

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01823829.7

[51] Int. Cl.

C08L 23/16 (2006.01)

G02B 6/44 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1279101C

[22] 申请日 2001.11.28 [21] 申请号 01823829.7

[86] 国际申请 PCT/EP2001/013882 2001.11.28

[87] 国际公布 WO2003/046074 英 2003.6.5

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.27

[71] 专利权人 皮雷利 &C · 有限公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 L · 卡斯特拉尼 G · 布兰迪

M · 帕万

审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈季壮

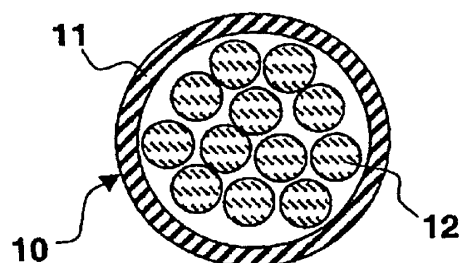
权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 6 页

[54] 发明名称

易撕裂的电缆组件和包含所述组件的电信电
缆

[57] 摘要

电信电缆包含一个管状元件，特别是封装至少一个传输元件的缓冲管，所述的组件包含易于撕裂所述元件的聚合物组合物，以便检修封装在其中的传输元件。所述的管状元件由含有多相烯烃共聚物的聚合物组合物制成，所述的多相烯烃共聚物含有至少一种含至少两种不同烯烃单体共聚得到的序列的无定形相、至少一种含第一烯烃单体均聚得到的序列的第一结晶相以及至少一种含第二烯烃单体均聚得到的序列的第二结晶相。优选的是，多相共聚物为乙烯-丙烯共聚物。优选的是，聚合物组合物还含有无机填充剂。所述聚合物组合物的应用使管状元件易于进行撕裂操作。



1. 一种包含聚合物材料的管状元件和至少一个封装在所述管状元件内的传输元件的电信电缆，其中所述的聚合物材料由含有多相烯烃共聚物的聚合物组合物制成，所述的多相烯烃共聚物包含：

a) 至少一种包含至少两种不同的 C_2 - C_{12} 烯烃单体共聚产生的序列的无定形相；

b) 至少一种包含由含 2-12 个碳原子的第一烯烃单体的均聚产生的序列的第一结晶相；以及

c) 至少一种包含由含 2-12 个碳原子的第二烯烃单体的均聚产生的序列的第二结晶相；

其中第一结晶相不同于第二结晶相，所述无定形相的数量为多相烯烃共聚物总重量的 50%-90%且所述第一和第二结晶相每种数量为该共聚物总重量的至少 2%。

2. 根据权利要求 1 的电信电缆，其中所述的无定形相的至少两种不同的烯烃单体分别为第一和第二结晶相的第一烯烃单体和第二烯烃单体。

3. 根据权利要求 1 的电信电缆，其中所述的无定形相的每一烯烃单体以及所述的第一和第二结晶相的每一烯烃单体各自独立选自在 α 碳上有不饱和性的 C_2 - C_{12} 烯烃。

4. 根据权利要求 3 的电信电缆，其中所述的烯烃为分子式 $CH_2=CH-R$ 的化合物，其中 R 为氢或直链的或支链的 C_1 - C_{10} 烷基。

5. 根据权利要求 3 的电信电缆，其中所述的烯烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯和 1-十二烯。

6. 根据权利要求 1 的电信电缆，其中所述的第一和第二结晶相的熔点高于 $100^\circ C$ 。

7. 根据权利要求 1 的电信电缆，其中所述的第一和第二结晶相的熔点高于 $110^\circ C$ 。

8. 根据权利要求 1 的电信电缆，其中所述的第一结晶相的熔点

为至少 140℃或更高。

9. 根据权利要求 1 的电信电缆,其中所述的第一结晶相的熔点为至少 150℃或更高。

10. 根据权利要求 1 的电信电缆,其中无定形相的数量为多相烯烃共聚物总重的 60 至 90%。

11. 根据权利要求 1 的电信电缆,其中无定形相的数量为多相烯烃共聚物总重的 65 至 85%。

12. 根据权利要求 1 的电信电缆,其中在多相烯烃共聚物中所含的至少两种结晶相中任一种的数量为共聚物总重的 5 至 25%。

13. 根据权利要求 1 的电信电缆,其中所述的第一结晶相和所述的第二结晶相的相对重量比为 1:2 至 7:1。

14. 根据权利要求 1 的电信电缆,其中所述的第一结晶相和所述的第二结晶相的相对重量比为 2:3 至 3:1。

15. 根据权利要求 1 的电信电缆,其中所述的多相烯烃共聚物为乙烯-丙烯为基础的共聚物,含有聚丙烯均聚物的结晶相和聚乙烯均聚物的结晶相。

16. 根据权利要求 15 的电信电缆,其中乙烯-丙烯为基础的共聚物还含有 α 烯烃共聚单体。

17. 根据权利要求 15 的电信电缆,其中乙烯-丙烯为基础的共聚物还含有二烯烃共聚单体。

18. 根据权利要求 1 的电信电缆,其中所述的聚合物组合物还含有所述的第一或第二烯烃单体的均聚物,所述的均聚物含有所述的各自第一或第二单体均聚得到的序列的结晶相。

19. 根据权利要求 18 的电信电缆,其中所述的均聚物中的结晶相数量为均聚物总重的 20 至 50%。

20. 根据权利要求 18 的电信电缆,其中所述均聚物和所述多相烯烃共聚物之间的重量比为 1:2 至 1:1。

21. 根据权利要求 1 的电信电缆,其中所述的聚合物组合物还含有分散在其中的无机填充剂。

22. 根据权利要求 21 的电信电缆,其中无机填充剂的数量为聚合物组合物总重的 40 至 90%。

23. 根据权利要求 21 的电信电缆,其中无机填充剂的数量为 50 至 85%。

24. 根据权利要求 21 的电信电缆,其中无机填充剂的数量为 60 至 80%。

25. 根据权利要求 1 的电信电缆,其中制成所述管状元件的聚合物组合物的断裂伸长率为 500%或更低。

26. 根据权利要求 1-25 中任一项的电信电缆,其中所述的管状元件封装在外聚合物护管中。

27. 根据权利要求 26 的电信电缆,其中所述的管状元件为其中封装至少一根光纤的光学子单元。

28. 根据权利要求 26 的电信电缆,其中所述的管状元件为其中封装至少一个光学子单元的光学单元。

29. 根据权利要求 1-21 中任一项的电信电缆,其中所述的管状元件为封装至少一根光纤的缓冲管。

30. 根据权利要求 29 的电信电缆,其中所述的缓冲管由厚度小于 0.05 至 0.5 毫米的圆周壁确定。

易撕裂的电缆组件和包含所述组件的电信电缆

发明领域

本发明涉及一种包含电缆组件的电信电缆，特别是包含封装至少一个传输元件的缓冲管或护管的电信电缆，所述的组件含有使所述组件易于撕裂的聚合物组合物，以便检修封装在其中的传输元件。

背景技术

用于电信电缆的传输元件特别是有涂层的光学纤维通常用缓冲材料或元件单个或成组地保护。

例如，可用管状的或软质护管状的聚合物材料来保护一根或多根光学纤维、光学纤维组、光学纤维捆或光学纤维带。在本专业中，光学纤维和它的保护元件一起通常称为“光学单元”。光学电缆可包含单一的光学单元或多个光学单元。所述的单一光学单元或多个光学单元通常称为电缆的光芯。通常又将光芯插入保护用聚合物护管中。

US 4909593 公开了一种含有几个安装在刚性的难收缩塑料制得的管中的多纤维光学单元的光电缆。每一所述的单元由几根光学纤维和易于用裸指除去的软质塑料封皮组成。适用的塑料为可在室温下硬化的热塑性弹性体，即软质热塑性塑料，例如聚酯酰胺共聚物、软质乙烯-丙烯共聚物或苯乙烯-丁二烯橡胶。

EP 专利申请书 1024382 公开了一种含有由这样一种热塑性聚烯烃弹性体制得的软质缓冲管的电信电缆：在室温下所述弹性体的弹性模量小于 500 兆帕，而在-40℃下所述弹性体的弹性模量小于 1500 兆帕。适用弹性体的实例为乙烯-丙烯共聚物，优选含有大于 10%的乙烯单体；含有丙烯-乙烯的三元共聚物；超低密度聚乙烯或乙烯-辛烯共聚物，优选含有大于 10%(重量)的辛烯单体。弹性体还可含有无机填充剂，用于控制物理参数，例如机械性质和阻燃性。

G.Dallas 等的论文“易检修的软质缓冲材料的热和机械优化”，第49届国际电线和电缆讨论会，2000，第357-361页描述了硬质抗冲聚丙烯和软质抗冲聚丙烯混合物的应用，任选与软质乙烯基醋酸乙酯共聚物混合，以便制成软质的光学缓冲管。正如所述论文提到的，用在所述护管内的拉索撕裂所述的护管更容易除去聚丙烯护管，从而改进封装在管内的纤维捆的检修(与传统的PVC护管相比)。

本申请人现已发现，通过使用含有至少一种无定形相和至少两种不同结晶相的多相烯烃共聚物的聚合物材料，有可能制备有改进可撕裂性的电信电缆用管状元件。

在本说明书和权利要求书中，术语“管状元件”在其含义内包括已以或可以管状形式置于电缆结构物内的任何元件。这样的管状元件的实例是封装至少一个传输元件的缓冲管或置于电信电缆内部周围的聚合物护管，例如一个或多个缓冲管。所述的聚合物护管优选呈管形(例如挤压在所述内部周围)或者可为置于所述内部周围的胶带(因此呈管形)，所述的胶带在所述内部周围沿纵向螺旋缠绕或优选叠合。

发明概述

因此，本发明的一个方面涉及包含聚合物材料的管状元件和至少一个封装在所述管状元件内的传输元件的电信电缆，其中所述的聚合物材料由含有多相烯烃共聚物的聚合物组合物制得，所述的多相烯烃共聚物含有：

- a) 至少一种包含由至少两种不同烯烃单体共聚产生的序列的无定形相；
- b) 至少一种包含由第一烯烃单体的均聚产生的序列的第一结晶相；以及
- c) 至少一种由第二烯烃单体的均聚产生的序列的第二结晶相。

优选的是，无定形相的所述至少两种不同单体分别为第一和第二结晶相的第一单体和第二单体。

术语烯烃单体在其含义内包括任何 C_2-C_{12} 烯烃，优选在 α 碳上即聚合物链的第一碳原子上不饱和。优选的是，所述的烯烃单体为分子式 $CH_2=CH-R$ 的化合物，其中 R 为氢或直链或支链的 C_1-C_{10} 烷基。例如，适合烯烃的实例为乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-十二烯等。

优选的是，所述的第一和第二结晶相的熔点大于约 $100^\circ C$ 、更优选大于约 $110^\circ C$ 。

优选的是，所述的至少第一结晶相的熔点为至少 $140^\circ C$ 或更高、更优选至少 $150^\circ C$ 或更高。

根据优选的方面，所述的管状元件为封装所述的至少一根光纤的缓冲管。优选的是，所述的缓冲管由厚度小于约 0.5 毫米、优选小于约 0.2 毫米至 0.05 毫米的圆周壁确定。

有利的是，无定形相在多相共聚物中的数量为多相共聚物总重的至少约 50%。所述的无定形相的数量优选低于多相共聚物总重的约 90%。优选的是，所述无定形相的数量为多相共聚物总重的约 60 至约 90%、更优选约 65 至约 85%。

所述的第一和第二结晶相中每一个的数量优选为共聚物总重的至少约 2%。但是，所述的数量优选不大于总重的约 30%。更优选的是，所述的数量为多相共聚物总重的约 5 至约 25%。

优选的是，所述的第一和第二结晶相之间的相对重量比为约 1:2 至约 7:1、更优选 2:3 至约 3:1。

优选的是，所述多相烯烃共聚物为含有聚丙烯均聚物结晶相和聚乙烯均聚物结晶相的乙烯-丙烯为基础的共聚物。

所述的乙烯-丙烯为基础的共聚物可任选含有不同于聚丙烯的 α 烯烃共聚单体，优选选自：1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯和 1-十二烯等。任选的是，所述的乙烯-丙烯为基础的共聚物还可含有二烯共聚单体，它优选选自：直链的共轭或非共轭的二烯烃，例如 1,3-丁二烯、1,4-己二烯、1,6-辛二烯等；单环或多环二烯，例如 1,4-环己二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯等。

任选的是，所述的聚合物组合物还含有所述的第一或第二烯烃单体的均聚物，其结晶相包含由各自所述的第一或第二单体的均聚得到的序列。结晶相在所述的均聚物中的数量为均聚物总重的约 20 至约 50%。所述的均聚物和所述的多相共聚物之间的重量比优选为约 1:2 至约 1:1。所述的均聚物优选为聚乙烯、更优选线性低密度聚乙烯。

优选的是，所述的聚合物组合物还含有分散在其中的无机填充剂。优选的是，无机填充剂的数量为聚合物组合物总重的约 40 至约 90%、更优选约 50 至约 85%、甚至更优选约 60 至约 80%。

根据一个优选的方面，制成本发明管状元件的聚合物材料的断裂伸长率不大于 500%、优选不大于 400%。

在本说明书和权利要求书中，术语“由单体均聚得到的序列”在其含义内包含主要由相同单体单元构成的聚合物链或其部分，其中“主要”指所述的序列除含有所述的单体单元外可能还含有少量其他共聚单体，但是它们不损害所述序列形成所需结晶相的能力。

同样，术语“由至少两种单体共聚得到的序列”在其含义内包括由至少两种不同单体单元构成的聚合物链或其部分。

在本说明书和权利要求书中，术语“结晶相”指多相聚合物的任何部分，根据差示扫描量热(DSC)分析，相应于各均聚物的典型熔点，它们有相当大的熔融焓，例如至少 3 焦/克、优选至少 5 焦/克。

附图简介

图 1 为本发明管状元件的一个实例；

图 2 为本发明管状元件的另一个实例；

图 3 为本发明电信电缆的一个实例；

图 4 为本发明电信电缆的另一个实例；

图 5-8 为一些聚合物的 DSC 图。；

图 9 为测试缓冲管撕裂性质的设备。

发明详述

图 1 为本发明管状元件的一个实例。在这一实施方案中,所述的管状元件为包含聚合物护管 11 的缓冲管 10,所述的聚合物护管 11 封装有多个传输元件 12。聚合物护管 11 由如上规定的聚合物材料制成。传输元件优选为光纤维,它们可单个(作为带状物)或集成捆放入管内。光纤维例如可为单模纤维、多模纤维、分散变转(DS)纤维、非零分散(NZD)纤维或有大有有效面积的纤维等,取决于电缆的应用要求。它们通常为外径 230-270 微米的纤维。如果需要,封装在所述缓冲管内的一些光纤维可被非传输的玻璃纤维代替,以便在管内达到最佳的计数,而不改变管的尺寸。缓冲管还可含有堵水剂,类似填充剂的油脂或优选水可溶胀的粉末组合物。例如,可使用含有水可溶胀的聚丙烯酸酯颗粒和惰性滑石颗粒混合物的组合物,正如在国际专利申请书 WO 00/58768 中公开的,在这里作为参考并入。

在一个优选的实施方案中,本发明的缓冲管有稍大于封装在其中的纤维捆外径的内径(通常小于约 0.2 毫米),即所谓的“半紧配合”或“近紧配合”结构。例如,当一捆 12 根光纤维(每根直径为约 0.250 毫米)的外径为约 1.05 毫米,封装所述纤维捆的各缓冲管的内径为约 1.15 毫米。

特别是在“近紧配合”结构中,构成缓冲管的护管的厚度优选小于约 0.2 毫米、更优选约 0.05 至约 0.15 毫米。特别优选的是,厚度为约 0.075 至约 0.1 毫米。

为了简单起见,如在图 1 中说明的,直接封装至少一根光纤维在其中的聚合物缓冲管在本说明书中称为“光学子单元”。更一般地说,在本说明书和权利要求书中,术语“光学子单元”指直接封装至少一根光纤维在其中的任何管状元件。

图 1 说明的缓冲管可象这样或优选作为子单元应用且安装在光纤维电缆中。

图 2 为本发明管状元件的另一个实例。所述的元件为包含由上述规定的聚合物组合物制成的聚合物护管 21 的管 20,它包含一个或多个光学子单元 22,优选为管状。所述的子单元可为围绕光纤维的已知

材料(例如聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物或其混合物)的聚合物护管,或优选聚合物护管由聚合物组合物制成,正如图1中说明的子单元10之一。光学子单元之间的空隙空间可为空的或优选用堵水材料填充,例如水可溶胀的粉末或水可溶胀的纱。还可使用堵水带缠绕光学子单元组,例如含吸水颗粒的无纺材料带。如果需要,特别是当管20用作电信电缆时,即没有任何进一步的保护用外护管,可将纵向增强元件对(未示出)埋入聚合物护管,类似图3中所示的增强元件33。任选的是,除了上述纵向增强元件外,也可将另外的增强元件(未示出)例如聚合物纱(例如Kevlar[®])置于所述的外套管和子单元捆之间,完全或部分围绕子单元捆。

为了简单起见,在本说明书和权利要求书中,包含封装至少一个光学子单元在其中的聚合物护管的聚合物管称为“光学单元”。视封装在其中的子单元的数目和尺寸而定,形成光学单元的管子的外径可为3-25毫米,厚度为0.5-3毫米。更一般地说,术语“光学单元”指封装至少一个光学子单元在其中的任何管状元件。

本发明的光学单元可就这样或作为光纤维电缆的元件使用和安装。

光学单元例如可用于图3的光电缆,在那里所述的光学单元31被例如由聚乙烯(例如中密度聚乙烯或高密度聚乙烯,MDPE或HDPE)制成的聚合物外套管32包围,后者任选有填充剂,以便优化其阻燃性和烟雾排放性。光学单元31可包含本发明的聚合物护管(例如象图2中说明的单元),或当聚合物护管由传统的材料制成时,它包含至少一个本发明的光学子单元,例如图1中说明的光学子单元。增强用元件33例如两根GRP(玻璃增强的聚合物)条状物以及任选的拉索34被埋在外套管32中。最好将一层非粘性的材料35插在所述的外护管32和所述的光学单元31之间,这一层防止在电缆挤出的过程中护管和内管粘在一起。这一材料例如为纸带。

任选的是,将另外的增强元件(未示出)例如聚合物纱(例如Kevlar[®])置于所述的外套管32和所述的管31之间。

另一方面,正如图4所示,包含图1所说明的光学子单元的多个光学单元41或者象图2中说明的光学单元或者由传统材料制成的聚合物护管,它们可绞合在中央增强元件42例如塑料涂覆的金属或GRP丝周围。光学单元优选按开式螺旋形式(或S-Z绞合)排列在电缆轴周围,即管子在电缆轴周围一部分以绞合的第一方向(S形)另一部分以绞合的第二方向(Z形)成捆。任选用堵水带43缠绕绞合的光学单元,以及任选将高强度聚合物纱(例如Kevlar®)层44置于光学芯周围。然后用例如MDPE或HDPE的外套管45保护电缆。任选的是,可将例如MDPE或HDPE的聚合物内护管置于堵水层和聚合物纱层之间。

正如上面规定的以及下文详细说明的,本发明的管状元件例如上述的缓冲管10或管20因此为封装至少一根光纤在其中的护管或优选由封装至少一根光纤在其中的护管确定,所述的聚合物护管由含有一种无定形相和至少两种不同结晶相的多相烯烃共聚物的聚合物组合物制成。

结晶相在多相共聚物中的存在和数量可通过标准分析方法的DSC分析来确定。

无定形相的数量可通过聚合物总重和结晶相重(正如DSC分析的强度确定的)之间的差来确定。

另一方面,结晶相的存在可通过其他方法例如X射线衍射来确定。在特征角度上晶胞典型反射的存在表明在多相共聚物中对应的结晶相的存在,它还可根据这一技术定量。例如,对于结晶聚乙烯来说,典型的反射角为 $2\theta=21.5^\circ$ 和 23.3° ;而对于全同立构结晶聚丙烯 α 相来说, $2\theta=14.1^\circ$ 和 16.9° (例如参见大分子化学,75 134(1964), Jones T.等和23 4114(1990)有关聚丙烯 α 相和 γ 相分别的衍射峰的详细内容)。

在多相共聚物中,至少第一和第二结晶相产生两组明显不同的晶胞,它们可根据上述分析方法中至少一种来测定。例如,这两个不同组的晶胞的存在既可通过上述DSC分析来测定,在这里两种结晶相有对应各自熔点的两个不同熔化峰;在两种结晶相有类似熔点的情况下(在DSC图中可能产生重叠峰),也可通过X射线衍射来测定,在这里

结晶相可通过各自的特征反射角来区分。

例如，不同结晶相的实例为由不同 α 烯烃例如乙烯、丙烯或 1-丁烯的基本上均聚序列得到的结晶相。

为了聚合物材料有适合的加工性以及给予缓冲管所需的柔软性，无定形相的数量为多相共聚物总重的至少约 50%。但是，例如为了给予材料所需的加工性，所述的无定形相的数量优选低于聚合物总重的约 90%。所述无定形相的优选数量可为多相共聚物总重的约 60 至约 90%、更优选约 65 至约 85%。

为了使至少两种不同结晶相之间有效地相互作用，已观测到，至少两种结晶相中每种的数量优选为聚合物总重的至少约 2%。更优选的是，至少两种结晶相中每种的数量为聚合物总重的至少约 5%直到例如约 25%。

为了不过度增加缓冲管的劲度，结晶相的总量，即多相聚合物存在的不同结晶相的和优选为聚合物总重的约 50%或更低、更优选约 40%或更低。所述的结晶相总量优选为多相聚合物总重的至少约 15%、更优选至少 18%。。根据一个优选的实施方案，所述的结晶相的总量为多相聚合物总重的约 20 至约 30%。

优选的是，第一结晶相和第二结晶相之间的相对重量比为约 1:2 至约 7:1、更优选 2:3 至约 3:1。

如果需要，所述共聚物中结晶相的相对数量可分别通过将一定数量的含有所述结晶相的第二种聚合物与它机械混合加到多相共聚物中来提高。例如，对应于形成要增加的多相共聚物结晶相的均聚物，可加入至少部分结晶的均聚物。

多相烯烃共聚物可由至少两种不同烯烃单体共聚合来制得，所述的烯烃单体为 C_2 - C_{12} 烯烃，优选在 α 碳原子上不饱和。优选的是，所述的烯烃单体为分子式 $CH_2=CH-R$ 的化合物，其中 R 为氢或直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基。适用烯烃的实例例如为乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-十二烯等。

例如，可使用乙烯-丙烯共聚物，它含有确定第一结晶相的丙烯的

均聚序列，确定第二结晶相的乙烯均聚序列和确定无定形相的乙烯-丙烯共聚序列。优选的是，适合用于制备本发明缓冲管或保护管的相共聚物材料为乙烯-丙烯共聚物，任选含有不同于聚丙烯的 α 烯烃，还任选含有少量二烯烃单体。

作为实例，适用于制备本发明缓冲管的相共聚物可含有其总重约 60 至约 75% 的无定形相(例如 EPR)，约 5 至约 25% 的第一结晶相(例如均聚的丙烯序列)和约 5 至约 25% 的第二结晶相(例如均聚的乙烯序列)，结晶相的总量小于约 40%(重量)。

多相共聚物的结晶相的熔点优选高于约 100°C、更优选高于约 110°C。

基本上不含熔点低于 100°C、优选低于 110°C 的结晶相使聚合物材料在随后的制造步骤中部分熔融的危险大大下降，例如当聚合物外护管必需挤压在本发明的聚合物管状元件周围时。

优选的是，至少所述的第一结晶相的熔点为至少 140°C 或更高、优选至少 150°C 或更高。在这种情况下，聚合物材料的热稳定性可进一步提高，从而进一步防止当聚合物外护管在更高的温度下挤压在含有所述聚合物材料的元件周围时材料的部分熔融。

适合的多相烯烃共聚物可通过以下顺序共聚合来制得：

(a) 任选含有少量不同烯烃共聚单体(例如乙烯)的 α 烯烃单体(例如丙烯)共聚合；然后

(b) 与步骤(a)的烯烃共聚单体相同或不同的烯烃单体的混合物与 α 烯烃单体(例如丙烯)以及任选与少量二烯烃共聚合。

术语烯烃指乙烯或 α 烯烃。术语“ α 烯烃”指分子式 $\text{CH}_2\text{-CH-R}$ 的烯烃，其中 R 为直链的或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基。 α 烯烃例如可选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-十二烯等。

任选作为共聚单体存在的二烯通常含有 4-20 个碳原子，优选选自：直链的、共轭的或非共轭的二烯烃，例如 1,3-丁二烯、1,4-己二烯、1,6-辛二烯等；单环的或多环的二烯烃，例如 1,4-环己二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯等。无定形相的组成通常如下：

15-85%(摩尔)乙烯、15-85%(摩尔) α 烯烃、0-5%(摩尔)二烯烃。

同样, 优选的多相乙烯-丙烯共聚物可通过以下顺序共聚合来制得:

(a) 任选含有少量至少一种选自乙烯和不同于丙烯的 α 烯烃的烯烃共聚单体的丙烯共聚合; 然后

(b) 乙烯与 α 烯烃特别是丙烯以及任选少量二烯烃的混合物共聚合。

这类产物通常还称为“热塑性的反应弹性体”。

所述多相共聚物的制备通常在卤化钛化合物/氯化镁为基础的齐格勒-纳塔催化剂存在下通过相应单体的共聚合来进行。有关这些共聚物制备的详细内容例如在 EP 400333 中公开。

关于乙烯-丙烯多相共聚物的制备, 在上述方法的步骤(a)中, 生成由丙烯均聚物或丙烯与选自乙烯和不同于丙烯的 α 烯烃的烯烃共聚单体的结晶共聚物组成的结晶(热塑性的)相。烯烃共聚单体优选为乙烯。为了对结晶相的生成没有不良影响, 按热塑性相的摩尔总数计, 送入这第一步骤的烯烃共聚单体的数量优选小于 10%(摩尔)。

所述的热塑性相含有具有相对高全同立构指数的丙烯均聚物或共聚物(对于均聚物, 通常高于约 90, 而对于共聚物, 通常高于约 85), 从而得到多相聚合物的所需第一结晶相。

按多相共聚物的总重计, 主要在上述方法的步骤(b)中生产的多相烯烃共聚物的无定形相优选为至少 50%(重量)、更优选至少 60%(重量)、甚至更优选至少 65%(重量), 它由乙烯与如上规定的 α 烯烃以及任选与二烯烃的弹性共聚物组成。所述的 α 烯烃优选为丙烯。任选存在的二烯烃优选为 1,3-丁二烯。无定形相的组成通常如下: 15-85%(摩尔)、15-85%(摩尔) α 烯烃、0-5%(摩尔)二烯烃。

在所述的方法的第二步骤(b)中, 还生成主要由均聚的乙烯序列得到的第二结晶相。所述的第二结晶相的数量取决于在所述方法的步骤(b)中送入的乙烯和 α 烯烃的混合物中存在的乙烯相对数量。通常, 如果乙烯的相对数量小于混合物总重的约 40%, 那么在最终的共聚物

中，由乙烯均聚部分得到的结晶相可忽略。为了在最终的多相共聚物中存在有效数量的由均聚的乙烯序列产生的结晶相，在所述的混合物中乙烯的数量因此为混合物总重的至少 40%、优选约 45 至约 75%。

在一个优选的实施方案中，用于所述的方法步骤(b)中的混合物因此富含乙烯单元，按所述步骤(b)中反应的混合物总重计，乙烯单元的数量优选为 40-80%(重量)、更优选 45-75% (重量)。

为了避免挤压的组件劲度过高，在最终的共聚物中结晶聚丙烯的数量优选小于共聚物总重的约 20% (重量)、更优选约 10 至约 18% (重量)。另一方面，为了提供所希望的易撕裂性，结晶聚丙烯的数量优选为共聚物总重的至少 2%、更优选约 5 至约 12%。

正如以前提到的，两种结晶相中一种的数量，特别是由均聚的乙烯序列得到的结晶相的数量可通过一定数量各自的部分结晶的均聚物与多相共聚物机械混合来提高。例如，可将部分结晶的低密度聚乙烯加到多相乙烯-丙烯共聚物中(例如按共聚物的数量计，其重量为约 50 至约 120%)，以便提高结晶 PE 相的数量。

适用于制备本发明的电信电缆组件的含有两种不同结晶相(特别是结晶 PP 和 PE)的多相烯烃共聚物可在市场上找到，其中例如由 Basell 以商品名 Hifax[®]销售的所谓“聚丙烯反应性混合物”。

虽然不希望受任何特定理论的限制，本申请人有这样的看法，分散在多相共聚物的无定形基质中的两种结晶相的存在给予制成本发明管状元件的聚合物材料许多特殊的优点。例如，与含有单一结晶相的多相共聚物相比，两种结晶相的同时存在为含有所述聚合物的组件提供了改进的“易撕裂的”性质，可能是由于两种不同的结晶相之间的相对不相容性。另一方面，据认为两种结晶相在多相共聚物中的“就地”生成使无定形相中的结晶相得到更好的相容作用。这一更好的相容作用例如可能产生最佳的材料加工性。另外，大量的无机填充剂可结合到聚合物材料中，而不会对聚合物组合物的机械性质产生不希望的损害，特别是避免在撕裂操作中护管产生不希望的断裂。

正如以前提到的，结晶相的数量可用 DSC 分析来确定。例如，可

使用 Mettler-Toledo 的 DSC 仪器, 它有 DSC 30 设备、PC11 型处理器和 Graphware TA72AT.1 软件。首先将聚合物加热到熔点以上(例如 乙烯-丙烯共聚物为约 200℃), 以便消除其热史; 然后在 10℃ 缓慢冷却, 以升温速率 10℃/分再次加热到熔点以上。然后积分生成的热图中每一熔融峰产生的面积, 因此计算每一峰的熔融焓(对应于各自的结晶相)。每一结晶相的数量通过用各自理论上 100% 结晶聚合物的参考熔融焓除对应熔融峰测得的熔融焓来确定(为整个聚合物的重量百分数)。例如, 理论上 100% 结晶聚乙烯的参考熔融焓为 290 焦/克, 而理论上 100% 结晶聚丙烯的参考熔融焓为 190 焦/克。

可在许多参考书和 DSC 仪器的操作手册中找到聚合物结晶度的计算方法和理论上 100% 结晶聚合物的参考数值, 例如 Mettler-Toledo GmbH 的应用公报, “收集的应用、热分析、热塑性塑料, 1997 年 3 月”。

优选将无机填充剂加到聚合物组合物中, 以便适当改变聚合物材料的机械性质, 特别是降低聚合物材料的断裂伸长率, 从而进一步改进聚合物组件的手工撕裂性。无机填充剂的加入, 特别是按聚合物组合物的总重计, 等于或高于约 50%(重量)的数量的加入, 还可给聚合物组合物提供有利的阻燃性。

通常可使用的无机填充剂为金属特别是钙、镁或铝的氢氧化物、水合的氧化物、盐或水合的盐, 还可与其他无机填充剂例如硅酸盐混合。适合的无机填充剂的实例是氢氧化镁(包括天然的氢氧化镁, 例如由研磨的水镁石矿得到的)、氢氧化铝、氧化铝(包括高岭土, 例如水合的硅酸铝)、三水合氧化铝、水合碳酸镁、碳酸镁、水合碳酸镁钙、碳酸镁钙或其混合物。特别优选氢氧化镁、氢氧化铝、三水合氧化铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)及其混合物。最好可将少量(通常小于 25%(重量))一种或多种无机氧化物或盐例如 CoO 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 或其混合物加到这些化合物中。优选使用颗粒形式的上述金属氢氧化物特别是氢氧化镁和氢氧化铝, 其粒度为 0.1-20 微米、优选 0.5-10 微米。

可最好使用涂覆过的颗粒形式的无机填充剂。优选使用的涂覆用材料为 C_8 - C_{24} 饱和的或不饱和的脂肪酸及其金属盐, 例如: 油酸、棕榈酸、硬脂酸、异硬脂酸、月桂酸; 镁或锌的硬脂酸盐或油酸盐等。

无机填充剂的数量优选为聚合物组合物总重的约 40 至约 90%、更优选约 50 至约 85%、甚至更优选约 60 至约 80%。

如果需要, 可将少量偶合剂加到混合物中, 以便提高无机填充剂和聚合物材料之间的相容性。加到混合物中的偶合剂的数量可主要随所用的偶合剂类型和加入的阻燃剂填充剂的数量变化。但是, 为了不对聚合物组合物的加工性有不良影响, 当偶合剂存在时, 按基础聚合物混合物的总重计, 其数量通常保持在 5%(重量)以下、优选 0.01-3%、甚至更优选 0.02-1%。

所述的偶合剂例如选自饱和的硅烷化合物或含有至少一个乙烯属不饱和性的硅烷化合物; 含有乙烯属不饱和性的环氧化合物; 有机钛酸盐; 含有至少一个乙烯属不饱和性的一元或二元羧酸或其衍生物, 例如酸酐或酯。

组合物优选含有抗氧化添加剂, 优选选自聚合的三甲基二氢醌、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基)苯酚; 四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸]季戊四醇酯、2,2'-硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]等或其混合物。

其他传统组分例如加工辅助剂、润滑剂、颜料、其他填充剂等也可加到本发明的聚合物组合物中。

通常加到聚合物组合物中的加工辅助剂例如为硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸、石蜡、硅橡胶等, 或其混合物。

聚合物组合物可按本专业已知的技术通过将聚合物组分、填充剂和添加剂混合来制备。例如可用带有切线转子(Banbury)或互穿转子的内混合器进行混合, 或在连续混合器例如 Ko-Kneader(Buss)或共旋转的或反旋转的双螺杆混合器中进行混合。

组合物因此可用作象本专业已知的管状元件, 例如可将它挤压成封装光纤维的缓冲管。

为了使安装者易于手工撕裂元件,例如封装在其中的光纤维没有绞合的危险,形成管状元件的聚合物组合物优选应有低的断裂伸长率。因此,所述的聚合物材料的断裂伸长率优选低于约 500%、更优选低于约 400%,降到例如约 100%。但是,当试图撕裂元件时,材料的撕裂不应使材料断裂成较短的碎片;而优选一旦护管的撕裂开始(例如当缓冲管的端部被夹紧并分开成两个不同部分时),用单一的操作作为长度例如至少 10 厘米的单一材料条取出聚合物护管。

由上述聚合物组合物制成的本发明的缓冲管因此可很容易被操作人员手工取出,以便检修封装在其中的光纤维。特别是,上述聚合物组合物能使聚合物护管不仅在缓冲管各自的端部,而且也在缓冲管任何中间位置(即所谓的中跨区)易于手工取出。

虽然已用制备易于封装至少一根光纤维在其中的特别是有相对薄容器壁的缓冲管的具体例子来说明上述聚合物组合物的应用,但是应当认识到,所述的聚合物组合物可在任何种类需要用手工撕裂易于取出的光学电缆中用于制备任何聚合物管状元件,例如管子或护管。特别是,可以认识到,本发明涉及由所述的聚合物组合物制成的任何管子或护管,以及涉及包含所述管子或护管的任何电缆,不管管子或护管的尺寸如何,也不管管子或护管在电缆结构内的排列如何。

以下实施例用来更好地说明本发明。

实施例

实施例 1—聚合物材料

使用以下聚合物、共聚物或聚合物混合物:

Cop.A(Hifax CA10A, Basell): 含有 EPR 无定形相和 PP 单一结晶相的乙烯-丙烯多相共聚物;

Cop.B(Hifax KS081, Basell): 含有 EPR 无定形相和 PP 单一结晶相的乙烯-丙烯多相共聚物;

Cop.1(Hifax 7320, Basell): 含有 EPR 无定形相、PP 结晶相和 PE 结晶相的乙烯-丙烯多相共聚物;

Cop.2: 含有 EPR 无定形相、PP 结晶相和 PE 结晶相的乙烯-丙烯多相共聚物;

Cop.3(Hifax CA12A, Basell): 含有 EPR 无定形相、PP 结晶相和 PE 结晶相的乙烯-丙烯多相共聚物;

PE 1(Flexirene CL 10, Polimeri Europa): 部分结晶的线性聚乙烯;

MIX 1: Cop.3 和 PE 1 的 1:1(重/重)机械混合物;

用 Mettler 提供的 DSC 仪器(包含 DSC 30 仪、PC11 型处理器和 Graphware TA72AT.1 软件), 按以前说明的方法测定上述聚合物材料的结晶度。图 5 和 6 表示上述一些材料的相关 DSC 图。特别是, 图 5 表示 Cop.A 和 Cop.B 的 DSC 图(分别为线 A 和 B), 而图 6 表示 Cop.1 和 Cop.2 的 DSC 图(分别为线 1 和 2); 图 7 表示 Cop.3 的 DSC 图(线 3), 而图 8 表示聚合物混合物 Mix 2 的 DSC 图。图 8 还表示峰的例证性积分。为了清楚起见, 在图中仅示出温度轴。

下表 1 列出上述每一聚合物材料计算的结晶相的相关数量:

表 1: DSC 分析

	结晶 PP (%(重量))	结晶 PE (%(重量))	总结晶度 (%(重量))	PP/PE 比
Cop.A(*)	12	-	12	
Cop.B(*)	16	-	16	
Cop.1	13	8.4	21.4	1.6
Cop.2	11	11	22	1.0
Cop.3	17.8	2.6	20.3	6.8
Mix	8.4	21	29.3	0.4

(*)对比

正如上表和 DSC 图所示, 显然聚合物材料 Cop.A 和 Cop.B 有单一结晶相(即 PP, 对应于图中单一熔融峰), 而其余的或测试的聚合物材料存在两种不同的结晶相, 其结晶相的总量为 20-30%。此外, 从图 6 和 7 的 DSC 图也可看出, 第二结晶相(PP)的熔点高于 150℃。

从 DSC 图也可看出, 相对于其他较宽的峰, 结晶相的某些熔融峰相对较窄(例如 Cop.1 和 Cop.2 的 PE 熔融峰, Mix 的 PE 熔融峰或 Cop.A 的单一 PP 熔融峰)。在低于结晶 PE 或结晶 PP 熔融峰的最高温度, 或多或少的明显“拖尾”归因于假设分别由仅能达到有限结晶度的较短乙烯或丙烯单元组成的相有较低结晶度。

上述某些材料的结晶度也用 X 射线衍射分析来测定, 使用 Phillips 粉末衍射仪, Ni 过滤的 Cu 的 $K\alpha$ 射线, 扫描速率为 0.05° , 2θ 范围为 $4-40^\circ$ 。由于不同的分析方法, 测定了每一结晶相的增加值。除了计算的结晶度百分数增加外, X 射线衍射分析的结果类似 DSC 分析的结果, 证实测试的材料中单一结晶相(Cop.A 和 Cop.B)或两种结晶相(Cop.1、Cop.2 和 Mix)的存在, 有类似的相对重量比。

表 2: X 射线衍射分析

	结晶 PP (%(重量))	结晶 PE (%(重量))	总结晶度 (%(重量))
Cop.A(*)	26	-	26
Cop.B(*)	29	-	29
Cop.2	12	17	29
Cop.3	21	5.6	26.6
Mix	10	25	35

在 190°C 下预热 10-15 分, 将列入表 1 的聚合物材料的颗粒压制, 制得 1 毫米厚的试样, 为了测定各自的撕裂强度, 按标准 CEI 20-11Par. B4 测试。结果列入表 3。

表 3: 聚合物材料的撕裂试验

	Cop.A	Cop.B	Cop.1	Cop.2	Cop.3	Mix
撕裂强度 (牛/毫米 ²)	19.1	17.6	9.8	11.8	8.2	12

正如上表 3 表明的, 与有单一结晶相的聚合物材料相比, 有两种结晶相的多相聚合物材料有较低的撕裂强度。

实施例 2—聚合物组合物和性质

表 1 的聚合物材料用于制备 8 个用于测试的聚合物组合物。

用以下步骤制备组合物：将表 4 所列的组分在 8 升 Werner 型封闭混合器中(体积填充比为约 0.74)与脱气时间 2 分的水混合，随后加入配方所需的氧化钙。

然后将混合物造粒并储存在塑料袋中，备以后使用。

使用以下添加剂，其数量如表 3 所示：

Hydrofy GS 1.5(Sima)：硬脂酸涂覆的氢氧化镁；

Kezadol GR(Kettliz)：氧化钙弹性体母料，脱水剂；

Rhodorsil MF175U (Rhone Poulenc)：硅橡胶，加工辅助剂，润滑剂；

Millad 3988(Milliken Chemicals)：3,4-二(甲基亚苄基)山梨醇，有机成核剂；

Irganox PS 802 和 Irganox[®] 1010(Ciba Geigy)：抗氧化剂；

Atomfor S(Omya)：硬脂酸涂覆的碳酸钙。

下表 3 列出要测试的 8 个聚合物组合物中每一个的配方(数量为份重)。

表 4: 聚合物组合物

	试验 A(*)	试验 B(*)	试验 C(*)	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4
Cop.A	100		100				
Cop.B		100					
Cop.1				100			
Cop.2						100	100
Cop.3					50		
PE1					50		
Hydrofy GS1.5	220	220	180	220	220	220	
Atomfor S							260
Kezadol GR	5	5	5	5	5	5	
Rhodorsil MF175U			0.5				
Millad 3988				0.3		0.3	0.3
Irganox PS802	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
Irganox 1010	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	

(*)对比的

将如上制备的聚合物组合物颗粒在 190℃、10-15 分预热下压制，得到 1 毫米厚的试样，将它们按标准 CEI 20-11 Par. B4 测试，以便测定各自的撕裂强度。结果列入表 5。

表 5: 聚合物组合物的撕裂试验

	试验 A	试验 B	试验 C	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4
撕裂强度 (牛/毫米 ²)	9.4	10.1	11	5.8	7.4	7	6.4

正如上表 5 所示，与含有单一结晶相的聚合物组合物相比，含有两种结晶相的多相材料的聚合物组合物有改进的撕裂性。

实施例 4—缓冲管的制备和撕裂试验 (译注: 原文缺实施例 3)

用牵伸比为约 2 的制管模头，将实施例 2 制备的聚合物组合物颗粒用于制造装有 12 根光纤(每一的直径为 250 微米)的缓冲管，所述缓冲管的外径为约 1.4 毫米，厚度为约 0.12 毫米。将线速设定为约 50 米/分，在挤压机出口处聚合物组合物的温度为约 220℃，而冷却水的温度为约 20℃。

然后测试缓冲管，以便在模拟的安装条件下测量挤压组合物的断裂伸长率和撕裂性。

根据 CEI 标准 20-34, par. 5.1, 所有测试的组合物 1-4 表明其断裂伸长率都低于约 500%。

关于撕裂试验，将 300 毫米长的管子置于图 9 所示的设备中。所述的设备包含直径稍大于缓冲管(约 2 毫米)的第一钢管 81 以及直径稍大于一根光纤捆(约 1.5 毫米)的第二钢管 82, 两钢管的长度为约 100 毫米。首先通过开口 A 将缓冲管插入第一钢管 81, 并通过开口 B 拉出。此后，将缓冲管的聚合物护管撕裂，并将暴露的光纤捆从开口 C 插入钢管 82, 并通过开口 D 拉出。将开口 C 和 D 之间的距离调节到约 7-8 毫米，然后用螺杆 83 和 84 将管子堵塞。然后将设备置于测力计中(例如 INSTRON 型 4502)，然后将约 4-5 厘米长的撕裂聚合物护管(留在开口 C 和 D 之间)插入夹具中，连接测力传感器，它以 15 毫米/分的速度垂直向上运动。当夹具开始移动时，护管撕裂，随着护管撕裂进行，强制缓冲管和光纤捆(由于开口 C 和 D 之间距离短)通过各自的钢管 81 和 82 从开口 A 向开口 B 运动。应撕裂至少 10 厘米护管长度，而护管不断裂。

试验的结果列入下表 6。该表列出初撕裂力，即测力计测量的聚合物护管的初撕裂的峰值力，以及“平衡撕裂力”，即在初撕裂峰值以后聚合物护管撕裂过程中测力计测量的力。

表 6: 撕裂试验结果

撕裂力(克) (最小-最大数值)	试验 A	试验 B	试验 1	试验 3
初值	300-340	360-420	240-260	280-290
平衡值	290-300	330-390	235-250	260-275

正如上表所示, 与含有单一结晶相的多相聚合物制成的缓冲管相比, 本发明的缓冲管有较低的撕裂力。试验 1 和 3 的缓冲管被剥离 10 厘米以上的长度, 而聚合物护管没有断裂。

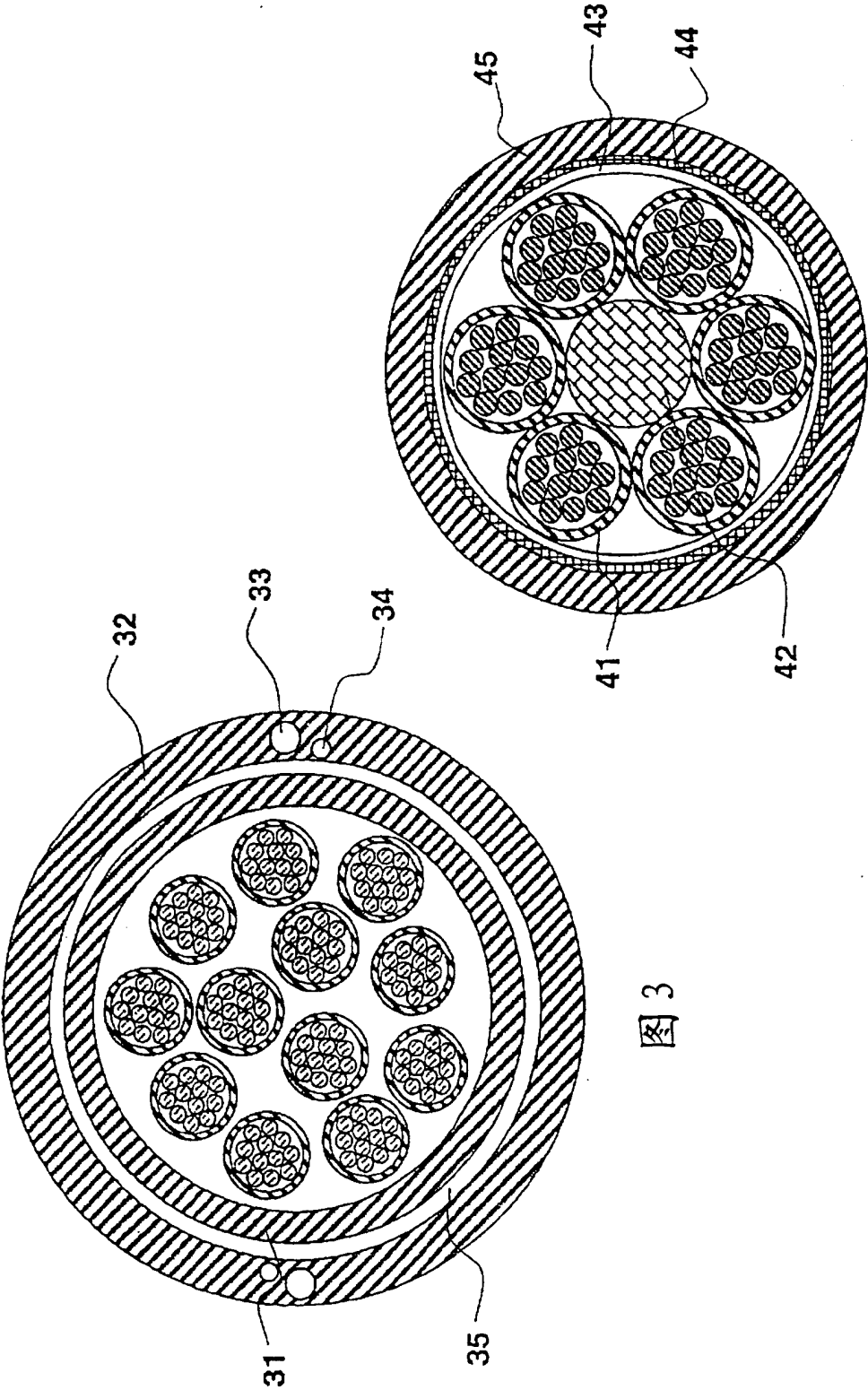


图 4

图 3

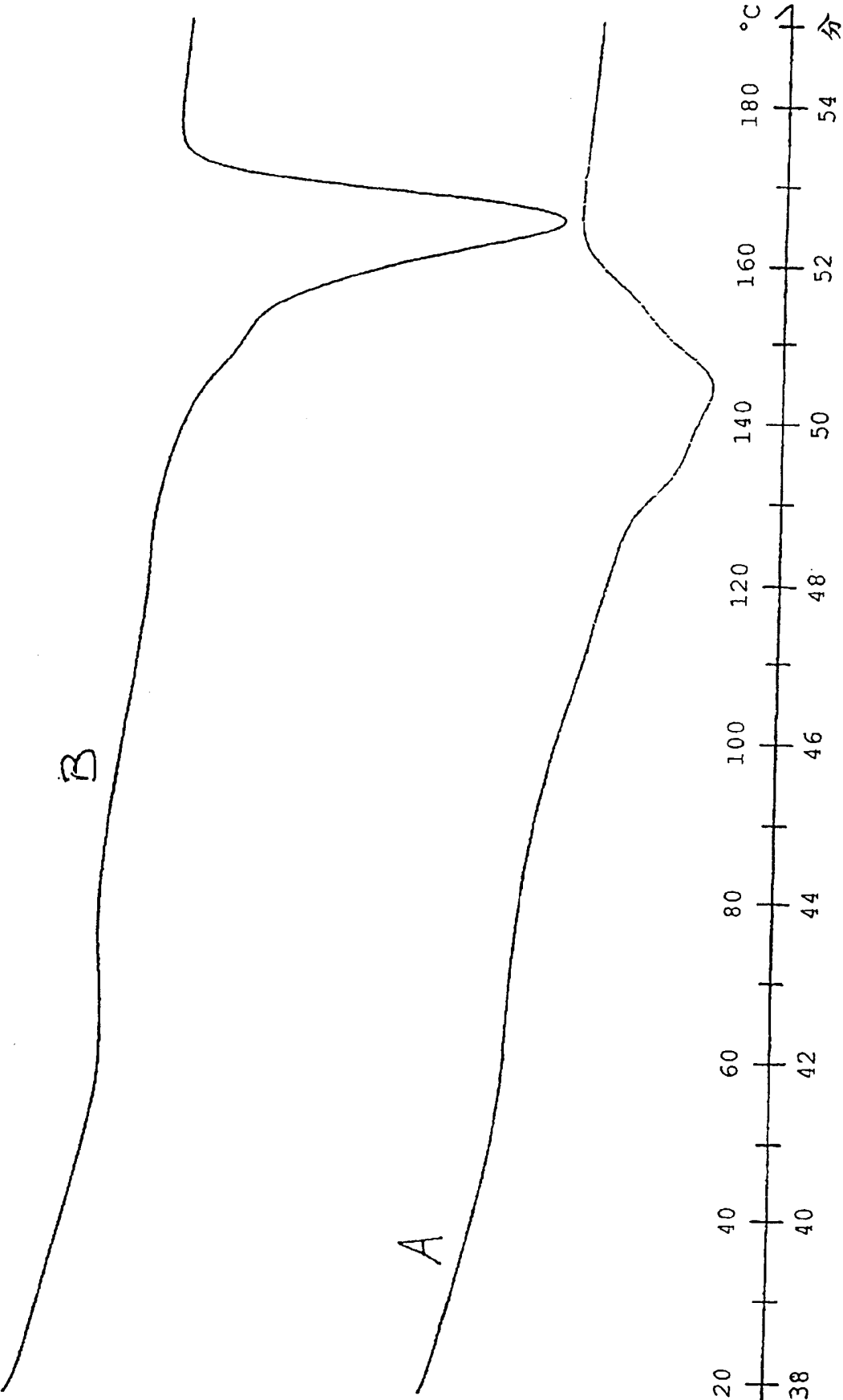


图5

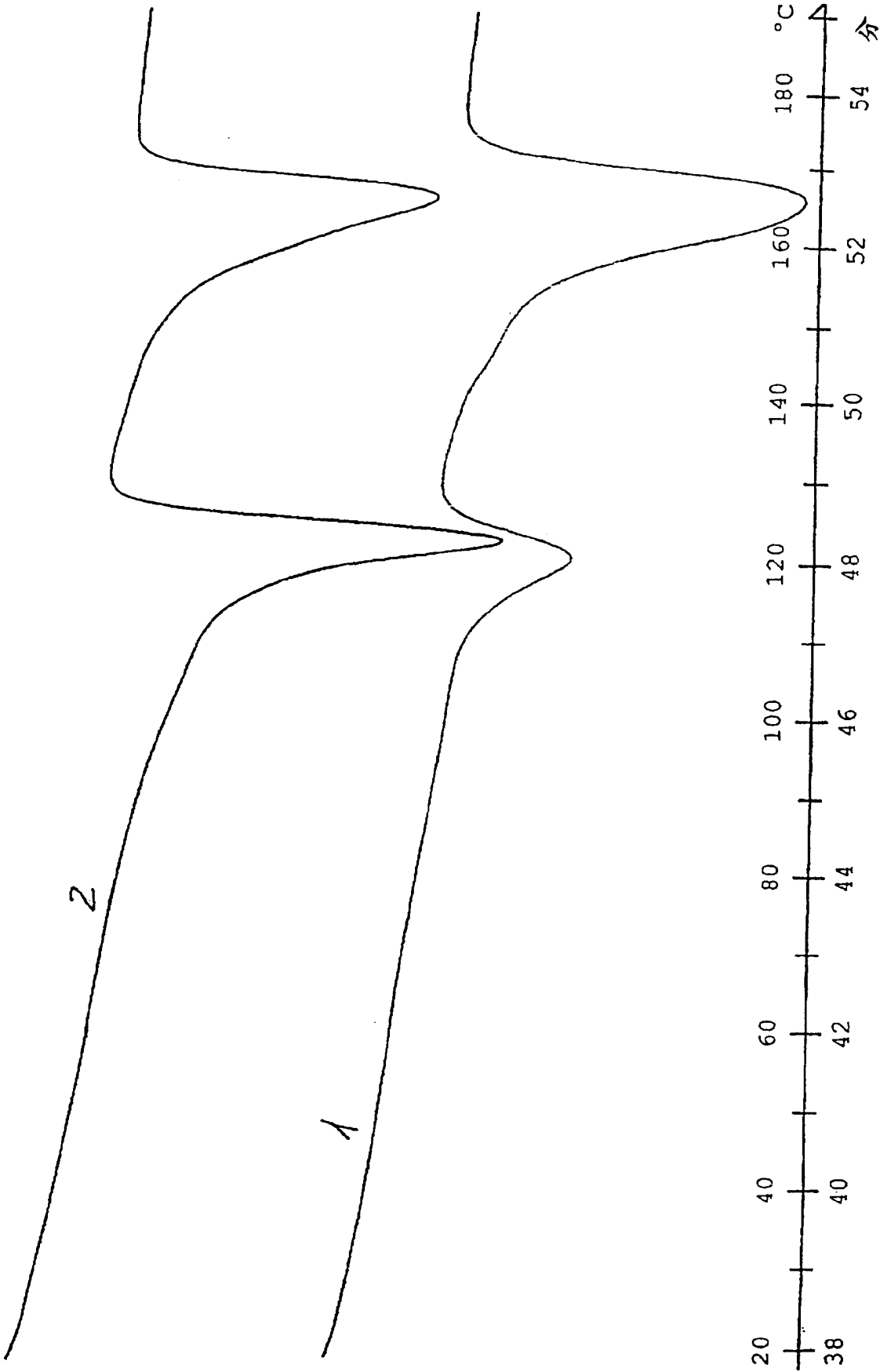


图6

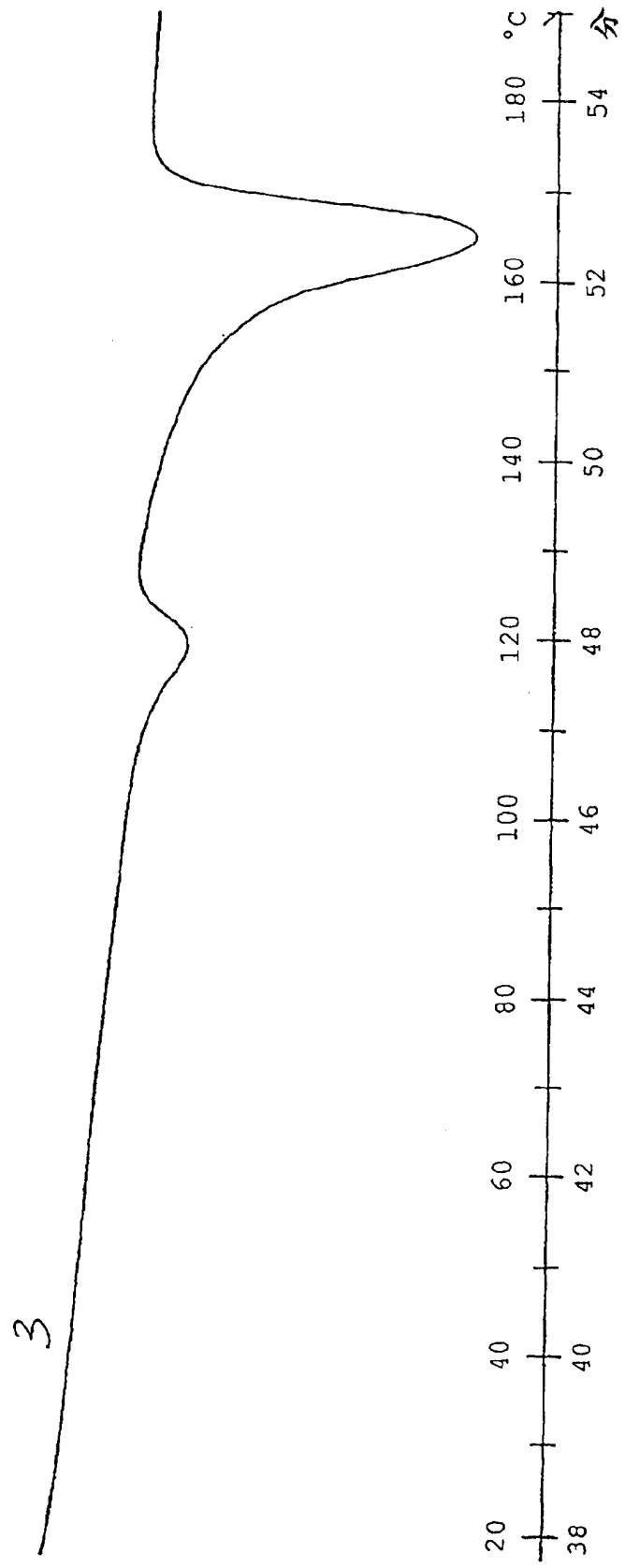


图7

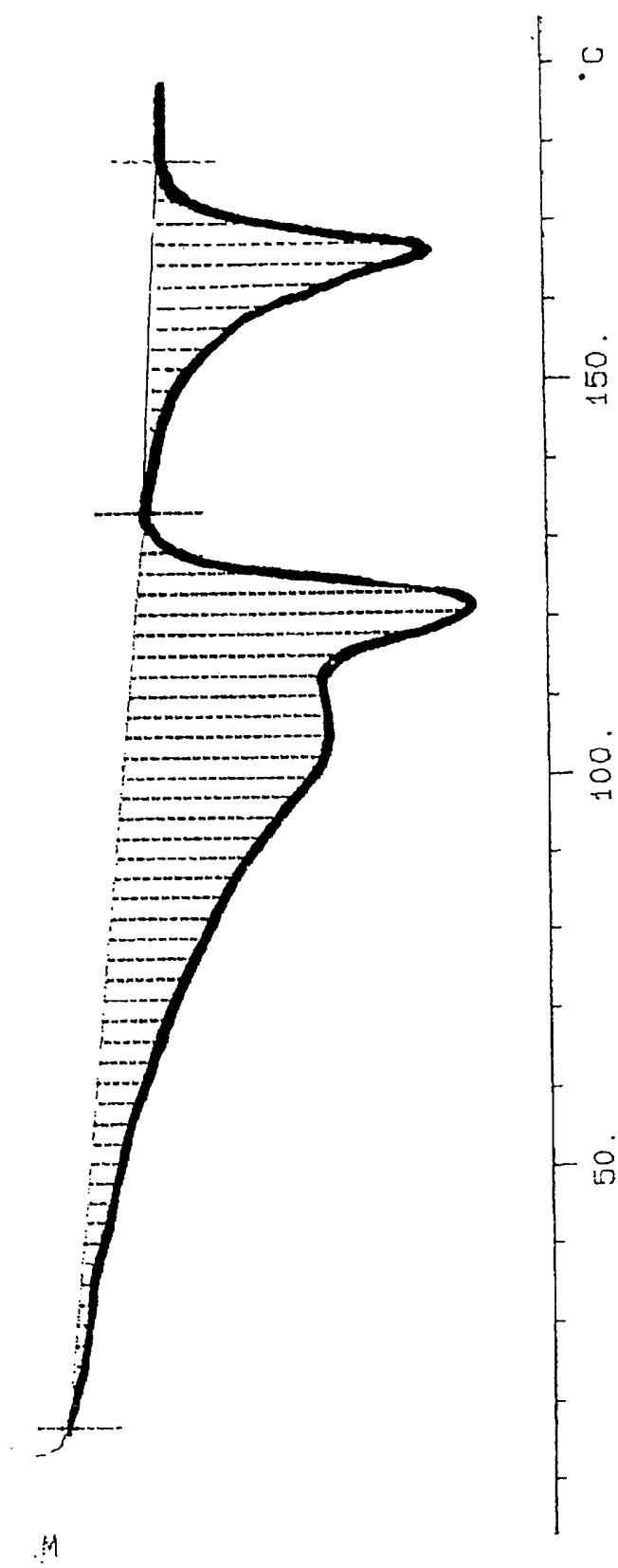


图8