



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97117969.7

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1150271C

[22] 申请日 1997.7.29 [21] 申请号 97117969.7

[30] 优先权

[32] 1996.7.31 [33] US [31] 022834

[71] 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 G·R·黑姆斯 M·J·莫迪克

D·L·沙夫尔

审查员 徐 健

[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 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 高乙烯基含量的氢化苯乙烯-丁二
烯-苯乙烯嵌段共聚物的油凝胶配
料

[57] 摘要

本发明涉及一种可剥去的, 高工作温度的油凝胶组合物, 它含有: (a) 100 重量份的氢化乙烯基芳族烃-丁二烯-乙烯基芳族烃嵌段共聚物, 其总的重均分子量为 30000 至 300000, 乙烯基芳族烃嵌段的重均分子量为 4000 至 35000, 其中丁二烯嵌段的乙烯基含量为至少 45% (重量), 和 (b) 900 至 4900 重量份的一种油, 或一种油与一种聚烯烃蜡和/或一种填充剂液体的混合物。 另一方面, 本发明还涉及上述的嵌段共聚物。

1、一种可剥去的、高工作温度油凝胶组合物，它含有：

(a) 100 重量份的氢化乙烯基芳族烃-丁二烯-乙烯基芳族烃嵌段共聚物，其总的重均分子量为 30000 至 300000，乙烯基芳族烃嵌段的重均分子量为 4000 至 35000，丁二烯嵌段的乙烯基含量为至少 45%(重量)，和

(b) 900 至 4900 重量份的一种油，或油与一种聚烯烃蜡和/或一种填充剂液体的混合物。

2、权利要求 1 的油凝胶组合物，其中乙烯基芳族烃为苯乙烯。

3、权利要求 1 或 2 的油凝胶组合物，其中乙烯基含量为 45 至 90%(重量)。

4、权利要求 3 的油凝胶组合物，其中乙烯基含量为 60 至 90%(重量)。

5、一种高乙烯基含量的氢化乙烯基芳族烃-丁二烯-乙烯基芳族烃嵌段共聚物，其总的重均分子量为 30000 至 300000，乙烯基芳族烃嵌段的重均分子量为 4000 至 35000，及其中丁二烯嵌段的乙烯基含量至少为 45%(重量)。

6、权利要求 5 的嵌段共聚物，其中乙烯基芳族烃为苯乙烯。

7、权利要求 5 或 6 的嵌段共聚物，其中乙烯基含量为 45 至 90%(重量)范围内。

8、权利要求 7 的嵌段共聚物，其中乙烯基含量为 60 至 90%(重量)。

高乙烯基含量的氢化苯乙烯-丁二烯- 苯乙烯嵌段共聚物的油凝胶配料

本发明涉及在电线电缆应用中用作填充料的油凝胶组合物。尤其是，本发明涉及含有新的高乙烯基含量的氢化乙烯基芳族烃-丁二烯-乙烯基芳族烃嵌段共聚物的所述组合物以及这种聚合物自身。

在配制电缆的油凝胶中，至少有三个主要的判断标准。油凝胶在高的工作温度下，必须具备一定的抗滑移性。此外，凝胶需要可剥离，以便使安装者和修理者在现场易于进行电气捻接。同时，油凝胶在熔融时应有良好的工作粘度，以使它易于被泵入电缆中。

用来防止水进入长途通信电缆的填充料必须具有可使材料渗透入并填充紧密装填的绝缘导线间的空隙的加工特性。使用粘度是严格的，由温度调节粘度的能力受限于对铜导线上的绝缘层的可能的破坏。电缆一旦被填充，则填充料在高至 80 °C 的温度下必须不能流出，必须耐大的水压头，应具备良好的工艺处理特性，必须与电缆体系中的其它组分如捻接胶囊密封材料相容，应不使电缆的劲度显著增加。

含有苯乙烯和氢化丁二烯嵌段的低分子量聚合物，象 KRATON® G1650，G1726，和 G1652 聚合物用于电缆填充工业。KRATON® G1650 和 G1652 聚合物具有良好的可剥去性优点(通过油凝胶撕裂强度测定)，并且其粘度低至足以泵入电缆中并填充介于电缆中导线束之间的所有缝隙。KRATON® G1650 和 G1652 聚合物的主要问题是油凝胶配料中的这些聚合物在较高的工作温度下表现不佳。这缘于聚苯乙烯端嵌段的分子量相对较低。

象 KRATON® G1651 和 G1654 聚合物之类的高分子量类型表现出优异工作温度性能。大的苯乙烯端嵌段更抗流动(且失去弹性)，因此具有较高的工作温度性能。大的端嵌段也有助于产生油凝胶，它在某些条件下剥去较

困难(高的抗撕裂性),且在工作温度下防止流动。不幸的是,基于 KRATON®G1651 和 G1654 聚合物的油凝胶的粘合性差,它们在使用温度下的粘度太高,以至不能使凝胶在电缆中的导线束间正常流动。因此, KRATON®G1651 和 G1654 聚合物在电缆填充应用中未广泛使用。

本发明提供低分子量聚合物和高分子量聚合物二者的优点,同时使其缺点降至最小。在油凝胶应用中使用本发明的高乙烯基含量聚合物,可使油凝胶配料以可剥去可泵入形式制造具有高工作温度特性的凝胶。本领域现存的观点认为,在油凝胶中高工作温度和使用粘度的降低是相互排斥的。本发明提供具有这二者特征的组合物。使用与上述讨论的低乙烯基含量聚合物相对的高乙烯基含量聚合物,强化了聚合物的粘度/浓度关系,即低粘度同时保持大致相同的其它性质。

由此,本发明涉及一种可剥去的,高工作温度的油凝胶组合物,它含有:

(a)100 重量份的氢化乙烯基芳族烃-丁二烯-乙烯基芳族烃嵌段共聚物,其总的重均分子量为 30000 至 300000,乙烯基芳族烃嵌段的重均分子量为 4000 至 35000,丁二烯嵌段的乙烯基含量为至少 45wt%,以及

(b)900 至 4900 重量份的一种油,或一种油与一种聚烯烃蜡和/或一种填充剂液体的混合物。

依照其它方面,本发明还涉及一种高乙烯基含量的氢化乙烯基芳族烃-丁二烯-乙烯基芳族烃嵌段共聚物,其总的重均分子量为 30000 至 300000,乙烯基芳族烃嵌段的重均分子量为 4000 至 35000,丁二烯嵌段的乙烯基含量至少为 45wt%。

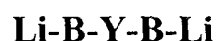
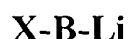
据此,本发明提供油凝胶组合物,它含有一种氢化乙烯基芳族烃-丁二烯-乙烯基芳族烃嵌段共聚物,它的总的重均分子量为 30000 至 300000(优选为 40000 至 220000,最优选为 60000 至 220000),乙烯基芳族烃嵌段的重均分子量为 4000 至 35000(优选为 6000 至 33000,更优选为 9000 至 33000;最优选为 15000 至 33000),乙烯基含量至少为 45wt%,优选为 45% 至 90%,以及含有一种油和,任选地,增稠剂如聚烯烃蜡,硅胶,煅制二氧化硅,脂肪酸皂和填充剂液体如聚(α -烯烃)。对每 100 重量份的共聚物,

应至少有 900 份的油或一种油与聚烯烃蜡和/或一种填充剂液体的混合物。

这些新的嵌段共聚物的乙烯基芳族烃端嵌段优选为苯乙烯的聚合物嵌段。其它的乙烯基芳族烃，包括 α -甲基苯乙烯，各种烷基取代的苯乙烯，烷氧基取代的苯乙烯，乙烯基萘和，乙烯基甲苯，可替代苯乙烯并包括在本发明中。烷基取代的或烷氧基取代的苯乙烯的烷基和烷氧基，可分别含有 1 至 6 个碳原子，优选为 1 至 4 个碳原子。

这里使用的丁二烯必须要产生高乙烯基含量的聚合物嵌段。换句话说，丁二烯的 1, 2-加成百分数应至少为 45wt%，优选为 45 至 90%，更优选为 60 至 90%，最优选为 65 至 80%。低于 45wt%，聚合物的粘度类似于通常的聚合物，无优势。高于 90%，粘度的降低达到了一个平台，增加 1, 2-含量粘度不再下降；因此，也就没有进一步的优势。

如 U.S. 4, 039, 593 和再公开 27, 145 中所述的，用锂引发剂进行共轭二烯烃的阴离子聚合是人们熟知的。聚合起始用单锂，双锂，或多锂引发剂，该引发剂在每一锂位置上建立了一个活性聚合物主链。典型的含有聚合的共轭二烯烃的活性聚合物结构有：



其中 B 代表一种或多种共轭二烯烃如丁二烯或异戊二烯的聚合单元，A 代表一种或多种乙烯基芳族化合物如苯乙烯的聚合单元，X 是单锂引发剂如仲丁基锂的残基，Y 是双锂引发剂如仲丁基锂和间-二异丙烯基苯的二加合物的残基。某些结构，包括那些属于多锂引发剂或苯乙烯和一种共轭二烯的无规单元的结构，虽然在本领域熟知但实际用途有限。

典型地，用结构调节剂如二乙醚或乙基甘醇二甲醚(1, 2-二乙氧基乙烷)控制共轭二烯烃的阴离子聚合以得到所需的 1, 2-加含量。如再公开 27, 145 所述的，丁二烯聚合物或共聚物的 1, 2-加成含量大大地影响氢化后的弹性性能。丁二烯聚合物的 1, 2-加成，令人惊奇地，显著地影响

上述的聚合物。在 50℃，用约 6%(体积)的二乙醚或约 200ppm 的乙基甘醇二甲醚聚合时最终溶液中 1, 2-加成约达到 40%。存在约 250ppm 的邻-二甲氧基苯(ODMB)聚合时最终溶液中 1, 2-加成达到约 47%(在本发明的范围内)。存在约 300ppm 的 1, 2-二乙氧基丙烷(DEP)聚合时最终溶液中 1, 2-加成达到 78%(在本发明的范围内)。

如本说明书定义的高乙烯基含量的聚合物的一个优点是改进了含有所述聚合物的油凝胶的透明性。这对于化妆品应用而配制的油凝胶来说是一个特别有价值的特性。这种改进源自于丁二烯以 1, 4-定向重复聚合(头尾连接)并被氢化为聚乙烯时形成的结晶性聚乙烯浓度的减小。聚乙烯结晶的浓度随 1, 2-加成(即乙烯基含量)的增加而减小，并在乙烯基含量超过约 55%时趋于零。

通常，可用于本发明的聚合物可在一适宜的溶剂中，于-150℃至 300℃的温度范围内，优选为 0℃至 100℃的温度范围内，通过一种单体或多种单体与一种有机碱金属化合物接触而制备。特别有效的聚合引发剂为具有下述通式的有机锂化合物：



其中 R 为一种具有 1 至 20 个碳原子的脂族，环脂族，烷基取代的环脂族，芳族或烷基取代的芳族烃基。

适宜的溶剂包括在聚合物的溶液聚合中适用的那些，包括脂族，环脂族，烷基取代的环脂族，芳族和烷基取代的芳族烃，醚及其混合物。适宜的溶剂于是包括脂族烃如丁烷，戊烷，己烷，和庚烷，环脂族烃如环己烷，环庚烷，烷基取代的环脂族烃如甲基环己烷，和甲基环庚烷，芳族烃如苯以及烷基取代的芳族烃如甲苯，二甲苯和醚如四氢呋喃，二乙醚，和二正丁基醚。

这些聚合物的氢化可通过许多已经很好建立起来的方法进行，包括在这样的催化剂如阮内镍，贵金属如铂，和钯以及可溶性过渡金属催化剂的存在下进行氢化。可被使用的适宜的氢化方法是这样的，其中含有二烯烃的聚合物或共聚物溶解在一种惰性烃类稀释剂如环己烷中，通过在一可溶性氢化催化剂的存在下与氢气反应而被加氢。这些方法公开于

U.S.3,113,986, 4,226,952 和再公开 27,145 中。聚合物以这种方式被氢化以产生聚二烯烃嵌段中残余不饱和的含量, 小于氢化前它们最初不饱和含量的 10%, 优选小于 5%, 更优选小于 1%, 甚至更优选尽可能地接近于 0 的氢化聚合物。一种钛催化剂如公开于 U.S.5,039,755 中的, 也可用于氢化过程。

线性聚合物或聚合物的未连接的线性段如单, 二, 三嵌段等, 或偶联前的星型聚合物臂的分子量通常由凝胶渗透色谱(GPC)测定, 其中 GPC 系统已被适当校正。对于阴离子聚合的线性聚合物, 聚合物实质上是单分散的(重均分子量/数均分子量的比接近于 1), 报导观察到的窄分子量分布的分子量“峰值”既方便又描述充分。通常, 峰值在数均和重均分子量之间。分子量峰值是色谱上显示的主要链的分子量。对于多分散聚合物来说, 应从色谱上计算并使用重均分子量。在 GPC 柱中所用的物质是苯乙烯-二乙烯基苯凝胶或硅胶。溶剂为四氢呋喃, 检测器是折射指数检测器。

据此本发明提供一种油凝胶组合物, 它含有其聚亚烷基嵌段含有乙烯/丁烯单元的一种苯乙烯-亚烷基-苯乙烯嵌段共聚物和一种油, 以及任选地可以包括一种聚烯烃蜡和/或一种填充剂液体, 该液体典型地为一聚(α -烯烃), 并填充和软化共聚物的聚丁二烯嵌段。对于每 100 重量份(pbw)的共聚物, 尽管对于某些应用可低至 300pbw, 但应该至少有 900pbw 的总的聚烯烃蜡加上油和/或填充剂液体以达到油凝胶应用所需的低粘度和经济性。每 100 份聚合物可使用不超过 4900pbw 的蜡/油/填充剂液体, 否则聚合物将不能适当地增稠组合物, 并且不能足够好地保持住油以防止工作中的油渗出。更优选地, 其量为 1400 至 4850pbw, 最优选地为 1600 至 2500。可使用的油包括, 例如, 石蜡油, (白色)矿物油, 环烷油, 以及可由 Shell Oil Company 得到, 商标为 SHELLFLEX®

的油, Witco 生产的 Kaydol 油(商标), 以及 Fina Chemicals 生产的, 商标为 Vestan A360B 的油。也可以使用由 Penreco 生产的 Drakeol 34 油(商标), 以及由 Witco 生产的 Witco 380 P0 油(商标)。

若使用的话, 填充剂液体通常将占油/填充剂液体部分的至少 5wt%, 但典型地不能超过 50wt%, 因为由于有限的相容性, 聚合物不能保持大比

例的填充剂液体。

油凝胶的聚烯烃蜡组份，如果使用的話，可选自通过简单试验和误差可得到的那些，通常是低分子量聚乙烯，适宜等级的例子有由 Allied 生产的，商标为 A-C；由 Quantum Chemical 生产的，商标为 Petrothene；由 Eastman Chemical Products 生产的，商标为 Epolene。聚乙烯蜡的含量通常为全部组合物的 3% 至 10%。超过 10% 将降低组合物保持油的能力，小于 3% 通常成本效益上不合算。

可用于含有嵌段共聚物的本发明组合物的聚(α -烯烃)填充剂液体，可选自通过简单的试验和误差得到的那些。它们的例子包括可由 Ethyl Corporation 得到，商标为 “Ethylflo” 的那些。填充剂优选具有最低沸点高于嵌段共聚物的软化点。商业可得的等级包括 “Ethylflo 164”，“Ethylflo 166”，“Ethylflo 168”，和 “Ethylflo 170”。

这些组合物通常可通过连同某些机械混合助剂以及任选地一种挥发性溶剂，混合油和聚合物而制备。当使用填充剂液体时，它与这些组份混合时的温度通常不低于共聚物中聚苯乙烯嵌段的玻璃化转变温度。

还可以使用各种添加剂如稳定剂，抗氧化剂和增粘剂。

实施例

PP5181 是一种高乙烯基含量的 SEBS 嵌段共聚物。在下表 1 中比较了它与聚合物 A 的分子特征。可以看出除乙烯基含量外它们非常类似。其它的聚合物具有不同的特征。

下面所示的 PP5828，类似于聚合物 B，不同之处在于它的橡胶嵌段的 78% 是 1，2-微结构，而聚合物 B 为 38%。由溶液粘度表示的 PP5828 的流动性显著优于聚合物 B(低两个数量级)，熔融流动指数高得多。类似地，PP5823(78% 1，2-加成)的流动性能显示比聚合物 C 的好得多，后者为 38% 1，2-加成。PP5819 具有中等水平的 1，2-结构(47%)，但其流动性仍显著优于聚合物 C。高的流动特性意味着由高乙烯基聚合物制得的油凝胶配料的可泵入性远远优于通常的嵌段共聚物。

高 1，2-聚合物的较高的玻璃化转变温度(见表 2)是高 1，2-结构的自然结果。它们仍大大低于电缆填充料近似低温使用要求的 -10 °C。

表 1

聚合物	聚合物 MW	嵌段 MW (x1000)g/mol	丁二烯嵌段的 乙烯基含量	整个聚合物的苯 乙烯含量
PP5181	205,800	27.5-144.6-33.5	75.2%	26.3%
聚合物 A	181,000	29.0-123-29.0	38%	32%
PP5828	56,000	10-39-10	78%	29.6%
聚合物 B	67,000	10-47-10	38%	29.9%
PP5823	35,000	6-23-6	78%	29.3%
PP5819	38,000	6-26-6	47%	29.5%
聚合物 C	50,000	7.5-35-7.5	38%	30%
聚合物 D	126,000	19-89-19	38%	30%

表 2

聚合物	25 ℃ 甲苯溶液的粘 度 CPS(10^{-3} kg/m.s)	熔体流动指数 g/10 分		橡胶嵌段的玻璃 化转变温度 ℃
		200 ℃,5kg	230 ℃,5kg	
PP5181	70(10% 固体)	-	-	-38
聚合物 A	1850(10% 固体)	<1	<1	-58
PP5828	99(25% 固体)	9.7	48.4	-32
聚合物 B	9610(25% 固体)	<1	<1	-58
PP5823	37(25% 固体)	359	>400	-32
PP5819	389(25% 固体)	19.9	83	052
聚合物 C	1670(25% 固体)	<1	5.7	-58

配料#1(下面)的油凝胶样品是在 Silverson(商标)混料机中, 于 100 ℃, 在 Kaydol(商标)矿物油中添加 6%(重量)的聚合物制备的。样品被混合直至完全溶解, 然后将其倾倒入形成管路的舟形器皿(release lined boat)中, 近似为 0.5cm(0.2 英寸)厚。当混合中存在阻止聚合物良好掺入油中的问题时, 可提高混料机中的温度, 直至得到均匀的混合。然后切取样品并按

ASTM D624 的方法测定其抗撕裂性。熔体粘度在选择的凝胶上进行。

配料#2 的油凝胶样品是在 Silverson(商标)混料机中, 于 100 °C, 在 Kaydol(商标)矿物油中添加 6%(重量)的聚合物制备的。此外, 6%重量比的 AC9 聚乙烯蜡也被加入到配料中。样品被混合直至完全溶解, 然后将其倾倒入形成管路的舟形器皿中, 近似为 0.5cm(0.2 英寸)厚。当混合中存在阻止聚合物在油中良好掺入的问题时, 可提高混料机中的温度, 直至达到均匀混合。然后将样品切割并按 ASTM D624 的方法测定其抗撕裂性。对选择的凝胶进行熔体粘度测定。此外, 进行 DMA 温度扫描以测定凝胶开始分离的温度(通过弹性模量的丧失)。

表 3

聚合物	配料#1 的撕裂强度 (lb/in)N/m	配料#2 的撕裂强度 (lb/in)N/m	配料#2 在 176.7 °C(350 ° F 下)时的熔体粘度	配料#2 的弹性丧失时的近似温度
聚合物 A	(1.937)339.0 (1.637)286.5	(5.204)910.7	15,000	90-95 °C
聚合物 D	(1.435)251.1	(3.441)602.2	200	85-90 °C
聚合物 B	---	(1.017)178.0	23	75-80 °C
聚合物 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

注:

- 1.由 ASTM D624 的方法测定撕裂强度, 使用 0.5cm(0.2 英寸)厚的油凝胶。以上各值是 4 - 8 次试验的平均值。
- 2.配料 1 包含 6% 聚合物, 和 94% Kaydol(商标)油。
- 3.配料 2 包含 6% 聚合物, 6% 聚乙烯蜡(由 Allied 制造的 AC-9), 和 88% Kaydol(商标)油。
- 4.弹性丧失时的近似温度是测定油凝胶的弹性模量(由 DMA 测定)下降时的温度。

由表 3 可清楚地看出,含高分子量聚合物(A 和 D)的配料表现出高的撕裂强度—太高以至于不适用于电缆填充应用。然而它们弹性丧失温度较高,因此应表现出所需的高工作温度。较低分子量聚合物(B 和 C)的配料,其撕裂强度说明其具有良好的可剥去性,但它们的工作温度不合乎需要地低。含聚合物 PP5181 的本发明配料,其撕裂强度适宜具有良好的可剥去性,并且它具有较高的工作温度(同高分子量聚合物 A 的一样高),同时仍保持可接受的粘度。