

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240532**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423951**

(22) Data zgłoszenia: **19.12.2017**

(51) Int.Cl.

C08J 5/00 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

C08K 13/06 (2006.01)

B29C 48/80 (2019.01)

B29C 70/26 (2006.01)

(54)

Sposób wytwarzania kompozytów polichlorowinyowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

01.07.2019 BUP 14/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

25.04.2022 WUP 17/22

(73) Uprawniony z patentu:

DECCO SPÓŁKA AKCYJNA, Suwałki, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

TOMASZ BRANDT, Suwałki, PL

ROBERT ŻUKOWSKI, Elk, PL

MICHAŁ SZYMANKO, Suwałki, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Adam Pawłowski

PL 240532 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozytów polichlorowinyłowych przeznaczonych 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 jest 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. Typowym sposobem wytwarzania profili drzwiowych czy okiennych jest wytłaczanie, a ich barwienie przeważnie realizowane w procesie okleinowania.

Z opisu patentowego US2015368955 znany jest sposób wytwarzania profili okiennych wzmocnionych metalowymi, korzystnie aluminiowymi wkładkami, które mogą być połączone klejem z tworzywowym elementem profilu. Z kolei w opisach WO2008046610, DE4426331 oraz DE10014186 przedstawiono sposoby wytwarzania profili w których odpowiednie właściwości mechaniczne i termiczne uzyskano w wyniku optymalizacji kształtu ścianek i komór. Z opisu EP0902148 znany jest sposób wzmocnienia pełnego lub pustego profilu przy użyciu długich włókien, głównie pochodzenia naturalnego np. konopnymi. Tak otrzymywane profile cechują się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi, szczególnie sztywnością oraz odpornością na warunki atmosferyczne, ale przeciętną podatnością na proces okleinowania. W celu uzyskania trwałego połączenia okleiny z profilem okiennym zwykle wymagane jest odpowiednie przygotowanie powierzchni przy użyciu znacznych ilości agresywnych środków chemicznych, zwiększających powinowactwo klejonych materiałów.

Sposób według wynalazku nie posiada wyżej wymienionych wad i umożliwia wytwarzanie tanich profili okiennych o zwiększonej podatności na procesy okleinowania.

Celem wynalazku było opracowanie wysokowydajnego sposobu wytwarzania profili okiennych w procesie sekwencyjnego rozgałęziania łańcuchów polimerowych na typowej linii do wytłaczania profili okiennych, odznaczających się niską ceną zwiększoną podatnością na procesy okleinowania, a także dobrą odpornością na warunki atmosferyczne oraz korzystnymi właściwościami mechanicznymi, w szczególności zwiększoną sztywnością.

Nieoczekiwanie okazało się, że kompozyty polichlorowinyłowe, kompozyty polichlorowinyłowe, zawierające stabilizatory, modyfikatory udarności, nanonapełniacz mineralny o strukturze płytkowej, mieszaninę napelniaczy mineralnych o strukturze sferycznej i powierzchni cechującej się zróżnicowaną zdolnością do oddziaływania z rozpuszczalnikami polarnymi oraz układ koloidalny, składający się z mieszaniny alkoholi polihydroksylowych, nierozpuszczalnych w wodzie estrów kwasu adypinowego oraz roztworu nadtlenu organicznych i rozpuszczalnika organicznego, można wykorzystać do wytwarzania profili okiennych, charakteryzujących się zwiększoną podatnością na procesy okleinowania, dobrą odpornością na warunki atmosferyczne oraz korzystnymi właściwościami mechanicznymi, w szczególności zwiększoną sztywnością w procesie wytłaczania sprzężonym z sekwencyjnym rozgałęzianiem łańcuchów polimerowych prowadzonym na typowej linii przeznaczonej do wytwarzania profili okiennych.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że prowadzi się go na linii do wytwarzania profili okiennych, składającej się z wytłaczarki jednoślakowej połączonej z głowicą wytłaczarską przy czym sposób charakteryzuje się tym, że:

- nastawia się temperatury na poszczególnych strefach grzewczych cylindra wytłaczarki w zakresie od 150 do 200°C, przy czym temperaturę w strefie dozowania nastawia się na wartość nie większą niż 165°C, a temperaturę głowicy nastawia się na wartość co najmniej 5°C wyższą względem najwyższej temperatury w strefach grzewczych cylindra wytłaczarki, a szybkość wytłaczania dobiera się tak, aby temperatura stopu była w zakresie od 185 do 200°C, szybkość odciągania była nie mniejsza niż 3 m/min, a różnice temperatur na powierzchni profilu nie przekraczały 2°C,
- przy czym do wytłaczarki wprowadza się mieszaninę surowców składającą się z:
 - od 71 do 93,6 części wagowych poli(chloru winylu) (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 $7\ \mu\text{m}$;
- od 2,2 do 10 części wagowych mieszaniny hydrofilowych napełniaczy mineralnych o strukturze sferycznej i powierzchni właściwej w zakresie od 10 do $200\ \text{m}^2/\text{g}$, 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 $20\ \text{mPa}\cdot\text{s}$, 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 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 nadtlutków organicznych względem siebie wynoszą odpowiednio od 1:1 do 1:5; oraz
- od 1 do 4 części wagowych pakietu stabilizatorów;

przy czym mieszaninę surowców sporządza się w ten sposób, że: do mieszalnika szybkoobrotowego wprowadza się poli(chlorek winylu), modyfikator udarności oraz stabilizator, a po co najmniej 30 minutach mieszania z prędkością nie mniejszą niż 1000 obrotów/minutę w temperaturze nie niższej niż 70°C wprowadza się napełniacze mineralne w następującej kolejności: mieszaninę hydrofilowych napełniaczy mineralnych o strukturze sferycznej oraz układ koloidalny, przy czym w pierwszej kolejności wprowadza się napełniacz o większej powierzchni właściwej wraz z układem koloidalnym i miesza z zawartością mieszalnika z prędkością nie mniejszą niż 1300 obrotów/minutę w zakresie temperatur od 80 do 95°C przez co najmniej 15 minut, po czym wprowadza się tlenek tytanu, nanonapełniacz mineralny o strukturze płytkowej oraz hydrofobowy napełniacz o strukturze sferycznej a całość miesza się z prędkością nie mniejszą niż 1500 obrotów/minutę przez co najmniej 30 minut w temperaturze nie wyższej niż 130°C , a następnie zawartość mieszalnika chłodzi się przez co najmniej 6 godzin do temperatury nie wyższej niż 50°C i transportuje do dozownika wytłaczarki.

Korzystnie jest, jeżeli temperatura stopu jest w zakresie od 190 do 195°C .

Korzystnie jest, jeżeli temperatura podczas ostatniego etapu mieszania nie przekracza 100°C .

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

Do wytłaczarki jednoślismakowej wyposażonej w głowicę wytłaczarską i dozownik wprowadzono mieszaninę:

- 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 $20\ \text{g}/10\ \text{minut}$ w temperaturze 220°C oraz przy obciążeniu $10\ \text{kg}$);
- 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 $12\ \text{m}^2/\text{g}$ oraz krzemionki o powierzchni właściwej od 175 do $225\ \text{m}^2/\text{g}$ (Konasil K200, OCI Company), dodatkowo modyfikowanej w stosunku wagowym 5:1 układem koloidalnym o lepkości w temperaturze 20°C wynoszącej $14\ \text{mPa}\cdot\text{s}$, 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 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 2:2:1,1, natomiast proporcje wagowe w roztworze z udziałem nadtlenuków organicznych wynoszą odpowiednio 1:2;
- 4 części wagowe pakietu stabilizatorów CW0312/G (EuroStab),

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 wytłaczania prowadzono z szybkością wytłaczania 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 wytłaczarki był rosnący, a temperatury w kierunku od strefy zasypowej do głowicy były w zakresie od 160 do 195°C, przy czym temperatura w strefie dozowania wynosiła 160°C, a temperatura głowicy wynosi 200°C.

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

Przykład 2

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1, przy czym krzemionkę i układ koloidalny miesza się z zawartością mieszalnika z prędkością 1700 obrotów/minutę w temperaturze 80°C przez 50 minut, a po wprowadzeniu tlenku tytanu, montmorylonitu oraz węglanu wapnia całość miesza się z prędkością 1500 obrotów/minutę w temperaturze 100°C przez 45 minut.

proces wytłaczania prowadzono z szybkością wytłaczania dobraną tak, aby temperatura stopu wynosiła 185°C, szybkość odciągania wynosiła 4 m/min, a różnice temperatur na powierzchni profilu nie przekraczały 2°C. Profil temperaturowy wytłaczarki był rosnący, a temperatury w kierunku od strefy zasypowej do głowicy były w zakresie od 150 do 190°C, przy czym temperatura w strefie dozowania wynosiła 150°C, a temperatura głowicy wynosiła 195°C.

Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanego kompozytu wyniosła 52 MPa, a kąt zwilżania wyniósł 71°.

Przykład 3 – porównawczy

Kompozyt jak w przykładzie 1 z tym, że podczas przygotowywania mieszaniny w mieszalniku szybkoobrotowym skrócono o połowę czasy mieszania.

Nie uzyskano homogenicznej mieszaniny, na powierzchni kompozytu zaobserwowano przebarwienia. Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanego kompozytu uległa obniżeniu o 12%.

Przykład 4 – porównawczy

Kompozyt jak w przykładzie 1 z tym, że podczas przygotowywania mieszaniny w mieszalniku szybkoobrotowym temperatury mieszania na każdym z etapów obniżono do 60°C.

Nie uzyskano homogenicznej mieszaniny, na powierzchni kompozytu zaobserwowano przebarwienia. Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanego kompozytu uległa obniżeniu o 9%.

Przykład 5 – porównawczy

Kompozyt jak w przykładzie 1, z tym, że temperatury w kierunku od strefy zasypowej do głowicy były w zakresie od 150 do 210°C a temperatura głowicy wynosiła 210°C.

Podczas procesu wytłaczania zaobserwowano znaczną degradację tworzywa. Wytrzymałość na rozciąganie zmniejszyła się o 10%.

Przykład 6 – porównawczy

Kompozyt jak w przykładzie 1, z tym, że temperatury w kierunku od strefy zasypowej do głowicy były w zakresie od 150 do 185°C, a temperatura stopu wynosiła 180°C.

Nie uzyskano homogenicznej mieszaniny, na powierzchni kompozytu zaobserwowano przebarwienia. Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanego kompozytu uległa obniżeniu o 12%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompozytów polichlorowinyłowych który prowadzi się na linii do wytwarzania profili okiennych, składającej się z wylączarki jednoślismakowej połączonej z głowicą wylączarską **znamienny tym**, że:
 - nastawia się temperatury na poszczególnych strefach grzewczych cylindra wylączarki w zakresie od 150 do 200°C, przy czym temperaturę w strefie dozowania nastawia się na wartość nie większą niż 165°C, a temperaturę głowicy nastawia się na wartość co najmniej 5°C wyższą względem najwyższej temperatury w strefach grzewczych cylindra wylączarki, a szybkość wylączania dobiera się tak, aby temperatura stopu była w zakresie od 185 do 200°C, szybkość odciągania była nie mniejsza niż 3 m/min, a różnice temperatur na powierzchni profilu nie przekraczały 2°C,
 - przy czym do wylączarki wprowadza się mieszaninę surowców składającą się z:
 - od 71 do 93,6 części wagowych polichloru winylu (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 nadtlarki 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 nadtlarków organicznych względem siebie wynoszą odpowiednio od 1:1 do 1:5; oraz
 - od 1 do 4 części wagowych pakietu stabilizatorów;
 - przy czym mieszaninę surowców sporządza się w ten sposób, że: do mieszalnika szybkoobrotowego wprowadza się poli(chlorek winylu), modyfikator udarności oraz stabilizator, a po co najmniej 30 minutach mieszania z prędkością nie mniejszą niż 1000 obrotów/minutę w temperaturze nie niższej niż 70°C wprowadza się napełniacze mineralne w następującej kolejności: mieszaninę hydrofilowych napełniaczy mineralnych o strukturze sferycznej oraz układ koloidalny, przy czym w pierwszej kolejności wprowadza się napełniacz o większej powierzchni właściwej wraz z układem koloidalnym i miesza z zawartością mieszalnika z prędkością nie mniejszą niż 1300 obrotów/minutę w zakresie temperatur od 80 do 95°C przez co najmniej 15 minut, po czym wprowadza się tlenek tytanu, nanonapełniacz mineralny o strukturze płytkowej oraz hydrofobowy napełniacz o strukturze sferycznej a całość miesza się z prędkością nie mniejszą niż 1500 obrotów/minutę przez co najmniej 30 minut w temperaturze nie wyższej niż 130°C, a następnie zawartość mieszalnika chłodzi się przez co najmniej 6 godzin do temperatury nie wyższej niż 50°C i transportuje do dozownika wylączarki.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że temperatura stopu jest w zakresie od 190 do 195°C.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że temperatura podczas ostatniego etapu mieszania nie przekracza 100°C.