



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 207 342**

⑤① Int. Cl.7: **B43K 7/01**

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **99971764 .8**

⑧⑥ Fecha de presentación: **09.11.1999**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1128968**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **05.09.2001**

⑤④ Título: **Pistón seguidor de la tinta para bolígrafo y su procedimiento de fabricación.**

③⑩ Prioridad: **09.11.1998 FR 98 14059**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2004

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2004

⑦③ Titular/es: **Societe Bic
8, Impasse des Cailloux
92110 Clichy, FR**

⑦② Inventor/es: **Lerch, Jean-Philippe;
Duez, José y
Bocquenet, Frédéric**

⑦④ Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 207 342 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 207 342 T3

DESCRIPCIÓN

Pistón seguidor de la tinta para bolígrafo y su procedimiento de fabricación.

5 La invención se refiere a un pistón seguidor de la tinta para bolígrafo así como a un procedimiento de realización de un pistón de este tipo.

10 Este tipo de pistón comprende un elemento gelificado, que contiene opcionalmente un elemento sólido y más particularmente destinado a ser utilizado en combinación con una tinta de viscosidad comprendida entre 10 y 30 000 mPa.s (o que presenta propiedades reofluidificantes), colocada en un depósito equipado en uno de sus extremos de una punta de escritura.

La gama de las tintas para bolígrafos puede descomponerse en tres principales grupos que comprenden:

15 -las tintas acuosas líquidas de baja viscosidad, utilizadas en artículos de escritura cuya regulación de caudal está asegurada por medio de un sistema de enredos o de un depósito fibroso,

20 -las tintas de alta viscosidad en fase disolvente, utilizadas en depósitos tubulares que alimentan directamente la punta; estando ajustado el caudal de los bolígrafos modificando la viscosidad de la tinta,

-las tintas acuosas de viscosidad media, utilizadas en depósitos tubulares que alimentan directamente la punta.

25 En este último grupo, es necesario evitar el derrame de la tinta por la parte de atrás del cartucho depósito colocando por encima de la columna de tinta un pistón seguidor. Este pistón, insoluble en la tinta y constituido generalmente de un tapón de grasa, permite igualmente limitar la evaporación de los disolventes volátiles contenidos en la tinta (agua en particular), y en una cierta medida de regular el caudal del bolígrafo. Por otro lado, durante la utilización del bolígrafo, el pistón sigue la columna de tinta en el tubo, de donde la calificación de seguidor, evitando así depósitos de tinta residual sobre las paredes del depósito.

30 En el estado de la técnica, se mencionan diferentes composiciones químicas utilizadas como pistón seguidor y formuladas a partir de uno o varios disolvente(s) orgánico(s) poco volátil(es), en particular el polibuteno, y de un agente espesante de tipo di- o tribencilideno sorbitol (JP 6220418) para formar una grasa que corresponde a un estado pastoso reversible obtenido por la colocación de enlaces internos físicos (enlaces hidrógeno y/o enlaces de Van der Wals...). Con el fin de garantizar su comportamiento en el tubo, cualquiera que sean las condiciones de almacenamiento
35 de los bolígrafos, estas composiciones presentan generalmente una viscosidad importante. Además, en el transcurso de la utilización del bolígrafo, estas grasas tienen tendencia a adherirse a las paredes del tubo degradando el aspecto estético del depósito. Por otro lado, esta adherencia produce una pérdida de materia o una deformación del pistón provocando así un disfuncionamiento del sistema con riesgos de derrame de la tinta por la parte de atrás del tubo, y de evaporación de los disolventes volátiles contenidos en la tinta. Por otro lado, en caso de choque, la viscosidad
40 importante de estos pistones seguidores puede conducir a una desunión de la columna de tinta y del pistón, provocando interrupciones, incluso una interrupción completa de la escritura.

45 Con el fin de limitar los efectos negativos debidos a la viscosidad del pistón seguidor, se han explorado diferentes vías. Entre éstas, conviene marcar la incorporación en las grasas anteriormente citadas, un aditivo, de tipo poli(siloxano) modificado poliéter (US 5 348 989), o compuestos polares (WO 9804421), destinados a mejorar el deslizamiento a lo largo del tubo, y en garantizar un mejor contacto tinta/seguidor en particular en caso de choque.

50 Otra solución considerada en el documento US 4 671 691 consiste en formular composiciones de grasas viscoelásticas, a base de aceite mineral de polibuteno, y de arcillas organófilas tratadas con onio. Estas composiciones, de viscosidad elevada en reposo, pueden fluidificarse prácticamente bajo el efecto de una fuerza (derrame normal en un tubo o desplazamiento rápido del pistón seguidor en caso de choque) para un mejor seguimiento de la tinta.

55 Sin embargo, los valores de viscosidad de estas grasas, después de cizallamiento, permanecen relativamente elevados, lo que produce su transferencia, en particular en el momento del relleno de los cartuchos.

60 Por otra parte, estas grasas, realizadas a partir de una mezcla de aceite mineral y de polibuteno, sufren importantes variaciones de su viscosidad en función de la temperatura, lo que para un bolígrafo almacenado en condiciones muy variables y a veces severas (climas tropicales, zona trasera de un choque...) pueden producir una licuefacción del tapón de grasa y conducir a un derrame de la tinta por la parte de atrás.

65 La sustitución de la mezcla (aceite mineral + polibuteno), por aceites de siliconas espesadas por silicato de aluminio como, por ejemplo, en el EP 0 792 759, forma siempre una grasa, cuya viscosidad es, sin embargo, menos sensible a las variaciones de la temperatura.

No obstante, subsisten algunos problemas técnicos. Así, por ejemplo, la introducción de estas composiciones, de viscosidad todavía elevada, en los cartuchos continúa siendo difícil, y esto cuanto más cuando más pequeño es el diámetro del tubo. Además, la flexibilidad de todas las soluciones propuestas permanece limitada, porque sus propie-

ES 2 207 342 T3

dades deben estar adaptadas a las características del bolígrafo considerado, lo que necesita una reformulación larga y completa del pistón seguidor para cada bolígrafo.

5 Por otro lado, estas grasas forman pistones cuya capacidad más grande de deformación tiene tendencia a perturbar la calidad de la escritura. Además, estas grasas son opacas, lo que hace el pistón aparente en tubos/depósitos translúcidos o transparentes, lo que no es satisfactorio sobre el plano estético.

10 Por último, cuando el pistón seguidor comprende también un elemento sólido (como en el FR 2 709 444), este último es realizado necesariamente con poros cerrados porque la viscosidad de las grasas es muy importante para que puedan penetrar en poros abiertos. Esta configuración hace el elemento sólido que flote y por lo tanto particularmente inestable.

15 Los pistones seguidores desarrollados en el marco de la presente invención tienen por objeto resolver los problemas técnicos inherentes en la utilización de los pistones seguidores tradicionales.

Este objeto es alcanzado conforme a la invención, por medio de un primer modo de realización de un pistón seguidor para bolígrafo que comprende principalmente un elemento en forma de un gel estable, cuya dureza medida por penetración de cono está comprendida entre $100 \cdot 10^{-1}$ mm y $400 \cdot 10^{-1}$ mm.

20 Según una variante particular, el elemento en gel está formado a partir de un medio de reacción que contiene al menos un componente líquido elegido entre los polímeros siliconados, los poliuretanos, los poliésteres y las resinas epoxi.

25 Preferentemente, el medio de reacción contiene un primer componente líquido y un segundo componente líquido de igual naturaleza química susceptibles de participar en una reacción química de condensación o de adición y principalmente de hidrosililación.

30 Según un modo de realización específico, el primer componente líquido está constituido por al menos un polímero silicona provisto de al menos dos funciones etilénicas insaturadas.

Según otro modo de realización, el segundo componente líquido está constituido por al menos un polímero siliconado provisto de al menos dos funciones (Si-H).

35 Según una característica ventajosa, la relación molar en el medio de reacción de las funciones etilénicas insaturadas del primer componente a las funciones (Si-H) del segundo componente está comprendida entre 1:5 y 5:1, y preferentemente, comprendida entre 1:3 y 3:1.

40 Según otra variante, el pistón seguidor comprende, además, un agente de hidrosililación a base de platino en una cantidad tal que el contenido en platino esté comprendido entre 0,1 y 1000 ppm.

Según una característica ventajosa, la función etilénica insaturada se localiza en los dos extremos de la cadena del polímero siliconado del primer componente.

45 Según otra característica, dicho polímero siliconado con función Si-H del segundo componente es un copolímero de dimetilsiloxano y de metilhidrosiloxano.

Según todavía otra variante, el pistón comprende, además, un agente diluyente constituido por al menos un polímero siliconado inerte tal como poli(dimetilsiloxano) con terminación trimetilsiloxi.

50 Según una variante específica, el pistón comprende además, al menos un agente lubricante elegido entre los aceites minerales blancos y los aceites isoparafínicos y/o las materias grasas tales como los ésteres de ácidos grasos, los ésteres de alcoholes grasos y los triglicéridos.

55 Preferentemente, la cantidad de agente lubricante está comprendida entre 0,1% y 20% en peso del gel y, preferentemente, entre 0,2% y 12% en peso.

Según otra variante, el pistón comprende también un agente tensioactivo constituido por al menos un derivado elegido entre los derivados siliconados, fluorados y fosfatados.

60 Preferentemente, dicho agente tensioactivo está presente en el gel en una cantidad comprendida entre 0,01% y 10% en peso y, preferentemente, entre 0,1% y 5% en peso.

65 Según incluso otra variante, el pistón seguidor comprende, además, una carga mineral constituida por sílice finamente dividida presente en una cantidad comprendida entre 0,1% y 20% en peso, y preferentemente, entre 0,5% y 10% en peso.

Otra variante consiste en añadir en el pistón seguidor pigmentos o colorantes en una cantidad comprendida entre 0,1% y 20% en peso, y preferentemente, entre 0,5% y 10% en peso.

ES 2 207 342 T3

Según otro modo de realización, el pistón seguidor comprende un elemento líquido o en gel en el que se introduce al menos parcialmente un elemento sólido poroso formado por extrusión y recorte de una barrera de materia plástica obtenida a partir de la mezcla de al menos un componente elegido entre las poliolefinas, el poliestireno y el ABS con un agente de expansión.

5 Preferentemente, dicho agente de expansión es el azodicarbonamida.

Según todavía otro modo de realización, el pistón seguidor comprende un elemento líquido o en gel en el que se introduce al menos parcialmente un elemento sólido poroso formado por termoencolado de polvos de polietileno con alto peso molecular en un molde sin compresión.

Según una variante de realización, el pistón seguidor está constituido por la combinación de un elemento en gel según el primer modo y de un elemento sólido según los otros modos de realización expuestos anteriormente.

15 Otro objeto de la invención es un procedimiento de realización del pistón seguidor definido en un bolígrafo del tipo que comprende un tubo que forman depósito de tinta provisto de un porta-puntas y de una punta de bolígrafo, caracterizado porque:

20 - se introduce un medio de reacción líquido en el tubo por su extremo abierto opuesto a la punta anterior de la tinta añadiendo eventualmente un catalizador;

- llegado el caso, se forma un elemento sólido y se introduce a continuación en el tubo en el sentido del medio líquido, y

25 - se produce un elemento en gel por reacción química del medio líquido *in situ*.

Según una primera variante del procedimiento, se prepara el medio de reacción por mezcla de un primer componente líquido con un segundo componente líquido de igual naturaleza química susceptibles de participar en una reacción química de condensación o de adición y principalmente de hidrosililación.

30 Según otra variante del procedimiento, se acelera la gelificación del medio líquido por tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 50°C y 80°C durante un periodo de tiempo comprendido entre algunos minutos y algunas horas.

35 Cuando el elemento en gel del pistón de la invención se prepara a partir de un medio constituido principalmente por dos componentes líquidos reactivos de baja viscosidad inicial, se endurece después la mezcla de dos reactivos con una cinética que es función de las condiciones de temperatura, para formar un gel estable y homogéneo que tiene un buen comportamiento mecánico en el tubo.

40 El medio líquido obtenido inmediatamente después de la mezcla es fácilmente transferible, lo que facilita la introducción en el depósito así como la desgasificación cualquiera que sea el diámetro del tubo. De este modo, la interfaz entre la tinta y el pistón seguidor es perfectamente clara y definida, lo que permite mejorar, además el aspecto estético del tubo, la adherencia entre la columna de tinta y el pistón seguidor y por consiguiente la resistencia del sistema a los choques eventualmente sufridos por el cartucho depósito, por ejemplo, en caso de caída del bolígrafo.

45 Además, el modo de preparación de los pistones seguidores, según la invención por post-gelificación permite obtener composiciones relativamente duras y compactas (cuyas propiedades están próximas de aquellas de un elastómero). En efecto, un gel correspondiente, con la diferencia de una grasa, en un estado espeso irreversible donde los enlaces internos son de naturaleza química estando formados por reticulación. Estos pistones en gel siguen perfectamente el desplazamiento de la columna de tinta, sin dejar trazas sobre el depósito, y por lo tanto sin pérdida de su espesor en el transcurso de los desplazamientos unidos a la escritura. El pistón seguidor de la invención conserva sus propiedades del principio al fin de la utilización del cartucho (estabilidad del estado de gel, caudal del bolígrafo, permeabilidad, resistencia a los choques, comportamiento mecánico del pistón seguidor en el tubo). Por otro lado, los pistones formulados según un modo de realización preferido, a partir de productos siliconados solo sufren débiles variaciones de dureza en función de la temperatura.

50 Por último, se nota que los pistones de la invención son particularmente flexibles, porque sus propiedades, en particular su dureza, pueden ajustarse principalmente por una variación de la relación entre los dos componentes líquidos iniciales. Así, se puede adaptar una composición de pistón seguidor a un artículo de escritura, sin modificar su formulación inicial.

60 Este pistón en gel, que comprende eventualmente un elemento sólido, será utilizado, preferentemente, en combinación con una tinta de viscosidad débil de media, o presentando propiedades reofluidificantes, colocada en un depósito equipado en uno de sus extremos de una punta y abierto en el otro extremo. Se evitará así el derrame de la tinta por la parte de atrás del tubo/depósito, limitará la evaporación de los disolventes volátiles contenidos en la tinta, y permitirá controlar el caudal del bolígrafo.

ES 2 207 342 T3

Bien entendido, es posible también emplear el procedimiento de fabricación del elemento en gel a partir de un medio que contiene un solo componente líquido susceptible de gelificarse *in situ* por reacción química iniciada por medio o bien de un tratamiento físico (irradiación, UV o tratamiento térmico...) o bien de un agente de reticulación.

5 Un modo de fabricación de este pistón seguidor será empleado, preferentemente, por mezcla de dos reactivos fluidos distintos A y B, gelificación después endurecimiento *in situ* para obtener una estructura de gel elastomérico estable y homogéneo.

10 El primer reactivo A es constituido entonces por al menos un polímero siliconado que comprende al menos dos funciones etilénicas insaturadas y que puede comprender igualmente radicales metilos, etilos, fenilos y/o 3,3, 3-trifluoropropilos. Este componente A puede estar elegido, por ejemplo, entre los:

15 - poli(dimetilsiloxanos) terminados vinildimetilo, de viscosidad a 25°C, como todas las viscosidades expresadas a continuación, comprendidas entre 2 y 1 000 000 mPa.s (ej.: productos de la Sociedad PETRARCH SYSTEM PS 443, PS 445),

- poli(dimetilsiloxanos) terminados vinilfenilmetilo, de viscosidad comprendida entre 1000 y 100 000 mPa.s (Ej. Productos PETRARCH SYSTEM PS 463),

20 - poli(dimetilsiloxanos) terminados divinilmetilo, de viscosidad comprendida entre 1000 y 100 000 mPa.s (ej.: productos PETRARCH SYSTEM PS 483, PS488),

25 - copolímeros dimetilsiloxano/metilvinilsiloxano terminados vinildimetilo (ej.: productos PETRARCH SYSTEM PS 493),

- copolímero dimetilsiloxano/metilvinilsiloxano, terminados trimetilsiloxi, de viscosidad comprendida entre 250 y 300 000 mPa.s,

30 - copolímero dimetilsiloxano/difenilsiloxano terminados vinildimetil, de viscosidad comprendida entre 500 y 150 000 mPa.s (ej.: producto PETRARCH SYSTEM PS 735, PS 765, PS 784).

35 Se utilizarán, preferentemente, polímeros o copolímeros siliconados terminados por varias funciones vinilo, de viscosidad comprendida entre 200 y 165 000 mPa.s, preferentemente, 1000 y 5000 mPa.s, y que contienen un mínimo de 50% de unidades dimetilsiloxano.

Llegado el caso, el contenido en grupos vinilos del producto está comprendido según la viscosidad del polímero, entre 0,025 y 0,300 m Mol/g.

40 Los polímeros pueden contener hasta 3% de sustancias volátiles.

El segundo reactivo B está constituido por al menos un polímero siliconado provisto de al menos dos funciones Si-H.

45 Este polímero siliconado puede estar elegido, por ejemplo, entre los:

- polidimetilhidrosiloxano, de viscosidad comprendida entre 1 y 1000 mPa.s (ej. Productos PETRARCH SYSTEM, PS 118, PS 122),

50 - copolímeros dimetilsiloxano/metilhidrosiloxano, de viscosidad comprendida entre 10 y 100 000 mPa.s (ej.: productos PETRARCH SYSTEM, PS 123, PS 124),

-copolímeros fenilmetilsiloxano/metilhidrosiloxano, de viscosidad comprendida entre 10 y 1000 mPa.s (ej.: producto PETRARCH SYSTEM PS 128.5),

55 -polimetilsiloxano que lleva un átomo de hidrógeno en su extremidad, de viscosidad comprendida entre 1 y 20 000 mPa.s (ej.: productos PETRARCH SYSTEM, PS 542, PS 545).

60 El componente B permitirá, por mezcla y reacción de hidrosililación con el componente A en el medio líquido, formar una red tridimensional que está en el origen del estado de "gel estable homogéneo".

Se utilizará, preferentemente, como componente B, un polímero polimetilhidrosiloxano o un copolímero dime-tilsiloxano/metilhidrosiloxano que comprende al mínimo tres grupos metilhidrosiloxi por molécula, y de viscosidad comprendida entre 20 y 10 000 mPa.s.

65 Se ajustarán las cantidades de componentes A y B de tal manera que la relación entre el número de mol de funciones etilénicas insaturadas o vinilos y el número de mol de funciones (Si-H) varía de 1:5 a 5:1 y preferentemente de 1:3 a 3:1.

ES 2 207 342 T3

Con el fin de permitir, o de acelerar la reacción de hidrosililación o bien de mejorar su rendimiento, un catalizador C se añadirá a la mezcla A+B.

Este catalizador C está elegido, por ejemplo, entre los:

- 5 -complejo platino/diviniltetrametildisiloxano, en solución en un disolvente (ej.: producto PETRARCH SYSTEM, PC 072),
- 10 -complejo platino/diviniltetrametildisiloxano mezclado en una solución de polidimetilsiloxano terminado vinilo (ej. Producto PETRARCH SYSTEM PC 075),
- complejo platino/ciclovinilmethylsiloxano en solución en un vinilmethylsiloxano cíclico (ej.: producto PETRARCH SYSTEM PC 085).

15 Este catalizador estará presente en una cantidad tal que el aporte de platino representa entre 0,1 y 1000 ppm.

Preferentemente, el medio de reacción líquido comprende un agente diluyente (I). Este agente diluyente está constituido por un polímero siliconado inerte que puede estar elegido, por ejemplo, entre los:

- 20 -polidimetilsiloxano de viscosidad comprendida entre 1 y 2 500 000 mPa.s, preferentemente entre 10 y 1 000 000 mPa.s (ej.: aceites NM1 de la Sociedad SIVENTO),
- polifenilsiloxano,
- 25 -polimetilfenilsiloxano,
- copolímero dimetilsiloxano/difenilsiloxano, de viscosidad comprendida entre 50 y 500 000 mPa.s (ej.: productos PETRARCH SYSTEM PS 160, PS 162).

30 Se utilizarán, preferentemente, polímeros o copolímeros siliconados terminados por grupos trimethylsiloxi.

Este polímero que trata como diluyente de la composición, permitirá afinar las propiedades iniciales del medio líquido (viscosidad) y finales del gel (dureza, propiedades lubricantes).

35 Puede ser ventajoso en ciertos casos, añadir a la composición del pistón uno o varios otros aditivos, tales como, principalmente:

- una materia de carga D elegida por ejemplo entre las sílices, los talcos o los carbonatos de calcio.

40 Se utilizará, preferentemente, una sílice finamente dividida y, por ejemplo micronizada, que ha sufrido eventualmente un tratamiento hidrófobo en una cantidad comprendida entre 0,1% y 20% en peso, preferentemente, entre 0,5% y 10% en peso.

45 Esta carga permitirá ajustar las propiedades físicas del gel (dureza en partículas) y reducir la adherencia del gel sobre la pared del tubo/depósito del bolígrafo.

Según una variante de la invención, el sistema (A+B+C+D+I), podrá estar constituido por sistemas siliconados bi-componentes endurecibles a temperatura ambiente tales como los productos SIVENTO de las gamas NG 3712, NG 3714 o NG 3716 (comercializados por HULS siliconas).

50 Por otro lado, puede ser ventajoso en ciertos casos añadir a la composición del pistón uno o varios agentes lubricantes E elegidos entre:

55 -los aceites minerales blancos o transparentes (ej.: los aceites SEMTOL tipo 70/28 a base de hidrocarburos comercializados por la Sociedad WITCO),

-los aceites isoparafínicos,

-las materias grasas tales como los ésteres de ácidos grasos, los ésteres de alcoholes grasos, triglicéridos.

60 Se utilizará, preferentemente, un aceite mineral, compatible con el gel, es decir que no presenta problemas de exudación en una cantidad comprendida entre 0,1% y 20% en peso, y preferentemente, entre 0,2% y 12% en peso.

65 Este agente lubricante asegurará un buen seguimiento en el tubo del pistón gel, limitando su adherencia sobre las paredes.

La adición de este agente puede hacerse indiferentemente en el medio líquido que contiene los componentes A, B antes de la mezcla o inmediatamente después. Sin embargo, los productos que pueden contener compuestos

ES 2 207 342 T3

azufrados, aminados o cualquier otra sustancia susceptible de intoxicar el catalizador de hidrosililación C serán, preferentemente, añadidos inmediatamente después de la mezcla de A y B, de tal manera para conservar en este catalizador, una actividad constante sobre un periodo largo de almacenamiento.

5 Según otra variante de la invención, puede ser interesante añadir a la composición un agente tensioactivo F que asegure la cohesión entre la columna de tinta y el pistón seguidor, con el fin de mejorar la resistencia a los choques del conjunto.

Este aditivo, estará elegido, por ejemplo, entre:

10

-los derivados siliconados,

-los derivados fluorados,

15

-los derivados fosfatados.

Se utilizará este aditivo en una cantidad comprendida entre 0,01% y 10% en peso, preferentemente 0,1% y 5% partes en peso. Se introducirá este aditivo, preferentemente, inmediatamente después de la mezcla de A y B.

20 Según todavía otra variante de la invención, puede ser interesante añadir a la composición, una materia colorante G elegida, por ejemplo, entre

-los pigmentos orgánicos: azoicos, ftalocianinas, quinacriolón,

25

-los pigmentos inorgánicos: dióxido de titanio, óxido de hierro,

-los colorantes organosolubles: Solvent Red 27, Solvent Blue 35.

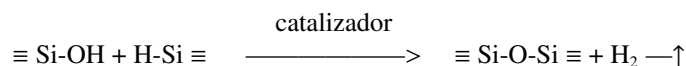
30 Este aditivo G añadido, preferentemente, inmediatamente después de la mezcla de A y B, será utilizado de tal manera que su cantidad esté comprendida entre 0,1% y 20% en peso y preferentemente 0,5% a 10% en peso.

Según la invención, otras reacciones de gelificación podrán emplearse para formar el pistón seguidor. Estas reacciones, así como los productos puestos en juego están descritos por ejemplo en la patente US 5 079 300 (DUBROW y col.) y comprenden por ejemplo:

35

(i)-una reacción entre funciones silanol y silano:

40



(ii)-una reacción entre funciones silanol y alcoxi:

45



(iii)-una reacción entre funciones silanol y enoxi:

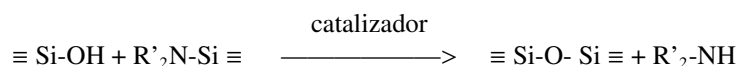
50



55

(iv)-una reacción entre funciones silanol y amina:

60



(v)-una reacción entre silanol y oxima:

65



ES 2 207 342 T3

De manera todavía más general, el pistón seguidor en gel puede formarse por reacción química catalizada, o no, entre dos componentes A y B elegidos entre los sistemas:

- poliuretanos: descritos por ejemplo en las patentes US 4 600 261 y US 4 634 207.

- epoxi

- poliésteres

- polibutilos

- poliacrílicos.

Según otra variante de la invención, puede ser interesante añadir un inhibidor H de la reacción de hidrosililación con el fin de aumentar la duración de conservación del componente líquido A. Este inhibidor puede estar elegido por ejemplo entre los:

- dialquil decarboxilatos (como en el US 4 256 870 US 4 476,166),

- dialquil acetileno-dicarboxilatos (como en el US 4 347,346),

- alcoholes acetilénicos (como en los US 3 989 866 y US 4 336,364),

- derivados de benzotriazol,

- los vinilsiloxanos de cadena corta.

Los pistones seguidores en gel así obtenidos se caracterizan por valores de dureza correspondientes a valores de penetración de conos que se escalonan de 100.10^{-1} a 400.10^{-1} mm, preferentemente de 200.10^{-1} a 360.10^{-1} mm (medidas realizadas a 25°C sobre un penetrómetro PETROTEST PNR10, equipado de un cono de 102,5 g y de una guía de 47,5 g según la norma DIN 51580).

Por otra parte, el gel homogéneo así realizado puede igualmente ser “armado” o “consolidado” por un elemento sólido al menos parcialmente introducido en dicho elemento en gel o en un elemento líquido formando cualquiera el soporte donde, aunque estable, conserva una débil movilidad relativa. Este modo de realización presenta un interés particular en el caso donde el gel tendría tendencia a deformarse en su centro. Este fenómeno puede, por ejemplo, observarse sobre depósitos de diámetro importante, cuando el elemento en gel del pistón seguidor está sometido a la depresión creada por el derrame de la tinta hacia la punta.

Con el fin de asegurar esta función, el elemento sólido debe presentar una densidad aparente inferior o igual a la densidad del elemento líquido o en gel. En cambio, la forma del elemento sólido y su color (blanco o coloreado) pueden ser cualquiera, con una sección cilíndrica, o poligonal (cuadrada, triangular, hexagonal). Por otro lado, el elemento sólido es poroso y puede comprender huecos coaxiales que permiten un mejor ajuste de la densidad aparente.

El elemento sólido está constituido por diferentes materiales, en mezcla o superpuestos, por ejemplo pegados o soldados. Preferentemente, el elemento sólido será fabricado según uno de los dos procedimientos presentados a continuación:

1) Por extrusión y recorte de una barra de materia plástica obtenida a partir de la mezcla de al menos un componente elegido entre las poliolefinas, el poliestireno con un agente de expansión constituido preferentemente del azodicarbonamida. Bajo el efecto de la temperatura, el agente de expansión se descompone liberando burbujas de gas (nitrógeno), creando así poros, de tipos “poros cerrados” en el seno de la materia. La densidad del elemento sólido es ajustada por la elección del material de base, y la cantidad de agente de expansión introducido, de tal manera que viene a colorearse automáticamente a la superficie del elemento líquido o en gel. Así, se puede alcanzar para el elemento sólido densidades aparentes comprendidas entre 0,5 y 1,0, en verdad más si la materia plástica es cargada previamente. Este elemento sólido, móvil serán, dado el caso, utilizado en combinación con elementos líquidos o en gel cuya densidad varía entre 0,8 y 1,1.

2) Por termoencolado de polvos de polietileno de alto peso molecular, como por ejemplo el Hostalen GUR 8020 de TARGOR (comercializado por la sociedad HOECHST), en un molde sin compresión. En este caso, la densidad del elemento sólido es determinada por la naturaleza del material que lo constituye. Con el fin de colocar el elemento sólido a la superficie del elemento de soporte líquido o en gel. La densidad es mantenida a un valor ligeramente inferior al del elemento de soporte, que tiene entonces la posibilidad de penetrar en el interior de los poros.

Por otro lado, según otra variante, se realizará el elemento sólido con todo material que permita la obtención de espumas (tales como las espumas poliuretano).

ES 2 207 342 T3

Los pistones seguidores desarrollados en el marco de esta invención podrán utilizarse en bolígrafos provistos de tubos/depósitos de diámetro, que se gradúa de 1 a 30 mm, en verdad más.

Estos bolígrafos son fabricados a partir de varias etapas:

-en un primer tiempo, el tubo que forma el depósito de tinta está provisto en un extremo de un porta-puntas y de punta de bola,

-después, la tinta es introducida en el depósito,

-el medio líquido de reacción es preparado a continuación por ejemplo mezclando los compuestos A y B, el catalizador C y los aditivos D a I según relaciones predeterminadas. El medio de reacción puede también constituirse de un único componente asociado a un agente o a un tratamiento de gelificación.

Según un primer método, la mezcla de reacción así obtenida se introduce inmediatamente en el tubo/depósito que contiene la tinta, por el extremo opuesto a la punta, por medio de la menos una bomba dosificadora (no representada). Según otro método, el pistón seguidor es introducido en el tubo por medio de dos bombas dosificadoras después de la mezcla en continuo y comienzo de la reacción. Este segundo método evita el endurecimiento del gel en el depósito en el caso de detención de la cadena de montaje. En todos los casos, siendo la cinética de la reacción entre los componentes del medio líquido relativamente lenta, es esencialmente en el tubo/depósito, es decir *in situ* y no durante la transferencia del medio líquido, que se forma por reacción química el elemento en gel.

Cuando las características del bolígrafo lo necesitan, se puede introducir en el medio líquido un elemento sólido del tipo descrito más arriba,

-cuando el elemento sólido posee poros abiertos, el medio líquido penetra en la estructura porosa para llenar los poros, lo que aumenta su densidad y la estabiliza,

-el tubo que contiene la tinta y el pistón seguidor se desgasifica a continuación por centrifugación, mientras que el medio líquido es todavía suficientemente fluido,

-en una etapa de acabado, el elemento en gel del pistón seguidor sufre una operación de endurecimiento acelerado por vía térmica, a una temperatura comprendida entre 50° y 80°C. En función de las condiciones de gelificación elegidas, esta operación puede necesitar de algunos minutos a algunas horas.

Ejemplos

Los ejemplos citados a continuación no son limitativos. Todas las cantidades a las que se hace referencia son tamaños másicos.

La eficacia de los pistones seguidores citados en los ejemplos 1 a 14 y en ejemplos comparativos 1 y 2 se ha evaluado a partir de los bolígrafos realizados como sigue:

-relleno del tubo depósito de diámetro inferior 5,0 mm con tinta (ver tabla 1) para formar un cartucho,

-fijación de la punta sobre el bolígrafo,

-introducción del pistón seguidor en el cartucho en forma de un medio líquido de reacción o de una grasa (en el caso de los ejemplos comparativos), cuya viscosidad está comprendida entre 10 mPas y 10 000 mPas,

-centrifugación del cartucho a 2000 rev./min. durante 10 min.

La fórmula de la tinta utilizada durante la preparación de los cartuchos se da en la tabla 1 a continuación:

TABLA 1

Constituyentes	Cantidades (% en peso)
Materia colorante	8,0
Agua	68,9
Codisolvente	20,0
Resina	2,0
Agente anti-corrosión	1,0
Bactericida	0,1

ES 2 207 342 T3

Modos de realización de los pistones seguidores en gel según la presente invención se dan en los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

5 Estos pistones se obtuvieron mezclando dos productos líquidos (1, 2) fabricados y comercializados por la Sociedad SIVENTO bajo las formulaciones de referencias generales NG3712 y NG3716.

Producto 1

10 Fracción (1) del componente A, 29,0% de polidimetilsiloxano terminado de vinilo de viscosidad 1000 mPa.s.

Fracción (1) del agente diluyente (I), 67,9% de polidimetilsiloxano terminado trimetilsiloxi de viscosidad 1000 mPa.s.

15 Componente C, 0,2% de un catalizador que contiene 1% de platino.

Componente D, 2,9% de sílice tratada hidrófoba.

20 Producto 2

Fracción (2) del componente A, 48,1% de un polidimetilsiloxano terminado en vinilo de viscosidad 1000 mPa.s

25 Fracción (2) del agente diluyente (I), 48,5% de un polidimetilsiloxano con terminación trimetilsiloxi de viscosidad 1000 mPa.s.

-Componente B, 0,5% de un copolímero dimetilsiloxano/metilhidrosiloxano que contiene 0,7% de grupos metilhidrosiloxano.

30 -Componente D, 2,9% de sílice tratada hidrófoba.

Los dos productos líquidos 1 y 2 se mezclaron bajo débil agitación de tal manera que la relación en peso producto 1/producto 2 fue de 1,32. El medio de reacción líquido que resultó de la mezcla se introdujo en el depósito del bolígrafo por encima de la tinta. El conjunto se centrifugó a continuación 10 mn a 2000 rev./min luego se almacenó a 35 50°C durante 18 horas para una gelificación completa del pistón seguidor.

La tabla 2 reagrupa ejemplos de pistones seguidores según la invención.

(Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

TABLA 2

Constituyentes	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
PRODUCTO1 SIVENTO NG3712S3	57 %	20 %	15 %	15 %										
PRODUCTO2 SIVENTO NG3712S3	43 %	30 %	30 %	30 %										
PRODUCTO1 SIVENTO NG3712S6					50 %	27,5%								
PRODUCTO2 SIVENTO NG3712S6					50 %	22,5%								
PRODUCTO1 SIVENTO NG3712S7						27,5%								
PRODUCTO2 SIVENTO NG3712S7						22,5%								
PRODUCTO1 SIVENTO NG3712S8							50 %	54 %						
PRODUCTO2 SIVENTO NG3712S8							45 %	41 %						
PRODUCTO1 SIVENTO NG3712S1									17 %	66,7%				
PRODUCTO2 SIVENTO NG3712S1									83 %	33,3%				
PRODUCTO1 SIVENTO NG3716S1											50 %	45 %		
PRODUCTO2 SIVENTO NG3716S1											45 %	45 %		
PRODUCTO1 SIVENTO NG3716S4													50 %	45 %
PRODUCTO2 SIVENTO NG3716S4													50 %	55 %
E/aceite silicona NM1.1000		50 %												
E/aceite silicona NM1.5000			55%											
E/aceite silicona NM1.10000														
E/aceite isoparafínicoSEMTOL							5 %	5 %			5 %			
CONDICIONES DE GELIFICACIÓN														
A 50°C	18h	18h	18h	18h	12h	4h	4h	4h	20h	20h	4h	4h	4h	4h
A 22°C					4 días	2 días	2 días	2 días	7 días	7 días	2 días	2 días	2 días	2 días
A 20°C														

*Los productos 1 y 2 de los ejemplos 1 a 14 son obtenidos a partir de los productos SIVENTO de las gamas NG3716 y NG3716 cuyas formulaciones genéricas se dan en los ejemplos 1 y 2.

ES 2 207 342 T3

Dos composiciones de pistones seguidores monocomponentes de tipos grasos de la técnica anterior fueron evaluados paralelamente al modo de realización bicomponentes de la invención.

Ejemplo comparativo 1

5

Aceite de silicona NM1.5000:	94,6%
Sílice micronizada tratada hidrófoba:	5,2%
Tensioactivo siliconado modificado poliéter:	0,2%

10

La sílice se dispersó en el aceite bajo una fuerte agitación mecánica, con el fin de obtener una grasa perfectamente homogénea.

Ejemplo comparativo 2

15

Polibuteno:	41,0%
Aceite mineral:	55,7%
Estearato de aluminio:	3,3%

20

La grasa así preparada por mezcla se trituro a continuación.

Los pistones seguidores descritos anteriormente fueron sometidos a continuación a diversos ensayos:

25

Evaluación de la viscosidad de la mezcla líquida inicial

Esta viscosidad se midió a 20°C a 1,S⁻¹ con un reómetro HAAKE Rheostren RS150 provisto con un sistema de cono y placa C60/1 (para los ejemplos 1 a 14) o C20/1 (para los ejemplos Comparativos 1 y 2)

30

Evaluación del procedimiento de realización del pistón seguidor en el tubo/depósito:

El baremo siguiente permitió evaluar de manera cualitativa la facilidad de empleo de las operaciones de transferencia, de introducción en el tubo/depósito del bolígrafo y de desgasificación del pistón seguidor. La escala de apreciación de estos criterios se estableció como sigue:

35

4: transferencia, introducción en el tubo y desgasificación fáciles.

3: transferencia, introducción en el tubo fáciles, desgasificación media.

40

2: transferencia fácil, introducción en el tubo y desgasificación medias.

1: transferencia, introducción en el tubo y desgasificación posibles pero difíciles.

0: transferencia, introducción en el tubo y desgasificación muy difíciles, incluso imposibles.

45

Resultados del efecto pistón sobre la tinta

Se estudiaron los resultados del efecto pistón del seguidor sobre la tinta haciendo sufrir a los bolígrafos un ensayo de escritura automática sobre 4 x 100 m de escritura midiendo el caudal de tinta todos los 100 m. Se evaluó así la regularidad de escritura considerando la evolución del caudal del bolígrafo entre 100 y 400 m, según:

50

4: variación de caudal $\leq 2\%$

3: $2\% < \text{variación de caudal} \leq 5\%$

55

2: $5\% < \text{variación de caudal} \leq 10\%$

1: $10\% < \text{variación de caudal} \leq 15\%$

60

0: variación de caudal $> 15\%$.

Estética del bolígrafo

El aspecto del bolígrafo será evaluado a partir de dos indicadores que son:

65

- el aspecto del tubo (o "drenaje claro") después de un derrame de altura dado de la columna de tinta y del pistón seguidor (en nuestro caso 400 m de escritura automática). Este ensayo se indica como sigue:

ES 2 207 342 T3

- 4: ninguna marca sobre el tubo.
- 3: presencia de un residuo de pistón seguidor al nivel de su posición inicial.
- 5 2: presencia de débiles marcas de pistón seguidor y/o de tinta.
- 1: presencia de marcas importantes de pistón seguidor y/o de tinta a lo largo del tubo.
- 10 0: tubo regularmente manchado por el pistón seguidor y/o por la tinta.
- el aspecto de la interfaz tinta/pistón seguidor antes y después de los 400 m de escritura.
- 4: interfaz perfectamente regular y horizontal.
- 15 3: interfaz regular, inclinada.
- 2: interfaz relativamente regular.
- 1: interfaz irregular, relativamente horizontal.
- 20 0: interfaz irregular que comprende cráter(es) o burbujas de aire.

Resistencia a los choques del bolígrafo

- 25 Con el fin de verificar la resistencia a los choques de los bolígrafos, se les hizo caer en tres tomas de una altura de 1,5 m sobre un suelo de hormigón, de manera que el choque intervino en su extremo trasero. Se evaluó cada bolígrafo después de los choques, según la escala a continuación:
- 4: sistema no modificado, escritura inmediata posible.
- 30 3: ligera contracción del conjunto de tinta + pistón seguidor, con ligero retraso en el comienzo de la escritura.
- 2: ligera contracción con deformación del pistón seguidor.
- 35 1: contracción y/o deformación importante(s) del pistón seguidor.
- 0: derrame de tinta por la parte de atrás del tubo.

Influencia de la temperatura

40 a) *Viscosidad*

Con el fin de juzgar la influencia de la temperatura sobre la viscosidad de los pistones seguidores, se midió la viscosidad de las composiciones a 20°C y 50°C.

- 45 Estas medidas se efectuaron sobre un reómetro HAAKE Rheostress RS 150, provisto de un sistema cono/plano de 20 mm, a un gradiente de cizallamiento de 1 s^{-1} .

50 b) *Dureza*

La influencia de la temperatura sobre la dureza de los pistones seguidores de gel de los ejemplos 1 a 14 se determinó midiendo las variaciones de dureza por medio de un penetrómetro PETROTEST PNR10 equipado de un cono de 102,5 g y de una guía de 47,5 g.

- 55 Los resultados de los ensayos serán expresados en % de variación de la viscosidad o de la dureza entre 20 y 50°C, según el baremo:

- 4: variación $20\text{-}50^\circ\text{C} \leq 5\%$
- 60 3: $5\% < \text{variación } 20\text{-}50^\circ\text{C} \leq 10\%$
- 2: $10\% < \text{variación } 20\text{-}50^\circ\text{C} \leq 20\%$
- 1: $20\% < \text{variación } 20\text{-}50^\circ\text{C} \leq 30\%$
- 65 0: variación $20\text{-}50^\circ\text{C} > 30\%$

ES 2 207 342 T3

Comportamiento en el tubo del pistón seguidor

5 Con el fin de verificar si, cualquiera que sean las condiciones de almacenamiento (posición, temperatura), el pistón seguidor queda en su sitio en el tubo, impidiendo así el derrama de la tinta, cada bolígrafo se colocó punta en el aire en una estufa equipada con termostato a 55°C.

Los bolígrafos se examinaron después de una semana de almacenamiento, y se indicaron según los criterios siguientes:

- 10 4: ninguna contracción del sistema tinta + pistón seguidor.
3: ligera contracción del sistema tinta + pistón seguidor.
15 2: contracción y/o deformación del sistema tinta + pistón seguidor.
1: contracción y/o deformación importante(s) del sistema tinta + pistón seguidor.
0: derrame de tinta por la parte de atrás del tubo.

20 *Nota media global del pistón seguidor*

Se trata de la media aritmética de las notas que caracterizan cada ensayo.

25 Los resultados del conjunto de estos ensayos se presentaron en la tabla 3.

(Tabla pasa a página siguiente)

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLA 3

Resultados de los ensayos realizados sobre los pistones seguidores mono- y bicomponentes

	Viscosidad media líquido inicial	Dureza final 25°C	Dureza a Voland gel final	Procedimiento	Regulación caudal	Aspecto	Interfaz	Resistencia a choques	Influencia de temperatura	Comportamiento en el tubo a 50°C	Nota media global
Ejemplo 1	1360 mPa.s	332 10 ⁻¹ mm	5,2 g	4	3	3	4	4	3	4	3,6
Ejemplo 2	950 mPa.s	345 10 ⁻¹ mm	4,3 g	4	4	3	4	3	3	3	3,4
Ejemplo 3	1280 mPa.s	277 10 ⁻¹ mm	10,9 g	4	3	3	4	3	4	3	3,4
Ejemplo 4	2215 mPa.s	255 10 ⁻¹ mm	14,8 g	3	3	3	3	3	4	4	3,3
Ejemplo 5	1350 mPa.s	295 10 ⁻¹ mm	8,5 g	4	3	3	3	3	3	4	3,3
Ejemplo 6	1400 mPa.s	281 10 ⁻¹ mm	10,3 g	4	4	3	4	4	4	4	3,8
Ejemplo 7	1110 mPa.s	302 10 ⁻¹ mm	7,7 g	4	4	4	4	4	3	4	3,8
Ejemplo 8	1090 mPa.s	325 10 ⁻¹ mm	5,6 g	4	4	4	4	4	4	4	4,0
Ejemplo 9	1690 mPa.s	100 10 ⁻¹ mm	126,2 g	3	3	3	4	3	3	4	3,4
Ejemplo 10	1540 mPa.s	400 10 ⁻¹ mm	2,0 g	4	3	3	3	3	3	3	3,1
Ejemplo 11	1325 mPa.s	306 10 ⁻¹ mm	7,3 g	4	3	3	4	3	4	4	3,6
Ejemplo 12	1568 mPa.s	318 10 ⁻¹ mm	6,2g	4	3	3	4	3	3	3	3,3
Ejemplo 13	1230 mPa.s	327 10 ⁻¹ mm	5,5 g	4	4	3	4	3	4	4	3,7
Ejemplo 14	1290 mPa.s	315 10 ⁻¹ mm	6,5 g	4	4	4	4	4	4	4	4,0
Ejemplo comparativo 1	185225 mPa.s	>400 10 ⁻¹ mm	<2,0 g	2	3	2	2	3	4	3	2,7
Ejemplo comparativo 2	284885 mPa.s	>400 10 ⁻¹ mm	<2,0 g	1	2	0	1	1	0	0	0,7

ES 2 207 342 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Pistón seguidor para bolígrafo que comprende principalmente un elemento en forma de un gel estable cuya dureza medida por penetración de cono está comprendida entre $100 \cdot 10^{-1}$ mm y $400 \cdot 10^{-1}$ mm.
- 10 2. Pistón seguidor según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el elemento en gel está formado a partir de un medio de reacción que contiene al menos un componente líquido elegido entre los polímeros siliconados, los poliuretanos, los poliésteres y las resinas epoxi.
- 15 3. Pistón seguidor según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el medio de reacción contiene un primer componente líquido (A) y un segundo componente líquido (B) de igual naturaleza química susceptibles de participar en una reacción química de condensación o de adición y principalmente de hidrosililación.
- 20 4. Pistón seguidor según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el primer componente líquido (A) está constituido por al menos un polímero siliconado provisto de al menos dos funciones etilénicas insaturadas.
- 25 5. Pistón seguidor según una de las reivindicaciones 3 ó 4, **caracterizado** porque el segundo componente líquido (B) está constituido por al menos un polímero siliconado provisto de al menos dos funciones (Si-H).
- 30 6. Pistón seguidor según las reivindicaciones 4 y 5, **caracterizado** porque la relación molar en el medio de reacción de las funciones etilénicas insaturadas del primer componente (A) a las funciones (Si-H) del segundo componente (B) está comprendida entre 1:5 y 5:1.
- 35 7. Pistón seguidor según la reivindicación 6, **caracterizada** porque la relación de las funciones etilénicas insaturadas con respecto a las funciones (Si-H) está comprendida entre 1:3 y 3:1.
- 40 8. Pistón seguidor según una de las reivindicaciones 2 a 7, **caracterizado** porque comprende un agente de hidrosililación (C) a base de platino en una cantidad tal que el contenido en platino esté comprendido entre 0,1 y 1000 ppm.
- 45 9. Pistón seguidor según la reivindicación 4, **caracterizado** porque las funciones etilénicas insaturadas están localizadas en los dos extremos de la cadena del polímero siliconado del primer componente (A).
- 50 10. Pistón seguidor según la reivindicación 5, **caracterizado** porque dicho polímero siliconado con función (Si-H) es un copolímero de dimetilsiloxano y de metilhidrosiloxano.
- 55 11. Pistón seguidor según una de las reivindicaciones 2 a 10, **caracterizado** porque comprende un agente diluyente (I) constituido por al menos un polímero siliconado inerte tal como poli(dimetilsiloxano) con terminación trimetilsiloxi.
- 60 12. Pistón seguidor según una de las reivindicaciones 2 a 11, **caracterizado** porque comprende al menos un agente lubricante (E), elegido entre los aceites minerales blancos y los aceites isoparafínicos y/o las materias grasas, tales como los ésteres de ácidos grasos, los ésteres de alcoholes grasos y los triglicéridos.
- 65 13. Pistón seguidor según la reivindicación 12, **caracterizado** porque la cantidad de agente lubricante (E) está comprendida entre 0,1% y 20% en peso del gel, y preferentemente, entre 0,2% a 12% en peso.
- 70 14. Pistón seguidor según una de las reivindicaciones 2 a 13, **caracterizado** porque comprende un agente tensioactivo (F) constituido por al menos un derivado elegido entre los derivados siliconados, fluorados y fosfatados.
- 75 15. Pistón seguidor según la reivindicación 14, **caracterizado** porque dicho agente tensioactivo (F) está presente en el gel en una cantidad comprendida entre 0,01% y 10% en peso del gel, y preferentemente, entre 0,1% y 5% en peso.
- 80 16. Pistón seguidor según una de las reivindicaciones 2 a 15, **caracterizado** porque comprende, además, una carga mineral (D) constituida de sílice finamente dividida presente en una cantidad comprendida entre 0,1% a 20% en peso, y preferentemente, entre 0,5% y 10% en peso.
- 85 17. Pistón seguidor según una de las reivindicaciones 2 a 15, **caracterizado** porque comprende, además, pigmentos o colorantes (G) en una cantidad comprendida entre 0,1 a 20% en peso y, preferentemente, entre 0,5% y 10% en peso.
- 90 18. Pistón seguidor para bolígrafo que comprende un elemento líquido o un gel según una de las reivindicaciones 1 a 17 en la que se introduce al menos parcialmente un elemento sólido poroso formado por extrusión y recorte de una barra de materia plástica obtenida a partir de la mezcla de al menos un componente elegido entre las poliolefinas, el poliestirebno y el ABS con un agente de expansión.

ES 2 207 342 T3

19. Pistón seguidor según la reivindicación 18, **caracterizado** porque dicho agente de expansión es el azodicarbonamida.

5 20. Pistón seguidor para bolígrafo que comprende un elemento líquido o en gel según una de las reivindicaciones 1 a 17 en el que se introduce al menos parcialmente un elemento sólido poroso formado por termoencolado de polvos de polietileno de alto peso molecular en un molde sin compresión.

10 21. Procedimiento de realización del pistón seguidor según una de las reivindicaciones 1 a 20 en un bolígrafo del tipo que comprende un tubo que forma depósito de tinta provisto de un extremo de un porta-punta y de una punta de bola, **caracterizado** porque:

- se introduce un medio de reacción líquido en el tubo por su extremo abierto opuesto a la punta encima de la tinta añadiendo eventualmente un catalizador;

15 - dado el caso, se forma un elemento sólido y se introduce a continuación en el tubo en el seno del medio líquido, y

- se produce un elemento en gel por reacción química del medio líquido *in situ*.

20 22. Procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque se prepara el medio de reacción por mezcla de un primer componente líquido (A) con un segundo componente líquido (B) de tal manera para obtener una viscosidad comprendida entre 10 y 10 000 mPa.s.

25 23. Procedimiento según la reivindicación 21 ó 22, **caracterizado** porque se acelera la gelificación del medio líquido por tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 50°C y 80°C durante un periodo de tiempo comprendido entre algunos minutos y algunas horas.

30

35

40

45

50

55

60

65 **NOTA INFORMATIVA:** Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.