



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 32 273 T2** 2005.06.23

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 822 227 B1**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08L 53/02**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 32 273.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 202 332.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **29.07.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.02.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **19.01.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.06.2005**

(30) Unionspriorität:

**22834 P                      31.07.1996                      US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, SE**

(73) Patentinhaber:

**KRATON Polymers Research B.V., Amsterdam, NL**

(72) Erfinder:

**Himes, Glenn Roy, Houston, Texas 77070, US;  
Modic, Michael John, Houston, Texas 77077, US;  
Shafer, David Lee, Houston, Texas 77083, US**

(74) Vertreter:

**Stolmár, Hinkelmann & Partner GbR, 80331  
München**

(54) Bezeichnung: **Öl-Gel-Zusammensetzungen, enthaltend hydrierte Styrol-Butadien-Blockcopolymere mit hohem Vinylgehalt**

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 eingelegt, 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 Öl-Gel-Zusammensetzungen zur Verwendung als Füllstoffe bei Anwendungen für Drähte und Kabel. Insbesondere betrifft die Erfindung solche Zusammensetzungen, die hydrierte vinylaromatische Kohlenwasserstoff-Butadien-vinylaromatische Kohlenwasserstoff-Blockcopolymere mit hohem Vinylgehalt enthalten und betrifft weiterhin die Polymere selbst.

**[0002]** Für die Formulierung eines Öl-Gels für Kabel gibt es wenigstens drei Hauptkriterien. Das Öl-Gel muss bei hohen Einsatztemperaturen einen gewissen Grad an Widerstandsfähigkeit gegenüber Verrutschen bei hohen Einsatztemperaturen besitzen. Außerdem sollte das Gel ablösbar sein, so dass Installateure und Reparateure leicht vor Ort elektrische Verbindungsstellen herstellen können. Außerdem sollte das Öl-Gel eine gute Verarbeitungsviskosität in der Schmelze aufweisen, so dass es leicht in das Kabel gepumpt werden kann.

**[0003]** Die Füllstoffe, die zur Verhinderung des Eindringens von Wasser in Telekommunikationskabeln verwendet werden, müssen Verarbeitungscharakteristika aufweisen, die es dem Material ermöglichen, in die Spalten zwischen den dicht gepackten isolierten Leitern einzudringen und diese auszufüllen. Die Viskosität beim Einsatz ist kritisch und die Möglichkeit, die Viskosität durch die Temperatur einzustellen wird durch den potenziellen Schaden an der Isolierung der Kupferleiter begrenzt. Sobald das Kabel gefüllt ist, darf der Füllstoff nicht bei Temperaturen von bis zu 80°C ausfließen, er muss einen beträchtlichen Wasserströmungsdruck widerstehen, sollte gute Eigenschaften beim Werkzeuggebrauch aufweisen und sollte mit anderen Bestandteilen in dem Kabelsystem kompatibel sein, wie Spleißverkapselungen, und sollte nicht wesentlich zur Steifheit des Kabels beitragen.

**[0004]** In der Kabelfüllindustrie werden Polymere mit niedrigem Molekulargewicht, die Styrol und hydrierte Butadienblöcke enthalten, wie KRATON® G1650, G1726 und G1652 Polymere verwendet. KRATON® G1650 und G1652 Polymere besitzen gute Vorteile bezüglich einer guten Ablösbarkeit (gemessen über Öl-Gel-Reißfestigkeiten) und weisen eine Viskosität auf, die niedrig genug ist, damit sie in das Kabel gepumpt werden können und alle die Spalten zwischen den Drahtbündeln in den Kabeln ausfüllen. Das Hauptproblem bei KRATON® G1650 und G1652 Polymeren besteht darin, dass diese Polymere in Öl-Gel-Formulierungen bei hohen Einsatztemperaturen keine gute Leistung bringen. Der Grund dafür liegt im relativ niedrigen Molekulargewicht der Polystyrol-Endblöcke.

**[0005]** Versionen mit höherem Molekulargewicht wie KRATON® G1651 und G1654 Polymere erweisen sich als vielversprechend für hervorragende Leistung in Bezug auf die Einsatztemperatur. Die großen Styrol-Endblöcke sind viel widerstandsfähiger in Bezug auf ihr Fließvermögen (und Verlust der Elastizität) und ergeben daher eine hohe Einsatztemperaturleistungsfähigkeit. Die großen Endblöcke helfen ebenfalls dabei, Öl-Gele herzustellen, die unter einigen Bedingungen schwierig abzulösen sein können (hohe Scherwiderstandsfähigkeit) und verhindern das Fließvermögen bei den Einsatztemperaturen. Unglücklicherweise weisen Öl-Gele basierend auf KRATON® G1651 und G1654 Polymere eine schlechte Haftung auf und ihre Viskosität ist nicht zu hoch bei den Einsatztemperaturen, damit das Gel gut zwischen den Drahtbündeln in einem Kabel fließen kann. Daher werden die KRATON® G1651 und G1654 Polymere nicht extensiv bei Anwendungen beim Kabelfüllen verwendet.

**[0006]** Die vorliegende Erfindung stellt die Vorteile von sowohl Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht und Polymeren mit höherem Molekulargewicht bereit unter Minimierung ihrer Nachteile. Die Verwendung der Polymere mit hohem Vinylgehalt der vorliegenden Erfindung in einer Öl-Gel-Anwendung ermöglicht es Herstellern für Öl-Gel-Formulierungen, Gele herzustellen, die hohe Einsatztemperatureigenschaften in einer ablösbaren und pumpbaren Form aufweisen. Der derzeitige Kenntnisstand dieser Technik schlägt vor, dass hohe Einsatztemperaturen und eine Verminderung der Viskosität bei der Anwendung sich bei Öl-Gelen gegenseitig ausschließt. Die vorliegende Erfindung stellt Zusammensetzungen bereit, die diese beiden Eigenschaften aufweisen. Die Verwendung von Polymeren mit hohem Vinylgehalt im Gegensatz zu Polymeren mit niedrigem Vinylgehalt, wie sie vorstehend diskutiert wurden, verstärkt die Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration der Polymere, d. h. eine niedrige Viskosität mit anderen Eigenschaften, die ungefähr gleich bleiben.

**[0007]** Daher betrifft die vorliegende Erfindung eine ablösbare Öl-Gel-Zusammensetzung für hohe Betriebstemperaturen, die umfasst:

- (a) 100 Gewichtsteile eines hydrierten vinylaromatischen Kohlenwasserstoff-Butadien-vinylaromatischen Kohlenwasserstoff-Blockcopolymers, das ein gesamtes massegemitteltes Molekulargewicht von 30.000 bis 300.000 aufweist und ein massegemitteltes Molekulargewicht des vinylaromatischen Kohlenwasserstoff-blocks von 4.000 bis 35.000 und die derart hydriert sind, dass sie hydrierte Polymere erzeugen, die einen

verbleibenden Ungesättigtheitsgehalt in den Polydienblöcken von weniger als 10 Prozent ihres ursprünglichen Ungesättigtheitsgehalts vor der Hydrierung aufweisen, und worin der Butadienblock einen Vinylgehalt von wenigstens 45 Gew.-% aufweist und

(b) von 900 bis 4.900 Gewichtsteile eines Öls, oder einer Mischung aus Öl und einem Polyolefinwachs und/oder einer Verdünnungsflüssigkeit.

**[0008]** Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein hydriertes vinylaromatisches Kohlenwasserstoff-Butadien-vynylaromatisches Kohlenwasserstoff-Blockcopolymer mit hohem Vinylgehalt, das ein gesamtes massegemitteltes Molekulargewicht von 30.000 bis 300.000, und ein massegemitteltes Molekulargewicht des vinylaromatischen Kohlenwasserstoffblocks von 4.000 bis 35.000 aufweist und die derart hydriert sind, dass sie hydrierte Polymere erzeugen, die einen verbleibenden Ungesättigtheitsgehalt in den Polydienblöcken von weniger als 10 Prozent ihres ursprünglichen Ungesättigtheitsgehalts vor der Hydrierung aufweisen, und worin der Butadienblock einen Vinylgehalt von wenigstens 60% aufweist.

**[0009]** Dementsprechend stellt die vorliegende Erfindung Öl-Gel-Zusammensetzungen bereit, die ein hydriertes vinylaromatisches Kohlenwasserstoff-Butadien-vynylaromatisches Kohlenwasserstoff-Blockcopolymer umfassen, das ein gesamtes massegemitteltes Molekulargewicht von 30.000 bis 300.000 aufweist (vorzugsweise 40.000 bis 220.000 und am meisten bevorzugt 60.000 bis 220.000), ein massegemitteltes Molekulargewicht des vinylaromatischen Kohlenwasserstoffblocks von 4.000 bis 35.000 (vorzugsweise 6.000 bis 33.000, mehr bevorzugt von 9.000 bis 33.000, am meisten bevorzugt von 15.000 bis 33.000) und die derart hydriert sind, dass sie hydrierte Polymere erzeugen, die einen verbleibenden Ungesättigtheitsgehalt in den Polydienblöcken von weniger als 10 Prozent ihres ursprünglichen Ungesättigtheitsgehalts vor der Hydrierung aufweisen, und einen Vinylgehalt von wenigstens 45 Gewichtsprozent (Gew.-%), vorzugsweise 45 bis 90% und ein Öl und wahlweise Verdickungsmittel wie Polyolefinwachs, Silicagel, Quarzstaub, Fettsäureseifen und Verdünnungsflüssigkeiten wie Poly(alpha-olefine). Für jede 100 Gewichtsteile des Copolymers sollten wenigstens 900 Teile Öl oder eine Mischung aus Öl und einem Polyolefinwachs und/oder einer Verdünnungsflüssigkeit vorliegen.

**[0010]** Die vinylaromatischen Kohlenwasserstoff-Endblöcke dieser neuen Blockcopolymere sind bevorzugt Polymerblöcke aus Styrol. Andere vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, einschließlich Alphamethylstyrol, verschieden alkylsubstituierte Styrole, alkoxy-substituierte Styrole, Vinyl-naphthol und Vinyltoluol können anstelle von Styrol eingesetzt werden und sind ausdrücklich in dieser Erfindung mit umfasst. Die Alkyl- und Alkoxygruppen der alkylsubstituierten oder alkoxy-substituierten Styrole können jeweils von 1 bis 6 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome umfassen.

**[0011]** Das hier verwendete Butadien muss einen Polymerblock mit einem hohen Vinylgehalt erzeugen. In anderen Worten, der Prozentsatz der 1,2-Addition des Butadiens sollte wenigstens 45 Gew.-% betragen, vorzugsweise 45 bis 90%, mehr bevorzugt 60 bis 90%, und am meisten bevorzugt 65 bis 80%. Unterhalb von 45 Gew.-% ist die Polymerviskosität ähnlich derjenigen wie bei herkömmlichen Polymeren und es gibt keinen Vorteil. Oberhalb von 90% hat die Abnahme der Viskosität ein Plateau erreicht und fällt nicht länger mit höherem 1,2-Gehalt; daher gibt es hier keinen weiteren Vorteil.

**[0012]** Die anionische Polymerisierung konjugierter Dienkohlenwasserstoffe mit Lithiuminitiatoren ist gut bekannt, wie es in den US Patenten mit den Nummern 4,039,593 und Re. 27,145 beschrieben wurde. Die Polymerisation beginnt mit einem Monolithium, Dilithium oder Polyolithiuminitiator, der ein lebendes Polymergerüst an jeder Lithiumstelle aufbaut. Typische lebende Polymerstrukturen, die polymerisierte konjugierte Dienkohlenwasserstoffe enthalten, sind:

X-B-Li

X-A-B-Li

X-A-B-A-Li

Li-B-Y-B-Li

Li-A-B-Y-B-A-Li

worin B polymerisierte Einheiten eines oder mehrerer konjugierter Dienkohlenwasserstoffe wie Butadien oder Isopren darstellt, A polymerisierte Einheiten eines oder mehrerer vinylaromatischer Verbindungen wie Styrol darstellt, X der Rest eines Monolithiuminitiators wie sec-Butyllithium ist, und Y der Rest eines Dilithiuminitiators, wie das Diaddukt aus sec-Butyllithium und m-Diisopropenylbenzol. Einige Strukturen, einschließlich derjenigen, die zu Polyolithiuminitiatoren gehören oder Zufallseinheiten aus Styrol und einem konjugierten Dien, haben im Allgemeinen nur eine beschränkte praktische Verwendbarkeit, obgleich sie aus dem Stand der Technik bekannt sind.

**[0013]** Die anionische Polymerisation der konjugierten Dienkohlenwasserstoffe wird typischerweise mittels

Strukturmodifikationsmitteln wie Diethylether oder Ethylglyme (1,2-Diethoxyethan) kontrolliert, um die gewünschte Menge an 1,2-Addition zu erhalten. Wie es in der Re 27,145 beschrieben wurde, kann der Gehalt der 1,2-Addition eines Butadienpolymers oder Copolymers die elastomeren Eigenschaften nach Hydrierung in großem Ausmaß beeinflussen. Die 1,2-Addition von Butadienpolymeren beeinflusst wesentlich und überraschend das Polymer wie es vorstehend beschrieben wurde. Eine 1,2-Addition von ungefähr 40% wird während der Polymerisation bei 50°C mit ungefähr 6 Volumen-% Diethylether erzielt oder mit ungefähr 200 ppm an Ethylglyme in der Endlösung. Eine 1,2-Addition von 47% (innerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung) wird während der Polymerisation in Gegenwart von ungefähr 250 ppm ortho-Dimethoxybenzol (ODMB) in der Endlösung erreicht. Eine 1,2-Addition von 78% (innerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung) wird während der Polymerisation durch die Gegenwart von ungefähr 300 ppm 1,2-Diethoxypropan (DEP) in der Endlösung erzielt.

**[0014]** Eine der Vorteile von Polymeren mit hohem Vinylgehalt wie sie in dieser Beschreibung definiert wurden, besteht in der verbesserten Klarheit von Öl-Gelen, die derartige Polymere enthalten. Dies ist eine besonders wertvolle Eigenschaft für Öl-Gele, die für kosmetische Anwendungen formuliert werden. Die Verbesserung rührt von der verminderten Konzentration an kristallinem Polyethylen her, welches gebildet wird, wenn Butadien in der 1,4 (Kopf-zu-Schwanz) Orientierung wiederholt polymerisiert und zu Polyethylen hydriert wird. Die Konzentration der Polyethylenkristalle nimmt mit zunehmender 1,2-Addition (d. h. dem Vinylgehalt) ab und geht gegen Null oberhalb eines Vinylgehalts von ungefähr 55%.

**[0015]** Im Allgemeinen können die in der vorliegenden Erfindung brauchbaren Polymere hergestellt werden, indem das Monomer oder die Monomere mit einer Organoalkalimetall-Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel und bei einer Temperatur im Bereich von -150°C bis 300°C, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C in Kontakt gebracht werden. Besonders wirksame Polymerisationsinitiatoren sind Organolithium-Verbindungen, die die allgemeine Formel haben:

RLi,

worin R ein aliphatisches, cycloaliphatisches, alkylsubstituiertes cycloaliphatisches, aromatisches oder alkylsubstituiertes aromatisches Kohlenwasserstoffradikal ist, das 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist.

**[0016]** Geeignete Lösungsmittel umfassen diejenigen, die bei der Lösungspolymerisation des Polymers nützlich sind und umfassen aliphatische, cycloaliphatische, alkylsubstituierte cycloaliphatische, aromatische und alkylsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether und Mischungen davon. Geeignete Lösungsmittel umfassen anschließend aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Butan, Pentan, Hexan und Heptan, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan und Cycloheptan, alkylsubstituierte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylcyclohexan und Methylcycloheptan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol und die alkylsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe wie Toluol und Xylol und Ether wie Tetrahydrofuran, Diethylether und di-n-Butylether.

**[0017]** Die Hydrierung dieser Polymere kann mittels einer Vielzahl gut etablierter Verfahren durchgeführt werden, einschließlich ihrer Hydrierung in Gegenwart von Katalysatoren wie Raney Nickel, Edelmetallen wie Platin und Palladium und löslichen Übergangsmetallkatalysatoren. Geeignete Hydrierverfahren, die verwendet werden können, sind diejenigen, worin das Dien-enthaltende Polymer oder Copolymer in einem inerten Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel wie Cyclohexan gelöst wird und durch Reaktion mit Wasserstoff in Gegenwart eines löslichen Hydrierkatalysators hydriert wird. Derartige Verfahren sind in den US-Patenten mit den Nummern 3,113,986, 4,226,952 und in der Reissue 27,145 offenbart. Die Polymere werden so hydriert, dass hydrierte Polymere hergestellt werden, die einen Restungesättigtheitsgehalt in Polydienblöcken von weniger als 10%, vorzugsweise weniger als 5%, am meisten bevorzugt von weniger als 1% und noch mehr bevorzugt so nahe bei 0% wie möglich in Bezug auf ihren ursprünglichen Ungesättigtheitsgehalt vor Hydrierung aufweisen. Es kann ebenfalls ein Titankatalysator wie er im US-Patent Nr. 5,039,755 offenbart ist in dem Hydrierungsverfahren verwendet werden.

**[0018]** Die Molekulargewichte linearer Polymere oder nicht verbundener linearer Segmente von Polymeren wie Mono-, Di-, Triblock, etc. oder den Armen von Sternpolymeren vor der Kopplung werden in geeigneter Weise mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt, bei dem das GPC-System in geeigneter Weise kalibriert wurde. Für anionische polymerisierte lineare Polymere, ist das Polymer im Wesentlichen monodispers (das Verhältnis von massegemitteltem Molekulargewicht/Molekulargewichtszahlenmittel nähert sich Eins an), und es ist sowohl geeignet und angemessen beschreibend, dass das "Peak" Molekulargewicht der beobachteten engen Molekulargewichtsverteilung berichtet wird. Üblicherweise ist der Wert des Peaks zwischen

den Zahlen- und dem Gewichtsmittel. Das Peakmolekulargewicht ist das Molekulargewicht der Hauptspezies, die vom Chromatograph angezeigt wird. Für polydisperse Polymere sollte das massegemittelte Molekulargewicht über den Chromatographen berechnet und verwendet werden. Die in den GPC-Säulen verwendeten Materialien sind Styroldivinylbenzolgele oder Silicagele. Das Lösungsmittel ist Tetrahydrofuran und der Detektor ist ein Brechungsindexdetektor.

**[0019]** Dementsprechend stellt die Erfindung eine Öl-Gel-Zusammensetzung bereit, die ein Styrol-Alkylen-Styrol-Blockcopolymer umfasst, dessen Polyalkylenblöcke Ethylen/Butyleneinheiten umfassen und ein Öl und wahlweise ein Polyolefinwachs und/oder eine Verdünnungsflüssigkeit umfassen können, wobei die Flüssigkeit typischerweise ein Poly(alpha-olefin) ist und die Polybutadienblöcke des Copolymers ausdehnt und erweicht. Für jede 100 Gewichtsteile (pbw) an Copolymer sollte wenigstens 900 pbw der Summe aus Polyolefinwachs plus Öl und/oder Verdünnungsflüssigkeit vorhanden sein, um eine niedrige Viskosität und Wirtschaftlichkeit, die für Öl-Gel-Anwendungen erforderlich ist zu erzielen. Es können nicht mehr als 4.900 pbw Wachs/Öl/Verdünnungsflüssigkeit auf 100 Teile Polymer verwendet werden, anderenfalls wird das Polymer die Zusammensetzung nicht geeignet verdicken und wird das Öl nicht gut genug zurückhalten, um zu verhindern, dass das Öl während des Betriebs ausläuft. Bevorzugt ist die Menge 1.400 bis 4.850 pbw und am meisten bevorzugt 1.600 bis 2.500. Die Öle, die verwendet werden können umfassen beispielsweise Paraffinöle, (weiße) Mineralöle, Naphtholöle und diejenigen, die von der Shell Oil Company unter ihrer Marke SHELLFLEX®, Kaydol Öl (Markenname) hergestellt von Witco, und Fina Chemicals unter dem Markennamen Vestan A360B erhältlich sind. Drakeol 34 Öl (Markenname) von Penreco and Witco 380P0 Öl (Markenname) von Witco können ebenfalls verwendet werden.

**[0020]** Sofern verwendet, wird die Verdünnungsflüssigkeit im Allgemeinen wenigstens 5 Gew.-% der Summe aus Öl/Verdünnungsflüssigkeitsteil ausmachen, aber typischerweise nicht mehr als 50 Gew.-%, weil ansonsten das Polymer nicht in der Lage sein kann, größere Anteile aufgrund der beschränkten Kompatibilität zurückzuhalten.

**[0021]** Die Polyolefinwachskomponente von Öl-Gelen kann, sofern sie verwendet wird, ausgewählt werden unter denjenigen, die über einfache Trial und Error-Experimente erhältlich sind, und im Allgemeinen wird sie Polyethylen mit niedrigem Molekulargewicht sein. Beispiele geeigneter Qualitäten werden von Allied unter der A-C Marke hergestellt, von Quantum Chemical unter dem Namen Petrothene (Markenname) und von Eastman Chemical Products unter dem Namen Epolene (Markenname). Der Gehalt an Polyethylenwachs ist üblicherweise 3 bis 10% der Gesamtzusammensetzung. Mehr als 10% können die Ölretentionsfähigkeit der Zusammensetzung vermindern und weniger als 3% ist üblicherweise nicht kosteneffizient.

**[0022]** Die Poly(alpha-olefin)-Verdünnungsflüssigkeiten, die in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassend das Blockcopolymer brauchbar sind, können unter denjenigen ausgewählt werden, die durch einfaches Trial und Error-Verfahren erhältlich sind. Beispiele umfassen diejenigen, die von der Ethyl Corporation unter dem Markennamen "Ethylflo" erhältlich sind. Die Verdünnungsmittel weisen vorzugsweise einen minimalen Siedepunkt auf, der höher ist als der Erweichungspunkt des Blockcopolymers. Im Handel erhältliche Qualitäten umfassen "Ethylflo 164", "Ethylflo 166", "Ethylflo 168" und "Ethylflo 170".

**[0023]** Diese Zusammensetzungen werden im Allgemeinen durch Vermischen des Öls und des Polymers zusammen mit einer Art von mechanischer Mischhilfe hergestellt und optional mit Hilfe eines flüchtigen Lösungsmittels. Wenn die Verdünnungsflüssigkeit verwendet wird, wird sie üblicherweise mit diesen Bestandteilen bei einer Temperatur gemischt, die nicht niedriger ist als die Glasübergangstemperatur der Polystyrolblöcke des Copolymers.

**[0024]** Es kann nützlich sein, verschiedene Additive wie Stabilisatoren, Antioxidantien und Mittel zur Erhöhung der Klebrigkeit zu verwenden.

#### Beispiele

**[0025]** PP5181 ist ein SEBS Blockcopolymer mit hohem Vinylgehalt. Seine molekularen Eigenschaften werden mit denjenigen des Polymers A in der untenstehenden Tabelle 1 verglichen. Daraus ist ersichtlich, dass sie sehr ähnlich sind mit Ausnahme des Vinylgehalts. Die anderen Polymere haben verschiedene Eigenschaften.

**[0026]** PP5828 ist untenstehend gezeigt, und Polymer B ist ähnlich mit der Ausnahme, dass 78% des Kautschukblocks in einer 1,2-Mikrostruktur ist, verglichen mit 38% für Polymer B. Die Fließfähigkeitseigenschaften

von PP5828 sind drastisch besser als diejenigen von Polymer B, wie es durch die Lösungsviskosität (zwei Größenordnungen niedriger) und viel höhere Schmelzflussindizes angezeigt ist. In ähnlicher Weise weist PP5823 (78% 1,2-Addition) bessere Fließfähigkeitseigenschaften als Polymer C auf, das 38% 1,2-Addition aufweist. PP5819 weist einen dazwischenliegenden Gehalt an 1,2-Struktur (47%) auf, ist jedoch noch merklich besser in Bezug auf die Fließfähigkeitseigenschaften als Polymer C. Die hohen Fließfähigkeitscharakteristika bedeuten, dass die Pumpbarkeit von Öl-Gel-Formulierungen, die aus Polymeren mit hohem Vinylgehalt hergestellt sind, bei weitem denjenigen üblicher Blockcopolymere überlegen sind.

**[0027]** Die höheren Glasübergangstemperaturen (siehe Tabelle 2) der hohen 1,2-Polymere ist eine natürlich Konsequenz der hohen 1,2-Struktur. Diese sind noch ausreichend unterhalb der ungefähren Anforderung für eine Verwendung bei niederen Temperaturen von  $-10^{\circ}\text{C}$  für Kabelfüllstoffe.

Tabelle 1

Polymer	Polymer MW	Block MWs (x 1000) g/mol	Vinylgehalt des Butadienblocks	Styrolgehalt des gesamten Polymers
PP5181	205.800	27,5-144,6-33,5	75,2 %	26,3 %
Polymer A	181.000	29,0-123-29,0	38 %	32 %
PP5828	56.000	10-39-10	78 %	29,6 %
Polymer B	67.000	10-47-10	38 %	29,9 %
PP5823	35.000	6-23-6	78 %	29,3 %
PP5819	38.000	6-23-6	47 %	29,5 %
Polymer C	50.000	7,5-35-7,5	38 %	30 %
Polymer D	126.000	19-89-19	38 %	30 %

Tabelle 2

Polymer	Toluollösung Viskosität $25^{\circ}\text{C} \cdot \text{cps} (10^{-3} \text{ kg/m.s})$	Schmelzflussindex, g/10 min		Glasübergangs- temperatur $^{\circ}\text{C}$ Kautschukblock
		200 $^{\circ}\text{C}$ , 5 kg	230 $^{\circ}\text{C}$ , 5 kg	
PP5181	70 (10 % Feststoffe)	-	-	-38
Polymer A	185 (10 % Feststoffe)	<1	<1	-58
PP5828	99 (25 % Feststoffe)	9,7	48,4	-32
Polymer B	9610 "	<1	<1	-58
PP5823	37 "	359	>400	-32
PP5819	389 "	19,9	83	-52
Polymer C	1670 "	<1	5,7	-58

**[0028]** Die Öl-Gel-Proben für die Formulierung #1 (unten) wurden durch Zugabe 6 Gew.-% Polymer in Kaydol (Markenname) Mineralöl in einem Silverson (Markenname) Mixer bei  $100^{\circ}\text{C}$  hergestellt. Die Proben wurden gemischt, bis sie vollständig gelöst waren und in ein ausgekleidetes Schiffchen für die Freisetzung in einer Dicke von ungefähr 0,5 cm (0,2 Inches) gegossen. Beim Auftreten von Problemen während des Mischvorgangs, die eine gute Beimischung des Polymers verhinderten, wurde die Temperatur im Mixer erhöht, bis eine einheitliche Mischung erzielt wurde. Die Proben wurden anschließend geschnitten und in Bezug auf ihre Reißfestigkeit gemäß dem ASTM-Verfahren D624 getestet.

**[0029]** Die Öl-Gel-Proben für die Formulierung #2 wurden durch Zugabe von 6 Gew.-% Polymer in Kaydol Mineralöl in einem Silverson-Mischer bei 100 Grad Celsius hergestellt. Außerdem wurde 6 Gew.-% AC9 Polyethylwachs zu der Formulierung zugegeben. Die Proben wurden bis zur vollständigen Auflösung gemischt und in ein ausgekleidetes Schiffchen zur Freisetzung in einer Dicke von ungefähr 0,5 cm (0,2 Inches) gegossen. Beim Auftreten von Problemen während des Mischvorgangs, das eine gute Vermischung des Polymers in Öl

verhinderte, wurde die Temperatur im Mixer erhöht, bis eine einheitliche Mischung erzielt wurde. Die Proben wurden anschließend geschnitten und auf Reißfestigkeit gemäß dem ASTM-Verfahren D624 getestet. Schmelzviskositäten wurden auf ausgewählten Gelen laufen gelassen. Außerdem wurden DMA-Temperaturdurchgänge durchgeführt zur Bestimmung der Temperatur, bei der das Gel auseinanderzufallen begann (über den Verlust des elastischen Moduls).

Tabelle 3

Polymer	Reißfestigkeit Formulierung #1 (lb/in) N/m	Reißfestigkeit Formulierung #2 (lb/in) N/m	Schmelzviskosität Formulierung #2 bei 176,7°C (350°F)	Ungefähre Temperatur für den Elastizitätsverlust Formulierung #2
Polymer A	(1,937) 339,0 (1,637) 286,5	(5,204) 910,7	15.000	90-95°C
Polymer D	(1,435) 251,1	(3,441) 602,2	200	85-90°C
Polymer B	--	(1,017) 178,0	23	75-80°C
Polymer C	(0,138) 24,2	(0,967) 169,2	20	60-70°C
PP-5181	(0,189) 33,1	(0,884) 154,7	1200	90-95°C

## Anmerkungen

1. Reißfestigkeit bestimmt mittels des ASTM-Verfahrens D624 unter Verwendung von 0,5 cm (0,2 Inch) dicken Öl-Gelen. Jeder der oben genannten Werte ist der Durchschnitt aus 4–8 Testdurchläufen.
2. Die Formulierung 1 enthält 6% Polymer und 94% Kaydol Öl (Markenname).
3. Die Formulierung 2 enthält 6% Polymer, 6% PE Wachs (AC-9 hergestellt von Allied) und 88% Kaydol Öl (Markenname).
4. Die ungefähre Temperatur des Verlusts an Elastizität wird bei der Temperatur bestimmt, bei der das Elastizitätsmodul des Öl-Gels (gemessen durch DMA) abfällt.

**[0030]** Aus Tabelle 3 ist klar ersichtlich, dass die Formulierungen mit den Polymeren mit höherem Molekulargewicht (A und D) eine höhere Reißfestigkeit aufweisen – zu hoch damit sie in einer Anwendung für das Füllen von Kabeln brauchbar sind. Jedoch weisen sie eine hohe Temperatur in Bezug auf den Verlust an Elastizität auf und sollten daher die gewünschten hohen Betriebstemperaturen aufweisen. Die Formulierungen mit Polymeren niedrigen Molekulargewichts (B und C) haben die Reißfestigkeit, die das Anzeichen für eine gute Ablösbarkeit ist, aber ihre Einsatztemperaturen sind unerwünscht niedrig. Die Formulierungen der vorliegenden Erfindung mit dem Polymer PP5181 weisen eine Reißfestigkeit auf, die für eine gute Ablösbarkeit geeignet ist, und eine hohe Einsatztemperatur (so hoch wie diejenige von A, das Polymer mit hohem Molekulargewicht) während sie jedoch weiterhin eine akzeptable Viskosität behält.

## Patentansprüche

1. Ablösbare Öl-Gel-Zusammensetzung für hohe Betriebstemperaturen, die umfasst:
  - a) 100 Gewichtsteile eines hydrierten vinylaromatischen Kohlenwasserstoff-Butadien-vylaromatischen Kohlenwasserstoff-Blockcopolymers, das ein gesamtes massegemitteltes Molekulargewicht von 30.000 bis 300.000 aufweist und ein massegemitteltes Molekulargewicht des vinylaromatischen Kohlenwasserstoffblocks von 4.000 bis 35.000 und die derart hydriert sind, dass sie hydrierte Polymere erzeugen, die einen verbleibenden Ungesättigtheitsgehalt in den Polydienblöcken von weniger als 10 Prozent ihres ursprünglichen Ungesättigtheitsgehalts vor der Hydrierung aufweisen, und worin der Butadienblock einen Vinylgehalt von wenigstens 45 Gew.-% aufweist, und
  - b) von 900 bis 4900 Gewichtsteile eines Öls, oder einer Mischung aus Öl und einem Polyolefinwachs und/oder einer Verdünnungsflüssigkeit.
2. Öl-Gel-Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der vinylaromatische Kohlenwasserstoff Styrol ist.
3. Öl-Gel-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin der Vinylgehalt 45 bis 90 Gew.-% beträgt.
4. Öl-Gel-Zusammensetzung nach Anspruch 3, worin der Vinylgehalt wenigstens 60 Gew.-% beträgt.

5. Hydriertes vinylaromatisches Kohlenwasserstoff-Butadien-vinylaromatisches Kohlenwasserstoff-Blockcopolymer mit hohem Vinylgehalt, das ein gesamtes massegemitteltes Molekulargewicht von 30.000 bis 300.000 und ein massegemitteltes Molekulargewicht des vinylaromatischen Kohlenwasserstoffblocks von 4.000 bis 35.000 aufweist und die derart hydriert sind, dass sie hydrierte Polymere erzeugen, die einen verbleibenden Ungesättigtheitsgehalt in den Polydienblöcken von weniger als 10% ihres ursprünglichen Ungesättigtheitsgehalts vor der Hydrierung aufweisen, und worin der Butadienblock einen Vinylgehalt von wenigstens 60 Gew.-% aufweist

6. Blockcopolymer nach Anspruch 5, worin der vinylaromatische Kohlenwasserstoff Styrol ist.

7. Blockcopolymer nach Anspruch 5 oder 6, worin der Vinylgehalt im Bereich von wenigstens 60 bis 90 Gew.-% liegt.

8. Blockcopolymer nach Anspruch 7, worin der Vinylgehalt wenigstens 60 Gew.-% beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen