beispielhafte Zusammensetzungen von Minenmaterial, Umhüllungsmaterial und Außenschicht werden in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 3 angegeben.

Tabelle 1a
Umhüllungsmaterial
Angaben in Gew.-%

Standard PS	60	62	63,2	67,3	69,3	70
talkumgef. LDPE (50-Gew.-% Talkum)	37,3	35,1	35	30	30	27
Farbbatches	1,5	2,1	1,5	2,3	0,3	2
Treib- mittel-						
-Pulver	-	-	0,3	0,3	0,3	-
-Granulat	1,2	0,8	-	-	-	1
Haftver- mittler	-	-	-	0,1	0,1	-

Standard-PS: z.B. Styrol 634 (Handelsname der Fa. Dow)
oder PS143E (Handelsname der Fa. BASF)

Talkumgefülltes LDPE: (50 Gew.-% Talkum)
z.B. FPE50T (Handelsname der Fa. Schulmann) oder
HT-Stabl074 (Handelsname der Fa. Treffert)

Tabelle 1b
 Umhüllungsmaterial
Angaben in Gew.-%

Standard PS	0	0	18,2	7,3	24,3	22
talkumgef. PS (40-Gew.-% Talkum)	85	80	75	70	65	60
LDPE	12,3	17,1	5	20	10	15
Farbbatches	1,5	2,1	1,5	2,3	0,3	2
Treib- mittel						
Pulver	0	0	0,3	0,3	0,3	0
Granulat	1,2	0,8	0	0	0	1
Haftver- mittler	0	0	0	0,1	0,1	0

Standard-PS: z.B. Styrol 634 (Handelsname der Fa.
 Dow)
 oder PS 143E (Handelsname der Fa. BASF)

Talkumgefülltes Polystyrol: (40 Gew.-% Talkum)
 z.B. FKS40T (Handelsname der Fa.
 Schulman)

LDPE: z.B. Lupolen 1810H (Handelsname der Fa. BASF)

Tabelle 2a
Minenmaterial

Angaben in Gew.-%					
PS					
-Standard PS	10	-	20	-	30
-HIPS	-	10	-	20	-
Graphit	77,3	77,3	71,1	71,1	64,4
Stearin- säure	9,5	9,5	6,1	6,1	3,5
Calcium- stearat	3,2	3,2	2,8	2,8	2,1

Wenn anstelle des Graphits ein anderer Farbstoff verwendet wird, so liegt der Stearinsäureanteil bei 30 - 40 Gew.-% und der der Farbstoffe bei 45 - 55 Gew.-%.

Tabelle 2b
Minenmaterial

Angaben in Gew.-%					
PS					
-Standard PS	30	-	-	40	-
-HIPS	-	30	30	-	40
Graphit	56	64,4	56	54,2	54,2
Stearin- säure	4,9	3,5	4,9	3,5	3,5
Calcium- stearat	9,1	2,1	9,1	2,3	2,3

Standard-PS: z.B. PS165H (Handelsnamen der Fa.
BASF)

PS158K (Handelsnamen der Fa. BASF)

HIPS: z.B. PS476L natur (Handelsnamen der Fa. BASF)
oder PS476L weiß (Handelsnamen der Fa. BASF)

Tabelle 2c
Minenmaterial

Angaben in Gew.-%	
Kieselsäure	3 - 8 Gew.-%
Ruß	20 - 40 Gew.-%
Eisenoxid	1 - 10 Gew.-%
Graphit	27,3 Gew.-%
Calciumstearat	2,1 Gew.-%
Stearinsäure	3,5 Gew.-%
Polystyrol	Rest

Tabelle 3
Außenschicht

Standard PS	50	65	-	-	85
LDPE	-	-	75	80	-
talkumgef. LDPE (30 Gew.-% Talkum)	28	-	15	15	3
Farb- batches	2	10	10	5	2
Haftver- mittler	20	25	-	-	10

Das Herstellungsverfahren, das auf der Extrusion von Minenmaterial und Umhüllungsmaterial basiert, ist dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel zumindest für das Umhüllungsmaterial PS verwendet wird, daß für das Minenmaterial dem Polymermaterial erst im Extruder die weiteren Minenkomponenten zugesetzt und im Extruder mit dem Polymermaterial vermischt werden und daß dem Polystyrol für das Umhüllungsmaterial im Extruder ein endotherm wirkendes Treibmittel zugegeben wird und daß der Schäumvorgang des Polystyrols über die Extrudertemperatur gesteuert wird. Gut geeignet sind solche endotherm wirkenden Treibmittel, die aus organischen Säuren und Carbonaten bzw. deren Derivaten bestehen.

Die Verwendung von Polystyrol als Bindemittel bietet den Vorteil, daß kein Vortrocknen des Bindemittels erforderlich ist. Da zur Verarbeitung des Polystyrols im Extruder geringere Kräfte aufgewendet werden müssen, ist auch die Stromaufnahme des Extruders deutlich geringer als bei den bekannten Polymermaterialien, so daß auch das Herstellungsverfahren kostengünstiger gestaltet werden kann.

Zur Herstellung des Minenmaterials, bei dem ebenfalls vorzugsweise als Bindemittel Polystyrol eingesetzt wird, wird das Polymermaterial in Granulatform dem Extruder zugeführt. Graphit, Calciumstearat und Stearinsäure werden außerhalb des Extruders gemischt und dann dieses Gemisch in Pulverform dem Extruder zugeführt. Die getrennte Zuführung dieser beiden Komponenten bietet den Vorteil, daß sich die Zusammensetzung des Minenmaterials leichter einstellen und ändern läßt. Man ist daher in der Wahl der Minenhärte flexibler und kann schneller von einer Minenhärte auf die andere umstellen.

Während im Stand der Technik treibmittelhaltiges Polystyrol für das Umhüllungsmaterial erwähnt wird, wird erfindungsgemäß eine Mischung aus Polystyrol und Treibmittel verwendet, was insbesondere dann von Vorteil ist, wenn ein endothermes Treibmittel zum Einsatz kommt. Bei endothermen Treibmitteln muß Wärme von außen zugeführt werden, was den Vorteil bietet, daß der Schäumvorgang über die Temperatur des Extruders steuerbar ist. Bei exotherm wirkenden Treibmitteln kann ein unkontrolliertes Schäumen auftreten, was die Qualität der Umhüllung nachteilig

beeinflusst. Je mehr Treibmittel nämlich in der Umhüllungsmasse enthalten ist, desto mehr Poren entstehen, wodurch die Festigkeit und die Haftung zur Mine leidet. Der Treibmittelgehalt muß daher exakt eingestellt werden, wobei sich als vorteilhaft ein Anteil von 0,2 bis 1 Gew.-% herausgestellt hat. Das Treibmittel (beispielsweise Hydrocearol CF40, Handelsname der Fa. Boehringer) kann als Pulver oder Granulat eingesetzt werden. Wenn ein pulverförmiges Treibmittel verwendet wird, ist vorzugsweise auch ein Haftvermittler zuzugeben, damit keine Entmischung von Granulat und Treibmittel auftreten kann, wodurch der Aufschäumprozeß nicht mehr in der gewünschten Weise steuerbar ist. Bei granulatförmigen Treibmittel kann auf einen Haftvermittler verzichtet werden. Als Haftvermittler wird vorzugsweise ein Öl verwendet.

Die Temperaturen im Extruder liegen je nach Treibmittelanteil und Polystyrolanteil bei 150 bis 200°C.

Die Extrusion des Minenmaterials erfolgt bei einer Temperatur von ca. 180°C, woran sich eine Abkühlung des Minenmaterials anschließt. Als besonders vorteilhaft hat sich herausgestellt, wenn die Temperatur des Minenprofils lediglich so weit abgekühlt wird, daß der Minenstrang nicht mehr plastisch ist. Dies wird bei einer Temperatur von ca. 170°C erreicht. Mit dieser Temperatur wird das Minenprofil ebenfalls durch Extrusion mit dem Umhüllungsmaterial und ggfs. mit einer Außenschicht versehen. Die Extrusion des Umhüllungsmaterials und der Außenschicht kann in einem Arbeitsgang vollzogen werden. Die Extrusion des Umhüllungsmaterials und ggfs. der Außenschicht erfolgt in einem im Kühlmedium befindlichen Kalibrierwerkzeug.

Patentansprüche:

1. Schreibstift aus einer festen Schreibmine und einer Minenumhüllung, wobei das Bindemittel zumindest im Umhüllungsmaterial aus Polymeren besteht, dadurch gekennzeichnet,

daß das Bindemittel zumindest im Umhüllungsmaterial Polystyrol ist und

daß das Umhüllungsmaterial LDPE aufweist, wobei das Polystyrol und/oder das LDPE zumindest teilweise talkumgefüllt ist/sind.
2. Schreibstift nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Polystyrols im Umhüllungsmaterial 60 bis 70 Gew.-% und der Anteil des talkumgefüllten LDPEs 20 bis 40 Gew.-% beträgt.
3. Schreibstift nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des talkumgefüllten Polystyrols im Umhüllungsmaterial 60 - 90 Gew.-% und der Anteil des LDPEs 5 - 35 Gew.-% beträgt.
4. Schreibstift nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Umhüllungsmaterial aufweist:

Polystyrol	60 - 70 Gew.-%
talkumgefülltes LDPE	20 - 40 Gew.-%
Farbbatches	0,2 - 3 Gew.-%
Treibmittel	0,3 - 1,2 Gew.-%.

5. Schreibstift nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Umhüllungsmaterial einen Haftvermittler mit einem Gewichtsanteil von 0,05 bis 0,2 Gew.-% aufweist.
6. Schreibstift nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel ein endotherm wirkendes Treibmittel ist.
7. Schreibstift nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Talkumanteil im talkumgefüllten LDPE 30 - 70 Gew.-% beträgt.
8. Schreibstift nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Talkumanteil im talkumgefüllten Polystyrol 30 - 70 Gew.-% beträgt.
9. Schreibstift nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Minenumhüllung eine Außenschicht aufgebracht ist, die aus Polystyrol oder LDPE mit einem Anteil >50 Gew.-% besteht.
10. Schreibmine mit Farbstoff, wie Graphit, Gleit- und/oder Haftstoffen sowie mit einem Bindemittel aus Polystyrol, dadurch gekennzeichnet, daß das Minenmaterial in Gewichtsprozent enthält:

Polystyrol	10 bis 40 Gew.-%
Stearinsäure	2 bis 10 Gew.-%
Calciumstearat	2 bis 10 Gew.-%
Farbstoff und ggf.	
weitere Zusätze	Rest.

12. Schreibmine nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Minenmaterial enthält:

Polystyrol	30	Gew.-%
Graphit	64,4	Gew.-%
Stearinsäure	3,5	Gew.-%
Calciumstearat	2,1	Gew.-%.

13. Schreibmine nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Minenmaterial enthält:

Polystyrol	30	Gew.-%
Graphit	56	Gew.-%
Stearinsäure	4,9	Gew.-%
Calciumstearat	9,1	Gew.-%.

14. Schreibmine nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Graphit ein Pudergraphit mit einer Körnung zwischen 15 und 50 μm ist.

15. Schreibmine nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Polystyrol ein HIPS (High-Impact-Polystyrol) ist.

16. Schreibmine nach einem der Ansprüche 10, 11, 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß Kieselsäure mit einem Anteil von 3 - 8 Gew.-% enthalten ist.

17. Schreibmine nach einem der Ansprüche 10, 11, 14 oder 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoff Ruß mit einem Anteil von 20 - 40 Gew.-% und/oder Eisenoxid mit einem Anteil von 1 - 10 Gew.-% enthalten ist.

18. Verfahren zur Herstellung eines Schreibstiftes, dessen Minenmaterial und Umhüllungsmaterial als Bindemittel Polymere aufweisen, bei dem das Minenmaterial und das Umhüllungsmaterial extrudiert werden, dadurch gekennzeichnet.

daß als Bindemittel zumindest für das Umhüllungsmaterial Polystyrol verwendet wird,

daß dem Polymermaterial für das Minenmaterial erst im Extruder die weiteren Minenkomponenten zugesetzt und im Extruder mit dem Polymermaterial vermischt werden, und

daß dem Polystyrol für das Umhüllungsmaterial im Extruder ein endotherm wirkendes Treibmittel zugegeben wird und daß der Schäumvorgang des Polystyrols über die Extrudertemperatur gesteuert wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß für das Minenmaterial zunächst ein Gemisch aus pulverförmigem Farbstoff, wie Graphit, Stearinsäure und Calciumstearat hergestellt wird und dieses Gemisch dem in Granulatform vorliegenden Polymermaterial im Extruder zugegeben wird.
20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß granulatförmiges Treibmittel zugegeben wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß pulverförmiges Treibmittel zugegeben wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein Haftvermittler, vorzugsweise ein Öl, dem Treibmittelpolymergemisch zugegeben wird.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß Treibmittel in einer Menge von 0,2 bis 1 Gew.-% zugegeben wird.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet,

daß zunächst das Minenmaterial extrudiert wird und das erhaltene Minenprofil danach gerade so weit abgekühlt wird, daß das Minenmaterial nicht mehr plastisch ist,

daß das abgekühlte aber noch nicht vollständig erkaltete Minenprofil anschließend einem Spritzkopf zugeführt wird, wo das Umhüllungsmaterial aufextrudiert wird, und

daß danach das aus Umhüllung und Mine bestehende Strangprofil vollständig abgekühlt wird.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im Extruder auf 150 bis 200°C eingestellt wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Minenmaterial mit ca. 180°C extrudiert und das extrudierte Minenprofil anschließend auf eine Temperatur von ca. 170°C abgekühlt wird.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß während der Extrusion des Umhüllungsmaterials auf dieses eine Außenschicht extrudiert wird.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Extrusion des Umhüllungsmaterials und ggfs. der Außenschicht in ein, in einem Kühlmedium befindliches Kalibrierwerkzeug erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 93/02483

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C09D13/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,38 17 807 (MEFFERT, H.) 1 February 1990 see claims 1,5,11,12,20 ---	1,10-14, 17,18
A	DE,A,17 94 348 (BAYER) 13 July 1972 see claims ---	1,6
A	FR,A,2 378 834 (KO-I-NOOR HARDTMUTH OBOROVY PODNIK) 25 August 1978 see claims -----	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">22 December 1993</div>	Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">23.12.93</div>	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Beys, E</div>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/02483

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3817807	01-02-90	NONE	
DE-A-1794348	13-07-72	NONE	
FR-A-2378834	25-08-78	DE-A, B, C 2803206 JP-A- 53102377	27-07-78 06-09-78

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02483

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C09D13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,38 17 807 (MEFFERT, H.) 1. Februar 1990 siehe Ansprüche 1,5,11,12,20 ---	1,10-14, 17,18
A	DE,A,17 94 348 (BAYER) 13. Juli 1972 siehe Ansprüche ---	1,6
A	FR,A,2 378 834 (KO-I-NOOR HARDTMUTH OBOROVY PODNIK) 25. August 1978 siehe Ansprüche -----	1-4

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Dezember 1993

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23. 12. 93

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beyss, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02483

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3817807	01-02-90	KEINE	
DE-A-1794348	13-07-72	KEINE	
FR-A-2378834	25-08-78	DE-A, B, C 2803206 JP-A- 53102377	27-07-78 06-09-78