



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 695 32 325 T2 2004.10.21

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 759 061 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 695 32 325.3

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US95/00283

(96) Europäisches Aktenzeichen: 95 906 181.3

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 95/019410

(86) PCT-Anmeldetag: 10.01.1995

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 20.07.1995

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 26.02.1997

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 17.12.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 21.10.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C10M 169/00

G02B 6/44, H02G 15/00

(30) Unionspriorität:

182923 18.01.1994 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

CasChem, Inc., Bayonne, N.J., US

(72) Erfinder:

BRAUER, Melvin, East Brunswick, US; CHU, C., Jack, East Windsor, US

(74) Vertreter:

Mitscherlich & Partner, Patent- und Rechtsanwälte, 80331 München

(54) Bezeichnung: KABELFETTZUSAMMENSETZUNG UND DIESE ENTHALTENDE GEGENSTÄNDE

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Fettzusammensetzung, die eine Kolloidteilchen gefüllte Polyol-basiskomponente mit hohem Molekulargewicht und mit geringen Gehalten an ungesättigten Monoverbindungen umfasst, und Gegenstände, wie ummantelte Kommunikationskabel, insbesondere solche, die optische Faserbündel enthalten, die die hier beschriebenen Fettzusammensetzungen umfassen.

**[0002]** Ein Fett ist typischerweise ein Feststoff oder eine halbflüssige Substanz, die ein Verdickungsmittel oder ein Geliermittel in einem flüssigen Träger enthält. Es kann fast jedes Öl mit Schmiereigenschaften mit einem geeigneten Geliermittel dafür verwendet werden, ein Fett herzustellen. Öl auf Erdölbasis, Fettöle, wie Kastoröl, Polyalkylenglycole, synthetische Diester, Silikone, Fluorkohlenstoffe und Polyphenylester werden alle in kommerziellen Schmierölen gefunden. (siehe z. B. Braithwaite, "Lubrication and Lubricants," Elsevier Publishing Co., 1967, Seiten 181–183 und 223–228). Die Geliermittel, die oftmals in den Fetten verwendet werden, umfassen Fettsäureseifen, Tone, Silika, organische Farbstoffe, Amide und Harnstoffderivate. Das Geliermittel bildet eine Netzwerkstruktur, worin der Träger durch Kapillarkräfte gehalten wird.

**[0003]** Wenn eine schwache Belastung durch eine Fettprobe gegeben wird, wirkt das Material im wesentlichen wie ein Feststoff. Wenn die Belastung oberhalb eines kritischen Wertes ist, dann fließt das Material und die Viskosität erniedrigt sich schnell. Diese Erniedrigung der Viskosität ist stark reversibel, weil sie typischerweise durch den Bruch von Netzwerkverbindungen zwischen den Füllstoffteilchen verursacht wird, und diese Verbindungen können nach der Entfernung der Belastungsursache wieder rückgebildet werden.

**[0004]** Eine gewünschte Eigenschaft des Fettes ist das Fehlen der Synärese, das heißt, seine Fähigkeit, eine gleichmäßige Konsistenz zu erhalten. Im Allgemeinen wird die Synärese gesteuert, indem eine Dispersion einer geeigneten Menge des Geliermittels durch die gesamte Zusammensetzung sichergestellt wird.

**[0005]** Fettzusammensetzungen sind als Kabelfüllmaterial in den herkömmlichen (elektrischen) Kommunikationensbereichen und für elektrische Faserkabel verwendet worden. Das US-Patent 4,701,016 beschreibt Fettzusammensetzungen, die ein Öl, ein Geliermittel, wie kolloidale Teilchen aus Silika oder Ton und wahlweise einen Auslaufinhibitor umfassen. Die Öle, die als geeignet in den Zusammensetzungen dieses Patents beschrieben werden, umfassen bestimmte naphthenische oder paraffinische Öle mit bestimmten relativen Dichten und Eigenschaften, Polybutenöle mit ähnlichen spezifischen Eigenschaften, Triglyceride, basierend auf Pflanzenölen, Polypropylenöl, chlorierte Paraffinöle und polymerisierte Ester. Das kolloidale Teilchenfüllmaterial umfasst bevorzugt Silikateilchen, wie hoch disperses Silika oder gefälltes Silika. Bevorzugte Auslaufinhibitoren umfassen Styrol-Kautschuk, Styrol-Kautschuk-Styrol oder andere Blockpolymere und/oder halbflüssige Kautschuks, wie Polyisobutylene hoher Viskosität. Andere Bestandteile, wie thermische Oxidationsstabilisatoren, können wahlweise vorhanden sein.

**[0006]** Ein Nachteil der Zusammensetzungen des oben genannten Patents besteht darin, dass relativ große Mengen an Silika enthalten sein müssen, um den entsprechenden Serviceanforderungen für das Fett gerecht zu werden. Demzufolge werden relativ steife Fette erhalten, die insgesamt nicht für die optischen Faserkabel geeignet sind. Insbesondere beeinflussen steife Fette die Abschwächung (das Mikrobending) des optischen Faserkabels bei relativ geringen Temperaturen (das heißt unterhalb etwa 10°C, (50°F)). Wenn außerdem die Menge an Silika vermindert ist, um die Viskosität des Fettes zu erniedrigen, werden die Schereigenschaften der Formulierung auf einen Wert herabgesetzt, der geringer als erwünscht ist. Darüber hinaus führt eine Verminderung des Silikas oftmals zu einer Synärese.

**[0007]** Das U.S. Patent 4,839,970 von Goetze et al. beschreibt eine Füllverbindung, die dafür verwendet werden kann, um Lichtwellenleiterzuleitungen oder Lichtwellenleiterkabelkerne zu füllen. Die Füllverbindung umfasst Polypropylenglykol, in das eine zweite Verbindung, die aus der Gruppe gewählt ist, die aus Silika, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid, einer Halogen enthaltenden organischen Verbindung oder Mischungen daraus gewählt ist, als thixotropes Mittel hinzugefügt ist. Die Füllverbindung besteht aus zwischen etwa 50 bis 99 Gew-% Polypropylenglykol und zwischen etwa 50 bis 1 Gew-% der zweiten Verbindung. Fein verteiltes hoch disperses Silika, das als thixotropes Mittel wirkt, wird als zweite Verbindung verwendet, und das Polypropylenglykol weist ein durchschnittliches Molekulargewicht von zwischen etwa 2.000 bis 3.500 auf. In einer weiteren Ausführungsform umfasst die Füllverbindung ein Antioxidanz, das in einer Menge von etwa 0,1 bis 1 Gew-% der Füllverbindung vorhanden ist.

**[0008]** Während die Fette dieses Patents dafür verwendet werden können, optische Kabel zu versiegeln, sind sie nicht in der Lage, die aktuellen Industriespezifikationen zu erfüllen, die eine verbesserte Leistung im Hin-

blick auf die Auslaufbeständigkeit und Sauerstoffinhibitorenbeständigkeit erfordern.

**[0009]** Demzufolge besteht ein Bedarf hinsichtlich neuer Polyol enthaltender Fettzusammensetzungen, die in der Lage sind, ein optimales Gleichgewicht zwischen Viskosität und Schereigenschaften in der Weise herzustellen, dass die Zusammensetzungen für die Anwendung mit optischen Faserkabeln, selbst bei niedrigen Temperaturen, geeignet sind. Außerdem müssen diese Formulierungen Eigenschaften zeigen, die die jeweiligen Tropfentests, Papierauslauftests und Synärese Erfordernisse für diese Kabelfüllfette bestehen können.

**[0010]** Die WO 92/00368 beschreibt eine Fettzusammensetzung, die ein optimales Gleichgewicht zwischen Viskosität und Schereigenschaften herstellen kann und für die Verwendung als Kabelfüllmaterial geeignet ist und zwischen etwa 75 und 95 Gew-% einer Basiskomponente aus einem Polyol mit einem Molekulargewicht von mindestens etwa 3.000 und zwischen 2 bis 20 Gew-Teilen kolloidale Teilchen umfasst. Es können Hochtemperatureigenschaften hergestellt werden, indem ein Antioxidans in einer Menge zwischen 0,5 und 5 Gew-Teilen hinzugegeben wird.

**[0011]** Die vorliegende Erfindung hat zum Ziel, ein Kabelfüllmaterial, das ein Pufferröhrengel, wie in Anspruch 1 definiert, umfasst.

**[0012]** Bevorzugt weist das Polyol ein Molekulargewicht von mindestens 4.000 bis so hoch wie 25.000 auf. Bevorzugt beträgt das Molekulargewicht zwischen 6.000 und 15.000 und insbesondere zwischen 8.000 und 12.000. Um diese Molekulargewichte zu erreichen, weisen die Polyole einen verminderten relativ geringen Gehalt von nicht mehr als 0,05 meq/g ungesättigte Verbindungen, und bevorzugt weniger als 0,04 meq/g, auf.

**[0013]** Die bevorzugte Menge an Polyol, die in diesen Zusammensetzungen eingesetzt wird, liegt in einem Bereich zwischen 80 und 95 Gew-Teilen. Polyoxypropylenglycole sind die am meisten bevorzugten Polyole. Die kolloidalen Teilen, die bevorzugt Silika, Ton oder Mischungen davon umfassen, können in einer Menge von zwischen 4 bis 12 Gew-Teilen und bevorzugt zwischen 6 und 11 Gew-Teilen vorhanden sein.

**[0014]** Die Zusammensetzung umfasst ebenfalls zwischen 1 und 5 Gew-Teile eines Antioxidans, um die Hochtemperatureigenschaften der Fettzusammensetzung zu verbessern. Ein bevorzugtes Antioxidans, Irganox 245, wird in einer Menge von 1 bis 3 Gew-Teilen eingesetzt, so dass die Zusammensetzung mindestens 10 Minuten bei 190°C in einer reinen Sauerstoffumgebung standhalten kann.

**[0015]** Die Zusammensetzung kann wahlweise ein thermoplastisches Elastomer in einer Menge enthalten, die dafür effektiv ist, als Auslaufinhibitor zu wirken, allerdings in einer Menge von weniger als 15 Gew-Teilen. Viele verschiedene thermoplastische Elastomere, wie Polyurethanelastomere, bevorzugt solche, die eine hängende oder extra -C=C- -Gruppe, aufweisen, Polyesterelastomere und Polyterephthalate können verwendet werden.

**[0016]** Die erfindungsgemäßen das Polyol enthaltenden Gele sind für die Anwendung im Zusammenhang mit der Füllung eines optischen Faserkabels, wie solche, die in den US-Patenten 4,645,298, 4,701,016, 4,711,523 und 4,744,631 beschrieben sind, Idealerweise geeignet. Was das Verständnis der Struktur dieser Kabel angeht, sind diese Patente ausdrücklich durch Bezugnahme darauf vorliegend eingeschlossen.

**[0017]** Das vorliegende Gel umfasst mindestens zwei Hauptkomponenten, nämlich (1) ein Polyoxypropylenpolyol mit einem Molekulargewicht von mindestens 4.000 und (2) ein Mittel, das das Polyol oder -ester, verdickt, wie kolloidale Teilchen. Es wird in der Regel ein Antioxidans dafür verwendet, um die Hochtemperatur-eigenschaften der Zusammensetzung zu verbessern. Nach Wunsch, kann, obwohl dieses für die Erfindung nicht kritisch ist, ein Auslaufinhibitor aus einem thermoplastischen Element in die zuvor beschriebenen Komponenten gegeben werden.

**[0018]** Die bevorzugten erfindungsgemäßen Polyole sind Polyetherpolyole, einschließlich Polyoxypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von mindestens 4.000. Die obere Grenze für das Molekulargewicht ist nicht kritisch, mit der Maßgabe, dass das Polyol bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit oder zumindest ein Halbfeststoff ist. Feste Polyole sind schwieriger zu formulieren und sind daher aus diesem Grunde nicht bevorzugt. Eine obere Grenze für das Molekulargewicht kann so hoch wie 20- bis 25.000 sein. Diese Polyole mit einem Molekulargewicht von 6.000 bis 15.000 und insbesondere 8.000 bis 12.000 sind bevorzugt.

**[0019]** Die Polyole weisen geringe Gehalte an ungesättigten Monoverbindungen auf. Polyalkylenoxide oder Polyetherpolyole zur Herstellung von Polyurethanen werden typischerweise aus der Polymerisation der Epo-

xide (am meisten herkömmlich Propylenoxid oder Ethylenoxid) mit einem alkalischen Basenkatalysator, wie Kaliumhydroxid, hergestellt. Mehrwertige Initiatoren verschiedener Funktionalität werden oxyalkyliert, um Polyetherpolyole mit verschiedener Funktionalität herzustellen. Beispielsweise werden difunktionelle Alkohole, wie Propylenglykol, Dipropylenglykol oder Tripropylenglykol normalerweise als Starter verwendet, um die difunktionellen Polyetherpolyole (Triole) herzustellen. Trifunktionelle Alkohole, wie Glyzerin und Trimethylolpropan werden normalerweise dafür verwendet, die trifunktionellen Polyetherpolyole (Triole) herzustellen.

**[0020]** Die basenkatalysierte Polymerisation von Propylenoxid führt zu einer kompetitiven Reaktion zwischen dem gewünschten Angriff am Oxiranring, um Polyole durch einen Ringöffnungspolymerisation herzustellen und einer Nebenreaktion, wo die Base an der Methylgruppe angreift, um einen Alkylalkohol zu bilden. Der Alkylalkohol wirkt dann als monofunktioneller Initiator, der unter Bildung eines Monols propoxyliert.

**[0021]** Die Menge an Monol an einem Polyol wird durch Titration der ungesättigten Endgruppen gemessen und als Milliäquivalente der Unsaturation pro Gramm Polyol ausgedrückt. Da das Molekulargewicht des Monols geringer als 1/3 des Molekulargewichts des Triols ist, bedeutet eine kleine Menge terminaler Unsaturation hohe Molprozentzahlen Monol. Beispielsweise bedeutet ein Poly(propylenoxid)triol, das mit 5% Polyethylenoxid gekappt ist und einen Unsaturationswert von 0,095 meq/g aufweist, ein Polyol, das 42,5 Mol-% Monol oder 20 Gew-% Monol enthält.

**[0022]** Die Monolspezies mit den ungesättigten Endgruppen wirkt als Kettterminatoren in der Elastomerbildung. Dieses schränkt das Molekulargewicht des Elastomeren ein und schwächt die physikalischen Eigenschaften des Polyurethans. Die Bildung von terminalen ungesättigten Endgruppen führt zu einem wesentlichen Verlust der Hydroxylfunktionalität. Beispielsweise weist ein Triol mit einem Molekulargewicht von 6.200 und einer Unsaturation von 0,095 meq/g eine kalkulierte Funktionalität von nur 2,14 auf.

**[0023]** Bei Polyolen, die mit diesen basischen Katalysatoren hergestellt sind, erhöht sich die Menge der gebildeten Unsaturation als direkte Funktion des Äquivalentgewichtes, und es können mögliche Bedingungen aufgestellt werden, bei denen die Menge der auszubildenden Unsaturation das weitere Molekulargewicht der wachsenden Kette im Gleichgewicht halten. Die Rate der Bildung der Unsaturation mit der KOH-Katalyse kann durch Anwendung niedriger Temperatur und längerer Reaktionszeiten erniedrigt werden, allerdings macht dieses das Verfahren ungebührlich kostenaufwendig. In der augenblicklichen Praxis sind 2.200 etwa das höchste Äquivalentgewicht, das durch die KOH-Katalyse (4.400 MG-Diol, 6.600 MG-Triol) erhalten wird, und diese Polyole enthalten typischerweise mehr als 0,09 meq/g Unsaturation.

**[0024]** Im Gegensatz dazu erhöht sich mit Doppelmetallcyanidkatalysatoren (DMC) die Menge an Unsaturation sehr langsam mit der Erhöhung des Polyoläquivalentgewichts, was die Synthese von ultrahochmolekularen Polyolen, die niedrige Gehalte an Monol enthalten, das heißt, nicht mehr als 0,05 meq/g Unsaturation und typischerweise 0,015 bis 0,03 meq/g, ermöglicht. Arco Chemicals in Form ihrer R-18XX-Serie und auch Polyole dieser Art sind im Handel von Olin Corporation, als ihre Poly-L<sup>TM</sup>-Polyole, erhältlich. Es ist festgestellt worden, dass diese Polyole sehr geeignet für die vorliegenden Kabelfettzusammensetzungen sind.

**[0025]** Die bevorzugten Polyetherpolyole sind Polyetherdiol, insbesondere Polyoxypropylenediol. Im Allgemeinen werden diese Polyetherdiol hergestellt, indem ein großer Überschuss an Propylenoxid mit einem Glykol, wie es im Stand der Technik gut bekannt ist, kondensiert wird. Wie oben festgestellt wurde, wird, um eine relativ geringe Menge an ungesättigten Monoverbindungen zu erreichen, die Umsetzung in Gegenwart von Doppelmetallcyanidkatalysatoren durchgeführt. Das Glykol kann ein Diol, wie Alkylenglykole, z. B. Ethylen- oder Propylenglykol oder ein Etherglykol, wie Diethylenglykol, sein. Die Arco R18XX-Serien sind am meisten bevorzugt.

**[0026]** Unter der Verdickungsmitteln, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind, befinden sich die kolloidalen Teilchen. Kolloidales Silika, entweder hydrophil oder hydrophob, insbesondere ein hydrophobes disperses Silika mit einer BET-Oberfläche zwischen 50 und 40 m<sup>2</sup>/g, ist bevorzugt. Ein Beispiel für ein hydrophobes, hoch-disperses Silika, das für die Praxis der Erfindung geeignet ist, ist ein hoch-disperses, Polydimethylsiloxan beschichtetes Silika mit einem BET-Oberflächenbereich von 80–120 m<sup>2</sup>/g, das 5% b. w. Kohlenstoff, enthält, welches von Cabot Corporation von Tuscola, Ill. unter der Handelsbezeichnung Cab-O-Sil TS 720 erhältlich ist. Ein beispielhaftes hydrophiles kolloidales Material ist hoch-disperses Silika mit einer BET-Oberfläche von 175–225 m<sup>2</sup>/g, einer nominalen Teilchengröße von 0,012 pm, einer relativen Dichte von 2,2, das von Cabot Corporation unter der Handelsbezeichnung Cab-o-Sil M-5 erhältlich ist. Es können ebenfalls Mischungen aus diesen Materialien verwendet werden. Andere kolloidale Füllstoffe, die für die Praxis der Erfindung geeignet sind, sind gefällte Silikas und Tone, wie Bentonite, mit oder ohne Oberflächenbehandlung. Andere anorgani-

sche kolloidale Teilchen können ebenfalls verwendet werden, falls erwünscht, obwohl die Silikas bevorzugt ist.

**[0027]** Unter den thermoplastischen Elastomeren, die optionell in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden können, sind Polyurethanelastomere, die auf Polyether- und/oder Polyesterpolyurethanen basieren. Insbesondere sollte das Polyol, das zur Bildung des Polyurethans verwendet wird, ein solches Polyol sein, das oben für die optimale Verträglichkeit beschrieben wurde. Alternativ kann jedes Polypropylenglykol basierende Polyetherpolyurethan verwendet werden. Polyesterpolyurethane, Polyesterelastomere oder Acrylelastomere können ebenfalls verwendet werden.

**[0028]** Die thermoplastischen Elastomere sind nicht reaktive, hitzeverarbeitbare Materialien. Ein bevorzugtes Elastomer ist MILLATHANE E-34, ein lineares thermoplastisches walzbare Polyurethanelastomer, das eine hängende Gruppe aufweist, die eine aliphatische, nicht benzoide C=C-Einheit enthält. Beispiele für diese Typen thermoplastischer Elastomere sind in dem U.S. Patent 3,043,807 zu finden. Diese Komponente, die nicht vernetzt ist, kann dafür verwendet werden, um der Zusammensetzung eine Klebrigkeit zu verleihen, welche Eigenschaft die Fähigkeit des Materials verstärkt, einem Tröpfeln nach dem Einsetzen in das Kabel zu widerstehen.

**[0029]** Andere geeignete Elastomere umfassen den LOMOD-Polyester und Polyesterpolymerelastomere von General Electric, VALOX, ein Polybutylenterephthalat von General Electric, die thermoplastischen Urethane PELLATHANE von Dow Chemical und die thermoplastischen Polyurethane ESTANE von B. F. Goodrich. Diese Elastomere werden normalerweise in einer Menge von 1 bis 15 Gew-Teilen eingesetzt.

**[0030]** Wenn die Kombination der oben beschriebenen Bestandteile eingehalten wird, wird das erfindungsgemäße Fett in der Weise charakterisiert, dass es nicht tröpfelt und eine hohe Penetration und eine geringe Stressbelastung aufweist. Die hohe Penetration als Fett ermöglicht eine bessere Fluidität. Das bedeutet, es können geringere Viskositäten angewendet werden, so dass das Kabel leichter mit dem Fett gefüllt werden kann. Außerdem zeigt die vorliegende Erfindung folgende bemerkenswerte Vorteile gegenüber Formulierungen des Standes der Technik:

- 1) Die Verarbeitungseigenschaften, die oben festgestellt wurden, sind außergewöhnlich dahingehend, dass das Material unter Hitze und Scherkraft so dünn wie möglich ausgetragen werden kann, was eine leichte Kabelfüllung ermöglicht. Demzufolge befüllt das erfindungsgemäße Fett das Kabel leichter und schneller, wobei die Schwierigkeiten des Mikrobendings vermieden werden, die eine Abschwächung des optischen Faserkabels verursachen können.
- 2) Konventionelle Formulierungen bei niedriger Viskosität erfordern einen verminderten Silikagehalt, um die gleichen Viskositätsgrade zu erreichen. Allerdings verursacht diese Verminderung eine Synärese, das heißt, das Gel wird instabil und trennt sich in eine Ölschicht und in eine Füllstoffschicht auf. Diese Trennung verursacht Schwierigkeiten bei den statischen Eigenschaften des optischen Faserkabels. Die erfindungsgemäßen Formulierungen zeigen in keinem der bisher durchgeführten Tests eine Synärese.

**[0031]** Bei der Einführung des Fets in das optische Faserkabel ist es wichtig, eine Viskosität, die so niedrig wie möglich ist, zu erreichen, damit sich die Fasern nicht bewegen. Dieses wird erreicht, indem das Fett unter hoher Scherkraft in das Kabel eingeführt wird. Dieses kann dadurch geschehen, indem die Fettzusammensetzungen in einem Vorratsbehälter, wie einer Trommel, auf der eine Trommelpumpe vom Kolbentyp angebracht ist, aufbewahrt wird. Diese Pumpe verursacht schwache Scherkräfte und Bewegung des Fets aus der Trommel in eine Führung oder eine Leitung, die so ausgestaltet ist, dass sie eine Temperatur für das Fett darin auf mindestens 80°C halten kann. Das Fett wird dann durch eine Zahnradpumpe, die unter hohen Scherbedingungen von 5.000 bis zu 20.000 Umdrehungen pro s betrieben wird. Eine Leitung, die aus der Zahnradpumpe herausgeht, bringt das Fett in eine Düse, die um das optische Faserkabel in der Weise angeordnet ist, dass das Fett in das Kabel um die Fasern extrudiert wird. Das Fett wird in das Kabel bei einer Temperatur von 260 bis 315°C (500 bis 600°F), bevorzugt bei 288°C (550°C) extrudiert. Im Gegensatz zu Fetten des Standes der Technik sind die Formulierungen der Erfindung bei dieser Temperatur relativ stabil.

**[0032]** Wie oben bemerkt wurde, wird ein Antioxidanz dafür verwendet, dem Fett bei diesen erhöhten Extrudierungstemperaturen eine erhöhte Stabilität zu verleihen. Das am meisten bevorzugte Antioxidanz ist Ciba-Geigy Irganox 245, eine sterisch gehinderte Phenolverbindung in Form eines weißen kristallinen Pulvers mit der empirischen Formel C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. Diese Verbindung ist ebenfalls als Triethylenglykol-bis[3-(31-tert.-butyl-4'-hydroxy-5'-methylphenyl)propionat] oder Ethylenbis(oxyethylen)bis(3-tert.-butylhydroxy-5-methylhydrocinnamat) bekannt. Andere sterisch gehinderte Bisphenolringe, die durch eine Polyetherverknüpfung verbunden sind, sollten vergleichbare Ergebnisse erbringen, allerdings ist das Irganox 245 aufgrund seiner kommerziellen Verfügbarkeit bevorzugt.

**[0033]** Zur Bestimmung, ob ein spezielles Antioxidans für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet ist oder nicht, kann ein modifizierter Sauerstoffinhibierungstest nach Belcore durchgeführt werden. Eine Probe des Fetts wird in ein Kalorimeter in einem Boot unter Stickstoffdruck gesetzt und bei 190°C aufbereitet. Danach wird reiner Sauerstoff in das Kalorimeter gepumpt, und die Änderungen im Fett werden gemessen. Zur Herstellung eines geeigneten Fetts muss das Material in der Lage sein, etwa 10 Minuten bei 190°C in einer Umgebung reinen Sauerstoffs standzuhalten. Die Verwendung von 1 Gew.-% Irganox 245 in den erfindungsgemäßen Fettformulierungen macht es möglich, dass das Fett etwa 8 Minuten im modifizierten Test nach Belcore standhalten kann. Wenn man den Gehalt auf 2% erhöht, erhöht sich die Beständigkeit des Fetts gegenüber der Testumgebung auf etwa 12 Minuten. Schließlich ermöglicht die Zugabe von 3% Irganox 245, dass die erfindungsgemäßen Fette Werte von 30 Minuten oder mehr bei dem zuvor beschriebenen Test erreichen: Dieses ist eine optimale Bedingung, die für diese Typen von Materialien ziemlich unerwartet ist.

**[0034]** Demzufolge können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die entsprechenden Tests für die Herstellung geeigneter Fettzusammensetzungen zum Füllen optischer Faserkabel bestehen. Diese Tests umfassen eine Synäresebeobachtung, ein Tropfentest bei 80°C und ein Auslauftest unter Verwendung eines Eindringmittels von 0,1 mm bei 25°C.

**[0035]** Eine herkömmliche optische Faserpufferöhre oder -kabel umfasst eine Vielzahl von Glasfaserkerne, die jeweils typischerweise zum Schutz gegen Feuchtigkeit darauf eine polymerisierte Beschichtung aufweisen. Diese Faserkerne sind farbkodiert, so dass der Anwender die richtigen zur Verbindung oder anderen Verbindungen wählen kann. Deswegen wird ein pigmentiertes Material, in der Regel aus einem unvernetzten PVC-Material, auf die Außenfläche jedes Faserkerns aufgetragen, um darauf eine gewünschte Farbe auszubilden. Die Faserkerne werden gesammelt und in ein Kabel eingebracht. Somit muss das Kabelfett ein solches sein, das mit der Tinte verträglich ist. Beispielsweise sind Tinten in bestimmten Polyolen löslich und können darin darin "laufen" oder sich lösen. Um dieses Problem zu minimieren, weist das Polyol ein Molekulargewicht von mindestens 4.000 und bevorzugt mindestens 6.000 wegen der Verträglichkeit mit diesen Tintentypen auf.

**[0036]** Eine Synäresebeobachtung bei Umgebungstemperatur wird wie folgt durchgeführt: Die Formulierungen werden hergestellt, in einem geeigneten Behälter aufbewahrt und hinsichtlich der Öltrennung über einen Zeitraum von einem Monat beobachtet. Die Formulierungen der vorliegenden Erfindung zeigen keine Synärese über einen Zeitraum von mindestens sechs Monaten: Es ist unwahrscheinlich, dass eine Hysterese bei längeren Zeiten der Verwendung des Fetts auftreten wird.

**[0037]** Der Tropfentest bei 80° wird wie folgt beschrieben:

1. Verwendung einer 30,48 cm (12 Inch) langen Pufferröhre;
2. Einsetzen von drei 30,48 cm (12 Inch) langen optischen Fasern in die Röhre.
3. Füllen der Röhre mit dem zu testenden Fett durch Einspritzen der Probe mit der Zusammensetzung mit einer 5 cc Spritze. Es sollte in der Röhre keine Luft zugegen sein.
4. Stellen der Röhre in die horizontale Position für 2 Stunden bei Raumtemperatur;
5. Stellen der Röhre in die horizontale Position für 2 Stunden bei 80°C (ein zwangsbelüfteter Ofen wird bevorzugt verwendet);
6. Entfernen von irgendwelchen Mengen an Fett durch Reinigen, das aus dem oberen Teil der Röhre aufgrund thermischer Expansion herauskommt;
7. Auswiegen einer sauberen leeren Aluminiumschale in Gramm (W1);
8. Stellen der Tube in die vertikale Position bei 80°C;
9. Stellen der Aluminiumschale unter die Röhre in der Weise, dass die Spitze der Röhre wenige Millimeter von der Mitte des Bodens der Schale entfernt ist;
10. Stehenlassen des Systems bei 80°C für 24 Stunden;
11. Erneutes Wiegen der Aluminiumschale in Gramm (W2). Nachprüfen, ob die Schale irgendwelche Spuren an Flüssigkeit aufweist;
12. Der Unterschied im Gewicht (W2 – W1) ist der Messwert für das Tropfen in Gramm.

**[0038]** Der Papierauslauftest wird wie folgt beschrieben:

#### MATERIALIEN

1. 5 ml Spritze
2. Filterpapier mit einem Durchmesser von 11 cm, Typ 1
3. Uhrglas von Pyrex (12 cm Durchmesser)
4. 600 ml Pyrex-Becher

5. Laborspatel
6. Analytische Waage
7. Pinzette
8. Schere
9. Frischlüfterofen, der auf 80°C eingestellt ist.

#### PROZEDUR

1. Eingeben der Fettverbindung in die Spritze mit einem Spatel. Langsames Pressen des Kolbens, um Luftpäuschen zu entfernen.
2. Schneiden eines 2,54 cm (1 In.)  $\times$  2,54 cm (1 In.) Filterpapierquadrats; Auswiegen (WT1) und Aufnehmen (bis 0,0001 g).
3. Langsames Auftragen von 1 ml der Verbindung aus der Spritze auf das Filterpapierquadrat in einem kreisförmigen Tupfen (etwas Platz um die Kanten lassen, damit sich der Tupfen ausbreiten kann). Auswiegen dieses "Probenquadrats" und Aufnehmen dieses Wertes als WT2.
4. Auswiegen eines Filterpapierkreises mit einem Durchmesser von 11 cm (WT3) und Legen desselben auf das Uhrglas. Legen des "Probenquadrats" auf die Mitte des Filterpapiers und Bedecken mit einem 600 ml Becher.
5. Ungestörtes Liegelassen der Probe bei Raumtemperatur für 16 Stunden.
6. Auswiegen des Probenquadrats (WT2A) und des großen Filterpapierkreises (WT3A).
7. Ersetzen des Probenquadrats unter dem Becher und Stellen der gesamten Anordnung in den Ofen. Dort ohne Störung für 24 Stunden stehen lassen.
8. Entfernen aus dem Ofen und Abkühlen lassen für 5 Minuten auf einer Marmoroberfläche. Auswiegen des Probenquadrats (WT2B) und des Filterpapierkreises (WT3B). Feststellen vor irgendwelchen Farbänderungen.
9. Verwerfen des Probenquadrats und des Filterpapiers.
10. Bei der Handhabung des Probenquadrats und des Filterpapierkreises nur eine Pinzette verwenden. Aufpassen, dass Feuchtigkeit und alle Fremdteilchen von dem Probenquadrat ferngehalten werden.

#### BERECHNUNGEN

1. Anfangsgewicht = (WT2) – (WT1)
2. Gewichtsverlust = (WT2) – (WT2A oder WT2B)
3. %-Gewichtsverlust = Gewichtsverlust  $\times$  100/Anfangsgewicht
4. Filterpapiergewichtszunahme = (WT3A oder WT3B) – (WT3)
5. Flüchtiges Gewicht
  - a) (Gewichtsverlust) – (Filterpapiergewichtszunahme) wenn  $> 0$  oder
  - b) 0, wenn (Gewichtsverlust) – (Filterpapiergewichtszunahme)  $\leq 0$
6. Flüchtiges Gewicht in % = flüchtiges Gewicht  $\times$  100/Anfangsgewicht
7. Nicht-flüchtiger Gewichtsverlust durch Trennung in Flüchtiges Gewicht in

**[0039]** Die pH-Werte werden dafür verwendet, die Gewichtsänderung nach 16 Stunden bei Raumtemperatur zu berechnen. Die "B"-Werte werden dafür verwendet, die Gewichtsänderung nach zusätzlichen 24 Stunden bei 80°C zu bestimmen.

#### MESSFEHLER

**[0040]** Aufgrund der wiederholten Handhabung der Proben sollten einige Fehler bzw. Irrtümer erwartet werden, insbesondere bei der Berechnung des Verlusts an flüchtigem Gewicht bei Raumtemperatur. Alle Gewichte sollten so aufgenommen werden, dass bis zu 0,0001 g herangekommen. Alle berechneten Ergebnisse sollten als die nächstkommende Gesamtzahl berichtet werden. Mindestens drei Proben sollten gleichzeitig pro zu bewertende Verbindung getestet werden. Die erhaltenen Prozentzahlenwerte können dann gemittelt werden, um den %-Gewichtsprozent und die nichtflüchtige Separation in % zu bestimmen.

#### BEISPIELE

**[0041]** Der Umfang der Erfindung wird weiterhin im Zusammenhang mit den folgenden Beispielen beschrieben, die nur dazu da sind, die verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung zu erläutern, und die nicht dazu gedacht sind, den Umfang der Erfindung darauf einzuschränken. In diesen Beispielen sind alle angegebenen Teile auf das Gewicht bezogen, außer es ist etwas anderes spezifiziert.

## BEISPIELE 1-3

**[0042]** Die folgenden Proben wurden für den Test nach dem modifizierten Test nach Belcore hergestellt.

Komponente	Beispiel (in Gew-teilen)		
	1	2	3
Polypropylenglykol 4000 Mol-Gew.	89	87	87
Silikateilchen Cab-O-Sil TS 720	10	10	10
Antioxidans Irganox 1076	1	3	-
Irganox 245	-	-	3
Ergebnisse des Tests nach Belcore (Minuten)	1,6	7,9	36

**[0043]** Diese Tests zeigen die unerwartete Eigenschaft, die mit dem Antioxidans Irganox 245 erreicht werden kann, wobei die Verwendung von drei Teilen dieser Komponente es möglich macht, dass das Fett 36 Minuten im Test standhält. Allerdings beschreibt im Allgemeinen die vorliegende Erfindung, dass größere Mengen an Antioxidans benötigt werden, im Vergleich zu denjenigen, die im Stand der Technik gelehrt werden, z. B. durch das U.S. Patent 4,839,970), um den gewünschten Leistungseffekt in dem Test nach Belcore zu erreichen. Allerdings kann der Fachmann die optimale Menge eines jeden speziellen Antioxidans durch routinemäßiges Austesten auswählen.

## Beispiel 4

**[0044]** Die folgenden Beispiele wurden unter Verwendung von Polyolen mit höheren Molekulargewichten, die einen verminderten Gehalt an mono-ungesättigten Verbindungen aufweisen, hergestellt.

**[0045]** Dies spezifische Prozedur ist wie folgt: Es werden 2,5 g (1%) des Antioxidans (Irganox 245) in 222,5 g (89%) eines Polyols auf einer heißen Platte gelöst. Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 25 g (10%) Silika (Cabot 720) bis zur Homogenität vermischt. Die Mischung wird aus dem Mischer genommen und zweimal in einer Dreirollmühle gemahlen. Es wurden drei Fasern in jedem Fett wie oben beschrieben, getestet. Ebenfalls wurde ein Papierölauslaufstest mit den gleichen Ölen durchgeführt. Polyole: Arco R-1857 (2.000 MG Diol); Arco R-1885 (4.000 MG Diol); Arco R-1897 (6.000 MG Diol); Arco R-1819 (8.000 MG Diol); Arco R-1818 (12.000 MG Diol); Arco R-1836 (15.000 MG Diol).

**[0046]** Alle Gele wurden wie oben beschrieben hergestellt, und sie waren klar. Das Gel, das mit dem 15.000 MG Polyol hergestellt wurde, war sehr, sehr dick.

**[0047]** Der Auslaufstest im Hinblick auf die Öltrennung (Synärese) wurden bei 80°C für die Polyole durchgeführt. Die Ergebnisse waren wie folgt:

Polyole	Öltrennung bei 80°C (%)
2.000 MG	27,4
4.000 MG	15,4
6.000 MG	9,2
8.000 MG	5,2
12.000 MG	3,5
15.000 MG	0,7

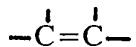
**[0048]** Das 2.000 MG Polyol, das als Vergleichformulierung eingeschlossen wurde, zeigte die schlechteste Leistung im Hinblick auf die Öltrennung, und war daher nicht geeignet. Im Allgemeinen sind Werte von unterhalb 16,6% annehmbar, obwohl die niedrigsten Werte bevorzugt sein sollen. Da die Viskosität des Gels mit dem Anstieg des Molekulargewichts des Polyols ansteigt, sind aus diesem Grunde Polyole mit den höchsten Molekulargewichten nicht bevorzugt. Die Polyole, die die beste Kombination aus Nichtsynärese und Viskosität zeigen, sind solche mit einem Molekulargewicht von zwischen 6.000 und 12.000. Diese Polyole zeigen ebenfalls eine sehr gute Verträglichkeit mit den Tintenbeschichtungen der optischen Fasern.

**[0049]** Obwohl die bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung für die beschriebenen Zwecke gut geeignet sind, sollte selbstverständlich sein, dass der Fachmann verschiedene Modifikationen machen kann, ohne sich von den Aspekten der hier beschriebenen Erfindung zu entfernen. Beispielsweise können andere kolloidale Teilchen, Antioxidantien oder thermoplastische Elastomere nach der Durchführung von Routinetests im Hinblick auf die optimalen spezifischen Komponenten und Mengen gewählt werden.

#### Patentansprüche

1. Pufferröhrengel, das im Wesentlichen aus 75 bis 95 Gewichtsteilen eines Polypropylen enthaltenden Polyols oder eines auf einem Propylenoxid basierenden Polyols mit einem Molekulargewicht von mindestens 4000 und nicht mehr als 0,05 meq/g ungesättigten Monoverbindungen; 2 bis 15 Gewichtsteilen eines Verdickungsmittels und 1 bis 5 Gewichtsteilen eines Antioxidans besteht, so dass die Zusammensetzung eine oxidative Induktionsdauer von mindestens etwa 10 Minuten bei 190°C in einer Umgebung reinen Sauerstoffs aufweist.
2. Gel nach Anspruch 1, worin das Verdickungsmittel Kolloidteilchen umfasst.
3. Gel nach Anspruch 2, worin die Kolloidteilchen Siliciumoxid, Ton oder eine Mischung daraus sind.
4. Gel nach Anspruch 2, worin die Kolloidteilchen hydrophobe, hochdisperse Kieselsäure, gefälltes Siliciumoxid, Ton oder eine Mischung daraus umfassen.
5. Gel nach Anspruch 2, worin die Kolloidteilchen in einer Menge von 4 bis 12 Gewichtsteilen vorhanden sind.
6. Gel nach Anspruch 1, worin das Polyol in einer Menge von zwischen 80 und 95 Gewichtsteilen vorhanden ist und ein Molekulargewicht von zwischen 4.000 und 25.000 aufweist.
7. Gel nach Anspruch 1, worin das Polyol ein Molekulargewicht von zwischen 6.000 und 15.000 und einen Gehalt an monoungesättigten Verbindungen von nicht größer als 0,05 meq/g aufweist.
8. Gel nach Anspruch 1, worin das Polyol ein Molekulargewicht von zwischen 8.000 und 12.000 und einen Gehalt an monoungesättigten Verbindungen von nicht größer als 0,03 meq/g aufweist.
9. Gel nach Anspruch 1, das weiterhin im Wesentlichen aus bis zu 15 Gewichtsteilen eines Elastomers besteht, das als Auslaufinhibitor wirkt.
10. Gel nach Anspruch 9, worin das Elastomer ein Polyurethanelastomer ist.

11. Gel nach Anspruch 10 worin das Polyurethanelastomer eine hängende oder extra-lineare terminale ungesättigte



Gruppe umfasst.

12. Gel nach Anspruch 1, worin das Antioxidans eine sterisch gehinderte Phenolverbindung ist.

13. Gel nach Anspruch 1, worin das Antioxidans sterisch gehinderte Bisphenolringe, die mit einer Polymethacrylatverknüpfung verbunden sind, aufweist.

14. Gel nach Anspruch 1, worin das Antioxidans Triethylenglykol-bis[3-(3'-tert.-butyl-4'-hydroxy-5'-methyl-phenyl)-propionat] ist.

15. Herstellungsgegenstand, der eine Pufferröhre mit einer Umhüllung, das Pufferröhrengel nach Anspruch 1, das innerhalb der Umhüllung angeordnet ist und eine Vielzahl von optischen Fasern, die innerhalb der Kabelumhüllung in Kontakt mit dem Gel lokalisiert sind, umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen