

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240664**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423950**

(22) Data zgłoszenia: **19.12.2017**

(51) Int.Cl.

C08L 27/06 (2006.01)

C08K 13/06 (2006.01)

(54)

Kompozyt polichlorowinyłowy

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

01.07.2019 BUP 14/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

16.05.2022 WUP 20/22

(73) Uprawniony z patentu:

DECCO SPÓŁKA AKCYJNA, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

TOMASZ BRANDT, Suwałki, PL

ROBERT ŻUKOWSKI, Ełk, PL

MICHAŁ SZYMANKO, Suwałki, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Adam Pawłowski

PL 240664 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozyt na bazie poli(chlorku winylu), przeznaczony przede wszystkim do wytwarzania profili okiennych.

Stolarka okienna i drzwiowa w ostatnim czasie zaczyna być postrzegana jako jeden z najistotniejszych czynników wystroju wnętrza. W związku z tym naturalnymi kierunkami rozwoju są zwiększenie palety kolorów oraz poprawa możliwości imitacji innych materiałów w tym przede wszystkim drewna. Obecne tendencje wzornicze zmierzają również w kierunku zwiększania powierzchni okiennej, a czasem nawet powiązanej z odejściem od typowego kształtu. Jednocześnie duży nacisk kładziony jest na bezpieczeństwo użytkowania, a co za tym idzie spełnienia szeregu restrykcyjnych norm. Ponadto należy wziąć pod uwagę fakt, że stolarka okienna i drzwiowa bardziej niż jakikolwiek inny produkt wykorzystywana jest w każdych warunkach atmosferycznych. Najpowszechniej stosowanym materiałem do wytwarzania profili okiennych są kompozyty polichlorowinylowe. Niewątpliwą zaletą takich kompozytów jest względnie niska cena, dość dobra stabilność kształtu. Niemniej jednak, wraz ze wzrostem wielkości elementów produkowanych profili rośnie ryzyko wypaczenia ich kształtu, szczególnie w wyższych temperaturach użytkowania.

W zgłoszeniu patentowym CN105255060 ujawniono kompozyt zawierający 26–91% PVC, 5–70% żywicy akrylowej, 3–10% stabilizatorów i 0,5–3% środków pomocniczych. Materiał cechuje się dobrą stabilnością, odpornością na warunki atmosferyczne oraz odpornością na uderzenie, ponadto jest łatwy w produkcji. Kompozyt ma typową podatność na okleinowanie, a jego cena jest wysoka ze względu na znaczną zawartość relatywnie drogich polimerów akrylowych.

Z opisu patentowego CN104312055 znany jest kompozyt o dużej odporności na działanie promieniowania UV, zawierający między innymi: PVC, dwutlenek tytanu, stearynian wapnia, boran cynku, perlit ekspandowany, środki pomocnicze oraz znaczną ilość wody. Zgodnie z opisem materiał cechuje się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi oraz elastycznością, a także ognioodpornością i odpornością na starzenie. Profil nie jest podatny na okleinowanie, ponadto przez zwiększoną elastyczność nie nadaje się do wytwarzania większych elementów, ze względu na ryzyko odkształcenia.

W opisie patentowym CN104725654 ujawniono kompozyt polichlorowinyłowy w skład, którego wchodzi 93,5–95,5% PVC, 3,5–4,5% modyfikatora odporności temperaturowej i 1–2% mieszaniny wzmacniającej z udziałem związków metali ziem rzadkich. Materiał ten cechuje się dobrą wytrzymałością na uderzenie i pękanie, niewielką deformacją termiczną i odpornością na warunki atmosferyczne. Kompozyt o podobnym składzie jakościowym i zbliżonych właściwościach przedstawiono również w opisie patentowym CN104710710. Materiał nie jest przeznaczony do okleinowania, a jego cenę podnosi skład mieszaniny wzmacniającej.

Z opisu patentowego CN105153599 znany jest kompozyt przeznaczony na odporne na warunki atmosferyczne profile okienne o dużej sztywności, zawierające między innymi PVC, chlorowany polietylen, dodatki procesowe, węglan wapnia, dwutlenek tytanu oraz antyoksydanty, absorbery UV, ultramarynę i sole kwasów karboksylowych. Dobre właściwości drzwi i okien z tego materiału zależą zarówno od optymalnie dobranego składu jak i sposobu wytworzenia. Podatność kompozytu na proces okleinowania jest typowa.

Kompozyty według wynalazku nie posiadają wyżej wymienionych wad. Skład kompozytów według wynalazku umożliwia uzyskanie tanich kompozytów o zwiększonej podatności na procesy okleinowania.

Przedmiotem wynalazku są kompozyty polichlorowinylowe, których skład umożliwia przeprowadzenie procesu sekwencyjnego rozgałęziania łańcuchów polimerowych na typowej linii do wytłaczania profili okiennych, odznaczające się niską ceną, zwiększoną podatnością na procesy okleinowania, dobrą odpornością na warunki atmosferyczne oraz korzystnymi właściwościami mechanicznymi, w szczególności zwiększoną sztywnością.

Nieoczekiwanie okazało się, że kompozyty polichlorowinylowe, zawierające stabilizatory, modyfikatory udarności, nanonapełniacz mineralny o strukturze płytkowej, mieszaninę napełniaczy mineralnych o strukturze sferycznej i powierzchni cechującej się zróżnicowaną zdolnością do oddziaływania z rozpuszczalnikami polarnymi oraz układ koloidalny, składający się z mieszaniny alkoholi etoksylovanych, nierozpuszczalnych w wodzie estrów kwasu adypinowego oraz roztworu nadtlenuków organicznych i rozpuszczalnika organicznego, charakteryzują się zwiększoną podatnością na procesy okleinowania, dobrą odpornością na warunki atmosferyczne oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi, w szczególności zwiększoną sztywnością.

Kompozyty polichlorowinyłowe według wynalazku składają się z:

- od 71 do 93,6 części wagowych poli(chloru winyłu) (PCW);
- od 2 do 5 części wagowych modyfikatorów udarności o wskaźniku szybkości płynięcia nie mniejszym niż 20 g/10 minut;
- od 0,2 do 2 części wagowych nanonapełniacza mineralnego o powierzchni modyfikowanej czwartorzędową solą alkiloamoniową, zawierającą łańcuchy alkilowe o długości C18;
- od 2 do 8 części wagowych hydrofobowych napełniaczy mineralnych o strukturze sferycznej i D_{98} nie większym niż 7 μm ;
- od 2,2 do 10 części wagowych mieszaniny hydrofilowych napełniaczy mineralnych o strukturze sferycznej i powierzchni właściwej w zakresie od 10 do 200 m^2/g , przy czym napełniacz stanowiący mniejszy udział jest modyfikowany w stosunku wagowym od 5:1 do 3:1 układem koloidalnym o lepkości w temperaturze 20°C nie przekraczającej 20 mPa·s, składającym się z mieszaniny:
 - etoksylogowanych alkoholi o długości łańcucha alkilowego nie mniejszej niż C12;
 - nierozpuszczalnych w wodzie estrów kwasu adypinowego;
 - roztworu, w skład którego wchodzi nadtlutki organiczny o zawartości aktywnego tlenu nie przekraczającej 6% wagowych, przy czym dla jednego z nich temperatura połowicznego rozkładu w czasie 1 minuty wynosi od 165 do 175°C, w rozpuszczalniku organicznym o temperaturze wrzenia nie przekraczającej 60°C;
- przy czym proporcje wagowe napełniaczy mineralnych wynoszą od 2:1 do 1,2:1, poszczególnych składników układu koloidalnego wynoszą odpowiednio od 2:2:0,9 do 2:2:1,1 natomiast proporcje wagowe nadtlutków organicznych względem siebie wynoszą odpowiednio od 1:1 do 1:5; oraz
- od 1 do 4 części wagowych pakietu stabilizatorów.

Korzystnie jest, jeżeli w roli rozpuszczalnika organicznego stosuje się aceton.

Korzystnie jest, jeżeli mieszaniną hydrofilowych napełniaczy mineralnych o strukturze sferycznej jest krzemionka oraz tlenek tytanu (IV) o stosunku powierzchni właściwej od 1:10 do 1:20.

Korzystnie jest, jeżeli modyfikowana krzemionka zawiera nie mniej niż 30% grup hydrofilowych.

Korzystnie jest, jeżeli nanonapełniaczem mineralnym jest montmorylonit.

Skład kompozytu według wynalazku umożliwia uzyskanie tanich kompozytów o zwiększonej podatności na procesy okleinowania i korzystnych właściwościach mechanicznych oraz dobrej odporności na warunki atmosferyczne przeznaczonych na profile okienne.

Przykłady wykonania

Wytrzymałość na rozciąganie oznaczano według norm PN-EN ISO 527:1998, arkusz 1. Zwilżalność kompozytów określano poprzez wyznaczenie wartości kąta zwilżania. Badania wykonywano przy użyciu goniometru laboratoryjnego zaopatrzonego w kamerę.

Przykład 1

Kompozyt zawiera:

- 71 części wagowych PCW (Polanvil S76, Anwil S.A Grupa Orlen);
- 5 części wagowych kopolimeru ABS, Polylac 757 H, Chimei Corporation (wskaźnik szybkości płynięcia nie mniejszym niż 20 g/10 minut w temperaturze 220°C oraz przy obciążeniu 10 kg);
- 2 części wagowe montmorylonitu Cloisite 15A;
- 8 części wagowych węglanu wapnia, CaCO_3 o $D_{98} = 7 \mu\text{m}$ (Extra 3, Piotrowice II);
- 10 części wagowych mieszaniny tlenku tytanu (IV) o powierzchni właściwej 12 m^2/g oraz krzemionki o powierzchni właściwej 175–225 m^2/g (Konasil K200, OCI Company), dodatkowo modyfikowanej w stosunku wagowym 5:1 układem koloidalnym o lepkości w temperaturze 20°C wynoszącej 14 mPa·s, składającym się z mieszaniny:
 - etoksylogowanych alkoholi Rokanol LK2 (Brenntag Polska Sp. z o.o.);
 - adypinianu bis (2-etyloheksylu), (Standard Sp. z o.o);
 - roztworu w skład, którego wchodzi nadtlutek Luperox F 40 oraz Luperox DCP o temperaturze połowicznego rozkładu w czasie 1 minuty wynoszącej 170°C;
- przy czym proporcje wagowe napełniaczy mineralnych wynoszą od 2:1, poszczególnych składników układu koloidalnego wynoszą odpowiednio 2:2:1,1, natomiast proporcje wagowe w roztworze z udziałem nadtlutków organicznych wynoszą odpowiednio 1:2;
- 4 części wagowe pakietu stabilizatorów CW0312/G (EuroStab).

Kompozyty według wynalazku wytworzono na linii, składającej się z wyciarkarki jednoślismakowej wyposażonej w głowicę wyciarkarską i dozownika. Do dozownika wyciarkarki wprowadzono mieszaninę, składającą się ze składników kompozytu, sporządzoną w następujący sposób: do mieszalnika szybkoobrotowego wprowadzono PCW, ABS oraz stabilizator, a po 45 minutach mieszania z prędkością 1500 obrotów/minutę w temperaturze 80°C wprowadzono napełniacze mineralne w następującej kolejności: tlenek tytanu (IV), krzemionkę oraz układ koloidalny, przy czym w pierwszej kolejności wprowadzono krzemionkę wraz z układem koloidalnym i mieszano z zawartością mieszalnika z prędkością 1700 obrotów/minutę w temperaturze 85°C przez 30 minut, po czym wprowadzono tlenek tytanu, montmorylonit oraz węglan wapnia, a całość mieszano z prędkością 1500 obrotów/minutę w temperaturze 100°C przez 60 minut, następnie zawartość mieszalnika chłodzono przez 7 godzin do temperatury 40°C.

Proces wyciarkania prowadzono z szybkością wyciarkania dobraną tak, aby temperatura stopu wynosiła 190°C, szybkość odciągania wynosiła 5 m/min, a różnice temperatur na powierzchni profilu nie przekraczały 2°C. Profil temperaturowy wyciarkarki był rosnący, a temperatury w kierunku od strefy zasypowej do głowicy były w zakresie 160–200°C, przy czym temperatura w strefie dozowania wynosiła 165°C.

Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanego kompozytu wyniosła 52 MPa, a kąt zwilżania wyniósł 73°.

Przykład 2

Kompozyt zawiera:

- 93,6 części wagowych PCW (Polanvil S76, Anwil S.A Grupa Orlen);
- 2 części wagowych kopolimeru ABS, Polylac 756 S, Chimei Corporation (wskaźnik szybkości płynięcia nie mniejszym niż 62 g/10 minut w temperaturze 220°C oraz przy obciążeniu 10 kg);
- 0,2 części wagowe montmorylonitu Cloisite 15A;
- 2 części wagowych węglanu wapnia, CaCO₃ o D₉₈ = 7 μm (Extra 3, Piotrowice II);
- 2,2 części wagowych tlenku tytanu (IV) TytanPol R001 (Police) o powierzchni właściwej 12 m²/g oraz krzemionki o powierzchni właściwej 175 – 225 m²/g (Konasil K20, OCI Company) w proporcji 2:1, dodatkowo modyfikowanej układem koloidalnym w stosunku wagowym 5:1 o lepkości w temperaturze 16°C wynoszącej 16 mPa·s składającym się z mieszaniny:
 - etoksylovanego alkoholu Rokanol LK2 (Brenntag Polska Sp. z o.o.);
 - adypinianu bis (2-etyloheksylu), (Standard Sp. z o.o.);
 - roztworu w skład, którego wchodzi nadtlenek Luperox F 40 oraz Luperox DCP o temperaturze połowicznego rozkładu w czasie 1 minuty wynoszącej 170°C;
- przy czym proporcje wagowe napełniaczy mineralnych wynoszą od 2:1, poszczególnych składników układu koloidalnego wynoszą odpowiednio 2:2:0,9, natomiast proporcje wagowe w roztworze z udziałem nadtlenuków organicznych wynoszą odpowiednio 1:1;
- 1 część wagową pakietu stabilizatorów CW0312/G (EuroStab).

Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanego kompozytu wyniosła 55 MPa, a kąt zwilżania wyniósł 73°.

Przykład 3 – porównawczy

Kompozyt o składzie jak w przykładzie 1, przy czym zawiera 1 część wagową mieszaniny tlenku tytanu (IV) i krzemionki, modyfikowanej układem koloidalnym.

W porównaniu do widma ATR FT-IR kompozytu według wynalazku na widmie otrzymanego kompozytu zaobserwowano zmniejszenie intensywności pasma przy liczbie falowej około 1660 cm⁻¹, charakterystycznego dla grupy karbonylowej C=O. Zmniejszyła się podatność na okleinowanie. Kąt zwilżania uległ obniżeniu o 10°.

Przykład 4 – porównawczy

Kompozyt o składzie jak w przykładzie 1, przy czym zawiera 12 części wagowych mieszaniny tlenku tytanu (IV) i krzemionki, modyfikowanej układem koloidalnym.

Podczas procesu wyciarkania obserwowano znaczną degradację tworzywa. Wytrzymałość na rozciąganie zmniejszyła się o 9%.

Przykład 5 – porównawczy

Kompozyt o składzie jak w przykładzie 1, przy czym zawiera 15 części wagowych węglanu wapnia o D₉₈ = 12 μm, proporcje wagowe poszczególnych składników układu koloidalnego wynoszą odpowiednio 2:2:1,8, a wskaźnik szybkości płynięcia kopolimeru ABS o w temperaturze 220°C oraz przy obciążeniu 10 kg wynosi 5 g/10 min (Polylac PA 709).

Otrzymano niejednorodny materiał. Wytrzymałość uległa obniżeniu o 13%, a kąt zwilżania zmniejszył się o 7%.

Przykład 6 – porównawczy

Kompozyt o składzie jak w przykładzie 2, przy czym zawiera 5 części wagowych montmorylonitu, proporcje wagowe w roztworze z udziałem nadtlenu wynoszą 1:2, przy czym zawartość aktywnego tlenu w jednym z nadtlenu przekracza 6% wagowych, a wskaźnik szybkości płynięcia kopolimeru ABS o temperaturze 220°C oraz przy obciążeniu 10 kg wynosi 5 g/10 min (Polylac PA 709).

Otrzymano niejednorodny materiał. Wytrzymałość uległa obniżeniu o 16%.

Przykład 7 – porównawczy

Kompozyt o składzie jak w przykładzie 2, przy czym zawiera 1 część wagową kopolimeru ABS, 10 części wagowych węglanu wapnia o $D_{98} = 12 \mu\text{m}$, proporcje wagowe tlenu tytanu (IV) do krzemionki wynoszą 1:1, a powierzchnia właściwa krzemionki wynosi 300 m²/g.

Otrzymano niejednorodny materiał. Wytrzymałość uległa obniżeniu o 17%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozyt polichlorowinyłowy, **znamienny tym**, że składa się z:
 - od 71 do 93,6 części wagowych poli(chloru winyłu) (PCW);
 - od 2 do 5 części wagowych modyfikatorów udarność o wskaźniku szybkości płynięcia nie mniejszym niż 20 g/10 minut;
 - od 0,2 do 2 części wagowych nanonapełniacza mineralnego o powierzchni modyfikowanej czwartorzędową solą alkiloamoniową zawierającą łańcuchy alkilowe o długości C18;
 - od 2 do 8 części wagowych hydrofobowych napełniaczy mineralnych o strukturze sferycznej i D_{98} nie większym niż 7 μm ;
 - od 2,2 do 10 części wagowych mieszaniny hydrofilowych napełniaczy mineralnych o strukturze sferycznej i powierzchni właściwej w zakresie od 10 do 200 m²/g, przy czym napełniacz stanowiący mniejszy udział jest modyfikowany w stosunku wagowym od 5:1 do 3:1 układem koloidalnym o lepkości w temperaturze 20°C nie przekraczającej 20 mPa·s, składającym się z mieszaniny:
 - etoksylogowanych alkoholi o długości łańcucha alkilowego nie mniejszej niż C12;
 - nierozpuszczalnych w wodzie estrów kwasu adypinowego;
 - roztworu, w skład którego wchodzi nadtlenuki organiczne o zawartości aktywnego tlenu nie przekraczającej 6% wagowych, przy czym dla jednego z nich temperatura połowicznego rozkładu w czasie 1 minuty wynosi od 165 do 175°C, w rozpuszczalniku organicznym o temperaturze wrzenia nie przekraczającej 60°C;
 - przy czym proporcje wagowe napełniaczy mineralnych wynoszą od 2:1 do 1,2:1, poszczególnych składników układu koloidalnego wynoszą odpowiednio od 2:2:0,9 do 2:2:1,1 natomiast proporcje wagowe nadtlenuki organicznych względem siebie wynoszą odpowiednio od 1:1 do 1:5; oraz
 - od 1 do 4 części wagowych pakietu stabilizatorów.
2. Kompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w roli rozpuszczalnika organicznego stosuje się aceton.
3. Kompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaniną hydrofilowych napełniaczy mineralnych o strukturze sferycznej jest krzemionka oraz tlenek tytanu (IV) o stosunku powierzchni właściwej od 1:10 do 1:20.
4. Kompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że modyfikowana krzemionka zawiera nie mniej niż 30% grup hydrofilowych.
5. Kompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nanonapełniaczem mineralnym jest montmorylonit.