



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2017 00070**

(22) Data de depozit: **09/02/2017**

(41) Data publicării cererii:  
**28/07/2017** BOPI nr. **7/2017**

(71) Solicitant:

- **TRANDAFIR CRISTIAN-COSTEL**,  
STR.VATRA LUMINOASĂ, NR.60A, BL.C1,  
SC.B, ET.5, AP.65, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO;
- **CINCU CORNELIU**, DRUMUL TABEREI,  
NR.53, BL.R6, SC.B, ET.3, AP.58,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- **GHIOCA PAUL-NICOLAE**,  
ȘOS.MIHAI BRAVU, NR.297, BL.15A, SC.B,  
ET.4, AP.77, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO

(72) Inventatori:

- **TRANDAFIR CRISTIAN-COSTEL**,  
STR.VATRA LUMINOASĂ, NR.60A, BL.C1,  
SC.B, ET.5, AP.65, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO;
- **CINCU CORNELIU**, DRUMUL TABEREI,  
NR.53, BL.R6, SC.B, ET.3, AP.58,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- **GHIOCA PAUL-NICOLAE**,  
ȘOS.MIHAI BRAVU, NR.297, BL.15A, SC.B,  
ET.4, AP.77, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO

(54) **PRODUS COMPOZIT PENTRU ȚEVI DIN POLIETILENĂ  
RETICULATĂ, CU FLEXIBILITATE ȘI MALEABILITATE  
RIDICATĂ, FOLOSITE LA ÎNCĂLZIREA ÎN PARDOSEALĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un produs compozit, pentru țevi din polietilenă reticulată, folosite la încălzirea în pardoseală. Produsul conform invenției este pe bază de polietilenă de înaltă densitate, modificată prin aliere în topitură cu 3...15% compozit polietilenă/ bloc-copolimer stiren-dienic, și reticulată parțial cu 0,3...0,6% peroxid organic,

având o alungire la rupere de 510...780% și un modul de elasticitate de 480...622 MPa.

Revendicări: 1

Figuri: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. <i>a 2017 00070</i> Data depozit <i>09-02-2017</i>
---

**PRODUS COMPOZIT PENTRU TEVI DIN POLIETILENA RETICULATA  
 CU FLEXIBILITATE SI MALEABILITATE RIDICATA  
 FOLOSITE LA INCALZIREA IN PARDOSEALA**

Autori:

1. Cincu Corneliu,
2. Ghioca Paul,
3. Trandafir Cristian-Costel.

DOMENIUL TEHNIC LA CARE SE APPLICĂ INVENȚIA

Tevi din polietilena reticulata

DESCRIEREA INVENȚIEI

Prezenta invenție se refera la obtinerea produselor compozite pe baza de polietilena de inalta densitate modificata cu bloc-copolimeri stiren-dienici destinate in principal obtinerii de tevi (conducte) cu rezistenta mecanica inalta la temperaturi ridicate (pana la 100 °C). elasticitate ridicata si buna rezistenta la fisurare prin indoire, proprietati necesare functionarii acestor conducte.

STADIUL CUNOȘȚINȚELOR

Un domeniu important de aplicabilitate a tevilor din polietilena il reprezinta incalzirea/ racirea cu fluide termice a locuintelor, cladirilor – sedii de institutii sau a halelor industriale, iar un caz particular al acestui domeniu este reprezentat de incalzirea/ racirea prin pardoseala [1].

In acest scop se folosesc tevi din polietilena de inalta densitate care este reticulata prin diferite procedee tehnologice (peroxizi, peroxizi si silani, radiatii, particule cu energie inalta) pentru cresterea rezistentei mecanice la temperaturi mai ridicate [2]. Pentru a impiedica patrunderea in timp a oxigenului prin peretii conductelor, fapt care ar degrada polimerul si ar sustine dezvoltarea florei microbiene in interiorul tevilor, acestea sunt prevazute la exterior cu un strat bariera de oxigen (tevi compozite).

In procesul de reticulare a polietilenei are loc modificarea multor proprietati fizico-mecanice ale polimerului: creste rezistenta la tractiune (atat limita curgerii cat si rezistenta la rupere), creste stabilitatea la temperaturi ridicate, creste rigiditatea, scade solubilitatea, scade alungirea la rupere, scade rezistenta la sfasiere, etc.[3].

Scaderea alungirii la rupere, cresterea rigiditatii, scaderea rezistentei la soc prin reticulare reprezinta dezavantaje in tehnologia de aplicare a tuburilor de polietilena, in special la incalzirea/racirea prin pardoseala. Sunt cunoscute cazuri cand se recurge chiar la incalzirea tuburilor pentru a imprima o anumita raza de curbura mai mica necesara aplicarii, fapt care are consecinte grave asupra calitatii tuburilor si a fiabilitatii acestora.

Cel mai cunoscut procedeu de ameliorare a acestor proprietati deficitare consta in elasticizarea fazei amorfe (zona unde se produc microfracturi atunci cand produsul este supus la eforturi mecano-termice) prin aliere in topitura cu elastomeri, cu precadere elastomeri termoplastici de tipul bloc-copolimerilor stiren-dienici.

Studiile de modificare prin aliere in topitura a polietilenei de inalta densitate cu acesti elastomeri termoplastici au stabilit ca efectul maxim de elasticizare se realizeaza atunci cand domeniile de bloc-copolimeri stiren-dienici dispersate in matricea poliolefinica au dimensiuni nanometrice cuprinse intr-un interval optim pentru a prelua si disipa efficient energia, evitand distrugerea compozitului atunci cand materialul este supus la eforturi mecanice sau a tensiunilor ce apar cand reperul este supus modelarii prin indoire.

Dimensiunile domeniilor elastomere sunt controlate de natura si structura elastomerului, de raportul polietilena/ elastomer, dar mai ales de vascozitatea in topitura ale polietilenei si elastomerului la temperatura de compundare.

Pentru obtinerea de compozite ale polietilenei de inalta densitate cu proprietati performante ale elasticitatii, alungirii la rupere, rezistentei la soc si fisurare, dozajul de bloc-copolimeri stiren-dienici variaza intre 10-15%. Tinand cont ca pretul bloc-copolimerilor stiren-dienici este de 3-4 ori mai mare decat al polietilenei de inalta densitate, procentul ridicat de elastomeri termoplastici in compozit constituie un dezavantaj economic important.

Prezenta inventie inlatura dezavantajele tehnice mentionate (rigiditatea compozitelor manifestata in principal prin scaderea alungirii la rupere si a rezistentei la soc) si a dezavantajului economic, solutia tehnica descrisa in continuare reducand cantitatea de bloc-copolimeri stiren-dienici pana la maximum 2,5 %, conducand concomitent la obtinerea de compozite ale polietilenei de inalta densitate cu valori superioare ale rezistentei la rupere, rezistentei la soc si ale alungirii la rupere.

Procedul, conform inventiei, consta in obtinerea in prima etapa a unui compozit al polietilenei de inalta densitate prin modificarea in topitura cu bloc-copolimeri stiren-dienici in proportie de 50:50 (g/g). La aceasta compozitie se realizeaza o dispersie omogena a bloc-copolimerului stiren-dienic sub forma de domenii cu dimensiuni optime de elasticizare a polietilenei de inalta densitate, mai ales atunci cand vascozitatile in topitura ale polietilenei si elastomerului sunt comparabile ca valoare. In plus, acest raport este favorabil unei bune amestecari a granulelor celor 2 componente cu densitati diferite (polietilena/ elastomer) in buncarul de alimentare al extruderului de granulare.

Acest compozit este utilizat in continuare pentru alierea in topitura a polietilenei de inalta densitate impreuna cu alti aditivi (peroxizi, stabilizatori) si formarea tuburilor de polietilena care reticuleaza in procesul de formare dar care isi mentine o flexibilitate si elasticitate ridicate, efect datorat prezentei elastomerului termoplastic.

In fig. 1 se prezinta, schematic, fluxul tehnologic de obtinere a tevilor de polietilena reticulata si aditivata cu elastomer termoplastic in proportie de 2...4 %, avand flexibilitate si maleabilitate ridicata, conform inventiei.

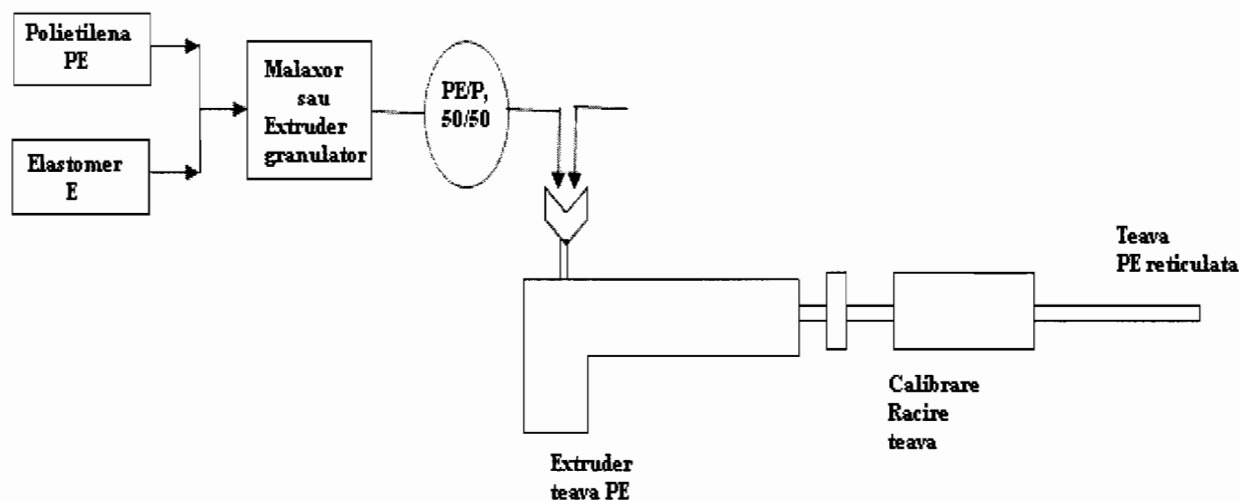


Fig. 1. Schema fluxului tehnologic

Pentru exemplificarea inventiei s-a utilizat o polietilena de inalta densitate Tipelin FS 471-02 recomandata de producator pentru reticulare cu peroxizi. In tabelul 1 sunt prezentate principalele proprietati ale acestui sortiment de polietilena.

Proprietate	UM	Valoare
Densitate (23°C)	g/cm <sup>3</sup>	0,94
Indice de curgere la topire (MFR), 190 °C/ 2,1 kg	g/10 min	0,18
Indice de curgere la topire (MFR), 190 °C/ 5 kg	g/10 min	0,8
Tensiunea la curgere	MPa	23
Tensiunea la rupere	MPa	24
Alungirea la rupere	%	800
Modul elasticitate (tractiune)	MPa	850
Rezistenta la soc Izod pe epruvete crestate, 20 °C	KJ/m <sup>2</sup>	12

Tab.1 Proprietatile polietilenei folosite in exemplele din brevet

In calitate de elastomer termoplastic s-au utilizat bloc-copolimeri stiren-izopren-stiren si stiren-butadiena-stiren (Europrene SOL T 166) cu principalele proprietati prezentate in tabelul 2.

Proprietate	UM	SIS 1	SIS 2	SBS
Continut polistiren	%	20,2	29,8	31
Rezistenta la tractiune	MPa	8,7	11,4	20
Alungirea la rupere	%	1580	1320	1200
Densitate Shore	ShD, ShA	ShD 34	ShD 42	ShA 64
Indice de curgere in topitura, 190 °C/ 5 kg	g/10 min	4,4	20,6	8
Masa moleculara	g/mol			
Totala		133800	76400	82000
Bloc polistiren		13500	11400	12700
Bloc poliizopren		106800	53600	56600

Tabelul 2. Proprietati ale elastomerilor termoplastici utilizati

Modificarea polietilenei de inalta densitate cu bloc-copolimeri din tab. 2 s-a realizat pe un malaxor Brabender in laborator la 120-140 °C sau pe un extruder industrial Cincinnati, cu dublu snec care a efectuat si granulara amestecului.

Din materialul malaxat in Brabender sau din granulele formate in granulatorul industrial Cincinnati au fost obtinute placi groase de 1 mm si 4 mm prin presare la 170 °C, timp de 15 minute la o presiune de 200 N/m<sup>2</sup>. Din placile cu grosimea de 1 mm s-au decupat epruvete tip haltera care au servit la determinarea proprietatilor fizico-mecanice prin tractiune, iar din cele cu grosimea de 4 mm s-au uzinat epruvete necesare determinarii rezistentei la soc.

In continuare se prezinta exemplele de realizare a inventiei.

#### **Exemplul 1**

Malaxorul Brabender a fost alimentat cu polietilena de inalta densitate si compound polietilena/ SIS 1 (50:50) in raport gravimetric 96:4, peroxid Trigonox 311 – 0,3%.

Dupa omogenizare in malaxor, proprietatile compoundului sunt:

Rezistenta la tractiune, MPa ... 25

Alungirea la rupere, % ... 680

Modul de elasticitate, MPa ... 622

Rezistenta la soc Izod pe epruvete crestate, 20 °C, KJ/m<sup>2</sup> ...16

#### **Exemplul 2**

S-a procedat ca in exemplul 1 dar raportul polietilena/ SIS 1 (compound 50:50) a fost 92:8. Se obtin urmatoarele proprietati pentru polietilena reticulata:

Rezistenta la tractiune, MPa ... 24

Alungirea la rupere, % ... 780

Modul de elasticitate, MPa ... 600

Rezistenta la soc Izod, pe epruvete crestate 20 °C, KJ/m<sup>2</sup> ...19,4

#### **Exemplul 3**

S-a procedat ca in exemplul 1 dar s-a inlocuit elastomerul SIS 1 cu SIS 2. Caracteristicile polietilenei reticulate aditivate sunt:

Rezistenta la tractiune, MPa ... 24

Alungirea la rupere, % ... 620

Modul de elasticitate, MPa ... 580

Rezistenta la soc Izod, pe epruvete crestate 20 °C, KJ/m<sup>2</sup> ...18

#### **Exemplul 4**

S-a procedat ca in exemplul 3 dar raportul polietilena/ SIS 2 (compound 50:50) a fost de 92:8. Se obtin urmatoarele caracteristici pentru produsul reticulat:

Rezistenta la tractiune, MPa ... 24

Alungirea la rupere, % ... 560

Modul de elasticitate, MPa ... 500

Rezistenta la soc Izod pe epruvete crestate, 20 °C, KJ/m<sup>2</sup> ...22,6

#### **Exemplul 5**

Extruderul de tip monosnec a fost alimentat cu polietilena, compound polietilena/ SBS (50:50) in raport gravimetric 96:4, peroxid Trigonox 311 – 0,3% si a fost operat la temperature corespunzatoare zonelor cilindrului cuprinse intre 150 °C – 190 °C. Materialul extrudat a prezentat urmatoarele caracteristici:

Rezistenta la tractiune, MPa ... 23

Alungirea la rupere, % ...510

Modul de elasticitate, MPa ... 480

Rezistenta la soc Izod, pe epruvete crestate 20 °C, KJ/m<sup>2</sup> ...16,5

#### **Exemplul 6**

S-a procedat ca in exemplul 5 dar raportul polietilena/ SBS (compound 50:50) a fost de 92:8. Proprietatile materialului reticulat si aditivat sunt:

Rezistenta la tractiune, MPa ... 23

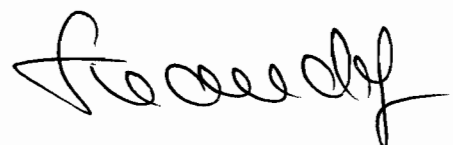
Alungirea la rupere, % ... 580

Modul de elasticitate, MPa ... 550

Rezistenta la soc Izod pe epruvete crestate, 20 °C, KJ/m<sup>2</sup> ...20,2

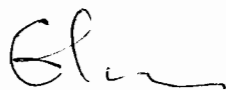
Principalul avantaj este obtinerea unui material compozit pentru extrudarea tevilor folosite la incalzirea in pardoseala cu rezistenta mecanica ridicata cu 10% superioara produselor existente, Al doilea avantaj il reprezinta flexibilitatea marita, rezistenta superioara la șoc si alungire la rupere cu 50% mai mare decat materialele existente. Compozitele polietilena de inalta densitate modificata cu bloc-copolimeri stiren-dienici si reticulata, obtinute conform inventiei prezinta o foarte buna elasticitate si maleabilitate la formare. Comparand alungirea la rupere si modulul de elasticitate ale produsului finit obtinut conform inventiei (tevi de polietilena de inalta densitate si reticulate cu peroxizi si modificata cu elastomeri termo-plastici) cu cele ale produselor similar existente pe piata dar nemodificate cu elastomeri (alungire la rupere 310% - 350% si modul de elasticitate 360 MPa – 450 MPa), rezultatele prezentate in exemplele date arata superioritatea produsului obtinut conform acestei inventii.

Al treilea avantaj este reprezentat de scaderea energiei de extrudare prin flexibilitatea ridicata a produselor compozite.



**REVENICARI**

Produsul compozit pe baza de polietilena de inalta densitate este caracterizat prin aceea că are o elasticitate si maleabilitate ridicate datorita valorilor performante ale alungirii la rupere (510 – 780), modulului de elasticitate (480 – 622) si rezistentei la soc Izod pe epruvete crestate (16 – 22,6) si este caracterizat prin aceea ca polietilena de inalta densitate este modificata prin aliere in topitura cu un compozit polietilena/ bloc-copolimer stiren-dienic de compozitie 50:50 (%), in proportie de 3 - 15%. preferabil 5% ales astfel incat vascozitatea in topitura sa fie comparabila cu cea a polietilenei si reticulate partial cu un peroxid organic in proportie de 0.3-0.6% in timpul procesului de formare a tuburilor (tevilor) folosite la incalzirea/ racirea in pardoseala.





DESENE EXPLICATIVE

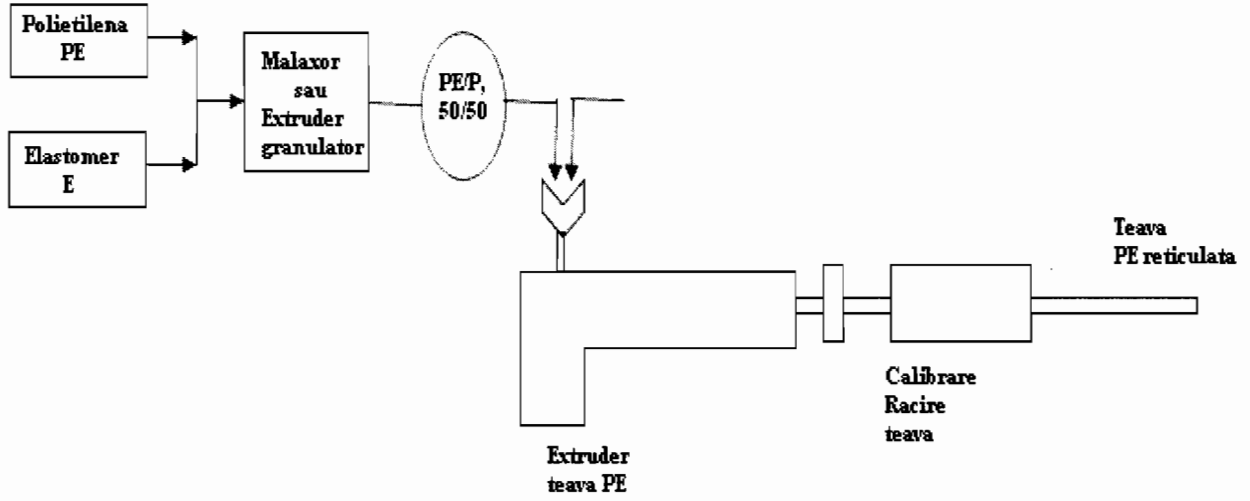


Fig. 1. Schema fluxului tehnologic

*Gen*      *Gen*      *Teava*