



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2001126927/04, 05.10.2001

(24) Дата начала действия патента: 05.10.2001

(30) Приоритет: 10.10.2000 EP 00500210,0

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2003

(45) Опубликовано: 27.07.2005 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 0749128 A, 18.12.1996. US 5348669 A, 20.09.1994. US 5777043 A, 07.07.1998. US 4876147 A, 24.10.1989. WO 9704465 A, 06.02.1997. SU 390133 A, 11.07.1973.

Адрес для переписки:

101000, Москва, Центр, а/я 732, Агентство
 ТРИА РОБИТ, пат.пов. Г.М.Вашиной

(72) Автор(ы):

Хуан Антонио Баррио Калле (ES),
 Карлос Гонзалес Гонзалес (ES),
 Хуан Антонио Прието Ногуэра (ES)

(73) Патентообладатель(ли):

Динасол Эластомерос, С.А. (ES)

(54) КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ НАПОЛНЕНИЯ КАБЕЛЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к приготовлению композиций для наполнения кабелей, используемых в области дистанционной передачи данных. Приготавливают композицию, включающую, мас. %: минеральное или синтетическое масло - 70-90, гидрированный блок-сополимер стирола и бутадиена с радиальной

структурой - 2-15, полиэтиленовый воск - до 12. Блок-сополимер может быть синтезирован с помощью четыреххлористого кремния или четыреххлористого олова. Технический результат изобретения состоит в улучшении показателя испытаний на каплезащищенность и повышении стабильности композиций. 3 н. и 4 з.п. ф-лы, 2 табл.

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 257 395** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 L 9/06, 23/06, H 01 B**
3/28, 3/30

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2001126927/04, 05.10.2001**

(24) Effective date for property rights: **05.10.2001**

(30) Priority: **10.10.2000 EP 00500210,0**

(43) Application published: **20.06.2003**

(45) Date of publication: **27.07.2005 Bull. 21**

Mail address:

**101000, Moskva, Tsentr, a/ja 732, Agentstvo
TRIA ROBIT, pat.pov. G.M.Vashinoj**

(72) Inventor(s):

**Khuan Antonio Barrio Kalle (ES),
Karlos Gonzales Gonzales (ES),
Khuan Antonio Prieto Noguehra (ES)**

(73) Proprietor(s):

Dinasol Ehlastomeros, S.A. (ES)

(54) **COMPOSITION FOR CABLES FILLING**

(57) Abstract:

FIELD: preparation of compositions for cables filling.

SUBSTANCE: the invention is pertaining to preparation of compositions for filling the cables used in the field of a distant data transmission. Prepare a composition containing (in mass %): a mineral or a synthetic oil - 70-90, the hydrogenated block of styrene and butadiene copolymer with radial structure - 2-15,

polyethylene wax - up to 12. The block of the copolymer can be synthesized using silicon tetrachloride or stannic chloride. The technical result of the invention consists in improvement of the index of compositions drops-protection and a stability augmentation.

EFFECT: the invention ensures improvement of the index of compositions drops-protection and a stability augmentation.

7 cl, 2 tbl, 3 ex

RU 2 257 395 C2

RU 2 257 395 C2

Предлагаемое изобретение относится к приготовлению композиций для наполнения кабелей, используемых в области дистанционной передачи данных; в частности, предлагаемое изобретение относится к использованию в вышеуказанных композициях гидрированного блок-сополимера стирола и бутадиена с радиальной структурой.

5 Предпосылки создания предлагаемого изобретения

В данной отрасли техники известно применение синтетических каучуков при приготовлении влагостойких композиций, используемых для наполнения кабелей для дистанционной передачи данных. При таком применении вышеуказанные синтетические каучуки действуют в качестве гелеобразующих агентов, способствующих образованию

10 кристаллической структуры, сохраняющей устойчивость в течение длительных периодов хранения и при различных температурных условиях.

С другой стороны, известные из уровня техники композиции для наполнения кабелей, приготовленные с использованием синтетического каучука, служат великолепным барьером для проникновения сырости, препятствуют проникновению загрязнений и

15 защищают кабель от переламывания под действием механических нагрузок, претерпеваемых кабелем при обращении с ним. Вязкостные свойства подобных композиций таковы, что обеспечена возможность их введения в промежутки внутри оболочки кабеля, подлежащие заполнению, при низких температурах, при этом обеспечивается заполнение указанных промежутков и придание конечному продукту

20 характеристик, обеспечивающих стабилизацию положения кабельных жил.

Примеры композиций этого типа можно найти в различных патентах, например: EP 0749128, US 5358664, US 4810395, US 5348669, EP 0236918 и WO 97/04465.

Приготовление этих композиций осуществляется с использованием, главным образом, очищенной минеральной основы или же синтетической основы, с добавлением

25 синтетических каучуков (обычно гидрированных), а в отдельных случаях с добавлением также полиэтиленовых восков и противокислительных присадок.

Однако таким композициям присущ тот недостаток, что они очень чувствительны к вариациям некоторых характеристик используемых при их составлении восков, особенно в

30 во времени при различных температурах. Таким образом, в композициях с одним и тем же относительным содержанием синтетического каучука изменение степени кристалличности полиэтиленового воска может серьезно повлиять на стабильность композиции.

Следовательно, существует потребность в композиции для наполнения кабелей, обладающей большей стабильностью, чем известные из уровня техники композиции этого

35 типа.

Создатели предлагаемого изобретения с удивлением обнаружили, что при составлении композиций для наполнения кабелей использование гидрированного блок-сополимера стирола и бутадиена с радиальной структурой приводит не только к улучшению показателя испытаний на каплезащитность, но также и к существенному повышению стабильности

40 получаемых композиций.

Краткое описание предлагаемого изобретения

Предлагаемое изобретение относится к композициям для наполнения кабелей, в которых в качестве гелеобразующего агента используется гидрированный блок-сополимер стирола и бутадиена с радиальной структурой. Этот сополимер получается при

45 последовательной сополимеризации стирола и бутадиена с последующим приведением полученного продукта в реакцию со связующим агентом, преимущественно типа $Cl_{4-n}MR_n$, где M - это олово (Sn) или кремний (Si), и гидрированием полученного блок-сополимера.

Подробное описание предлагаемого изобретения

Целью предлагаемого изобретения является создание композиции для наполнения

50 кабелей, обладающей повышенной стабильностью.

Отличительным признаком композиции для наполнения кабелей по предлагаемому изобретению является использование гидрированного блок-сополимера стирола и бутадиена с радиальной структурой, получаемого путем связывания.

Композиция по предлагаемому изобретению содержит:

минеральное или синтетическое масло в количестве от 70% до 90%, полиэтиленовый воск в количестве от 0% до 12% и синтетический каучук, представляющий собой гидрированный блок-сополимер стирола и бутадиена с радиальной структурой, в количестве от 2% до 15%.

Вышеуказанный блок-сополимер с радиальной структурой может быть синтезирован известными способами, например путем анионной полимеризации с бутиллитием в качестве катализатора. В этом случае образуется полимер, получаемый в результате последовательной полимеризации винилового ароматического мономера (например, стирола) и конъюгированного диенового мономера (например, бутадиена). Полимерная цепь заканчивается атомом лития. При этом способе существует возможность продолжения полимеризации или реакции с другими веществами, например со связующим агентом. Связующие агенты для полимерных цепей известны в данной отрасли техники, это, например, такие вещества, как двуокись углерода (CO₂), дигалоалканы, дивинилбензол, карбонаты, хлориды и т.д. Образование полимеров с радиальной структурой обеспечивается при использовании связующих агентов, у которых количество функциональных групп больше двух. Для использования в предлагаемом изобретении предпочтительны связующие агенты типа Cl_{4-n}MR_n, где M - это олово (Sn) или кремний (Si), R - это алкильная или арильная группа, а n - это целое число в пределах от 0 до 2, наиболее же предпочтительны связующие агенты, у которых теоретическое количество функциональных групп четыре и более, конкретно - такие вещества, как четыреххлористый кремний (Cl₄Si) или четыреххлористое олово (Cl₄Sn).

Представляется предпочтительным, чтобы содержание винила, то есть 1,2-полибутадиена в структуре бутадиенового блока было достаточным для того, чтобы в процессе гидрирования полимер оставался растворимым в среде реакции, а полученный в результате реакции полимер сохранял свои эластомерные свойства. Говоря более конкретно, представляется предпочтительным содержание 1,2-полибутадиена выше 25%, еще более предпочтительно - выше 30%, и наиболее предпочтительно - в пределах от 35% до 45% по отношению к полибутадиеновой фракции. Один из известных способов достижения таких значений содержания винила состоит в использовании известных в данной отрасли полярных регуляторов полимеризации, таких как четвертичные амины, простые эфиры и т.д.

Представляется предпочтительным, чтобы содержание стирола в составе сополимера было в пределах от 20% до 40%, более предпочтительно - в пределах от 25% до 35%.

Процент связности стирол-бутадиеновых цепей не является определяющим параметром, но все же он должен быть достаточным для придания конечному продукту свойств полимера с радиальной структурой. Представляется предпочтительным, чтобы связанными были более чем 80% цепей, а более предпочтительно - более чем 90%.

Окончательная молекулярная масса полимера должна быть такова, чтобы вязкость полученной композиции имела насколько возможно низкое значение, с тем чтобы была обеспечена возможность беспрепятственного введения композиции под оболочку кабеля в промежутки, подлежащие заполнению. Из этих соображений представляется предпочтительным, чтобы молекулярная масса полимера, используемого в композиции по предлагаемому изобретению, была в пределах от 30000 до 110000, а более предпочтительно - в пределах от 60000 до 90000. При слишком низкой молекулярной массе полимера композиции не удастся придать желаемые свойства без увеличения содержания полимера, а увеличение содержания полимера в составе композиции привело бы к ее удорожанию, в то же время при слишком высокой молекулярной массе полимера получаемая композиция была бы слишком вязкой, и ее было бы трудно вводить под оболочку кабеля при комнатной температуре, и это потребовало бы увеличения расхода энергии.

Гидрирование полимера может быть выполнено с помощью известных в данной отрасли техники способов, предпочтительно - с помощью способа гомогенного гидрирования при

умеренных условиях давления и температуры, благодаря чему удается избежать расщепления связанных полимерных цепей. Еще более предпочтительным представляется использование металлоценового катализатора, при этом не требуется отделения катализатора от полимера. Однако наиболее предпочтительным для получения

5 композиции по предлагаемому изобретению представляется использование способов гидрирования, описанных в патентах EP 0601953 и EP 0885905, при этом следует заметить, что использование этих способов гидрирования полимера не накладывает никаких ограничений на объем притязаний предлагаемого изобретения.

10 Что касается масел, пригодных для использования при приготовлении композиции по предлагаемому изобретению, то в качестве таковых могут быть использованы полибутеновые масла, а также минеральные масла, такие как нефтяные масла и парафиновые масла, масла на триглицеридной основе (например, касторовое масло), полипропиленовые и полипропиленгликолевые масла. Возможно также использование

15 смесей вышеуказанных масел. Представляется предпочтительным, чтобы кинематическая вязкость используемых масел или смесей масел при температуре 100°C составляла от 2 сантистоксов до 6 сантистоксов.

Кроме того, композиция может содержать до 12% (по массе) какого-либо полиэтиленового воска. Представляется предпочтительным, чтобы температура плавления используемого полиэтиленового воска была в пределах от 90°C до 120°C.

20 Композиция по предлагаемому изобретению может содержать также другие компоненты, такие как антиоксиданты, красители, фунгициды.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления композиция по предлагаемому изобретению содержит противокислительную присадку в пределах от 0,05% до 0,4% по массе.

25 Далее следует описание некоторых служащих целям лучшего разъяснения сути предлагаемого изобретения примеров композиции по предлагаемому изобретению, с помощью которых иллюстрируются преимущества использования синтетических каучуков, представляющих собой гидрированные блок-сополимеры стирола и бутадиена с радиальной структурой, по сравнению с использованием синтетических каучуков,

30 представляющих собой гидрированные блок-сополимеры стирола и бутадиена с линейной структурой. Следует заметить, что рассматриваемые ниже примеры не накладывают никаких ограничений на объем притязаний предлагаемого изобретения.

Примеры

Синтез гидрированного блок-сополимера стирола и бутадиена с радиальной структурой

35 В изготовленный из нержавеющей стали снабженный перемешивающим устройством реактор объемом 2 литра в атмосфере азота (N₂) были введены: циклогексан в объеме 1200 миллилитров, 18,2%-ный (по массе) раствор стирола в циклогексане в объеме 233 миллилитра и тетрагидрофуран в объеме 6,4 миллилитра. Система была подогрета до температуры 70°C, после чего в качестве инициатора полимеризации в реактор был

40 добавлен 3%-ный раствор n-бутиллития в циклогексане в объеме 17 миллилитров. После этого в течение 25 минут протекала реакция, целью которой было образование полистироллитиевой цепи, после чего в реактор был добавлен бутадиен в объеме 128 миллилитров, и затем реакция протекала в течение еще 25 минут. По истечении этого времени в реактор был добавлен четыреххлористый кремний (Cl₄Si) в количестве 1,5

45 микромоля, после чего реакция протекала еще в течение 5 минут.

Образец полученного продукта реакции был взят для анализа, который показал, что получен SBS-полимер (аббревиатура SBS расшифровывается как "styrene-butadiene-styrene" и означает "блок-сополимер стирола и бутадиена с чередованием блоков, полистирол-полибутадиен-полистирол") с содержанием стирола - 30%, виниловой добавки

50 в бутадиене - 40% и средней молекулярной массой 75.000. Содержание связанных цепей составляло 92%.

Полученный полимер был подвергнут гидрированию с помощью Cr₂Ti(4-OMe-Ph)₂, как описано в патентах EP 0601953 и EP 0885905. Реакция гидрирования была проведена в

том же самом реакторе, что и реакция полимеризации. Начальная температура гидрирования составляла 90°C, давление гидрирования составляло 10 кг/см², а общее количество использованного катализатора гидрирования составляло 0,22 микромоля на 100 граммов полимера. Гидрирование продолжалось до тех пор, пока водородный поток не снизился до нуля через 30 минут, процент гидрирования был выше чем 99% олефиновых двойных связей без какого-либо гидрирования стирольных блоков. Полученный гидрированный блок-сополимер стирола и бутадиена, названный SEBS, был затем выделен из среды реакции путем удаления растворителя с помощью пара и последующего высушивания полимера в печи.

10 Сравнительный пример 1

Композиция на основе минерального масла, для приготовления которой были взяты синтетический каучук, представляющий собой SEBS (гидрированный блок-сополимер стирола и бутадиена) с линейной структурой (производится компанией Шелл (Shell) под товарным знаком KG 1652™) и полиэтиленовый воск, производимый компанией Эллайд (Allied) под товарным знаком AC-9™ (характеристики группы 1, см. Таблицу 1), в соотношениях, указанных в Таблице 2, показала значение показателя испытаний на каплезащитность FTM-791, процент по массе (70°C; 24 часа) равен 10,5.

Сравнительный пример 2

20 Композиция на основе минерального масла, для приготовления которой были взяты синтетический каучук, представляющий собой SEBS (гидрированный блок-сополимер стирола и бутадиена) с линейной структурой (производится компанией Репсол Кимика (Repsol Quimica) под товарным знаком Calprene-H 6110™) и полиэтиленовый воск, производимый компанией Эллайд (Allied) под товарным знаком AC-9 (характеристики группы 1, см. Таблицу 1), в соотношениях, указанных в Таблице 2, показала значение показателя испытаний на каплезащитность FTM-791, процент по массе (70°C; 24 часа) равен 9,8.

В Примерах 1 и 2 показано, как при использовании синтетических каучуков, представляющих собой связанные SEBS (гидрированные блок-сополимеры стирола и бутадиена), обеспечивается получение более низких значений показателя испытаний на каплезащитность.

Пример 1

35 Композиция на основе минерального масла, для приготовления которой были взяты синтетический каучук, представляющий собой связанный SEBS (гидрированный блок-сополимер стирола и бутадиена) (Образец 1), и полиэтиленовый воск, производимый компанией Эллайд (Allied) под товарным знаком AC-9™ (характеристики группы 1, см. Таблицу 1), в соотношениях, указанных в Таблице 2, показала значение показателя испытаний на каплезащитность FTM-791, равное 2,4% по массе (70°C; 24 часа).

Образец 1 имел следующие характеристики: содержание стирола - 33,0% по массе, связующий агент - четыреххлористый кремний (Cl₄Si), молекулярная масса - приблизительно 80000, содержание 1,2-полибутадиена до гидрирования - 40% на основе бутадиеновой фракции.

Пример 2

45 Композиция на основе минерального масла, для приготовления которой были взяты синтетический каучук, представляющий собой связанный SEBS (гидрированный блок-сополимер стирола и бутадиена) (Образец 2), и полиэтиленовый воск, производимый компанией Эллайд (Allied) под товарным знаком AC-9™ (характеристики группы 1, см. Таблицу 1), в соотношениях, указанных в Таблице 2, показала значение показателя испытаний на каплезащитность FTM-791, равное 3,8% по массе (70°C; 24 часа).

50 Образец 2 имел следующие характеристики: содержание стирола - 30,6% по массе, связующий агент - четыреххлористый кремний (Cl₄Si), средняя молекулярная масса - приблизительно 83000, содержание 1,2-полибутадиена до гидрогенизации - 40,6%.

Пример 3

В Примере 3 показано, что конечные свойства композиций по предлагаемому изобретению не изменяются с изменением степени кристалличности используемого воска, в отличие от поведения композиций, основывающихся на обычном синтетическом каучуке с линейной структурой.

5 Были приготовлены композиции, при этом компоненты были взяты в соотношениях, указанных в Таблице 2, и при сохранении соотношений компонентов менялся тип используемого полиэтиленового воска, причем различия в свойствах разных типов полиэтиленового воска касались в основном степени кристалличности. Из Таблицы 2 видно, как ухудшается показатель испытаний на каплезащищенность (значение показателя увеличивается) в случае композиции, в которой использован синтетический каучук, представляющий собой SEBS (гидрированного блок-сополимера стирола и бутадиена) с линейной структурой при изменении типа используемого полиэтиленового воска, в то время как в случае композиции, в которой использован синтетический каучук, представляющий собой SEBS (гидрированный блок-сополимер стирола и бутадиена) с радиальной структурой, значения показателя испытаний на каплезащищенность остаются практически одинаковыми.

15 Главные характеристики использованных полиэтиленовых восков групп AC-9™ показаны в Таблице 1, при этом разница в степени кристалличности измерялась как по методу дифракции рентгеновского излучения, так по методу дифференциальной калориметрии.

		Группа 1	Группа 2
25 Степень кристалличности, измеренная по методу дифракции рентгеновского излучения (полная ширина - половина максимума), %	Пик 110	0,64	0,78
	Пик 200	0,82	0,93
Молекулярная масса (измеренная по методу гель-проникающей хроматографии)	Mn	3000	2790
	Mw	7340	6850
	Mz	13000	12700
	Mw/Mn	2,45	2,46
30 Хроматография	C18-C70%	48,3	61,2
	>C70%	51,7	38,8
35 Дифференциальная калориметрия	H1(J/g)	176	153
	H2(J/g)	166	151

Композиция	Тест				
	1	2	3	4	
40 Минеральное масло	87,3	87,3	87,3	87,3	
Синтетический каучук, представляющий собой SEBS (гидрированный блок-сополимер стирола и бутадиена) с линейной структурой (Kraton G-1652™)	4,9	4,9	-	-	
45 Синтетический каучук, представляющий собой связанный SEBS (гидрированный блок-сополимер стирола и бутадиена) (Образец 1)	-	-	4,9	4,9	
Полиэтиленовый воск AC-9™ (группа 1)	5,0	-	5,0	-	
Полиэтиленовый воск AC-9™ (группа 2)	-	5,0	-	5,0	
Остальные добавки	2,8	2,8	2,8	2,8	
50 Свойства	Температура плавления, °C ASTM-D-127	98,4	98,2	98,8	97,6
	Кинематическая вязкость при 120°C, в сантистоксах ASTM-D-445	27,9	28,6	29,9	30,2
	Показатель испытаний на каплезащищенность при 70°C, 24 часа FTM-791	7,1	11,9	3,8	3,9

Формула изобретения

1. Композиция для наполнения кабелей, включающая масло и гидрированный блок-сополимер стирола и бутадиена, отличающаяся тем, что в качестве гидрированного блок-сополимера стирола и бутадиена она содержит гидрированный блок-сополимер стирола и бутадиена с радиальной структурой, в качестве масла - минеральное или синтетическое масло и дополнительно содержит полиэтиленовый воск при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Минеральное или синтетическое масло 70-90

Указанный блок-сополимер 2-15

Полиэтиленовый воск До 12

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что гидрированный блок-сополимер с радиальной структурой синтезирован путем связывания с помощью четыреххлористого кремния (Cl_4Si) или четыреххлористого олова (Cl_4Sn).

3. Композиция по п.1 или 2, отличающаяся тем, что гидрированный блок-сополимер стирола и бутадиена с радиальной структурой имеет содержание стирола в пределах от 20 до 40% по массе.

4. Композиция по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что содержание 1,2-полибутадиена в гидрированном блок-сополимере стирола и бутадиена с радиальной структурой перед гидрированием составляет по отношению к полибутадиеновой фракции более 25%, предпочтительно в диапазоне от 35 до 45%.

5. Композиция по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что гидрированный блок-сополимер стирола и бутадиена с радиальной структурой имеет молекулярную массу в диапазоне от 30000 до 110000.

6. Применение гидрированного блок-сополимера стирола и бутадиена с радиальной структурой в композиции для наполнения кабелей.

7. Способ наполнения кабелей, отличающийся тем, что для наполнения кабелей используют композицию по любому из пп.1-5.

30

35

40

45

50