

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 036148

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.10.05

(21) Номер заявки
201800340

(22) Дата подачи заявки
2016.12.01

(51) Int. Cl. *H01B 3/44* (2006.01)
H01B 11/00 (2006.01)
C08K 5/092 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)

(54) КАБЕЛЬ, СОДЕРЖАЩИЙ ВСПЕНЕННЫЙ СЛОЙ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ ПОЛИМЕР
ПОЛИОЛЕФИНА И ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЬ

(31) 15201209.2

(32) 2015.12.18

(33) EP

(43) 2019.02.28

(86) PCT/EP2016/079366

(87) WO 2017/102341 2017.06.22

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

(72) Изобретатель:
Хьяртфорс Анна (FI), Ваннерског Аса,
Анкер Мартин (SE), Ватсон Анн (GB),
Приэто Оскар (SE)

(74) Представитель:
Шилан К.А. (RU)

(56) EP-A1-1942134
EP-A1-2011818
WO-A1-2014018768
EP-B1-1258013

(57) Изобретение относится к кабелю, содержащему по меньшей мере один слой, который содержит композицию вспениваемого полиолефинового полимера, содержащего композицию полиолефинового полимера и вспенивающий агент, где вспенивающий агент содержит более чем 90 мас.% лимонной кислоты или производного лимонной кислоты.

036148 B1

036148 B1

036148

B1

Область техники

Изобретение относится к кабелю, содержащему по меньшей мере один слой, который содержит композицию вспениваемого полиолефинового полимера, содержащего полиолефиновый полимер и вспенивающий агент, где вспенивающий агент содержит более чем 90 мас.% лимонной кислоты или производного лимонной кислоты.

Предшествующий уровень

Коммуникационные кабели используют для передачи сигналов высокой частоты, либо через электромагнитные волны, либо как световые импульсы в оптико-волоконных кабелях.

Электрические коммуникационные кабели для телефонии и дата-кабели в норме представляют кабели с витыми парами, которые представляют тип проводки, в котором два проводника одной цепи скручены вместе для нейтрализации интерференции электромагнитных колебаний от внешних источников. Сборка кабелей с витыми парами включает прохождение изолированного проводника через устройства и механизмы, и это может вызвать истирание или деформацию кабеля. Процесс скручивания чрезвычайно деликатный, поскольку противонапряжение может сильно повлиять на герметичность и, следовательно, разделение проводников. Избыточное натяжение во время последующего покрытия оболочками и установки будет в равной степени влиять на разделение проводника, по сути, феномен сдавливания. Ключевыми параметрами, влияющими на характеристики сдавливания, являются разрывная прочность и прочность, которые должны быть максимальными для достижения оптимальных результатов.

Другим типом электрического коммуникационного кабеля является коаксиальная конструкция кабеля. Коаксиальные кабели используют для передачи радио-сигналов, ТВ-сигналов и дата-кабели. Коаксиальные кабели состоят из двух отдельных параллельных проводников, которые разделяются изолирующим диэлектриком.

Проводники в коммуникационных кабелях представляют металл, а изоляция может быть выполнена из различных материалов, предпочтительно полиолефинов, таких как полиэтилен. С увеличением частоты передаваемого сигнала относительная диэлектрическая проницаемость изоляции становится более важной. Относительная диэлектрическая проницаемость представляет специфическое свойство материала, и она ниже у воздуха, чем у полиолефинов, таких как полиэтилен. При вспенивании композиции полиолефина для изоляции вводят газ, и относительная диэлектрическая проницаемость линейно уменьшается с увеличением степени расширения. Относительная диэлектрическая проницаемость также общеизвестна как диэлектрическая постоянная, и эти термины взаимозаменяемы.

Вспенивание композиции полиолефина может быть проведено как при использовании химических, так физических вспенивающих агентов, или комбинации обоих. Химические вспенивающие агенты представляют вещества, которые выделяют вспенивающий газ в результате реакции теплового разрушения, и химический вспенивающий агент потребляется в реакции вспенивания. Примерами таких веществ являются гидразид или азодикарбонид или таковые на основе комбинаций твердых органических кислот (или их соли металлов) и карбонат(ы) щелочного металла или бикарбонат(ы) щелочного металла, такие как комбинация лимонной кислоты/производных лимонной кислоты и бикарбоната натрия. Физические вспенивающие агенты представляют газы, вводимые непосредственно в расплав полимера. В таких процессах обычно используют химические вспенивающие агенты в качестве инициаторов зародышеобразования для регулирования ячеек, поскольку газ, образованный реакцией вспенивающего агента, выступает в роли точек зародышеобразования с низкой энергией для образования пузырей. Газ, используемый в качестве физического вспенивающего агента, может представлять, например, N_2 или CO_2 . Оба процесса, и экструзия с химическим вспениванием, и экструзия с физическим вспениванием, используют для экструзии коммуникационного кабеля со вспененной изоляцией. При химическом вспенивании весь вспенивающий газ образуется за счет разрушения химического вспенивающего агента. Химическое вспенивание может быть использовано для достижения степени расширения вплоть до 50%, и это основной процесс получения одножильных кабелей для телефонных кабелей и дата-кабелей с низкой скоростью передачи данных. Обычная степень вспенивания в таких случаях составляет около 40%. Этот тип вспенивания не требует больших инвестиций в оборудование для введения газа, но процесс в большей степени зависит от температуры плавления. В случае, когда температура слишком низкая, не достигается заданная степень расширения. Также важно учитывать другие факторы, влияющие на процесс вспенивания и ячеистую структуру, такие как размер экструзионной головки и давление, предварительное нагревание проводника и температура охлаждающей ванны и ее расположение.

Во время сотовой экструзии вспененных одножильных кабелей степень расширения обычно рассчитывают в реальном времени при использовании компьютера. В компьютер вводят емкостное сопротивление, производительность технологической линии, внешний диаметр одножильного кабеля и температуру в зоне нагревания в конце экструдера, как параметры, вводимые в реальном времени. Также в компьютер вводят плотность и диэлектрическую постоянную твердого полимерного материала и диаметр проводника. Степень расширения также может быть рассчитана традиционным способом на основе уравнений 1 и 2 ниже

$$C = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_{foam}D}{\ln\frac{D}{d}}$$

(1)

foam - пена,

где C - емкостное сопротивление, ϵ_0 - относительная диэлектрическая проницаемость в вакууме, ϵ_{foam} - относительная диэлектрическая проницаемость вспененной изоляции, D - внешний диаметр изоляции и d - диаметр проводника.

$$\epsilon_{foam} = V_{gas}\epsilon_{gas} + V_{polymer}\epsilon_{polymer}$$

(2)

foam - пена,

gas - газ,

polymer - полимер,

где V_{gas} - объем фракции газа внутри пены, ϵ_{gas} - относительная диэлектрическая проницаемость газовой фазы в пене, $\epsilon_{polymer}$ - относительная диэлектрическая проницаемость композиции полимера и $V_{polymer}$ - объем фракции композиции полимера в изоляции.

Уравнение 1 описывает емкостное сопротивление кабеля, а уравнение 2 описывает относительную диэлектрическую проницаемость вспененной изоляции, предполагая линейную зависимость между относительной диэлектрической проницаемостью и количеством газа внутри изоляции. Расчетный объем фракции газа в изоляции, V_{gas} определяют комбинированием уравнений 1 и 2 и замещением $V_{polymer}$ на $(1-V_{gas})$. Расчетный V_{gas} -п умножен на 100 для получения процента расширения пены, также указанного как степень расширения.

Для дата-кабелей с высокой скоростью передачи данных и коаксиальных кабелей максимальная степень расширения, которая может быть достигнута при химическом вспенивании, недостаточно высокая. Эти типы кабелей получают при использовании физического вспенивания, где почти весь или основная часть вспенивающего газа образуется из газа, непосредственно введенного в экструдер. Вспенивающий газ может представлять либо N_2 , либо CO_2 . N_2 обычно используют для коммуникационных кабелей, но при использовании CO_2 можно достичь даже более высокой степени вспенивания, как правило, вплоть до 85%. Степень вспенивания сильно варьирует в зависимости от типа кабеля и конструкции. Обычно при физическом вспенивании используют нуклеирующий агент, инициатор зародышеобразования, активатор (кикер). Нуклеирующий агент обеспечивает точки в изоляции, где энергия необходима для образования пузырей ниже. Эти нуклеирующие агенты могут быть пассивными или активными. Активный нуклеирующий агент представляет вещество, которое разлагается в газообразные продукты, т.е. химический вспенивающий агент, при этом пассивные нуклеирующие агенты представляют частицы, которые только обеспечивают локальные точки более низкой энергии, где скорее всего произойдет образование пузырей.

Во многих применениях вспененных полимеров мастербатч вспенивающего агента добавляют в композицию полимера или прямой подачей в экструдер, или сухим смешиванием мастербатча вспенивающего агента с композицией полимера перед процессом экструзии. В зависимости от типа и длины экструдера может иметь место плохое сухое смешивание мастербатча вспенивающего агента и композиции полимера. Другими оказывающими влияние факторами являются различия в реологии композиции полимера и мастербатча вспенивающего агента, скорость экструзии и температура экструзии. При экструзии кабеля, как правило, используют экструдеры, не предназначенные для смешивания композиций полимеров, и коммуникационные кабели обычно экструдируют при высокой скорости для достижения высокой производительности. Плохое смешивание мастербатча вспенивающего агента и композиции полимера в результате приводит к плохой ячеистой структуре, поскольку газ и твердые инициаторы зародышеобразования неравномерно распределяются в композиции полимера, приводя к неравномерному образованию и росту пузырей наряду с большими площадями без ячеек.

Распределение вспенивающего агента в композиции полимера улучшается при смешивании в расплаве мастербатча вспенивающего агента с композицией полимера компаундированием перед экструзией. Это приводит к улучшению ячеистой структуры, поскольку газ и твердые частицы, действующие как сайты образования пузырей, приводят к лучшему распределению в расплаве полиолефинового полимера.

Для коммуникационных кабелей критичным является наличие хорошей ячеистой структуры во вспененной изоляции для достижения хороших изотропных электрических свойств. Желательно иметь ячеистую структуру со множеством мелких ячеек, равномерно распределенных в изоляции. Для механических свойств также важна ячеистая структура. Наличие множества мелких ячеек, которые хорошо распределены, дает лучшее сопротивление сдавливанию по сравнению со структурой с более крупными ячейками, которые не имеют однородного распределения, поскольку это приведет к слабым местам в изоляции.

Основным вспенивающим агентом, используемым в области получения кабелей, является азодикарбонид (ADCA), который имеет пределы температур разложения, хорошо подходящие для технологического окна полиолефинов, таких как полиэтилен, и позволяют получить тонкую вспененную структуру, которая является ключевым требованием в области получения кабелей. В виду включения ADCA REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) (ЕС Регламент ЕС, касающийся правил регистрации, оценки, санкционирования и ограничения использования химических веществ) в список кандидатов и риска в будущем включения в список для получения разрешения, прилагаются большие усилия для поиска альтернативного решения.

Причиной, по которой ADCA был определен, как SVHC (особо опасное вещество) и включен в список кандидатов, является то, что он был идентифицирован как респираторный сенсibilизатор с известными случаями астмы у рабочих, подвергшихся воздействию ADCA в порошкообразной форме.

Другой проблемой, связанной с азодикарбонидом, является выделения аммония из вспенивающего агента во время реакции разложения. Это ухудшает условия работы на предприятиях, производящих кабель, ввиду неприятного запаха.

Альтернативами ADCA, совместимыми с технологическим окном полиэтилена, являются эндотермические вспенивающие агенты. Эндотермические вспенивающие агенты обычно представляют комбинации бикарбоната натрия и лимонной кислоты или производного лимонной кислоты. Эти вспенивающие агенты в норме добавляют непосредственно в питатель экструдера или проводят сухое смешивание с полиолефинами перед экструзией. При высокоскоростной экструзии, такой как экструзия кабеля, такой способ добавления вспенивающего агента не обеспечивает достаточной гомогенизации вспенивающего агента в расплаве полимера, и в результате это приводит к получению вспененной изоляции с плохой ячеистой структурой и плохой поверхностью.

Основной проблемой, связанной с эндотермическими вспенивающими агентами, является то, что бикарбонат натрия начинает разлагаться при температуре менее 100°C с максимальной скоростью реакции от 130 до 140°C, что считается слишком близким к температуре плавления полиэтилена высокой плотности для того, чтобы обеспечить компаундирование без полного разложения вспенивающего агента бикарбоната натрия. Один из объектов изобретения увеличивает технологическое окно, т.е. допускает более высокие температуры компаундирования.

Вспенивающий агент бикарбонат натрия постепенно разлагается до карбоната натрия, воды и диоксида углерода. Реакция разложения является эндотермической и для ее прохождения требуется тепло. Реакция начинается при температуре ниже 100°C, но при такой температуре скорость реакции очень низкая. Скорость реакции быстро увеличивается при повышении температуры с максимальной скоростью реакции при температуре от 130 до 140°C Hartman et al., Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 10619-10626. Как правило, полиэтилен высокой плотности имеет температуру плавления около 130°C, и считается, что компаундирование бикарбоната натрия с полиэтиленом высокой плотности невозможно, поскольку точка плавления полимера очень близка к максимальной скорости разложения вспенивающего агента бикарбоната натрия.

В WO 2014018768 описываются композиции добавок для материалов на основе полимеров, в частности для применений с высокими диэлектрическими постоянными, с низкими коэффициентами диэлектрических потерь и низкой плотностью, такие как применения, включающие диэлектрические материалы для проводов и кабелей.

Указанные композиции добавок состоят из термопластичного полимерного носителя, химического вспенивающего агента и наполнителя.

Один из объектов изобретения относится к получению кабеля, содержащего по меньшей мере один слой, который содержит композицию вспениваемого полиолефинового полимера, свободного от гидразида или азодикарбонида.

Другой объект изобретения позволяет избежать экзотермического разложения вспенивающего агента, когда тепло, выделяющееся при реакции разложения, начинает цепную реакцию, приводящую к тому, что вспенивающий агент реагирует неконтролируемо во время любого процесса экструзии, такого как компаундирование. Эндотермические вспенивающие агенты легче контролировать, поскольку для продолжения реакции необходимо постоянное нагревание. Это также позволяет лучше контролировать выделение газа из вспенивающего агента, по существу, во время непрерывных процессов, таких как экструзия.

Другой объект изобретения повышает температуру разложения вспенивающего агента в композиции вспениваемого полиолефинового полимера, таким образом, позволяя избежать соединений, содержащих бикарбонат натрия.

Другой объект изобретения позволяет заменить гидразид или азодикарбонид с сохранением той же ячеистой структуры (мелкие ячейки с однородным распределением), сохраняя при этом производительность технологической линии, технологичность и тот же самый выход кабеля из экструдера. Другой объект изобретения - использование для кабеля традиционных экструдеров, т.е. не требуется заменять устройство и проводить модификации уже имеющихся устройств для соединений гидразида или азодикарбонида, таких как азодикарбонид (ADCA). Температура экструзии по настоящему изобретению, как пра-

вило, выше, но все еще в технологическом окне традиционных экструдеров для кабеля. Другой объект изобретения позволяет увеличить технологическое окно, что означает снижение риска разложения при компаундировании, следовательно, улучшение консистенции и улучшение качества. Использование настоящего изобретения означает, что разница между температурой разложения вспенивающего агента и точкой плавления композиции вспениваемого полиолефинового полимера увеличивается.

Более высокая температура разложения позволяет улучшить дисперсию вспенивающего агента, нуклеирующих агентов и других добавок, таких как антиоксиданты, в композиции вспениваемого полиолефинового полимера, позволяя более высокое поглощение энергии композицией полиолефинового полимера во время смешивания без риска потери вспенивающего агента из-за досрочного начала реакций разложения в процессе смешивания.

Объект изобретения относится к получению смеси, которая позволяет получить однородную пену, которая может быть экструдирована на высокой скорости в любом экструдере для кабеля с хорошей ячеистой структурой во вспененном слое кабеля. Другим преимуществом лимонной кислоты или производного лимонной кислоты является то, что во время разложения они выделяют CO_2 в качестве основного вспенивающего газа. CO_2 имеет лучшую растворимость в композиции полиолефинового полимера по сравнению с N_2 , который выделяется из гидразида или азодикарбомида.

Другой объект изобретения относится к хорошему распределению сайтов образования пузырей в композиции вспениваемого полиолефинового полимера.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к кабелю, содержащему по меньшей мере один слой, который содержит композицию вспениваемого полиолефинового полимера, содержащую:

- a) полиолефиновый полимер,
- b) вспенивающий агент,

где вспенивающий агент содержит более чем 90 мас.% лимонной кислоты или производного лимонной кислоты.

Согласно определению полиолефин представляет полимер с более чем 50 мас.% олефинов, таких как α -олефины с от 1 до 12 атомов углерода, как правило, этиленового или пропиленового мономера. Композиция полиолефинового полимера означает, что композиция содержит по меньшей мере 80 мас.% полиолефинов, предпочтительно по меньшей мере 90 мас.% полиолефинов.

Кабель имеет по меньшей мере один слой и один проводник, который проводит сигнал. Типичные проводники представляют металлические проводники.

Примеры лимонной кислоты или производного лимонной кислоты представляют лимонную кислоту, соли щелочных металлов лимонной кислоты, такие как моно-, ди- или тринатрий цитрат и моно-, ди- или трикалий цитрат, и сложные эфиры лимонной кислоты, такие как триэтил цитрат.

Лимонная кислота и производные лимонной кислоты разлагаются в воде на диоксид углерода и твердые продукты распада. Реакции разложения представляют эндотермические, это означает, что для ее прохождения требуется непрерывная подача тепловой энергии. Температура, при которой происходит реакция разложения с высокой скоростью, зависят от химического вещества (лимонной кислоты или производного лимонной кислоты), но, как правило, составляет около 200°C. Температуры разложения лимонной кислоты и производных лимонной кислоты значительно выше точек плавления полиолефиновых полимеров, и, следовательно, они могут быть компаундированы с полиолефиновым полимером перед экструзией кабеля без предварительного разложения на стадии смешивания.

"Вспениваемый" означает, что возможно получить по меньшей мере один слой в кабеле из композиции, которая вспенивается, например, в процессе экструзии. Композиции содержат компоненты, необходимые для вспенивания, и нет необходимости добавлять что-либо перед стадией технологической обработки, на которой получают вспененное изделие. Однако можно ввести газ в экструдер для достижения более высокой степени расширения, чем при чисто химическом вспенивании, где весь газ образуется при реакции разложения вспенивающего агента(ов).

Вспенивающий агент представляет вещество, которое позволяет получить ячеистую структуру за счет процесса вспенивания во вспениваемой композиции полиолефина. Их, как правило, применяют, когда полиолефиновый полимер расплавлен. Ячеистая структура в полимерной матрице уменьшает плотность и относительную диэлектрическую проницаемость вспениваемой композиции полиолефина.

Один из вариантов воплощения настоящего изобретения относится к способу экструдирования композиции вспениваемого полиолефинового полимера по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где расплав полимера имеет температуру экструзии от 200 до 260°C. Лимонная кислота или производное лимонной кислоты, как правило, имеет более высокую температуру разложения по сравнению с азодикарбонидом. Преимущество настоящего изобретения состоит в более высоком технологическом окне, т.е. между температурой плавления вспениваемого полиолефинового полимера и температурой разложения вспенивающего агента.

Широкое технологическое окно важно для получения компаундированной композиции вспениваемого полиолефинового полимера, содержащей химический вспенивающий агент. Целью процесса компаундирования является достижение хорошего смешивания без реагирования вспенивающего агента,

поскольку это приведет к снижению вспенивающей способности во время экструзии вспененного слоя кабеля, такого как слой изоляции.

Расширенное технологическое окно позволяет большую гибкость технологических настроек во время компаундирования и снижает количество бракованного материала, содержащего преждевременно прореагировавший вспенивающий агент.

Подробное описание

Настоящее изобретение относится к композиции вспениваемого полиолефинового полимера, где вспениваемый полиолефиновый полимер свободен от гидразида или азодикарбомида. В более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция вспениваемого полиолефинового полимера свободна от бикарбонатов, таких как бикарбонат натрия.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения композицию вспениваемого полиолефинового полимера экструдировать предпочтительно при использовании экструдера для кабеля, где по меньшей мере один слой, который содержит композицию вспениваемого полиолефинового полимера, экструдировать предпочтительно при использовании экструдера для кабеля.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения вспенивающий агент содержит более чем 90 мас.% лимонной кислоты или производного лимонной кислоты, предпочтительно более чем 95 мас.% или наиболее предпочтительно вспенивающий агент состоит из лимонной кислоты или производного лимонной кислоты. Преимущество только "одного" вспенивающего агента состоит в еще более лучшем контроле процесса вспенивания в виду того, что требуется учитывать только один интервал температуры разложения в процессе технологической обработки, что снижает сложность процесса.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция вспениваемого полиолефинового полимера содержит

с) нуклеирующий агент.

Нуклеирующий агент предпочтительно представляет минеральный нуклеирующий агент.

Минеральный нуклеирующий агент, как правило, представляет минеральное вещество с большой площадью поверхности. Граница раздела между минеральным нуклеирующим агентом расплавов полиолефинового полимера будет служить в качестве сайтов образования пузырей в процессе вспенивания, поскольку энергия, требуемая для образования пузырей, ниже в этом разделе фаз, чем в массе расплава полимера. Минеральный нуклеирующий агент может представлять любой минеральный наполнитель, например кремний, тальк, карбонат кальция, каолин, доломит, цеолиты, слюду, волластонит или глинистый минерал.

Композиция вспениваемого полиолефинового полимера предпочтительно имеет MFR_5 , измеренную при 140°C от 0,3 до 20 г/10 мин, предпочтительно от 0,5 до 10 г/10 мин. Такие пределы MFR предпочтительнее с точки зрения перспективы технологической обработки, поскольку, чем ниже MFR_5 композиции полимера, тем она будет более вязкой и трудной для вспенивания. Материалы со слишком высокой MFR не предпочтительны, поскольку прочность расплава композиции полимера снижается с увеличением MFR , а хорошая прочность расплава очень важна для процесса вспенивания.

Плотность полиэтилена в норме используют для классификации различных типов полиэтилена - HDPE, MDPE, LLDPE, LDPE, VLDPE и ULDPE. Плотность полиэтилена напрямую связана с кристалличностью материала и, следовательно, точкой плавления, поскольку точка плавления, по существу, определяется толщиной фракции ламеллярных кристаллов. Чистый линейный PE с высокой кристалличностью имеет плотность, как правило, от 960 до 970 кг/м³, т.е. около 965 кг/м³, и точку плавления, как правило, от 125 до 135°C, т.е. около 130°C. С понижением плотности полиэтилена точка плавления снижается. Для сильно разветвленного полиэтилена низкой плотности точка плавления, как правило, от 105 до 115°C, т.е. около 110°C, поскольку кристалличность нарушается длинно- и короткоцепочечными разветвлениями в LDPE цепочечной структуре.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция вспениваемого полиолефинового полимера содержит по меньшей мере LDPE.

Для вспенивания композиции полиолефинового полимера необходимо, чтобы композиция полиолефинового полимера имела хорошую прочность расплава, поскольку слишком плохая прочность расплава в результате приводит к деформированной ячеистой структуре, которая плохая как для механических, так и для электрических свойств слоя кабеля, как правило, слоя изоляции. Прочность расплава может быть улучшена смешиванием LDPE с композицией вспениваемого полиолефинового полимера для улучшения прочности расплава и обеспечивает вспененный слой с закрытой структурой ячеек и однородным распределением ячеек.

Предпочтительно LDPE имеет MFR_2 от 0,1 до 15 г/10 мин, предпочтительно от 0,2 до 10 г/10 мин. LDPE предпочтительно представляет гомополимер LDPE, это означает, что LDPE содержит по меньшей мере 97 мас.% этиленового мономера или более предпочтительно по меньшей мере 99 мас.% этиленового мономера. Гомополимер является предпочтительным, поскольку основной причиной добавления LDPE в смесь является улучшение прочности расплава, и это свойство является результатом длинноцепочечной разветвленной структуры LDPE и не зависит от сомономеров.

Полимер полиэтилена низкой плотности (LDPE) полимеризуют при использовании процесса радикальной полимеризации под высоким давлением, и представляет, например, сополимер этилена с одним или более сомономером(ами). Дополнительно LDPE полимеризуют при использовании процесса полимеризации под высоким давлением в присутствии инициатора(ов) и необязательно агентов передачи цепи для контроля MFR.2.

LDPE может быть получен, например, в трубчатом реакторе полимеризации или в автоклавном реакторе полимеризации, предпочтительно трубчатом реакторе полимеризации.

Дополнительно композиция вспениваемого полиолефинового полимера может содержать, по меньшей мере, полиэтилен высокой плотности (HDPE). Предпочтительно HDPE имеет плотность от 930 до 965 кг/м³. Предпочтительно имеет HDPE с MFR₂ от 0,1 до 20 г/10 мин, более предпочтительно от 0,5 до 15 г/10 мин. HDPE предпочтительно представляет гомополимер HDPE, это означает, что HDPE содержит по меньшей мере 90 мас.% этиленового мономера или более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.% этиленового мономера.

Для вспененного полиэтилена, используемого в коммуникационных кабелях, важны и электрические и механические свойства. HDPE имеет более низкую диэлектрическую постоянную и более низкий коэффициент диэлектрических потерь по сравнению с LDPE наряду с более высокой прочностью и твердостью.

Полимер полиэтилена высокой плотности полимеризуют при использовании процесса полимеризации под низким давлением и представляет, например, необязательно гомополимер HDPE или необязательно сополимер HDPE этилена с одним или более сомономером(ами). Дополнительно HDPE полимеризуют при использовании процесса полимеризации под низким давлением в присутствии катализатора. Катализатор может представлять, например, катализатор Филлипса, металлоценовый катализатор или катализатор Циглера-Натта. Полимеризация может представлять, например, как газофазную полимеризацию, так и суспензионную полимеризацию или комбинацию суспензионная полимеризация/газофазная полимеризация или газофазная полимеризация/газофазная полимеризация. Также полимеризация может представлять полимеризацию в растворе.

Полимеризация может быть проведена в одном реакторе или в нескольких реакторах, объединенных в серию, с получением в результате уни-, би- или мультимодального полиэтилена. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "модальность" полимера относится к структуре распределения молекулярной массы полимера, т.е. кривой, показывающей число молекул, как функцию молекулярной массы. Если кривая демонстрирует один максимум, полимер указывают как "униmodalный", при этом, когда кривая демонстрирует очень широкий максимум или два или более максимума, и полимер состоит из двух или более фракций, полимер указывают как "бимодальный", "мультимодальный" и аналогичное им. Например, если полимер получают в последовательном многостадийном процессе при использовании реакторов, соединенных в серию, и при использовании различных условий в каждом реакторе, каждая из полученных в различных реакторах фракций полимера будет иметь свое собственное распределение молекулярной массы и среднемассовую молекулярную массу. При записи кривой распределения молекулярной массы такого полимера индивидуальные кривые этих фракций накладываются на кривую распределения молекулярной массой для общего полученного полимерного продукта, как правило, с получением кривой с двумя или более различными максимумами.

При получении униmodalного полиэтилена этиленовый полимер получают в реакторе при определенных условиях относительно композиции мономеров, давления газообразного водорода, температуры, давления и аналогичное им. Как правило, в качестве сомономера используют другие олефины с вплоть до 12 атомов углерода, такие как α -олефины с 3-12 атомов углерода, например пропен, бутен, 4-метил-1-пентен, гексен, октен, децен и аналогичное им, при сополимеризации этилена.

При получении, например, бимодального полиэтилена, первый этиленовый полимер получают в первом реакторе при определенных условиях относительно композиции мономеров, давления газообразного водорода, температуры, давления и аналогичного им. После полимеризации в первом реакторе реакционную смесь, содержащую полученный полимер, подают во второй реактор, где имеет место последующая полимеризация при других условиях. Как правило, первый полимер с высокой скоростью течения расплава (низкая молекулярная масса) получают в первом реакторе с добавлением среднего или малого количества сомономера или без такого добавления вообще, при этом второй полимер с низкой скоростью течения расплава (высокая молекулярная масса) получают во втором реакторе с добавлением большего количества сомономера. Как правило, в качестве сомономера используют другие олефины с вплоть до 12 атомов углерода, такие как α -олефины с 3-12 атомов углерода, например пропен, бутен, 4-метил-1-пентен, гексен, октен, децен и аналогичного им, при сополимеризации этилена. Полученный в результате конечный продукт состоит из гомогенной смеси полимеров из двух реакторов, отличающиеся кривые распределения молекулярной массы этих полимеров вместе образуют кривую распределения молекулярной массы с широким максимум или двумя максимумами, т.е. конечный продукт представляет смесь бимодального полимера.

Вспениваемая композиция полимера может представлять смесь по меньшей мере одного HDPE и по

меньшей мере одного LDPE.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция вспениваемого полиолефинового полимера содержит от 5 до 80 мас.% LDPE и от 20 до 95 мас.% HDPE, предпочтительно от 10 до 65 мас.% LDPE и от 35 до 90 мас.% HDPE и более предпочтительно от 15 до 50 мас.% LDPE и от 50 до 85 мас.% HDPE.

Предпочтительно все полимеры в композиции вспениваемого полиолефинового полимера содержат только полиэтилен.

Количество мастербатча вспенивающего агента предпочтительно составляет от 0,1 до 10 мас.% композиции полиолефинового полимера, более предпочтительно от 0,2 до 7 мас.%, наиболее предпочтительно от 0,3 до 5 мас.%.

Компаундирование мастербатча вспенивающего агента с композицией полиолефинового полимера позволяет достичь лучшего распределения вспенивающего агента и возможно нуклеирующего агента по сравнению с сухим смешиванием вспениваемой композиции полиолефина перед экструзией или при прямом добавлении мастербатча вспенивающего агента в питатель экструдера. Это способствует более равномерному распределению ячеек и более однородному размеру ячеек в конечном продукте, которое требуется для хороших коммуникационных кабелей.

Количество стабилизаторов составляет от 0,01 до 10 мас.% композиции вспениваемого полиолефинового полимера. Стабилизаторы представляют антиоксиданты, стабилизаторы металла и деактиваторы металла. Количество стабилизаторов предпочтительно составляет от 0,2 до 5 мас.% композиции полиолефинового полимера, более предпочтительно от 0,4 до 2 мас.%.

Деактиватор металла может представлять, например, N,N'-бис-(3-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)пропил)гидразин, 2,2'-оксамидо-бис-(этил-3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат), оксалил бис-(бензилиденгидразид), 2,5-бис-(2-(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропиламино)этиламино)бензохинон, 2-трет-бутил-4-тио-(2'-метил-4'-гидрокси-5'-трет-бутил)фенил-5-метил)фенилфосфите, 3-(N-салицилоил)амино-1,2,4-триазол, декаметилен-дикарбокси-дисалицилоил гидразид, бензотриазол, N,N'-бис-(2-этилгексил)-4-метил-1Н-бензотриазол-1-метанамин, N,N'-бис-(2-этилгексил)-5-метил-1Н-бензотриазол-1-метанамин или фталевый ангидрид. Деактиватор металла также может представлять комбинацию более чем одного деактиватора металла.

Композиция вспениваемого полиолефинового полимера содержит химический вспенивающий агент и может содержать добавки, такие как лубриканты и поглотители кислот.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция вспениваемого полиолефинового полимера вспенена. Степень вспенивания предпочтительно составляет от 30 до 90%, более предпочтительно от 35 до 80%.

Также настоящее изобретение относится к слою изоляции в кабеле, содержащему композицию вспениваемого полиолефинового полимера. Предпочтительно представляет слой изоляции в коммуникационном кабеле. Более предпочтительно представляет коммуникационный кабель, коаксиальный кабель или дата-кабель, наиболее предпочтительно дата-кабель. Кабель предпочтительно содержит проводник, предпочтительно медный проводник, в котором композиция вспениваемого полиолефинового полимера содержит стабилизатор металла. Типичная толщина слоя изоляции составляет от 0,01 до 50 мм для коаксиального или дата-кабеля и предпочтительно от 0,1 до 1 мм для дата-кабеля. В более предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение представляет слой изоляции, содержащий композицию вспениваемого полиолефинового полимера в прямом контакте с медным проводником, и композиция вспениваемого полиолефинового полимера содержит деактиватор металла и предпочтительно один или более антиоксидант.

Также настоящее изобретение относится к способу экструдирования композиции вспениваемого полиолефинового полимера по любому из предшествующих пунктов, где расплав полиолефинового полимера имеет температуру экструзии 200-260°C, предпочтительно 210-250°C, более предпочтительно 220-240°C.

Преимуществом является полное разложение вспенивающего агента и полное расплавление композиции вспениваемого полиолефинового полимера. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция вспениваемого полиолефинового полимера содержит только полиэтилен по указанным выше вариантам осуществления настоящего изобретения, таким как LDPE и HDPE.

Методы тестирования.

MFR.

Скорость течения расплава MFR₂ измерили согласно ISO 1133 при 190°C и нагрузке 2,16 кг.

Скорость течения расплава MFR₅ измерили согласно ISO 1133 при 140°C и нагрузке 5 кг.

Плотность.

Для получения образцов использовали метод определения плотности согласно ISO 17872-2 и для измерения плотности использовали метод ISO 1183-1/method A for.

Экструзия пены.

Вспенивание изоляции отслеживали онлайн при использовании компьютерной системы Zumbach с программным обеспечением Cellmaster (7K7E2035b). В компьютер вводят онлайн данные емкостного

сопротивления, производительности технологической линии, внешнего диаметра одножильного кабеля и температуру в 4 нагревательных зонах экструдера. В компьютерную систему вводят онлайн данные плотности и диэлектрической постоянной твердого полимерного материала и диаметра проводника. Компьютерную систему управления используют для онлайн измерений емкостного сопротивления и внешнего диаметра вместе с входным диаметром проводника и диэлектрической постоянной полимера для расчета расширения. Система может работать в ручном режиме, когда оператор настраивает линию по желанию, и компьютерная система используется для считывания и log обработки данных. Она также может работать в режиме автоматического регулирования, когда система управления компьютерной системой управляет расширением (т.е. емкостное сопротивление) по определенным точкам. Если система управления процессом работает в режиме автоматического регулирования, она в первую очередь управляет водяной баней и во вторую производительностью технологической линии.

Диэлектрические свойства (тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$)).

1. Получение пластин.

Полимерные соединения подвергли литью в форме с прессованием при 140°C с получением пластин толщиной 4 мм, шириной 80 мм и длиной 80 мм. Давление отрегулировали на достаточно высоком уровне, чтобы получить гладкую поверхность пластин. Визуальный осмотр пластин показал отсутствие включений, таких как воздушные пузыри или любые другие видимые загрязнения.

2. Характеристика диэлектрических свойств пластин.

Для измерения диэлектрической постоянной и тангенса угла ($\tan \delta$) материалов использовали объемный диэлектрический резонатор вместе с анализатором сетей (Rohde and Schwarz ZVL6). Технология позволяет измерить комплексную диэлектрическую проницаемость ламинарного диэлектрического образца (пластинки) в диапазоне частот 1-10 ГГц. Тест проводят при 23°C.

Объемный диэлектрический резонатор (SPDR) был разработан Krupka и его компаньонами [см. J. Krupka, R.G. Geyer, J. Baker-Jarvis and J. Ceremuga, "Measurements of the complex permittivity of microwave circuit board substrates using a split dielectric resonator and re-entrant cavity techniques", Proceedings of the Conference on Dielectric Materials, Measurements and Applications - DMMA '96, Bath, UK, published by the IEE, London, 1996] и является одним из самых простых и удобных технологий, применяемых для измерения микроволновых диэлектрических свойств.

Два идентичных диэлектрических резонатора разместили коаксиально по z-осям таким образом, что между ними находится маленький тонкий зазор, в который может быть помещен образец для измерений. При выборе подходящих диэлектрических материалов резонансная частота и значение добротности SPDR могут быть стабильными по температуре. Как только описаны характерные признаки и особенности резонатора, требуется измерить только три параметра для определения комплексной диэлектрической проницаемости образца: его толщину и изменения резонансной частоты, Δf , и значения добротности, ΔQ , полученные, когда он помещен в резонатор.

Образцы толщиной 4 мм были получены литьем в формах с прессованием, как описано выше, и измерены при высокой частоте 1,9 ГГц.

Исчерпывающий обзор метода может быть найден в J. Krupka, R.N. Clarke, O.C. Rochard and A.P. Gregory, "Split-Post Dielectric Resonator technique for precise measurements of laminar dielectric specimens - measurement uncertainties", Proceedings of the XIII Int. Conference MIKON'2000, Wroclaw, Poland, pp. 305-308, 2000.

Материалы.

HDPE: унимодальный HDPE материал, полученный при использовании катализатора Филлипса с плотностью 946 кг/м³ и MFR₂ (2,16 кг и 190°C) 0,95 г/10 мин.

LDPE: полученный в трубчатом реакторе гомополимер LDPE с плотностью 923 кг/м³ и MFR₂ (2,16 кг и 190°C) 0,75 г/10 мин. Коммерчески доступен от Borealis AG под торговой маркой FT5230.

HE1345: соединение полиэтилена высокой плотности, коммерчески доступное от Borealis AG, для химически вспененных одножильных кабелей. Которое состоит из вспенивающего агента - азодикарбомида, активированного кремнием. MFR₅ (5 кг и 140°C) 1,1 г/10 мин.

Tracel® PO 4207: мастербатч эндотермического вспенивающего агента, коммерчески доступный от Tramaco GmbH, содержащий смесь вспенивающего агента - бикарбоната натрия и производного лимонной кислоты, в котором количество производного лимонной кислоты составляет менее чем 75 мас.% добавленного вспенивающего агента. Мастербатч дополнительно содержит нуклеирующий агент. Содержащий минеральный нуклеирующий агент.

Tracel® PO 2217: мастербатч эндотермического вспенивающего агента, коммерчески доступный от Tramaco GmbH, содержащий производное лимонной кислоты, в котором количество лимонной кислоты составляет 100 мас.% добавленного вспенивающего агента. Мастербатч дополнительно содержит нуклеирующий агент. Содержащий минеральный нуклеирующий агент.

Пентаэритрил-тетраakis-(3-(3',5'-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат: антиоксидант, коммерчески доступный от BASF GmbH под торговой маркой Irganox 1010 (CAS-no: 6683-19-8).

N,N'-бис-(3-(3'5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)пропил)гидразин: деактиватор металла, коммер-

чески доступный от BASF GmbH под торговой маркой Irganox MD 1024 (CAS-но: 32687-78-8).

Получение примеров.

Смешивание материалов.

Смесь по настоящему изобретению 1 получили смешиванием в миксере Farrel F270, который представляет миксер типа Banbury. Партии по 185 кг помещали в миксер на 2-3 мин для достижения температуры плавления около 155°C.

Удельное потребление энергии.

Во время смешивания составляет 155-165 кВт/т, смешивающие роторы охладили до 30°C. Давление поршня ограничило 5 бар, во время смешивания поршень перемещали два раза, сразу же после 45 с смешивания и второй раз после 90 с смешивания. После процесса смешивания материал пропустили через 15-дюймовый экструдер Romini Farrel с нейтральными зонами нагрева и с температурой охлаждения шнека 25°C. После выхода из матрицы экструдера материал нарезают на гранулы с температурой воды на гранулах 50°C и скоростью нарезающего на гранулы ножа 1200 об/мин.

Сравнительную смесь 2 получили аналогично за исключением того, что SEI составил 143 кВт/т, с ограничением давления поршня 4 бар, во время смешивания поршень перемещали три раза через 35, 90 и 120 с.

Экструзия одножильного кабеля.

Полимерные гранулы из смеси материалов табл. 1 использовали для получения образцов одножильных кабелей, как приведено в табл. 2, на пилотной линии для получения кабеля с 60 мм экструдером Nokia-Maillefer. Цилиндр экструдера имеет пять температурных зон, и головка экструдера имеет три зоны. Шнек экструдера представляет барьерный шнек конструкции Elise от Maillefer. Размер экструзионной головки составляет 0,94 мм и внешний диаметр образцов одножильного кабеля в примерах вручную поддерживали 0,98 мм. Диаметр твердого медного проводника составляет 0,50 мм. Производительность технологической линии составляет 500 м/мин. Плотность твердого материала составляет 945 кг/м³, и диэлектрическая постоянная составляет 2,33. Вспенивание изоляции отслеживали онлайн при использовании стандартной системы управления процессом Zumbach CDR с онлайн измерениями емкостного сопротивления и внешнего диаметра одножильного кабеля. В табл. 2 приведено краткое описание примеров, полученных в процессе приведенной выше экструзии.

Микроскопический анализ поперечного сечения изоляции.

Провели микроскопическое исследование ячеистых структур в изоляции примеров в табл. 2 на тонких поперечных срезах изоляции. Образцы для микроскопического анализа получили удалением сначала проводника, взяли около 0,5-1 м образца экструдированного одножильного кабеля и отслоили изоляцию, начиная с концов по всей длине кабеля для оголения проводника. Один конец голого проводника образца одножильного кабеля фиксируют в тисках и второй конец голого проводника вытягивают при помощи клещей. Растяжение проводника приводит к разуплотнению изоляции от проводника, что позволяет легко удалить его без повреждения изоляции. Из середины изоляции в форме полый трубки взяли небольшую часть и поместили в инструмент для резки кабеля, в котором провели резку на кусочки около 60 мкм толщиной и поместили их между двумя предметными стеклами. Затем провели исследование ячеистой структуры изоляции под микроскопом (Leica M205 C, Leica Microsystems) и сделали микрофотографии при использовании цифровой камеры микроскопа (Leica DFC450, Leica Microsystems). Микрофотографии поперечного среза изоляции по примерам приведены на фиг. 1 (CE1), фиг. 2 (CE2), фиг. 3 (CE3), фиг. 4 (IE1) и фиг. 5 (IE2). Провели исследование пяти срезов каждого образца одножильного кабеля. Ячеистая структура выглядела нормальной на всех пяти микрофотографиях одного и того же образца, и только одна фотография образца была выбрана для того, чтобы быть представлена в настоящей патентной заявке. В случае больших отклонений между пятью микрофотографиями одного и того же образца рекомендуется подготовить новые образцы для микроскопии и повторить микроскопический анализ.

Примеры

Таблица 1

Смеси, используемые в примерах

Материал	Сравнительная с HE1345	Сравнительная смесь 2	Смесь по настоящему изобретению 1
	[масс.% %]	[масс.% %]	[масс.% %]
HE1345	100		
HDPE		82,2	82,2
LDPE		14,8	13,4
Пентаэритрил-тетракис(3- (3',5'-ди-трет. Бутил-4- гидроксифенил)- пропионат		0,34	0,34
N,N'-бис(3(3'5'-ди-трет. Бутил-4'- гидроксифенил)пропил) гидразин		0,56	0,56
Tracel PO 4207		2,1	
Tracel PO 2217			3,5
MFR ₅ измеренную при 140°C	1,1	1,0	1,0

Таблица 2

Примеры, полученные из смесей табл. 1

Пример	Материал изоляции	Расширение изоляции (%)	Температурный профиль Z1/Z2/Z3/Z4/Z5//H1/H2/H3 (°C)
CE1	Сравнит- ельная с HE1345	39	153/174/189/198/198//198/198/198
CE2	Сравнит- ельная смесь 2	41	153/174/187/217/215//200/200/200
CE3	Сравнит- ельная смесь 2	39	153/174/205/220/198//195/195/195
IE1	Смесь по настоящему изобретению 1	41	153/174/187/230/200//198/198/198
IE2	Смесь по настоящему изобретению 1	41	153/174/210/233/198//195/195/195

Каждый материал изоляции продемонстрировал примерно одну и ту же степень расширения. Неожиданно IE1 и IE2 продемонстрировали более равномерное распределение и более тонкую ячеистую структуру, чем таковая CE2 и CE3. Дополнительно IE1 и IE2 продемонстрировали ячеистую структуру, сравнимую с таковой CE1.

Измерили коэффициент диэлектрических потерь сравнительной смеси с HE1345 и смеси по на-

стоящему изобретению 1. Оба материала получили литьем в формах с прессованием при температуре вспенивания (140°C) и преобразовали в невспененные пластинки. Измерение коэффициента диэлектрических потерь при 1,9 ГГц ($\tan \delta$) провели при использовании этих пластинок.

Таблица 3

Электрические свойства перед вспениванием

Материал изоляции	Коэффициент диэлектрических потерь (1×10^{-6})@ 1,9 ГГц
Сравнительная с HE1345	412
Смесь по настоящему изобретению 1	346

Смесь по настоящему изобретению 1 обеспечивает более низкие показатели коэффициента диэлектрических потерь по сравнению со сравнительной смесью с HE1345 перед вспениванием, что означает, что этот начальный более низкий коэффициент диэлектрических потерь перед вспениванием отражает лучшие электрические свойства основных полимеров, содержащихся в композиции по настоящему изобретению. Следовательно, это хорошая отправная точка для достижения более высокой передачи данных, когда кабель вспенен.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Кабель, содержащий по меньшей мере один слой изоляции, который содержит композицию вспениваемого полиолефинового полимера, содержащую:

- а) полиолефиновый полимер,
- б) вспенивающий агент,

где вспенивающий агент содержит более чем 90 мас.% лимонной кислоты или производного лимонной кислоты и композиция содержит по меньшей мере 90 мас.% полиолефинов.

2. Кабель по п.1, где вспенивающий агент свободен от гидразина, гидразида или азодикарбонамида.

3. Кабель по п.1 или 2, где композиция вспениваемого полиолефинового полимера также содержит нуклеирующий агент.

4. Кабель по п.3, где нуклеирующий агент содержит минеральный нуклеирующий агент.

5. Кабель по любому из предшествующих пунктов, где композиция вспениваемого полиолефинового полимера содержит по меньшей мере LDPE.

6. Кабель по любому из предшествующих пунктов, где композиция вспениваемого полиолефинового полимера содержит по меньшей мере HDPE.

7. Кабель по пп.5 и 6, где композиция вспениваемого полиолефинового полимера содержит от 5 до 80 мас.% LDPE и от 20 до 95 мас.% HDPE.

8. Кабель по любому из предшествующих пунктов, где количество мастербатча вспенивающего агента составляет от 0,1 до 10 мас.% композиции вспениваемого полиолефинового полимера.

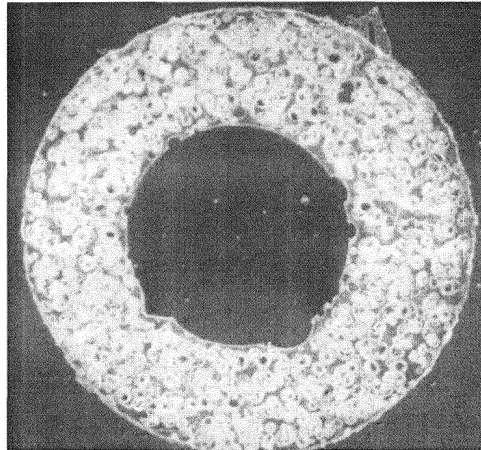
9. Кабель по любому из предшествующих пунктов, где композиция вспениваемого полиолефинового полимера также содержит один стабилизатор или более в количестве от 0,01 до 10 мас.% композиции вспениваемого полиолефинового полимера.

10. Кабель по любому из предшествующих пунктов, где композиция вспениваемого полиолефинового полимера вспенена.

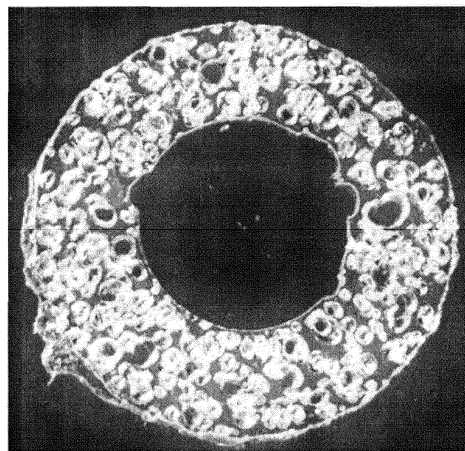
11. Кабель по п.1, где кабель представляет собой коммуникационный кабель.

12. Кабель по п.11, где кабель представляет собой коммуникационный дата-кабель.

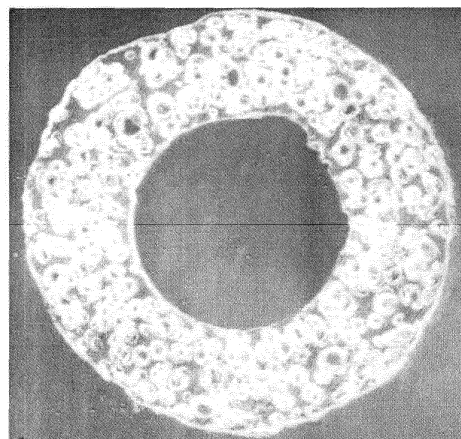
13. Способ экструдирования композиции вспениваемого полиолефинового полимера по любому из предшествующих пунктов, где расплав полимера имеет температуру экструзии от 200 до 260°C.



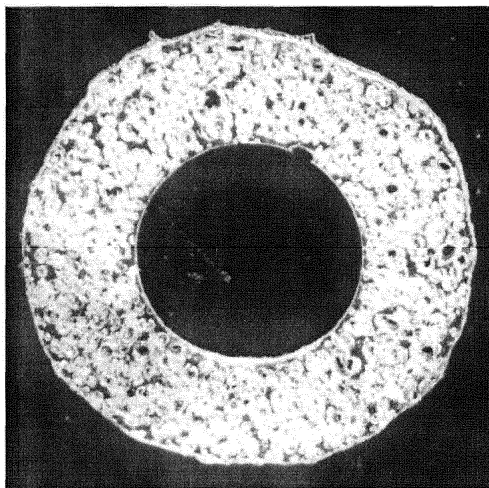
Фиг. 1
Сравнительный пример 1 (CE1)



Фиг. 2
Сравнительный пример 2 (CE2)

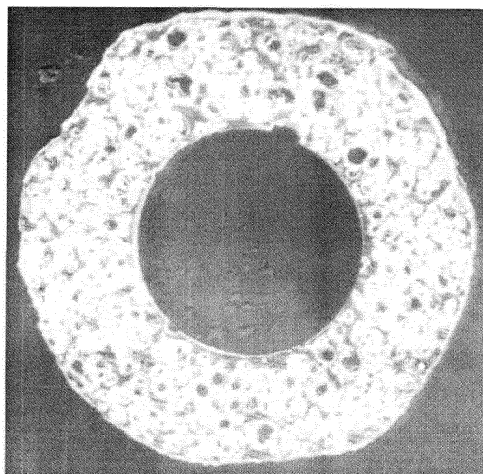


Фиг. 3
Сравнительный пример 3 (CE3)



Фиг. 4

Пример по настоящему изобретению 1 (IE1)



Фиг. 5

Пример по настоящему изобретению 2 (IE2)



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
