

338800

PATENTE DE INVENCION

Le A 11.060 -Sp.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la producción con
tinua de minas de escribir"

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alema-
na, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

La presente invención se refiere a un procedi-
miento para la producción continua de minas de lápices,
de lápices copiativos y de lápices de color, que compren-
de el empleo de aglutinantes termoplásticos.

5. Para la producción de minas de escribir, hasta



ahora generalmente se dieron a conocer dos procedimientos, a saber:

1. La producción de minas de lápices con grafito como agente colorante.

5. 2. La producción de minas de lápices de color o de lápices copiativos, con colorantes especiales como agentes colorantes.

El primer procedimiento se lleva a cabo como sigue:

10. Una mezcla consistente en grafito en polvo, arcilla suspendida y agua, después de un mezclado intenso, se extruye bajo elevada presión a través de una matriz y el cordón de mina resultante se seca o cuece sobre soportes apropiados, a temperaturas adecuadas y bajo condiciones dinámicas idóneas.

15. Dejando aparte la larga duración de este proceso, debido a las operaciones complicadas de secado y templado, ese procedimiento de producción presenta las siguientes desventajas:

20. a) Tan solo difícilmente puede lograrse un espesor siempre uniforme de las minas.

b) No obstante todas las precauciones, en el secado, a menudo se verifica una formación de grietas.

25. c) También después del secado, las minas se rompen fácilmente, de modo que solo se pueden producir en longitudes limitadas.

30. El segundo procedimiento para la producción de minas de lápices de color ha sido simplificado esencialmente en el transcurso del tiempo mediante el siguiente procedimiento:



- Una mezcla de un colorante, un material de relleno, un agente lubricante, un aglutinante, así como de un monómero de vinilo, tal como acetato de vinilo o estireno, se homogeniza bajo calentamiento en una amasadora mecánica en presencia de un peróxido orgánico y
5. la masa moldeable resultante, después de una preplastificación a una temperatura elevada, se somete a extrusión en una extrusora de tornillo sinfín simple para formar un cordón de mina.
10. Además del polímero de vinilo así preparado que, en principio, sirve también de aglutinante, hasta ese momento, como aglutinantes especiales, se emplearon principalmente ésteres de celulosa de las más diversas constituciones. Como materiales de relleno se aplicaron, sobre todo, sustancias inorgánicas, tales como arcilla o talco.
15. Mientras que tal procedimiento es muy adecuado para la producción de minas de lápices de color, el mismo no es transferible a la producción de minas de lápices, dado que puede hacerse un relleno con materiales de relleno o colorantes inorgánicos, tales como por ejemplo grafito, tan solo hasta un 50% en peso aproximadamente, calculado sobre la mezcla total. A un mayor contenido en grafito o material de relleno, el cordón de mina resultante
20. te llega a ser quebradizo y heterogéneo o bien la masa de escribir ya no puede ser sometida a extrusión. Esta posibilidad limitada de relleno se explica a partir de la naturaleza de los aglutinantes hasta ahora utilizados que, si bien en parte son termoplásticos, sin embargo,
25. pueden absorber tan solo una cantidad limitada de substan
- 30.



1968

5. cia de relleno o colorante y a una dosificación más alta pierden su poder aglutinante debido a su carácter resinoso. Para la producción de minas de lápices, sin embargo, se desea un mayor contenido en grafito en la masa, en vista de que la calidad de una mina de lápiz se juzga en orden a su capacidad de marcar y ésta depende del contenido en componente colorante (por ejemplo del grafito).

10. Aunque este estado de cosas se conoce desde hace mucho tiempo en la técnica de minas de escribir, hasta ahora aún no se encontraron aglutinantes que a un grado de relleno de más de un 50% permitan una producción continua de minas.

15. Ahora bien, se ha encontrado que esto se logra con los siguientes polimeros o combinaciones de polimeros. A) 1 a 100 partes en peso de un polímero de injerto consistente en:

20. a) 25 a 85% en peso de un copolímero de etileno y acetato de vinilo, con un contenido en acetato de vinilo de 20 a 70% en peso, preferiblemente de 30 a 55% en peso, como base, y

b) 75 a 15% en peso de cloruro de vinilo injertado, pudiéndose reemplazar este polímero de injerto total o parcialmente por el copolímero mencionado bajo a),

25. B) 99 a 0 partes en peso de un polímero de injerto consistente en:

a) 5 a 60% en peso de polímero de butadieno con hasta un 30% en peso de estireno, acrilonitrilo, isopreno copolímero o los ésteres alquílicos de ácido acrílico o metacrílico de peso molecular bajo,

30. b) 95 a 40% en peso de estireno y acrilonitrilo



- polimerizados en una proporción de 95:5 hasta 50:50, pudiéndose reemplazar estos dos componentes monómeros total o parcialmente por sus respectivos derivados alquílicos o pudiéndose reemplazar uno o ambos total o parcialmente por metacrilato de metilo, polimerizando se el estireno o el acrilonitrilo total o parcialmente en presencia del polimero de butadieno y en el caso de una polimerización parcial de injerto, se añade la parte restante de estireno y acrilonitrilo, eventualmente también en forma separadamente copolimerizada.
- 5.
- 10.

- Este descubrimiento era enteramente sorprendente y no podía ser derivado del estado hasta ahora conocido de la técnica. La aplicación de los mencionados polimeros o combinaciones de polimeros permite, por ejemplo, producir minas de escribir que constan hasta un 90% en peso de grafito y que pueden ser obtenidas mediante una extrusionadora corriente en el comercio en forma de un cordón coherente de mina de un grosor uniforme y de cualquier longitud. Por variación del contenido en aglutinante, en agente lubricante, en material de relleno, así como en colorante, es posible además ajustar cualquier grado de dureza deseado, sin que por ello sea afectado el modo operativo.
- 15.
- 20.

- De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, especialmente para la producción continua de minas de lápices, se aplica como aglutinante la siguiente combinación de polimeros:
- 25.

- A) 1 a 100 partes en peso de un polimero de injerto consistente en:
- 30.
- a) 25 a 85% en peso de un copolimero de etileno



V acetato de vinilo con un contenido en acetato de vinilo de 20 a 70% en peso, preferiblemente de 30 a 55% en peso, y

5. b) 75 a 15% en peso de cloruro de vinilo injertado,

B) 99 a 0 partes en peso de un polimero de injerto consistente en:

a) 5 a 60% en peso de un polimero de butadieno con no más de 30% en peso de estireno copolimerizado,

10. b) 95 a 40% en peso de estireno y acrilonitrilo polimerizados en una proporción en peso de 95:5 hasta 50:50, pudiéndose reemplazar estos dos componentes monómeros total o parcialmente por sus respectivos derivados alquílicos o pudiéndose reemplazar uno o ambos total o parcialmente por metacrilato metílico y polimerizándose el estireno y el acrilnitrilo total o parcialmente en presencia de polimero de butadieno y en el caso de una polimerización parcial de injerto, se añade la parte restante de estireno y acrilnitrilo, eventualmente también en forma separadamente copolimerizada.

15.

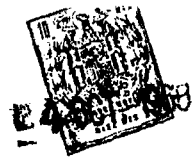
20.

Conforme a una margen de preferencia ulterior, los componentes polimeros de injerto A, o los componentes polimeros de injerto B, están en una proporción uno con otro de 80 : 60 hasta de 20 : 40.

25.

Los polimeros, copolimeros, o bien polimeros de injerto necesarios para los aglutinantes según la invención, fueron obtenidos por procedimientos conocidos. Así, por ejemplo, la Patente alemana No. 1.126.613 describe la preparación de copolimeros de etileno y acetato de vinilo, mientras que en la Patente belga No. 510.460 están conte-

30.



- nidas indicaciones detalladas sobre polimeros de injerto de cloruro de vinilo sobre copolimeros de etileno y acetato de vinilo. Lo mismo vale también para el componente polímero B que es preparado conforme al procedimiento generalmente empleado para polimeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (polimeros ABS). Indicaciones detalladas referentes al modo operativo para la preparación de polimeros ABS se encuentran, por ejemplo, en la Patente británica No. 794.400, o bien en la solicitud de Patente alemana No. F 44 156 IV/39c, debiendo hacerse resaltar, sin embargo, que la preparación de tales polimeros no está limitada al procedimiento de polimerización en emulsión, ya que, por otra parte, también es posible preparar polimeros ABS mediante el procedimiento en suspensión, o bien mediante el procedimiento de polimerización en suspensión en perlas.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- De acuerdo con una variante ulterior de la presente invención, también es posible reemplazar el componente polímero de injerto B de la combinación de aglutinantes según el invento, por un llamado copolímero ABS. Los productos de este tipo son preparados de tal manera que un copolímero similar al caucho, tal como por ejemplo un copolímero de butadieno y estireno se mezcla con un copolímero resinoso, tal como por ejemplo un copolímero de estireno y acrilonitrilo, en determinadas proporciones en peso.
- 20.
 - 25.

- El polímero de butadieno que, en la preparación del componente polímero de injerto B, encuentra aplicación como base de injerto, al principio, está limitado a un contenido en comonomero de un 30% en peso.
- 30.

OCT. 1963

- 8 -



En el caso de la aplicación de acrilato de etilo o de butilo, o bien de éteres alquilvinílicos, este contenido en comonomero puede aumentarse hasta 50 a 70% peso, sin que con ello sean afectadas esencialmente las propiedades clásticas de la base de injerto.

5.

La masa de minas de escribir necesaria para la realización del procedimiento de producción continua de minas se prepara de tal manera que el componente polímero A, o bien los componentes polímeros A + B se

10.

introduce en un mezclador bajo adición simultánea de un plastificante, adhesivo o lubricante, de un componente colorante, así como eventualmente de un material de relleno. En el caso de que, en cuanto al componente polímero A, se trate de un polímero de injerto conteniendo

15.

cloruro de vinilo, es necesaria, además, la adición de un estabilizador para cloro de polivinilo, pudiendo aplicarse los estabilizadores usuales para cloruro de polivinilo, tales como por ejemplo sulfatos básicos de plomo, jabones de bario y cadmio o también compues-

20.

tos orgánicos de estaño. Mezcladores apropiadas son, por ejemplo, mezcladores de rodillos, mezcladores interiores o mezcladores de marcha rápida, o bien mezcladores de flúidos.

25.

Inicialmente, la cantidad de los aditivos depende tan solo de la cantidad del componente colorante, así como de la cantidad del aglutinante. Debido a las propiedades del aglutinante según la invención, puede mantenerse un elevado contenido en componente colorante y correspondientemente se reduce entonces la

30.

cantidad de otras sustancias aditivas o de relleno.



- Por variación del tipo y de la porción de los componentes polímeros A y B, es posible además influenciar las propiedades y el grado de dureza de las minas de escribir, sin afectar en forma alguna la posibilidad de ajustar el grado de dureza de las minas de escribir mediante otros aditivos. Aplicándose el aglutinante de acuerdo con la invención, puede aumentarse el contenido en componente colorante en función de la clase de mina (mina de lápiz o mina de lápiz de color) hasta un 90% en peso, calculado sobre la mezcla total, sin afectar la posibilidad de un procedimiento continuo de producción de minas.
- 5.
- 10.

- Como componente colorante pueden aplicarse los colorantes usuales en la tecnología de minas de escribir, tales como por ejemplo grafito, colorantes de pigmentos orgánicos e inorgánicos, así como colorantes netamente orgánicos, siempre que tengan una estabilidad térmica que permita una elaboración en la extrusionadora. A título de ejemplo sean mencionados: óxidos de hierro, sulfuros y selenuros de cadmio, hollines, óxido de cromo, así como ftalocianinas.
- 15.
- 20.

- Como sustancias adhesivas, o bien agentes lubricantes, pueden emplearse también las sustancias usuales en la tecnología de minas de escribir, tales como por ejemplo grasas y ceras, las sales alcalinas o alcalinotérreas del ácido esteárico, alcohol estearílico, así como, según una forma de realización ulterior preferencia del presente invento, la bis-estearilamida de etilendiamina.
- 25.

30. En la aplicación del aglutinante según la



invención, o bien de la combinación de aglutinantes de acuerdo con el invento, y particularmente en la aplicación del componente de polímero A, pueden agregarse también menores cantidades de un pastificante, por ejemplo

5. ésteres de ácido ftálico, de ácido adípico, de ácido fosfórico, así como también productos de reacción de ácidos alquilsulfónicos de cadena larga con fenoles mono o polivalentes.

Para el ajuste de diferentes grados de dureza,

10. existe la posibilidad de agregar los agentes endurecedores usuales en la tecnología de minas de escribir, tales como por ejemplo, caolín, harina de cuarzo y otros.

La extrusión de la masa de minas de escribir de acuerdo con el invento, puede ser efectuada en las

15. extrusionadoras de tornillos sinfín simple o doble corrientes en el comercio. A fin de lograr una distribución uniforme, sin embargo, ha comprobado ser ventajoso emplear una extrusionadora de tornillo sinfín doble. Las temperaturas de elaboración a aplicar dependen tan

20. solo de la clase del componente colorante, o bien del tipo de la composición del aglutinante según la invención. Usualmente se prefieren temperaturas de elaboración de 170 a 200°C.

Por aplicación del procedimiento según la invención y con la aplicación del aglutinante de acuerdo

25. con el invento, pueden producirse en forma continua cordones de minas de lápices, o bien de minas de lápices de color longitud y de diámetro constante de elevada resistencia a la rotura y de excelentes propiedades de

30. marcar. Las minas pueden ser producidas en todos los



- grososores usuales para lápices y lapices de color, o para lápices de pintar al pastel, siendo el diámetro y la forma de las minas dependientes tan solo del diámetro de la tobera aplicada a la extrusionadora, o bien de su forma. Para ello normalmente se emplea una tobera perforada de un diámetro de 2,3 mm; sin embargo, también es posible emplear una tobera perforada que tiene un diámetro de por ejemplo 10 mm, o bien un molde que tiene una abertura de salida triangular o cuadrangular.
5. Además, es posible variar la composición del aglutinante según la invención, de tal modo que las minas pueden ser ajustadas a cualquier grado de dureza.

En los siguientes ejemplos, el procedimiento según la invención, o bien el aglutinante de acuerdo con el invento, será explicado más detalladamente. Salvo indicación contraria, las partes indicadas siempre son partes en peso.

15.

Ejemplo 1 a 6

En un molino de percusión de marcha rápida se introducen y se homogenizan:

20.

		<u>Ejemplo</u>					
		1	2	3	4	5	6
25.	Componente polímero A (partes)polímero de injerto, consistente en 40% en peso de cloruro de vinilo, 23% en peso de acetato de vinilo, 37% en peso de etileno	180	160	120	80	40	20
30.	Componente polímero B (partes) consiste en	20	40	80	120	160	180



Ejemplo

	1	2	3	4	5	6
5. a) 30% en peso de un polímero de injerto de 35% en peso de estireno y 15% en peso de acrilonitrilo sobre 50% en peso de polibutadieno						
b) 70% en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo 70:30, $\eta_{sp}/c = 060$ (solución al 5% de dimetilformamida a 20°C)						
10. éster de ácido alquilsulfónico de fenol con un radical de 15 átomos de carbono (partes)	10	10	10	10	10	10
laurato de bario-cadmio (partes)	10	10	10	10	10	10
15. bisestearilamida de etilendiamina (partes)	40	40	40	40	40	40

Después de un mezclado a fondo, se agregan cada vez 750 partes de grafito y, después de una homogeneización ulterior, se transfiere la mezcla total a un molino de bolitas de laboratorio. Las mezclas son trituradas durante 30 minutos en este molino de bolitas y subsiguientemente son sometidas a extrusión mediante una extrusora de tornillo sin fin doble provista de una tobera perforada. La temperatura de elaboración es de 180°C. El cordón de mina resultante es retirado y, según el grado de dureza ajustado, es arrollado o cortado en longitudes de minas acabadas. Las minas acabadas, no obstante su elevado contenido en grafito (74,2% en peso) muestran un diámetro uniforme de 2,2 mm y una elevada resistencia a la rotura. Sus propiedades de marcar son muy buenas.



Ejemplo 7

Se procede en forma análoga al Ejemplo 1, pero aquí se omite la adición del componente de polímero B, aumentándose el contenido del componente polímero A a 200 partes en peso. Resulta un cordón de mina de excelente flexibilidad y de buena resistencia a la rotura.

Ejemplo 8

10. En un mezclador de rodillos, a una temperatura de 140°C, 150 partes en peso de un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido en acetato de vinilo de 45% en peso y de una viscosidad Mooney de 20 (valor ML-4') son comprimidas como para formar una lámina. Después de la adición de 50 partes en peso del componente polímero B ya descrito en el Ejemplo 1, después de una nueva laminación, se agregan:

15. 10 partes en peso de éster benciloctílico de ácido adípico,

40 partes en peso de estearato de calcio, así como

20. 750 partes en peso de grafito.

Del mezclador de rodillos se retira la lámina acabada y se la granula. La elaboración ulterior procede de acuerdo con el Ejemplo 1. El cordón de mina acabado muestra una elevada resistencia a la rotura y buenas propiedades de marcar.

25.

Ejemplo 9

En un mezclador de rodillos se homogeniza:

200 partes en peso de un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido en acetato de vinilo de

30. 45% en peso (ML-4' = 20), .



40 partes en peso de la bisestearilamida de etilendiamina
10 partes en peso de ftalato de dibutilo, asi como
750 partes en peso de grafito.

5. La elaboración ulterior procede de acuerdo con el Ejemplo 8, pero sin la adición del componente B.

Después de la granulación, por extrusión mediante una extrusionadora con tornillo sinfin doble, vuelve a producirse un cordón de mina acabado que posee flexibilidad extremadamente elevada.

10. Ejemplo 10

- En un molino de percusión de marcha rápida se introducen: 120 partes en peso del componente polímero A ya descrito en el Ejemplo 1, 80 partes en peso del componente polímero B mencionado en el Ejemplo 1,
15. 10 partes en peso del éster de ácido alquilsulfónico de fenol con un radical alquílico de 15 átomos de carbono, 10 partes en peso de laurato de bario-cadmio, 40 partes en peso de estearato de calcio.

- Después de un mezclado a fondo, se agregan:
20. 400 partes en peso de un pigmento de sulfuro-selenuro de cadmio (Cadmopurrot 400 marca registrada de la Farbenfabriken Bayer A.G.), 400 partes en peso de talco.

- Después de una trituration intensiva en un molino de bolitas, la masa de minas de escribir vuelve a someterse a extrusión, mediante una extrusionadora con tornillo sinfin doble, como para formar un cordón de mina uniforme de 5 mm de diámetro. Se obtiene una mina roja de escribir de excelentes propiedades de marcar, de buena flexibilidad y resistencia a la rotura.
25.
30.



Ejemplo 11

De acuerdo con el Ejemplo 2, se prepara una masa de minas de escribir de la siguiente composición:

- 160 partes en peso del componente polímero A ya descrito en el Ejemplo 2, 40 partes en peso de un polímero de injerto de 80% en peso de estireno-acrilonitrilo en una proporción de 70:30 sobre 20% en peso de un copolímero de butadieno-estireno en una proporción de 80:20, 10 partes en peso de laurato de bario-cadmio,
5. 10 partes en peso de ftalato de dibutilo,
10. 40 partes en peso de la bisestcarilamida de etilendiamina,
- 750 partes en peso de grafito.

- La masa de minas de escribir de acuerdo con el invento, vuelve a someterse a extrusión, mediante una extrusora con tornillo sinfín doble, conforme a los Ejemplos 1 a 6.
- 15.

- También con tal composición se obtiene un cordón de mina de elevada resistencia a la rotura y de buenas propiedades de marcar.
- 20.

Ejemplo 12

Si se reemplaza el componente polímero B del Ejemplo 4 por un polímero de injerto de 50% en peso de estireno acrilonitrilo sobre 50% en peso de polibutadieno, después de la elaboración de la masa moldeable conforme a los ejemplos 1 a 6, se obtiene de mina de muy buena elasticidad.

25.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica
- 30.



debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento co-

5. rresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el número F 53 672 IVc/22 g de 4 octubre de 1967, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: " PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION CONTINUA DE MINAS DE ESCRIBIR", caracterizándose por lo siguiente:
 - 1.- Procedimiento para la producción continua de minas de escribir, por extrusión de una masa sintética termoplástica mezclada con grafito o un agente colorante, caracterizado porque como masa sintética termoplástica se extruye una mezcla de 1 a 10 partes de un polímero de injerto consistente en 25 a 85% en peso de un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido en acetato de vinilo de 20 a 70% en peso, preferiblemente de 30 a 55% en peso, y 75 a 15% en peso de cloruro de vinilo injertado, pudiéndose reemplazar opcionalmente este polímero de injerto total o parcialmente por el citado copolímero de etileno-acetato de vinilo, con 99 a 0 partes de un polímero de injerto consistente en 5 a 60% en peso de un polímero de butadieno con no más de 30% en peso de estireno, acrilonitrilo, isopreno copolimerizado o de los esterres alquílicos de bajo peso molecular del ácido
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- acrílico o metacrílico copolimerizados, y 95 a 40% en peso de estireno y acrilonitrilo polimerizados en una proporción en peso de 95:5 hasta 50:50, pudiendose reemplazar estos dos componentes monómeros total o parcialmente por metacrilato metílico, polimerizandose el estireno y el acrilonitrilo total o parcialmente en presencia del polimero de butadieno y en el caso de una polimerización de injerto parcial, se añade, bajo mezcla, el contenido restante de estireno y de acrilonitrilo, eventualmente también en forma separadamente copolimerizada.
- 5.
- 10.

2.- Procedimiento para la producción continua de minas de escribir, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 OCT. 1966

FABRIL FABRICACION BAYER AKTIENGE-
SCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODER

en p. Firmado: F. Hernández Ruiz

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name and company information. The signature consists of several overlapping loops and a long vertical stroke.