

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034758**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.17

(21) Номер заявки
201790302

(22) Дата подачи заявки
2015.08.19

(51) Int. Cl. **C08F 210/18** (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)

(54) **НОВАЯ СШИТАЯ ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СТРУКТУРНЫЙ СЛОЙ И КАБЕЛЬ**

(31) **14181348.5**

(32) **2014.08.19**

(33) **EP**

(43) **2017.07.31**

(86) **PCT/EP2015/068989**

(87) **WO 2016/026878 2016.02.25**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БОРЕАЛИС АГ (AT)

(72) Изобретатель:
**Смедберг Анника, Энглунд Вильгот,
Хагстранд Пер-Ола, Эрикссон
Виржини, Силверберг Эми (SE)**

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнагьев
А.В. (RU)**

(56) **WO-A1-2011128147
WO-A1-2012150285
WO-A1-2011057925**

(57) Настоящее изобретение относится к сшитой полимерной композиции, содержащей сшитый полиолефин и продукт(ы) разложения пероксида, при этом полимерная композиция содержит до сшивания полиолефин и пероксид в количестве менее 35 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, характеризующаяся тем, что не подвергнутая дегазации пластина толщиной 1 мм образца сшитой полимерной композиции, которая была приведена в непосредственный контакт с полупроводящей композицией, включающей полимер и сажу, в течение 24 ч при 70°C, после отделения от полупроводящей композиции, имеет электропроводность при постоянном токе 150 фСм/м или менее, при 70°C и среднем электрическом поле 30 кВ/мм, причем электропроводность при постоянном токе измеряют в соответствии с "Методом определения электропроводности при постоянном токе", как описано в разделе "Методы определения", и указанная полимерная композиция содержит 2,4-дифенил-4-метил-1-пентен в количестве менее 0,05 мас.% или не содержит 2,4-дифенил-4-метил-1-пентен. Изобретение также относится к слоистой структуре, кабелю, например силовому кабелю, а также к способу получения кабеля.

B1

034758

**034758
B1**

Область техники

Изобретение относится к полимерной композиции, сшитой полимерной композиции, изоляции силового кабеля и силовому кабелю, при этом полимерная композиция, сшитая полимерная композиция, изоляция силового кабеля и силовой кабель особенно подходят для кабелей высокого напряжения (HV) и сверхвысокого напряжения (EHV), например кабелей постоянного тока высокого напряжения (HV DC) и постоянного тока сверхвысокого напряжения (EHV DC). Кроме того, изобретение относится к способу уменьшения электропроводности, то есть к обеспечению низкой электропроводности сшитой полимерной композиции при постоянном токе, а также к применению полимерной композиции и сшитой полимерной композиции.

Уровень техники

Полиолефины, полученные в способе высокого давления (HP), широко применяют в сферах, в которых полимеры должны соответствовать высоким требованиям к механическим и/или электрическим свойствам. Например, для применения в силовых кабелях, в частности кабелей среднего напряжения (MV) и особенно высокого напряжения (HV) и сверхвысокого напряжения (EHV), электрические свойства полимерной композиции имеют существенное значение. Кроме того, требуемые электрические свойства могут отличаться в зависимости от конкретного применения кабелей, например, как в случае кабелей переменного тока (AC) и кабелей постоянного тока (DC).

Сшивание кабелей

Типичный силовой кабель содержит проводник, окруженный, по меньшей мере, внутренним полупроводящим слоем, изолирующим слоем и внешним полупроводящим слоем в указанном порядке. Кабели обычно получают путем экструзии слоев на проводник. Полимерный материал в виде одного или более указанных слоев затем обычно сшивают для улучшения таких характеристик как теплостойкость и сопротивление деформации, характеристики ползучести, механическая прочность, устойчивость к химическому воздействию и износостойкость полимера в слое(ях) кабеля. В реакции сшивания полимера преимущественно образуются межполимерные поперечные связи (мостики). Сшивание может быть проведено с использованием, например, соединения, образующего свободные радикалы, такого как пероксид. Агент, образующий свободные радикалы, как правило, добавляют в материал, составляющий слой, до или во время экструзии слоя(ев) на проводник. После формирования многослойного кабеля кабель подвергают стадии сшивания, на которой инициируют образование радикалов и, таким образом, реакцию сшивания.

Пероксиды очень широко применяют в качестве соединений, образующих свободные радикалы, в том числе в промышленности полимерных материалов для указанных модификаций полимеров. Полученные продукты разложения пероксидов могут содержать летучие побочные продукты, которые являются нежелательными, так как способны оказывать негативное воздействие на электрические свойства кабеля. Поэтому летучие продукты разложения, например метан при применении дикумилпероксида, обычно сводят к минимуму или удаляют после стадии сшивания и охлаждения. Указанная стадия удаления в целом известна как стадия дегазации. Для осуществления стадии дегазации необходимы затраты времени и энергии, что, таким образом, приводит к дополнительным затратам в процессе изготовления кабеля.

Кроме того, производственная линия и требуемая скорость производства кабеля могут накладывать ограничения на материалы для изготовления кабелей, особенно силовых кабелей больших размеров.

Электропроводность

Электрическая проводимость при постоянном токе, указанная в данном описании как электропроводность при постоянном токе, является важной характеристикой материалов, например изолирующих материалов для высоковольтных кабелей постоянного тока (HV DC). Во-первых, зависимость указанной характеристики от температуры и электрического поля влияет на результирующее электрическое поле. Во-вторых, внутри изоляции происходит образование тепла из-за тока утечки между внутренним и внешним полупроводящими слоями. Ток утечки зависит от электрического поля и электропроводности изоляции при постоянном токе. Высокая электропроводность изолирующего материала при постоянном токе способна привести даже к тепловому пробоя в условиях высокого напряжения/высокой температуры. Поэтому электропроводность при постоянном токе должна быть достаточно низкой, чтобы не допустить теплового пробоя.

Соответственно в высоковольтных кабелях постоянного тока изоляция нагревается под действием тока утечки. Для конкретной конструкции кабеля нагрев пропорционален электропроводности изоляции \times (электрическое поле)². Таким образом, при увеличении напряженности электрического поля выделяется значительно большее количество тепла.

Существует большая потребность в повышении напряжения силового кабеля для увеличения объема передачи электроэнергии, например с помощью силового кабеля постоянного тока; например, в документе EP 2499172 предложена полимерная композиция, содержащая полиолефин и обладающая свойствами, подходящими для применения в качестве композиции для силового кабеля постоянного тока. В документе WO 2011/057925 также предложена композиция, содержащая полиолефин и обладающая свойствами, подходящими для применения в композиции для силового кабеля постоянного тока.

Тем не менее, по-прежнему существует постоянная потребность в альтернативных полимерных композициях с пониженной электропроводностью при постоянном токе. Такие полимерные композиции должны соответственно обладать также хорошими механическими свойствами, необходимыми в вариантах осуществления изобретения в виде силового кабеля.

Задачи изобретения

Одна из задач настоящего изобретения заключается в обеспечении сшитой полимерной композиции, содержащей сшитый полиолефин, при этом сшитая полимерная композиция обладает неожиданно преимущественными свойствами, подходящими для применения в силовых кабелях, например силовых кабелях постоянного тока.

Еще одна задача настоящего изобретения заключается в обеспечении слоистой структуры, содержащей полимерный слой и по меньшей мере один полупроводящий слой, прилегающий к указанному полимерному слою, причем полимерный слой содержит композицию слоя сшитого полимера.

Еще одна задача настоящего изобретения заключается в обеспечении кабеля, который содержит сшитую полимерную композицию или слоистую структуру в соответствии с настоящим изобретением.

Другая задача настоящего изобретения заключается в обеспечении применения сшитой полимерной композиции или структурного слоя для получения сшитого силового кабеля, например сшитого силового кабеля постоянного тока, в соответствии с настоящим изобретением.

Еще одна задача настоящего изобретения заключается в обеспечении способа получения кабеля или структурного слоя.

Изобретение и другие задачи изобретения подробно описаны и определены в настоящем документе.

Описание изобретения

В настоящем изобретении предложена сшитая полимерная композиция, содержащая сшитый полиолефин и продукт(ы) разложения пероксида, при этом полимерная композиция до сшивания содержит полиолефин и пероксид в количестве менее 35 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, характеризующаяся тем, что не подвергнутая дегазации пластина толщиной 1 мм образца сшитой полимерной композиции, которая была приведена в непосредственный контакт с полупроводящей композицией, включающей полимер и сажу, в течение 24 ч при 70°C после отделения от полупроводящей композиции имеет электропроводность при постоянном токе 150 фСм/м или менее при 70°C и среднем электрическом поле 30 кВ/мм, причем электропроводность при постоянном токе измеряют в соответствии с "Методом определения электропроводности при постоянном токе", как описано в разделе "Методы определения", и указанная полимерная композиция содержит 2,4-дифенил-4-метил-1-пентен в количестве менее 0,05 мас.% или не содержит 2,4-дифенил-4-метил-1-пентен.

Сшитую полимерную композицию или сшитый полиолефин соответственно сшивают посредством реакции радикального типа с применением пероксида в составе полимерной композиции в количестве до сшивания, указанном в настоящем документе. Сшитая полимерная композиция имеет типичную сетчатую структуру, то есть поперечные межполимерные связи (мостики), хорошо известные в данной области. Как будет понятно для специалиста, сшитый полимер может обладать и определен в данном описании как обладающий характеристиками, присущими полимерной композиции или полиолефину до или после сшивания, как указано или очевидно из контекста. Например, количества полиолефина, пероксида и любого антиоксиданта, а также присутствие и количество 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена в полимерной композиции или тип и свойства композиции, такие как ПТР, плотность и/или степень ненасыщенности, определены для полиолефиновой композиции, если не указано иное, до сшивания. Кроме того, характеристики после сшивания, например электропроводность при постоянном токе, степень сшивания или механические свойства, измерены для сшитой полимерной композиции.

Единица "ммоль -О-О-/кг полимерной композиции" в данном описании означает содержание (в ммоль) пероксидных функциональных групп на один килограмм полимерной композиции при измерении до сшивания полимерной композиции. Например, 35 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции соответствует 0,95 мас.% хорошо известного дикумилпероксида в пересчете на общее количество (100 мас.%) полимерной композиции.

Как ранее описано в документе EP 2499172, электропроводность сшитой полимерной композиции при постоянном токе уменьшается, то есть становится ниже, при сшивании с помощью небольшого количества пероксида (например, хорошо известного дикумилпероксида), как указано в настоящем описании, по сравнению с электропроводностью при постоянном токе после сшивания того же полимерного материала с помощью того же пероксида в обычных количествах от 37 до 55 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, что соответствует 1,0-2,5 мас.% дикумилпероксида, обычно применяемого для сшивания силовых кабелей.

Сшитая полимерная композиция в соответствии с настоящим изобретением неожиданно обладает преимущественными свойствами, например превосходной надежностью в эксплуатации. Таким образом, электропроводность сшитой полимерной композиции в соответствии с настоящим изобретением после непосредственного контакта с полупроводящей композицией поддерживается на неожиданно низком уровне. Сшитая полимерная композиция в соответствии с настоящим изобретением, а также контрольная полимерная композиция находились в непосредственном контакте с указанной полупроводящей компо-

зией в течение 24 ч при 70°C на стадии кондиционирования согласно "Методу определения электропроводности при постоянном токе", как описано в разделе "Методы определения", при этом электропроводность при постоянном токе сшитой полимерной композиции в соответствии с настоящим изобретением поддерживалась на неожиданно низком уровне.

Обеспеченная низкая электропроводность при постоянном токе сшитой полимерной композиции после внешнего контакта придает преимущественные электрические свойства сшитой полимерной композиции по настоящему изобретению; электропроводность измеряют в соответствии с "Методом определения электропроводности при постоянном токе", как описано в разделе "Методы определения".

Обеспеченная низкая электропроводность при постоянном токе сшитой полимерной композиции, способствующая обеспечению полезных электрических свойств слоистой структуры и кабеля по изобретению, охарактеризована и определена в настоящем описании с помощью "Метода определения электропроводности при постоянном токе", как описано в разделе "Методы определения".

В настоящем изобретении дополнительно предложена сшитая полимерная композиция, содержащая сшитый полиолефин, при этом полимерная композиция содержит до сшивания (то есть до того, как будет подвергнута реакции образования поперечных связей) полиолефин и пероксид в количестве 34 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции или менее, например 33 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции или менее, в частности от 5,0 до 30 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, например от 7,0 до 30 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, в частности от 10,0 до 30 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, например от 15 до 30 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции.

Обеспеченная низкая электропроводность при постоянном токе сшитой полимерной композиции в соответствии с настоящим изобретением является очень предпочтительной, в том числе для силовых кабелей, например силовых кабелей переменного тока или постоянного тока, например силовых кабелей постоянного тока, например силовых кабелей постоянного тока низкого напряжения, среднего напряжения, высокого напряжения или сверхвысокого напряжения, например силовых кабелей постоянного тока, работающих при любых напряжениях, например выше 320 кВ, таких как кабели постоянного тока сверхвысокого напряжения.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения предложена сшитая полимерная композиция согласно настоящему описанию, при этом полиолефин представляет собой полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), выбранный из необязательно ненасыщенного гомополимера ПЭНП или необязательно ненасыщенного сополимера ПЭНП, содержащего этилен и один или несколько сомономеров.

Изобретение также относится к сшитой полимерной композиции согласно настоящему описанию, в которой полиолефин представляет собой ненасыщенный ПЭНП сополимер этилена по меньшей мере с одним полиненасыщенным сомономером и необязательно с одним или более другими сомономерами, при этом полиненасыщенный сомономер, например, состоит из прямой углеродной цепи по меньшей мере с 8 атомами углерода и по меньшей мере 4 атомами углерода между несопряженными двойными связями, из которых по крайней мере одна является концевой, например указанный полиненасыщенный сомономер представляет собой диен, например диен, содержащий по меньшей мере восемь атомов углерода, первую углерод-углеродную двойную связь, являющуюся концевой, и вторую углерод-углеродную двойную связь, не сопряженную с первой, например диен, выбранный из C8-C14 несопряженного диена или их смесей, например, выбранный из 1,7-октадиена, 1,9-декадиена, 1,11-додекадиена, 1,13-тетрадекадиена, 7-метил-1,6-октадиена, 9-метил-1,8-декадиена или их смесей, например выбранный из 1,7-октадиена, 1,9-декадиена, 1,11-додекадиена, 1,13-тетрадекадиена или любой их смеси; и количество углерод-углеродных двойных связей в полиолефине/1000 атомов углерода в общем количестве составляет по меньшей мере 0,1, по меньшей мере 0,2, по меньшей мере 0,3 или альтернативно по меньшей мере 0,4/1000 атомов углерода.

Кроме того, полиолефин может быть ненасыщенным, причем содержание пероксида может зависеть от степени ненасыщенности.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения предложена сшитая полимерная композиция согласно настоящему описанию, при этом полимерная композиция до сшивания содержит менее 0,03 мас.% 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения предложена сшитая полимерная композиция согласно настоящему описанию, при этом полимерная композиция до сшивания содержит менее 0,01 мас.% 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения предложена сшитая полимерная композиция согласно настоящему описанию, при этом указанная полимерная композиция не содержит до сшивания ни какого-либо ускорителя сшивания, ни какого-либо ингибитора(ов) преждевременной полимеризации. В данном описании под указанным ускорителем сшивания понимают низкомолекулярный ускоритель сшивания.

В других вариантах осуществления настоящего изобретения предложена сшитая полимерная композиция согласно настоящему описанию, в которой указанная электропроводность при постоянном токе составляет 145 фСм/м или менее, 140 фСм/м или менее, 135 фСм/м или менее или в качестве альтернативы 130 фСм/м или менее.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения предложена слоистая структура, включающая полимерный слой и по меньшей мере один полупроводящий слой, включающий полимер и сажу, прилегающий к указанному полимерному слою, причем полимерный слой содержит шитую полимерную композицию, имеющую состав до сшивания согласно описанию шитой полимерной композиции по настоящему изобретению до сшивания, при этом не подвергнутая дегазации пластина толщиной 1 мм образца шитой полимерной композиции, которая была приведена в непосредственный контакт с полупроводящей композицией, включающей полимер и сажу, в течение 24 ч при 70°C после отделения от полупроводящей композиции имеет электропроводность при постоянном токе, равную электропроводности при постоянном токе шитой полимерной композиции по изобретению согласно настоящему описанию при измерении одинаковым способом.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения предложен кабель, например силовой кабель, содержащий слоистую структуру согласно настоящему описанию.

Изобретение также относится к кабелю, например силовому кабелю, например силовому кабелю постоянного тока, такому как силовой кабель постоянного тока высокого напряжения или силовой кабель постоянного тока сверхвысокого напряжения, содержащему слоистую структуру согласно настоящему описанию.

Изобретение также относится к способу получения кабеля, содержащего проводник, окруженный внутренним полупроводящим слоем, изолирующим слоем и внешним полупроводящим слоем в указанном порядке, при этом способ включает следующие стадии:

(а) - обеспечение и смешивание в экструдере сшиваемой первой полупроводящей композиции, содержащей полимер и сажу для внутреннего полупроводящего слоя,

обеспечение и смешивание в экструдере сшиваемой полимерной композиции, содержащей полиолефин, пероксид в количестве менее 35 ммоль - О-О-/кгд полимерной композиции и менее 0,05 мас.% 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена;

обеспечение и смешивание в экструдере второй полупроводящей композиции, содержащей полимер и сажу для внешнего полупроводящего слоя;

(б) нанесение на проводник путем совместной экструзии

расплавленной смеси первой полупроводящей композиции, полученной на стадии (а), для формирования внутреннего полупроводящего слоя,

расплавленной смеси полимерной композиции согласно изобретению, полученной на стадии (а), для формирования изолирующего слоя, и

расплавленной смеси второй полупроводящей композиции, полученной на стадии (а), для формирования внешнего полупроводящего слоя; и

(в) сшивания в условиях проведения сшивания изолирующего слоя с получением шитого полимерного слоя, где не подвергнутая дегазации пластина толщиной 1 мм образца шитого полимерного слоя, который был приведен в непосредственный контакт с полупроводящей композицией, включающей полимер и сажу, в течение 24 ч при 70°C после отделения от полупроводящей композиции имеет электропроводность при постоянном токе 150 фСм/м или менее при 70°C и среднем электрическом поле 30 кВ/мм, причем электропроводность при постоянном токе измеряют в соответствии с "Методом определения электропроводности при постоянном токе", как описано в разделе "Методы определения".

Полиолефин

Приведенные далее в качестве примеров варианты осуществления, свойства и подгруппы полиолефинового компонента, подходящего для полимерной композиции (также являющиеся подходящими для композиции полимерного слоя, однако в данном разделе и то и другое названо полимерной композицией), являются обобщенными, так что могут быть использованы в любом порядке или комбинации для дальнейшего описания приведенных в качестве примеров вариантов осуществления полимерной композиции. Также следует понимать, что настоящее описание относится к полиолефину до сшивания.

Термин полиолефин означает как гомополимер олефина, так и сополимер олефина с одним или более сомономером(ми). Как хорошо известно, термин "сомономер" относится к сополимеризуемым звеньям сомономеров.

Полиолефин может представлять собой любой полиолефин, такой как любой обычный полиолефин, подходящий в качестве полимера в слое, например, изолирующем слое электрического кабеля, например силового кабеля.

Полиолефин может представлять собой, например, коммерчески доступный полимер или может быть получен в соответствии с известным способом полимеризации или аналогичным способом, описанным в химической литературе.

Кроме того, подходящий полиолефин может представлять собой полиэтилен, полученный в способе высокого давления, например полиэтилен низкой плотности ПЭНП, полученный в способе высокого давления. Термин "полимер ПЭНП" хорошо известен и описан в литературе. Несмотря на то, термин "ПЭНП" представляет собой аббревиатуру для полиэтилена низкой плотности, термин понимают как не ограничивающий диапазон плотности и включает полиэтилены высокого давления типа ПЭНП, имеющие низкую, среднюю и более высокие плотности. Термин "ПЭНП" описывает и характеризует свойства

только полиэтилена высокого давления с типичными характеристиками, такими как различное разветвление, по сравнению с ПЭ, полученным в присутствии катализатора полимеризации олефинов.

ПЭНП является указанным полиолефином и может представлять собой гомополимер этилена низкой плотности (в настоящем описании обозначен как гомополимер ПЭНП) или сополимер этилена низкой плотности с одним или более сомономерами (в настоящем описании обозначен как сополимер ПЭНП). Один или несколько сомономеров в сополимере ПЭНП могут быть подходящим образом выбраны из полярного сомономера(ов), неполярного сомономера(ов) или из смеси полярного сомономера(ов) и неполярного сомономера(ов) согласно настоящему описанию. Кроме того, указанный гомополимер ПЭНП или сополимер ПЭНП в качестве указанного полиолефина необязательно может быть ненасыщенным.

В качестве полярного сомономера для сополимера ПЭНП в качестве полиолефина можно использовать сомономер(ы), содержащий гидроксильную группу(ы), алкокси-группу(ы), карбонильную группу(ы), карбоксильную группу(ы), группу(ы) простого эфира или группу(ы) сложного эфира или их смесь. В дополнительном варианте осуществления изобретения в качестве указанного полярного сомономера используют сомономер(ы), содержащий карбоксильную и/или сложноэфирную группу. В еще одном дополнительном варианте осуществления полярный сомономер(ы) в составе сополимера ПЭНП выбран из группы, состоящей из акрилата(ов), метакрилата(ов) или ацетата(ов) или любых их смесей. Полярный сомономер(ы), если он присутствует в указанном сополимере ПЭНП, может быть выбран, например, из группы, состоящей из алкилакрилатов, алкилметакрилатов, или винилацетата, или их смеси. В еще одном варианте осуществления указанные полярные сомомеры могут быть выбраны из C₁-C₆-алкилакрилатов, C₁-C₆-алкилметакрилатов или винилацетата. В еще одном варианте осуществления указанный полярный сополимер ПЭНП представляет собой сополимер этилена с C₁-C₄-алкилакрилатом, таким как метил-, этил-, пропил- или бутилакрилат, или винилацетатом, или любой их смесью.

В качестве неполярного сомономера(ов) для сополимера ПЭНП в качестве указанного полиолефина можно использовать сомономер(ы), отличные от указанных выше полярных сомономеров. В еще одном варианте осуществления изобретения неполярные сомомеры не являются сомономером(ми), содержащим гидроксильную группу(ы), алкокси-группу(ы), карбонильную группу(ы), карбоксильную группу(ы), эфирную группу(ы) или сложноэфирную группу(ы). Одна из групп приведенного в качестве примера неполярного сомономера(ов) включает и предпочтительно может состоять из мононенасыщенного (то есть имеющего одну двойную связь) сомономера(ов), например олефинов, таких как альфа-олефины, например C₃-C₁₀-альфа-олефины, такие как пропилен, 1-бутен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, стирол, 1-октен, 1-нонен; полиненасыщенного (то есть имеющего более одной двойной связи) сомономера(ов); сомономера(ов), содержащего группу силана, или любых их смесей. Полиненасыщенные сомомеры дополнительно описаны далее в связи с ненасыщенными сополимерами ПЭНП.

Если полимер ПЭНП представляет собой сополимер, то он предпочтительно содержит от 0,001 до 50 мас.%, например от 0,05 до 40 мас.%, например менее 35 мас.%, например менее 30 мас.%, например менее 25 мас.% одного или более сомономеров.

Полимерная композиция, соответствующая ее полиолефиновый компонент, например полимер ПЭНП, необязательно может быть ненасыщенной, то есть полимерная композиция, соответствующая полиолефин, например полимер ПЭНП может содержать углерод-углеродные двойные связи. "Ненасыщенный" в данном описании означает, что полимерная композиция, соответствующая полиолефин, содержит (до сшивания полимерной композиции) углерод-углеродные двойные связи/1000 атомов углерода в общем количестве по меньшей мере 0,1, по меньшей мере 0,2, по меньшей мере 0,3 или альтернативно по меньшей мере 0,4/1000 атомов углерода.

Как хорошо известно, ненасыщенность полимерной композиции может быть обеспечена в том числе с помощью полиолефина, соединения(й) с низкой молекулярной массой (M_w), такого как ускоритель(и) сшивания или ингибитор(ы) преждевременной полимеризации или любой их комбинации. Общее количество двойных связей в настоящем описании означает двойные связи из известного источника(ов), добавленных специально для придания ненасыщенности. Если для обеспечения ненасыщенности выбирают два или более указанных источника двойных связей, то общее количество двойных связей в полимерной композиции означает сумму двойных связей, присутствующих в источниках двойной связи. Следует понимать, что для каждого выбранного источника для калибровки применяют характерное эталонное соединение для обеспечения количественного определения методом ИК-Фурье (ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье). Любые измерения двойных связей проводят до сшивания.

Если полимерная композиция является ненасыщенной до сшивания, то соответственно ненасыщенность обеспечена, по меньшей мере, за счет ненасыщенного полиолефинового компонента. Например, ненасыщенный полиолефин представляет собой ненасыщенный полиэтилен, такой как ненасыщенный полимер ПЭНП, например ненасыщенный гомополимер ПЭНП или ненасыщенный сополимер ПЭНП. Если полиненасыщенные сомомеры присутствуют в полимере ПЭНП в качестве указанного ненасыщенного полиолефина, то полимер ПЭНП представляет собой ненасыщенный сополимер ПЭНП.

В варианте осуществления настоящего изобретения определение термина "общее количество углерод-углеродных двойных связей" дано для ненасыщенного полиолефина и относится, если не указано

иное, к общему количеству двойных связей, источником которых являются винильные группы, винилиденные группы и транс-виниленовые группы, если присутствуют. Следует понимать, что полиолефин необязательно содержит все три вышеуказанных типа двойных связей. Тем не менее, для любого из трех типов, если он присутствует, рассчитывают "общее количество углерод-углеродных двойных связей". Измерение количества каждого типа двойной связи описано в разделе "Методы определения".

Если гомополимер ПЭНП является ненасыщенным, то ненасыщенность может быть обеспечена, например, с помощью агента передачи цепи, такого как пропилен, и/или за счет условий полимеризации. Если сополимер ПЭНП является ненасыщенным, то ненасыщенность может быть обеспечена одним или более из следующих способов: с помощью агента передачи цепи, с помощью одного или более полиненасыщенных сомономеров или за счет условий полимеризации. Хорошо известно, что выбранные условия полимеризации, такие как максимальная температура и давление, способны влиять на степень ненасыщенности. В случае ненасыщенного сополимера ПЭНП предпочтительно, чтобы он представлял собой ненасыщенный сополимер ПЭНП этилена по меньшей мере с одним полиненасыщенным сомономером, и, возможно, с другим сомономером(ми), таким как полярный сомономер(ы), который предпочтительно выбирают из сомономер(ов) акрилата или ацетата. Например, ненасыщенный сополимер ПЭНП представляет собой ненасыщенный сополимер ПЭНП этилена с, по меньшей мере, полиненасыщенным сомономером(ми).

Полиненасыщенные сомомеры, подходящие для ненасыщенного полиолефина, состоят, например, из прямой углеродной цепи по меньшей мере с 8 атомами углерода и по меньшей мере 4 атомами углерода между несопряженными двойными связями, по меньшей мере одна из которых является концевой, например указанный полиненасыщенный сомономер представляет собой диен, предпочтительно диен, содержащий по меньшей мере восемь атомов углерода, при этом первая углерод-углеродная двойная связь является концевой, а вторая углерод-углеродная двойная связь не является сопряженной с первой связью. Приведенные в качестве примеров диены выбирают из C_8 - C_{14} несопряженных диенов или их смесей, например из 1,7-октадиена, 1,9-декадиена, 1,11-додекадиена, 1,13-тетрадекадиена, 7-метил-1,6-октадиена, 9-метил-1,8-декадиена или их смесей. Например, диен выбирают из 1,7-октадиена, 1,9-декадиена, 1,11-додекадиена, 1,13-тетрадекадиена или любой их смеси, однако не ограничиваются указанными выше диенами.

Хорошо известно, что, например, пропилен можно использовать в качестве сомономера и/или в качестве агента передачи цепи, при этом пропилен может внести свой вклад в общее количество углерод-углеродных двойных связей, например в общее количество винильных групп. При использовании соединения, которое может также действовать как сомономер, например пропилена, в качестве агента передачи цепи для создания двойных связей, указанный сополимеризующийся сомономер не учитывают в содержании сомономера в настоящем описании.

Если полиолефин, например полимер ПЭНП, является ненасыщенным, то он имеет, например, общее количество углерод-углеродных двойных связей, которые происходят из винильных групп, винилиденных групп и транс-виниленовых групп, если они присутствуют, более 0,1, более 0,2, более 0,3, более 0,4 или в качестве альтернативы более 0,5/1000 атомов углерода. Верхний предел количества углерод-углеродных двойных связей в полиолефине не ограничивается и может составлять, например, менее 5,0/1000 атомов углерода, например менее 3,0/1000 атомов углерода.

В некоторых вариантах осуществления, например, когда требуется более высокая степень сшивания при низком содержании пероксида, общее количество углерод-углеродных двойных связей, которые происходят из винильных групп, винилиденных групп и транс-виниленовых групп, если они присутствуют, в ненасыщенном ПЭНП предпочтительно составляет более 0,50/1000 атомов углерода, предпочтительно более 0,60/1000 атомов углерода. Такое большее количество двойных связей целесообразно, например, если требуется высокая скорость изготовления кабеля и/или требуется свести к минимуму или устранить проблемы, связанные с провисанием и/или деформацией, которые могут возникнуть, например, в зависимости от желаемого конечного применения и/или способа изготовления кабеля. Более высокое количество двойных связей в сочетании с "низким" содержанием пероксида по изобретению также является целесообразным для применения в кабелях, например силовых кабелях постоянного тока, для которых существуют очень высокие требования к механическим свойствам и/или теплостойкости материала слоя, например изолирующего слоя.

Кроме того, полиолефин является, например, ненасыщенным и содержит по меньшей мере винильные группы, и общее количество винильных групп составляет, например, более 0,01/1000 атомов углерода, например, более 0,05/1000 атомов углерода, например, более 0,08/1000 атомов углерода и, например, более 0,11 атомов/1000 углерода. Кроме того, общее количество винильных групп составляет, например, менее 4,0/1000 атомов углерода. Полиолефин до сшивания содержит винильные группы в общем количестве, например, более 0,20/1000 атомов углерода, например, более 0,30/1000 атомов углерода и, например, более 0,40/1000 атомов углерода. В некоторых вариантах осуществления с высокими требованиями, например в силовых кабелях постоянного тока, по меньшей мере один слой, например изолирующий слой, содержит полимер ПЭНП, например сополимер ПЭНП, содержащий винильные группы в общем количестве более 0,50/1000 атомов углерода.

Кроме того, изобретение относится к сшитой полимерной композиции согласно настоящему описанию, в которой полиолефин до сшивания содержит, по крайней мере, винильные группы, и общее количество винильных групп составляет более 0,01/1000 атомов углерода, например, более 0,05/1000 атомов углерода, например, более 0,08/1000 атомов углерода и, например, более 0,11/1000 атомов углерода.

Ненасыщенность также способствует указанному требуемому соотношению между низкой электропроводностью при постоянном токе и механическими свойствами. В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения полиолефин в полимерной композиции представляет собой ненасыщенный сополимер ПЭНП этилена по меньшей мере с одним полиненасыщенным сомономером, например диеном, как определено выше, а также необязательно с другим сомономером(ми), и имеет общее количество углерод-углеродных двойных связей, которые происходят из винильных групп, винилиденовых групп и транс-виниленовых групп, если они присутствуют, как определено выше, например, общее количество винильных групп составляет, как определено выше. Применение указанного ненасыщенного сополимера ПЭНП является очень целесообразным для еще большего уменьшения электропроводности сшитой полимерной композиции при постоянном токе, например изолирующего слоя силового кабеля, такого как силовой кабель постоянного тока.

Как правило, плотность полиолефина, подходящего для применения в проводах и кабелях, например полимера ПЭНП, составляет более 860 кг/м³. Плотность полиолефина, например полимера ПЭНП, гомо- или сополимера этилена, составляет, например, не более 960 кг/м³, например от 900 до 945 кг/м³. ПТР₂ (2,16 кг, 190°C) полиолефина, например полимера ПЭНП, составляет, например, от 0,01 до 50 г/10 мин, например, от 0,1 до 20 г/10 мин и, например, от 0,2 до 10 г/10 мин.

Полиолефин по изобретению, например, получают при высоком давлении посредством полимеризации, инициированной свободными радикалами (радикальная полимеризация при высоком давлении). Реактор высокого давления может быть, например, хорошо известным трубчатый или автоклавным реактором или комбинацией трубчатого и автоклавного реактора. В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения реактор высокого давления представляет собой трубчатый реактор. Полиолефин представляет собой, например, ненасыщенный гомополимер ПЭНП или сополимер ПЭНП этилена с одним или более сомономером(ми), как определено выше. Полимер ПЭНП, получаемый способом по изобретению, обеспечивает, например, предпочтительные электрические свойства, как определено в настоящем описании. Полимеризация высокого давления и регулирование условий способа для дополнительного изменения других свойств полиолефина в зависимости от желаемого конечного применения хорошо известны, описаны в литературе и могут быть легко использованы специалистом. Подходящие температуры полимеризации составляют до 400°C, например от 80 до 350°C, давление от 70 МПа, например от 100 до 400 МПа, например от 100 до 350 МПа. Давление можно измерять, по меньшей мере, после стадии сжатия и/или после трубчатого реактора. Температуру можно измерять в нескольких точках на протяжении всех стадий.

После отделения полученный полимер, как правило, находится в виде расплава полимера, который обычно смешивают и гранулируют в секции гранулирования, например в гранулирующем экструдере, выполненном в соединении с системой реактора высокого давления. Необязательно в указанный смеситель известным способом можно вводить добавку(и), такие как антиоксидант(ы), для получения полимерной композиции.

Более подробную информацию о получении (со)полимеров этилена методом радикальной полимеризации при высоком давлении можно найти, в частности, в Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6 (1986), pp 383-410 и Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: Polyethylene: High-pressure, R.Klimesch, D.Littmann and F.-O. Mähling pp. 7181-7184.

При получении ненасыщенного сополимера ПЭНП этилена, как хорошо известно, содержание двойных связей С-С можно регулировать путем полимеризации этилена, например в присутствии одного или более полиненасыщенных сомономеров, агента(ов) передачи цепи, с помощью условий способа или любых их комбинаций, например путем использования требуемого соотношения подачи мономера, например этилена и полиненасыщенного сомономера и/или агента передачи цепи в зависимости от природы и количества двойных связей С-С, которое необходимо получить для ненасыщенного ПЭНП сополимера. В частности, в документе WO 9308222 описана радикальная полимеризация этилена с полиненасыщенными мономерами при высоком давлении. В результате ненасыщенность может быть равномерно распределена по цепи полимера, как при статистической сополимеризации. Кроме того, например, в документе WO 9635732 описана радикальная полимеризация этилена и определенного типа полиненасыщенных α,ω -дивинилсилоксанов при высоком давлении.

Полимерная композиция (или композиция полимерного слоя, в данном разделе обе названы "полимерной композицией")

До сшивания полимерная композиция содержит по меньшей мере один пероксид, необязательно в присутствии антиоксиданта, и "по меньшей мере один" пероксид содержит по меньшей мере одну связь -O-O-.

Следует понимать, что в случае применения двух или более различных пероксидных продуктов в полимерной композиции количество (в ммоль) -O-O-/кг композиции полимера, определенное выше, да-

лее в описании или в формуле изобретения является суммой количества -О-О-/кг полимерной композиции для каждого пероксидного продукта. В качестве неограничивающих примеров подходящих органических пероксидов можно привести ди-трет-амилпероксид, 2,5-ди(трет-бутилперокси)-2,5-диметил-3-гексин, 2,5-ди(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексан, трет-бутилкумилпероксид, ди(трет-бутил)пероксид, дикумилпероксид, бутил-4,4-бис(трет-бутилперокси)валерат, 1,1-бис(трет-бутилперокси)-3,3,5-триметилциклогексан, трет-бутилпероксибензоат, дибензоилпероксид, бис(трет-бутилперокси)изопропилбензол, 2,5-диметил-2,5-ди(бензоилперокси)гексан, 1,1-ди(трет-бутилперокси)циклогексан, 1,1-ди(трет-амилперокси)циклогексан или любые их смеси. Кроме того, пероксид, например, выбирают из 2,5-ди(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексана, ди(трет-бутилперокси)изопропилбензола, дикумилпероксида, трет-бутилкумилпероксида, ди(трет-бутил)пероксида или их смесей. Кроме того, пероксид представляет собой, например, дикумилпероксид.

Кроме того, до сшивания сшитая полимерная композиция по настоящему изобретению содержит менее 0,05 мас.% 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена.

Также до сшивания сшитая полимерная композиция по настоящему изобретению может содержать в дополнение к полиолефину и пероксиду(ам), антиоксиданту(ам) менее 0,05 мас.% 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена, а также дополнительный компонент(ы), такой как полимерный компонент(ы) и/или добавка(и), примером добавки(ок) являются стабилизатор(ы), технологическая добавка(и), антипирен(ы), добавка(и), замедляющая водный триинг, поглотитель(и) кислот или ионов, неорганический наполнитель(и) и стабилизатор(ы) напряжения, как известно в области технологии полимеров. Добавки применяются в обычных количествах, хорошо известных специалистам в данной области, например, как указано выше в настоящем описании.

Полимерная композиция по настоящему изобретению содержит, как правило, по меньшей мере 50 мас.%, например, по меньшей мере 60, например, по меньшей мере 70, например, по меньшей мере 75, например, от 80 до 100 и, например, от 85 до 100 мас.% полиолефина в расчете на общую массу полимерного компонента(ов), присутствующего в полимерной композиции. Приведенная в качестве примера полимерная композиция состоит из полиолефина в качестве единственного полимерного компонента. Следует понимать, что в настоящем описании полимерная композиция может содержать дополнительные компоненты, не являющиеся полимерными компонентами, такие как добавки, соответствующие уже указанным в настоящем описании, которые необязательно можно добавлять в смесь с полимером-носителем, то есть в так называемую маточную смесь.

Полимерная композиция соответственно состоит из полиолефина, например полиэтилена, например гомо- или сополимера ПЭНП, который необязательно может быть ненасыщенным до сшивания, в качестве единственного полиолефинового компонента.

Конечные использования и конечные применения изобретения

Новая сшитая полимерная композиция по настоящему изобретению является весьма подходящей для самых разнообразных конечных применений полимеров. В качестве примеров можно привести применение сшитой полимерной композиции для проводов и кабелей, например одного или более слоев силового кабеля.

Под силовым кабелем понимают кабель, передающий энергию при любом напряжении, как правило, кабель работает при напряжении выше 1 кВ. Напряжение, подаваемое на силовую кабель, может быть переменным, постоянным или переходным (импульсным). Полимерная композиция по настоящему изобретению является весьма подходящей для силовых кабелей, работающих при напряжениях выше 320 кВ, такие кабели включают силовые кабели высокого напряжения и сверхвысокого напряжения, причем кабели сверхвысокого напряжения работают при еще более высоких напряжениях. Значения приведенных терминов хорошо известны, они обозначают уровень рабочего напряжения таких кабелей. Для силовых кабелей постоянного тока высокого напряжения и постоянного тока сверхвысокого напряжения рабочее напряжение в данном описании определено как электрическое напряжение между землей и проводником кабеля высокого напряжения. Как правило, силовой кабель постоянного тока высокого напряжения работает при напряжении 40 кВ и выше и даже при напряжении 50 кВ и выше. Силовой кабель, работающий при значительно более высоких напряжениях, известен в данной области техники как силовой кабель постоянного тока сверхвысокого напряжения, которое на практике может достигать 900 кВ и выше.

Сшитая полимерная композиция хорошо подходит для применения в качестве материала слоя для силового кабеля переменного тока или постоянного тока, например для силового кабеля постоянного тока, такого как силовой кабель постоянного тока, работающий при напряжениях выше 320 кВ, типа хорошо известного силового кабеля постоянного тока высокого напряжения или силового кабеля постоянного тока сверхвысокого напряжения, как определено выше.

Предложен силовой кабель, например силовой кабель постоянного тока, содержащий проводник, окруженный одним или более слоями, например по меньшей мере изолирующим слоем, например по меньшей мере внутренним полупроводящим слоем, изолирующим слоем и внешним полупроводящим слоем в указанном порядке, в котором по меньшей мере один из указанных слоев, например изолирующий слой, содержит сшитую полимерную композицию согласно настоящему описанию.

Изолирующий слой силового кабеля, например силового кабеля постоянного тока, например, со-

держит указанный сшитый ненасыщенный сополимер ПЭНП, как определено выше.

Термин "проводник" означает в данном документе, что проводник содержит один или несколько проводов. Кроме того, кабель может содержать один или несколько таких проводников. Например, проводник представляет собой электрический проводник и содержит один или несколько металлических проводов.

Как хорошо известно, кабель необязательно может содержать дополнительные слои, например слои, окружающие изолирующий слой, или, если они присутствуют, внешние полупроводящие слои, такие как на экран(ы), слой оболочки, другой защитный слой(и) или любые их комбинации.

Например, в одном варианте осуществления настоящего изобретения обеспечено получение сшиваемого силового кабеля постоянного тока, например сшиваемого силового кабеля постоянного тока высокого напряжения, содержащего проводник, окруженный внутренним полупроводящим слоем, изолирующим слоем и внешним полупроводящим слоем в указанном порядке, при этом способ получения включает следующие стадии:

(а) обеспечение и смешивание, например смешивание в расплаве в экструдере, сшиваемой первой полупроводящей композиции, содержащей полимер, сажу и необязательно дополнительный компонент(ы) для внутреннего полупроводящего слоя,

обеспечение и смешивание, например смешивание в расплаве в экструдере, сшиваемой полимерной композиции согласно изобретению для изолирующего слоя,

обеспечение и смешивание, например смешивание в расплаве в экструдере, второй полупроводящей композиции, которая является, например, сшиваемой и содержит полимер, сажу и необязательно дополнительный компонент(ы) для внешнего полупроводящего слоя;

(б) нанесение на проводник, например, путем совместной экструзии, расплавленной смеси первой полупроводящей композиции, полученной на стадии (а), для формирования внутреннего полупроводящего слоя,

расплавленной смеси полимерной композиции согласно изобретению, полученной на стадии (а), для формирования изолирующего слоя, и

расплавленной смеси второй полупроводящей композиции, полученной на стадии (а), для формирования внешнего полупроводящего слоя;

(в) необязательно осуществление сшивания в условиях проведения сшивания одной или более полимерных композиций, выбранных из композиции изолирующего слоя, полупроводящей композиции внутреннего полупроводящего слоя и полупроводящей композиции внешнего полупроводящего слоя полученного кабеля, например, по меньшей мере, полимерной композиции изолирующего слоя, например полимерной композиции изолирующего слоя, полупроводящей композиции внутреннего полупроводящего слоя и полупроводящей композиции внешнего полупроводящего слоя.

Полимер в первой и второй полупроводящих композициях представляет собой, например, полиолефин согласно описанию полимерной композиции по настоящему изобретению или другой полиолефин.

Кроме того, сажа в составе первой и второй полупроводящей композиции может представлять собой любую электропроводящую сажу. Сажа может соответственно обладать одним или несколькими из следующих свойств: а) размер первичных частиц, выраженный как среднечисленный диаметр частиц в соответствии с ASTM D3849-95a, составляет по меньшей мере 5 нм; б) йодное число в соответствии с ASTM D1510 составляет по меньшей мере 30 мг/г; в) число абсорбции масла, измеренное в соответствии с ASTM D2414, составляет по меньшей мере 30 мл/100 г. Неограничивающие примеры подходящей сажи включают печные сажи и ацетиленовые сажи.

В одном из примеров группы печных саж размер первичных частиц составляет 28 нм или менее. Средний размер первичных частиц определяют как среднечисленный диаметр частиц, измеренный в соответствии с ASTM D3849-95a. Йодное число печных саж этой категории может, например, составлять от 60 до 300 мг/г в соответствии с ASTM D1510. Кроме того, число абсорбции масла (в этой категории) может, например, составлять от 50 до 225 мл/100 г, например от 50 до 200 мл/100 г при измерении в соответствии с ASTM D2414.

В другом примере группы печных саж размер первичных частиц составляет более 28 нм. Средний размер первичных частиц определяют как среднечисленный диаметр частиц, измеренный в соответствии с ASTM D3849-95a. Йодное число печных саж этой категории может, например, составлять от 30 до 200 мг/г в соответствии с ASTM D1510. Кроме того, число абсорбции масла (в этой категории) может, например, составлять от 80 до 300 мл/100 г при измерении в соответствии с ASTM D2414.

Другие подходящие сажи можно получить любым другим способом или подвергнуть дополнительной переработке. Подходящие углеродные сажи для указанных первой и второй полупроводящих композиций можно охарактеризовать, например, их чистотой. Таким образом, группа подходящих саж может иметь зольность менее 0,2 мас.% при измерении в соответствии с ASTM D1506, остаток на сите 325 меш менее 30 ч./млн в соответствии с ASTM D1514 и общее содержание серы менее 1 мас.% в соответствии с ASTM D1619.

Термин "печная сажа" является общепризнанным для известного типа сажи, который получают в реакторе печного типа. Примеры различных типов сажи, способы получения и реакторы указаны, на-

пример, в EP 629222, выданном компании Cabot, а также документах US 4391789, US 3922335 и US 3401020. Примеры коммерческих марок сажи описаны в ASTM D1765-98b, например N351, N293 и N550.

Печные сажи обычно различают от ацетиленовых саж, представляющих собой другой подходящий тип углеродной сажи, который может применяться для полупроводящей композиции. Ацетиленовые сажи получают путем взаимодействия ацетилена и ненасыщенных углеводородов, например, как описано в US 4340577.

Размер частиц в группе подходящих ацетиленовых саж может составлять более 20 нм, например от 20 до 80 нм. Средний размер первичных частиц определяют как среднечисленный диаметр частиц, измеренный в соответствии с ASTM D3849-95a. Кроме того, подходящие ацетиленовые сажи этой категории имеют йодное число от 30 до 300 мг/г, например от 30 до 150 мг/г, в соответствии с ASTM D1510. Кроме того, число абсорбции масла (в этой категории) может, например, составлять от 80 до 300 мл/100 г, например от 100 до 280 мл/100 г, при измерении в соответствии с ASTM D2414. Термин "ацетиленовая сажа" является общепризнанным, хорошо известны ацетиленовые сажи, например, компании Denka.

Кроме того, указанные первая и вторая полупроводящие композиции могут, например, быть одинаковыми.

Смешивание в расплаве означает смешивание при температуре выше температуры плавления по меньшей мере основного полимерного компонента(ов) полученной смеси, как правило, смешивание в расплаве проводят при температуре по меньшей мере на 10-15°C выше температуры плавления или размягчения полимерного компонента(ов).

Термин "совместная экструзия" означает в настоящем описании, что при наличии двух или более слоев указанные слои можно экструдировать на отдельных стадиях, или по меньшей мере два или все указанные слои можно экструдировать совместно на одной стадии экструзии, как хорошо известно в данной области техники. Термин "совместная экструзия" означает в данном описании также то, что весь или часть слоя (ев) формируют одновременно с использованием одной или более экструзионных головок. Например, можно использовать тройную экструзию для формирования трех слоев. При формировании слоя с использованием более чем одной экструзионной головки можно, например, экструдировать слои с использованием двух экструзионных головок, при этом первая экструзионная головка предназначена для формирования внутреннего полупроводящего слоя и внутренней части изолирующего слоя, а вторая экструзионная головка предназначена для формирования внешнего изолирующего слоя и внешнего полупроводящего слоя.

Как хорошо известно, полимерную композицию по настоящему изобретению, а также необязательные и приведенные в качестве примеров первую и вторую полупроводящие композиции можно получить до или в ходе способа получения кабеля. Кроме того, полимерная композиция по настоящему изобретению, а также необязательные и приведенные в качестве примеров первая и вторая полупроводящие композиции могут независимо друг от друга содержать часть компонента(ов) или полностью компонент(ы) перед введением на стадию (а) способа получения кабеля, то есть стадию смешивания (в расплаве).

Стадию смешивания (а) полимерной композиции по настоящему изобретению, а также необязательных и приведенных в качестве примеров первой и второй полупроводящих композиций осуществляют, например, в кабельном экструдере. Стадия (а) способа получения кабеля может необязательно включать отдельную стадию смешивания, например в смесителе, соединенном с кабельным экструдером и находящимся до него на линии производства кабеля. Смешивание в предшествующем отдельном смесителе можно осуществлять путем смешивания с внешним нагревом (нагрев от внешнего источника) компонента(ов) или без внешнего нагрева. Если в способе получения кабеля к полиолефину добавляют пероксид(ы), антиоксидант(ы), менее 0,05 мас.% 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена и частично или полностью необязательный дополнительный компонент(ы) полимерной композиции по настоящему изобретению, такой как дополнительная добавка(и), а также необязательные и приведенные в качестве примера первую и вторую полупроводящие композиции, то добавление(я) можно осуществлять на любой стадии в ходе стадии перемешивания (а), например в дополнительном отдельном смесителе, предшествующем кабельному экструдеру, или в любой точке(ах) кабельного экструдера. Добавление пероксида(ов), антиоксиданта(ов), менее 0,05 мас.% 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена и необязательной добавки(ок) можно выполнять одновременно или добавлять по отдельности, предпочтительно в жидкой форме или в виде хорошо известной маточной смеси на любой стадии в ходе стадии смешивания (а).

Полимерная композиция и дополнительные первая и вторая полупроводящие композиции для применения в способе получения кабеля могут быть, например, в виде порошка, зерен или гранул. Гранулы могут быть любого размера и формы.

Кроме того, расплав смеси полимерной композиции можно получить, например, на стадии смешивания расплава, состоит из полиолефина согласно изобретению в качестве единственного компонента полимера. Необязательную добавку(и), приведенную в качестве примера, можно добавлять к полимерной композиции саму по себе или в виде смеси с полимером-носителем, то есть в виде так называемой маточной смеси.

Температуры переработки и устройства хорошо известны в данной области техники, для способа согласно настоящему изобретению подходят, например, традиционные смесители и экструдеры, такие

как экструдер с одинарным и двойным шнеками.

Толщина изолирующего слоя силового кабеля, например кабеля постоянного тока, такого как силовой кабель постоянного тока высокого напряжения или постоянного тока сверхвысокого напряжения, как правило, составляет 2 мм или более, например по меньшей мере 3 мм, например по меньшей мере от 5 до 100 мм, например от 5 до 50 мм, при измерении поперечного сечения изолирующего слоя кабеля.

Методы определения

Для определения свойств использовали следующие методы, если в описании или экспериментальной части не указано иное.

Мас. %: массовый процент.

Показатель текучести расплава

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли в соответствии с ISO 1133 и указывали в г/10 мин. ПТР является показателем текучести и, следовательно, технологичности полимера. Чем выше показатель текучести расплава, тем ниже вязкость полимера. ПТР для полиэтиленов определяли при 190°C, возможно определение при различных нагрузках, таких как 2,16 кг (ПТР₂) или 21,6 кг (ПТР₂₁).

Плотность

Плотность измеряли в соответствии с ISO 1183-1/метод А. Подготовку образца проводили в соответствии с ISO 1872-2, табл. 3 Q (прямое прессование).

Содержание сомономера

а) Количественное определение содержания альфа-олефина в линейных полиэтиленах низкой плотности и полиэтиленах низкой плотности с помощью ЯМР-спектроскопии.

Содержание сомономера определяли с помощью количественной спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода-13 (ЯМР) после интерпретации основных спектров (J. Randall JMS - Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201-317 (1989)). Экспериментальные параметры были скорректированы для измерения количественных спектров для данной конкретной задачи.

В частности, ЯМР-спектроскопию в растворе проводили с использованием спектрометра Bruker Avance III 400. Гомогенные образцы приготовили путем растворения примерно 0,200 г полимера в 2,5 мл дейтерированного тетрагидрофурана в 10 мм пробирках с использованием нагревательного блока и вращающейся трубчатой печи при 140°C. Регистрировали одноимпульсные 13С ЯМР-спектры в условиях развязки от протонов с ядерным эффектом Оверхаузера (с управляемой мощностью) с использованием следующих параметров измерения: угол отклонения вектора намагниченности 90°, 4 холостых скана, 4096 импульсов за время измерения 1,6 с, ширина спектра 20 кГц, температура 125°C, двухуровневая схема развязки от протонов WALTZ и задержка релаксации 3,0 с. Полученные от пламенно-ионизационного детектора данные были обработаны с использованием следующих параметров: нулевое заполнение до начала отсчета 32к и аподизация с использованием гауссовой вырезающей функции; автоматическая фазовая коррекция нулевого и первого порядка и автоматическая коррекция базовой линии с использованием полинома пятого порядка в интересующей области.

Количества рассчитывали с использованием простых скорректированных соотношений составных частей сигнала на репрезентативных участках на основе методов, хорошо известных в данной области техники.

б) Содержание полярных сомономеров в полиэтилене низкой плотности.

(1) Полимеры с содержанием звеньев полярных сомономеров >6 мас. %.

Содержание сомономера (мас. %) определяли известным способом на основе определения методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье) при проведении калибровки с помощью количественной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Далее приведен пример определения содержания полярных сомономеров в сополимерах этилена с этилакрилатом, этилена с бутилакрилатом и этилена с метилакрилатом. Образцы пленки из полимеров были приготовлены для измерения методом ИК-Фурье: пленку толщиной 0,5-0,7 мм использовали для сополимера этилена с бутилакрилатом и сополимера этилена с этилакрилатом, а пленку толщиной 0,10 мм для сополимера этилена с метилакрилатом в количестве >6 мас. % Пленки прессовали с помощью пресса для пленки компании Spessac при 150°C под нагрузкой примерно 5 т в течение 1-2 мин, а затем охлаждали холодной водой неконтролируемым образом. Измерили точную толщину полученных образцов пленки.

После проведения анализа методом ИК-Фурье провели базовые линии в режиме поглощения для пиков, которые необходимо проанализировать. Пик поглощения для сомономера нормализовали с пиком поглощения полиэтилена (например, высоту пика для бутилакрилата или этилакрилата при 3450 см⁻¹ разделили на высоту пика полиэтилена при 2920 см⁻¹). Процедуру калибровки методом ЯМР-спектроскопии провели обычным способом, который хорошо описан в литературе и поясняется далее.

Для определения содержания метилакрилата приготовили образец пленки толщиной 0,10 мм. После анализа максимального поглощения для пика метакрилата при 3455 см⁻¹ вычитали величину поглощения для базовой линии при 2475 см⁻¹ ($A_{\text{метилакрилат}} - A_{2475}$). Затем из максимального пика поглощения для пика полиэтилена при 2660 см⁻¹ вычитали величину поглощения для базовой линии при 2475 см⁻¹ ($A_{2660} - A_{2475}$). После этого рассчитали соотношение между ($A_{\text{метилакрилат}} - A_{2475}$) и ($A_{2660} - A_{2475}$) обычным способом, хорошо описанным в литературе.

Мас.% можно перевести в мол.% путем расчета. Расчет хорошо описан в литературе.

Количественное определение содержания сополимера в полимерах методом ЯМР-спектроскопии.

Содержание сомономера определяли с помощью количественной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) после идентификации основных пиков (например, "NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives", A.J. Brandolini and D.D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc. New York). Параметры эксперимента были скорректированы для проведения измерений количественных спектров для данной конкретной задачи (например, "200 and More NMR Experiments: A Practical Course", S. Berger and S. Braun, 2004, Wiley-VCH, Weinheim). Количества рассчитывали известным в данной области техники способом с использованием простых скорректированных соотношений составных частей сигнала на репрезентативных участках.

(2) Полимеры с содержанием звеньев полярного сомономера 6 мас.% или менее.

Содержание сомономера (мас.%) определяли известным способом на основе определения методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье) при проведении калибровки с помощью количественной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Далее приведен пример определения содержания полярного сомономера в сополимерах этилена с бутилакрилатом и этилена с метилакрилатом. Для измерения ИК-Фурье приготовили образцы пленки толщиной от 0,05 до 0,12 мм, как описано выше для способа 1). Измерили точную толщину полученных образцов пленки. После проведения анализа методом ИК-Фурье провели базовые линии в режиме поглощения для пиков, которые необходимо проанализировать. Из максимального поглощения для пика сомономера (например, для метилакрилата при 1164 см^{-1} и бутилакрилата при 1165 см^{-1}) вычитали величину поглощения для базовой линии при 1850 см^{-1} ($A_{\text{полярный сомономер}} - A_{1850}$). Затем из максимального пика поглощения для пика полиэтилена при 2660 см^{-1} вычитали величину поглощения для базовой линии при 1850 см^{-1} ($A_{2660} - A_{1850}$). Затем рассчитывали соотношение между ($A_{\text{сомономер}} - A_{1850}$) и ($A_{2660} - A_{1850}$). Процедуру калибровки ЯМР-спектроскопии проводили обычным способом, который хорошо изложен в литературе, как описано выше для способа 1).

Мас.% можно перевести в мол.% путем расчета, способ выполнения расчета хорошо изложен в литературе.

Степень кристалличности и температуру плавления измерили методом ДСК с помощью дифференциального сканирующего калориметра Q2000 компании TA Instruments. Температуру изменяли следующим образом: сначала нагревали от 30 до 180°C , выдерживали при 180°C в течение 2 мин, затем охлаждали до -15°C , выдерживали при -15°C в течение 2 мин, после чего нагревали до 180°C . Скорости нагрева и охлаждения составляли $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Образцы подвергали отверждению при 180°C в течение 10 мин, а затем проводили дегазацию в вакууме при 70°C в течение ночи для удаления все пероксидных побочных продуктов до проведения измерений степени кристалличности и температуры расплава. Температура плавления, T_m , представляет собой температуру, при которой тепловой поток в направлении образца находится на максимуме.

Степень кристалличности:

$$\text{Кристалличность}\% = 100 \times \Delta H_f / \Delta H_{100}\%$$

где $\Delta H_{100}\%$ (Дж/г) составляет 290,0 для ПЭ (L.Mandelkem, Macromolecular Physics, Vol. 1-3, Academic Press, New York 1973, 1976 & 1980). Степень кристалличности оценивали при 20°C .

Метод определения электропроводности при постоянном токе

Пластины получили способом прямого прессования из гранул полимерных композиций, подлежащих испытанию. Также способом прямого прессования получили пластины из гранул полупроводящей полимерной композиции. Пластины из полимерных композиций, подлежащих испытанию, имели толщину 1 мм и диаметр 260 мм, а пластины из полупроводящей полимерной композиции имели толщину 0,3 мм и диаметр 260 мм.

Пластины, состоящие из подлежащих испытанию полимерных композиций, и пластины, состоящие из полупроводящей полимерной композиции, соответственно были получены способом прямого прессования в течение 600 с при температуре 130°C и 2,6 МПа. Затем через 5 мин температуру повысили до 180 или 250°C . После этого поддерживали постоянную температуру 180 или 250°C в течение 1000 с, за это время произошло полное сшивание пластин с помощью пероксида, присутствующего в тестируемой полимерной композиции. Наконец, температуру понизили до комнатной температуры при скорости охлаждения $15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, после чего сбросили давление.

На стадии кондиционирования одну пластинку, состоящую из подлежащей испытанию сшитой полимерной композиции, и одну пластинку, состоящую из полупроводящей полимерной композиции, выдерживали вместе в непосредственном контакте друг с другом в закрытом алюминиевом пакете при 70°C в течение 24 ч. Во время хранения на верхнюю часть пластин воздействовали давлением 1530 Па с помощью груза. После стадии кондиционирования пластины разделили и измерили электропроводность при постоянном токе для пластины, состоящей из сшитой полимерной композиции, подлежащей испытанию.

Источник высокого напряжения соединили с верхним электродом для подачи напряжения на испы-

тумый образец, то есть пластину, состоящую из подлежащей испытанию сшитой полимерной композиции. Результирующий ток, протекающий через образец, измеряли с помощью электрометра/пикоамперметра. Измерительная ячейка представляла собой трехэлектродную систему с медными электродами, помещенными в нагревательную печь с циркулирующим сухим сжатым воздухом для поддержания постоянной влажности.

Диаметр измерительного электрода составлял 100 мм. Были приняты меры предосторожности для предотвращения искрового разряда с закругленных краев электродов.

Поданное напряжение составляло 30 кВ постоянного тока, что означает среднее электрическое поле 30 кВ/мм. Температура составляла 70°C. Ток через пластину регистрировали на протяжении всего эксперимента в течение 24 ч. Величину тока через 24 ч использовали для расчета электропроводности образца, то есть пластины, состоящей из подлежащей испытанию сшитой полимерной композиции.

Метод определения количества двойных связей в полимерной композиции или в полимере
Количественное определение двойных углерод-углеродных связей
методом ИК-спектроскопии

Для определения количества двойных углерод-углеродных связей (C=C) использовали количественный анализ в инфракрасной (ИК) спектроскопии. В частности, использовали ИК-Фурье спектроскопию для исследования твердых тел (Perkin Elmer 2000). Калибровку проводили путем предварительного определения молярного коэффициента экстинкции функциональных групп C=C в репрезентативных низкомолекулярных контрольных соединениях известной структуры.

Количество данной функциональной группы C=C, содержащей компоненты (N), определяли как количество углерод-углеродных двойных связей на тысячу атомов углерода в целом (C=C/1000C) в соответствии с:

$$N = (A \times 14) / (E \times L \times D)$$

где A - максимальное поглощение, выраженное как высота пика, E - молярный коэффициент экстинкции соответствующей группы (л·моль⁻¹·мм⁻¹), L - толщина пленки (мм) и D - плотность материала (г·см⁻³).

Для систем, содержащих ненасыщенные связи, рассмотрели три типа функциональных групп, содержащих C=C, каждый с характерным деформационным колебанием C=CH, и каждый калибровали для различного эталонного соединения с определением отдельных коэффициентов экстинкции:

винил (R-CH=CH₂) около 910 см⁻¹ на основе 1-децена[дец-1-ен] в результате дает E=13,13 л·моль⁻¹·мм⁻¹;
винилиден (RR'C=CH₂) около 888 см⁻¹ на основе 2-метил-1-гептена [2-метилгепт-1-ен] в результате дает E=18,24 л·моль⁻¹·мм⁻¹;
транс-винилен (R-CH=CH-R') около 965 см⁻¹ на основе транс-4-децена [(E)-дец-4-ен] в результате дает E=15,14 л·моль⁻¹·мм⁻¹.

Конкретное волновое число поглощения зависело от конкретной химической структуры соединения. Для неалифатической ненасыщенной группы брали такой же молярный коэффициент экстинкции, как у соответствующих алифатических ненасыщенных групп, что определено с использованием алифатического низкомолекулярного аналога.

Молярный коэффициент экстинкции определяли в соответствии с методикой, описанной в ASTM D3124-98 и ASTM D6248-98. Инфракрасные спектры растворов регистрировали для стандартных растворов с использованием ИК-Фурье спектрофотометра (Perkin Elmer 2000) с жидкостной кюветой с длиной пути 0,1 мм при разрешении 4 см⁻¹. Коэффициент молярной экстинкции (E) определяли как л·моль⁻¹·мм⁻¹ с помощью:

$$E = A / (C \times L)$$

где A - максимальная оптическая плотность, определяемая как высота пика, C - концентрация (моль·л⁻¹) и L - толщина кюветы (мм). Использовали по меньшей мере три раствора 0,18 моль·л⁻¹ в сернистом углероде (CS₂) и определили среднее значение молярного коэффициента экстинкции.

Экспериментальная часть

Получение полимеров для примеров по настоящему изобретению
и сравнительного примера

Все полимеры представляли собой полиэтилены низкой плотности, полученные в реакторе высокого давления. Что касается подачи агента передачи цепи, то, например, содержание ПА может быть указано как л/ч или кг/ч и переведено в любые единицы с использованием плотности ПА 0,807 кг/л для перерасчета.

ПЭНП1.

Этилен с рециркулирующим агентом передачи цепи сжимали в 5-ступенчатом устройстве предварительного сжатия и 2-ступенчатом гиперкомпрессоре (с использованием минерального масла) с промежуточным охлаждением для достижения начального давления реакции примерно 2628 бар. Общая производительность компрессора составляла около 30 т/ч. В зоне компрессора добавляли пропионовый альдегид в количестве примерно 4,9 л/ч (ПА, номер CAS: 123-38-6) вместе с примерно 81 кг пропилена/ч в качестве агентов передачи цепи для поддержания ПТР 1,89 г/10 мин. Здесь же добавляли в реактор 1,7-

октадиен в количестве 27 кг/ч. Сжатую смесь нагревали до 157°C в секции предварительного нагрева двухзонного трубчатого реактора с фронтальной подачей, внутренний диаметр которого составляет примерно 40 мм и общая длина 1200 м. Смесь коммерчески доступных пероксидных радикальных инициаторов, растворенных в изододекане, вводили сразу после устройства предварительного нагрева в количестве, достаточном для обеспечения максимальной температуры реакции экзотермической полимеризации примерно 275°C, после чего охладили до температуры примерно 200°C. После этого вторая максимальная температура реакции составляла 264°C. Давление реакционной смеси сбросили с помощью пускового клапана, охладили и отделили полимер от непрореагировавшего газа.

Компоненты сшитых полимерных композиций в примерах по изобретению ("Прим. по изобр.") 1-2, сравнительных примерах ("Сравн. прим.") 1-2 (представляет собой композицию в соответствии с известным уровнем техники, сшитую с использованием обычного количества пероксида и в присутствии 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена), а также свойства и результаты испытаний композиций приведены в табл. 1.

Использованные добавки являются коммерчески доступными.

Пероксид: ДКП = дикумилпероксид (номер CAS 80-43-3).

Антиоксиданты: 4,4'-тиобис-(2-третбутил-5-метилфенол) (номер CAS: 96-69-5).

Добавка: 2,4-дифенил-4-метил-1-пентен (номер CAS 6362-80-7).

Количество ДКП указано в ммоль как содержание функциональной группы -O-O- на килограмм полимерной композиции. В скобках также указаны количества в массовых процентах (мас.%).

В примерах использовали полупроводящую полимерную композицию марки LE0550, коммерчески доступную от компании Vogealis.

Таблица 1. Свойства композиций по изобретению и сравнительные примеры

СШИТАЯ ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ:	Сравн. прим. 1	Сравн. прим. 2	Прим. по изобр. прим. 1	Прим. по изобр. прим. 2
Базовая смола	ПЭНП1	ПЭНП1	ПЭНП1	ПЭНП1
4,4'-тиобис-(2-третбутил-5-метилфенол) (антиоксидант) [% масс.]	0,08	0,08	0,08	0,08
ДКП [% масс.]	1,2	1,2	0,55	0,55
ммоль -O-O-/кг полимерной композиции	44	44	20	20
2,4-дифенил-4-метил-1-пентен (ингибитор преждевременной полимеризации) [% масс.]	0,3	0,3	0	0
Температура сшивания[°C]	180	250	180	250
Электропроводность пластины при 30 кВ/мм и 70°C (без дегазации, без контакта с полупроводящим слоем) [фСм/м]	163	113	13	18
Электропроводность пластины при 30 кВ/мм и 70°C (без дегазации, после контакта с полупроводящим слоем при 70°C в течение 24 ч) [фСм/м]	344	1241	102	106

Мас.% - величины приведены в таблице в пересчете на общее количество полимерной композиции.

Таблица 2. Свойства полиолефиновых компонентов

Свойства базовой смолы	ПЭНП1:
ПТР 2,16 кг, при 190°C [г/10 мин]	1,89
Плотность, кг/м ³	923
Винил [C=C/1000C]	0,54
Винилиден [C=C/1000C]	0,16
Транс-винилен [C=C/1000C]	0,06
Степень кристалличности [%]	48,8
Температура плавления, T _m [°C]	110,2

Из табл. 1 видно, что электропроводность при постоянном токе сшитых полимерных композиций согласно изобретению ("Прим. по изобр. 1-2") значительно ниже, чем в сравнительных примерах ("Сравн. прим. 1-2"). Например, при сшивании при 250°C (что является достаточно целесообразной температурой сшивания силовых кабелей с изоляцией из сшитого полиэтилена) электропроводность при постоянном токе сшитой полимерной композиции по настоящему изобретению составляет менее одной десятой от электропроводности в сравнительных примерах. Таким образом, сшитая полимерная композиция по настоящему изобретению является гораздо более устойчивой к неблагоприятному взаимодействию со стороны прилегающего полупроводящего слоя, что придает сшитой полимерной композиции по

настоящему изобретению превосходные качества при применении для кабелей постоянного тока высоко-го напряжения, для которых низкая электропроводность при постоянном токе является ключевым требо-ванием для предотвращения теплового пробоя.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Сшитая полимерная композиция, содержащая сшитый полиолефин и продукт(ы) разложения пе-роксида, при этом полимерная композиция содержит до сшивания полиолефин и пероксид в количестве менее 35 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, характеризующаяся тем, что не подвергнутая дегаза-ции пластина толщиной 1 мм образца сшитой полимерной композиции, которая была приведена в непо-средственный контакт с полупроводящей композицией, включающей полимер и сажу, в течение 24 ч при 70°C, после отделения от полупроводящей композиции, имеет электропроводность при постоянном токе 150 фСм/м или менее, измеренную при 70°C и среднем электрическом поле 30 кВ/мм в соответствии с "Методом определения электропроводности при постоянном токе", описанным в разделе "Методы опре-деления", и указанная полимерная композиция до сшивания содержит 2,4-дифенил-4-метил-1-пентен в количестве менее 0,05 мас. %.

2. Сшитая полимерная композиция, содержащая сшитый полиолефин и продукт(ы) разложения пе-роксида, при этом полимерная композиция содержит до сшивания полиолефин и пероксид в количестве менее 35 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, характеризующаяся тем, что не подвергнутая дегаза-ции пластина толщиной 1 мм образца сшитой полимерной композиции, которая была приведена в непо-средственный контакт с полупроводящей композицией, включающей полимер и сажу, в течение 24 ч при 70°C, после отделения от полупроводящей композиции, имеет электропроводность при постоянном токе 150 фСм/м или менее, измеренную при 70°C и среднем электрическом поле 30 кВ/мм в соответствии с "Методом определения электропроводности при постоянном токе", описанным в разделе "Методы опре-деления", и указанная полимерная композиция до сшивания не содержит 2,4-дифенил-4-метил-1-пентен.

3. Сшитая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что полимерная композиция до сшивания содержит пероксид в количестве от 15 до 30 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции.

4. Сшитая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что полиолефин представляет собой полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), выбранный из необязательно ненасыщенного гомополимера ПЭНП или необязательно ненасыщенного сополимера ПЭНП с одним или более сомономерами.

5. Сшитая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что полиолефин представляет собой ненасыщенный сополимер ПЭНП по меньшей мере с одним поли-ненасыщенным сомономером и необязательно с одним или более другими сомономерами, в которой по-линенасыщенный сомономер состоит из прямой углеродной цепи по меньшей мере с 8 атомами углерода и по меньшей мере 4 атомами углерода между несопряженными двойными связями, из которых по меньшей мере одна является концевой, и общее количество углерод-углеродных двойных связей в по-лиолефине/1000 атомов углерода составляет по меньшей мере 0,1/1000 атомов углерода.

6. Сшитая полимерная композиция по п.5, где сомономер представляет собой C₈-C₁₄ несопряжен-ный диен или их смеси.

7. Сшитая полимерная композиция по п.5, где сомономер представляет собой 1,7-октадиен, 1,9-декадиен, 1,11-додекадиен, 1,13-тетрадекадиен или любую их смесь.

8. Сшитая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что полиолефин до сшивания содержит по меньшей мере винильные группы, и общее количество ви-нильных групп составляет более 0,05/1000 атомов углерода.

9. Сшитая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что имеет электропроводность при постоянном токе 130 фСм/м или менее.

10. Слоистая структура, содержащая полимерный слой и по меньшей мере один полупроводящий слой, включающий полимер и сажу, прилегающий к указанному полимерному слою, где полимерный слой содержит сшитую полимерную композицию по любому из пп.1-9.

11. Кабель, содержащий слоистую структуру по п.10.

12. Кабель по п.11, который представляет собой силовой кабель.

13. Способ получения кабеля, содержащего проводник, окруженный внутренним полупроводящим слоем, изолирующим слоем и внешним полупроводящим слоем в указанном порядке, при этом способ включает следующие стадии:

(а) - обеспечение и смешивание в экструдере сшиваемой первой полупроводящей композиции, со-держащей полимер и сажу, для внутреннего полупроводящего слоя,

обеспечение и смешивание в экструдере сшиваемой полимерной композиции, содержащей полио-лефин, пероксид в количестве менее 35 ммоль - О-О-/кг полимерной композиции и менее 0,05 мас. % 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена;

обеспечение и смешивание в экструдере второй полупроводящей композиции, содержащей поли-

мер и сажу для внешнего полупроводящего слоя;

(б) нанесение на проводник путем совместной экструзии, расплавленной смеси первой полупроводящей композиции, полученной на стадии (а), для формирования внутреннего полупроводящего слоя,

расплавленной смеси полимерной композиции согласно изобретению, полученной на стадии (а), для формирования изолирующего слоя, и

расплавленной смеси второй полупроводящей композиции, полученной на стадии (а), для формирования внешнего полупроводящего слоя, и

(в) сшивание изолирующего слоя с получением сшитого полимерного слоя, где не подвергнутая дегазации пластина толщиной 1 мм образца сшитого полимерного слоя, который был приведен в непосредственный контакт с полупроводящей композицией, включающей полимер и сажу, в течение 24 ч при 70°C, после отделения от полупроводящей композиции, имеет электропроводность при постоянном токе 150 фСм/м или менее, измеренную при 70°C и среднем электрическом поле 30 кВ/мм в соответствии с "Методом определения электропроводности при постоянном токе", описанным в разделе "Методы определения".

