

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **036508**

(13) **B1**

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

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2020.11.18**

**(51)** Int. Cl. **C08L 23/06** (2006.01)  
**C08L 23/08** (2006.01)  
**C08F 2/00** (2006.01)

**(21)** Номер заявки  
**201790886**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2015.12.29**

---

**(54) КАБЕЛЬ С ИЗОЛИРУЮЩИМ СЛОЕМ, СОДЕРЖАЩИМ МУЛЬТИМОДАЛЬНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН**

---

**(31)** 14200665.9

**(56)** JP-A-2013227545  
US-A1-2010105839

**(32)** 2014.12.30

**(33)** EP

**(43)** 2017.12.29

**(86)** PCT/EP2015/081343

**(87)** WO 2016/107867 2016.07.07

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**АБУ ДАБИ ПОЛИМЕРС КОМПАНИ  
ЛИМИТЕД (БОРУЖ) ЭлЭлСи (АЕ);  
БОРЕАЛИС АГ (АТ)**

**(72)** Изобретатель:  
**Буряк Андрей, Кумар Ашиш, Али  
Ахмед Ибрахим (АЕ)**

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

---

**(57)** Предложен кабель, содержащий проводник, окруженный изолирующим слоем, содержащим мультимодальный сополимер этилена, содержащий (I) 45-55 мас.% более низкомолекулярного компонента, который представляет собой этиленовый сополимер этилена и по меньшей мере одного из бут-1-ена, гекс-1-ена и окт-1-ена, указанный LMW компонент имеет плотность от 940 до 962 кг/м<sup>3</sup> и MFR<sub>2</sub> от 50 до 500 г/10 мин; (II) 55-45 мас.% компонента более высокомолекулярного этиленового сополимера этилена и по меньшей мере одного из бут-1-ена, гекс-1-ена и окт-1-ена; при этом указанный мультимодальный сополимер этилена имеет плотность от 940 до 950 кг/м<sup>3</sup> и MFR<sub>2</sub> от 0,05 до 2,0 г/10 мин, измеренный согласно ISO1133 при 190°C и 2,16 кг, и предпочтительно по меньшей мере один из полупериода кристаллизации >3,0 мин при 120,5°C, полупериода кристаллизации >5,0 мин при 121°C или полупериода кристаллизации >10,0 мин при 122°C, измеренный согласно ISO 11357-7, где указанный кабель также содержит нефтяной вазелин.

---

**036508 B1**

**036508 B1**

Настоящее изобретение относится к кабелю с изолирующим слоем, содержащему мультимодальный сополимер этилена высокой плотности, такой как кабель передачи данных или кабель дальней связи. В частности, сополимер, подходящий для применения в изолирующем слое, представляет собой мультимодальный HDPE, который демонстрирует низкую скорость кристаллизации (и, следовательно, продолжительный полупериод кристаллизации) и, следовательно, может образовывать изолирующий слой без дефектов, зачастую связанных с применением мультимодального полиэтилена. Он также совместим с соединениями-заполнителями, такими как нефтяной вазелин, используемыми в кабелях для предотвращения попадания воды.

#### Уровень техники

Кабели, такие как кабели передачи данных и кабели дальней связи, в течение многих лет используются для передачи информации. В любом кабеле проводник защищен от внешнего воздействия одним или более слоями оболочки, которые закрывают, защищают и изолируют проводник. Проводник, как правило, представляет собой металлический провод, такой как медный провод, который окружен одним или более слоями оболочки. В самой простой форме кабель может представлять собой просто медный провод, обеспеченный одним слоем изоляции. Следует понимать, что существуют гораздо более сложные конструкции кабелей.

В стандартном способе кабели изготавливают в процессе экструзии, в котором проводник покрывают расплавленным полимером, который затем охлаждают в группе последовательных водяных бань с получением изолирующего слоя. Изолирующий слой, как правило, представляет собой полиэтиленовый полимер.

Важно, что полиэтилен, используемый для кабельной изоляции, не имеет высокую скорость кристаллизации (короткий полупериод кристаллизации), т.е. полиэтилен не должен кристаллизоваться слишком быстро. Если полимер имеет слишком высокую скорость кристаллизации, то слой кабельной изоляции будет давать усадку при охлаждении. Усадка изолирующего слоя представляет собой процесс, которого специалисты в данной области техники стараются избегать. Кроме того, адгезия изолирующего слоя к проводнику является неудовлетворительной, если скорость кристаллизации слишком велика, что приводит к ухудшению электрических свойств готового кабеля.

В данной области техники известно, что скорость кристаллизации может быть снижена, например, посредством уменьшения плотности полимера. Однако полимеры более низкой плотности зачастую демонстрируют более слабые механические свойства. Кроме того, более низкая плотность приводит к более высокой адсорбции наполнителей, которые могут присутствовать в кабеле, в частности нефтяного вазелина. Нефтяной вазелин обычно используют в конструкции телефонного провода для поддержки группы кабелей. Применение нефтяного вазелина было впервые предложено в 1968 году, когда компания Bell Telephone Laboratories сообщила о новой конструкции кабеля, в которой воздушное пространство в кабеле было заполнено диэлектрическим соединением, состоящим из полиэтилена и нефтяного вазелина. В случае разрыва внешней оболочки вазелин препятствует попаданию воды, стабилизирует электрическую передачу, обеспечивает возможность применения экономичной конструкции оболочки и препятствует течению воды вдоль длины кабеля.

Если материал кабельной изоляции адсорбирует нефтяной вазелин, то характеристики кабеля снова ухудшаются. Несмотря на сокращение производства традиционных медных многопарных телефонных кабелей, в которых используют нефтяной вазелин, сохраняется потребность в продолжении получения указанных продуктов в тех случаях, в которых экономически более эффективно расширять существующую сеть, а не устанавливать новую оптоволоконную технологию. Кроме того, подобную технологию заполнения кабелей продолжают использовать для оптоволоконных кабелей.

Авторы настоящего изобретения выбрали композицию мультимодального полимера этилена для получения изолирующего слоя в кабеле, таком как кабель передачи данных или кабель дальней связи. Такой кабель может представлять собой оптоволоконный кабель или обычный кабель дальней связи или передачи данных. Кабель содержит нефтяной вазелин в качестве наполнителя.

В этом отношении известно, что бимодальные марки полиэтилена обеспечивают превосходный баланс некоторых механических свойств по сравнению с унимодальными марками полиэтилена. Мультимодальные полимеры также зачастую обладают улучшенной технологичностью (что соответствует более низкому давлению расплава в экструдере) вследствие более широкого молекулярно-массового распределения.

К сожалению, бимодальные полиэтилены имеют более высокую скорость кристаллизации (более короткий полупериод кристаллизации), чем их мономодальные аналоги, что приводит к более высокой усадке и более слабой адгезии к проводнику в кабеле. Кроме того, стойкость к адсорбции нефтяного вазелина в мультимодальном полимере является неудовлетворительной, что ставит под сомнение их применимость в кабелях, в которых присутствует нефтяной вазелин или другие наполнители. Таким образом, несмотря на преимущества применения мультимодального полиэтилена с точки зрения его механических и реологических свойств, эти преимущества перевешивает отрицательное влияние, которое оказывает мультимодальность на усадку изолирующего слоя и адгезию к проводнику, а также возможные проблемы совместимости с наполнителями, такими как нефтяной вазелин.

Следовательно, существует потребность в комбинировании хороших механических и реологических свойств мультимодального полиэтилена с более низкой скоростью кристаллизации (более продолжительным полупериодом кристаллизации) и хорошей стойкостью унимодального полиэтилена к адсорбции нефтяного вазелина. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что некоторые мультимодальные сополимеры этилена, которые характеризуются высокой плотностью, относительно высоким MFR, разделением плотностей между фракциями и сополимерной структурой, обеспечивают превосходный баланс свойств для кабельной изоляции. Такие полимеры обеспечивают низкую скорость кристаллизации (продолжительный полупериод кристаллизации) и хорошую стойкость к нефтяному вазелину. Будучи мультимодальными, указанные полимеры также обладают превосходными механическими свойствами, например с точки зрения баланса жесткости/стойкости к растрескиванию под нагрузкой, и превосходными реологическими свойствами, например с точки зрения коэффициента снижения вязкости при сдвиге, что означает, что указанные полимеры могут быть легко переработаны в кабели.

Бимодальный полиэтилен использовали в производстве кабельной изоляции и ранее. В EP 1159350 описаны некоторые мультимодальные сополимеры этилена в качестве основы для использования в оптоволоконных кабелях. Однако указанные полимеры имеют в своей основе полимеры с очень низким MFR, например MFR<sub>5</sub> от 0,1 до 2,0 г/10 мин. Такой MFR обеспечивает компромисс между технологическими свойствами и размерной стабильностью. Кроме того, в представленных примерах LMW компонент в полимере представляет собой гомополимер. Предложенные в настоящем документе более высокие значения MFR имеют преимущество для экструзии.

В EP 1739110 описаны мультимодальные полимеры для применения в кабельных и пленочных применениях, однако указанные полимеры имеют низкую плотность и, следовательно, отсутствие механических свойств более плотных полимеров согласно настоящему изобретению.

Таким образом, авторы настоящего изобретения разработали новые полимеры с идеальным балансом MFR, плотности и разделения плотности на основании двух компонентов сополимеров. Они также демонстрируют преимущество низкой скорости кристаллизации (продолжительного полупериода кристаллизации), поскольку предложенные полимеры основаны на двух фракциях сополимеров.

#### **Сущность изобретения**

В настоящем изобретении представлен кабель, содержащий проводник, окруженный изолирующим слоем, содержащим мультимодальный сополимер этилена, содержащий

(I) 45-55 мас.% более низкомолекулярного компонента, который представляет собой этиленовый сополимер этилена и по меньшей мере одного из бут-1-ена, гекс-1-ена и окт-1-ена, указанный LMW компонент имеет плотность от 940 до 962 кг/м<sup>3</sup> и MFR<sub>2</sub> от 50 до 500 г/10 мин;

(II) 55-45 мас.% более высокомолекулярного компонента этиленового сополимера этилена и по меньшей мере одного из бут-1-ена, гекс-1-ена и окт-1-ена;

при этом указанный мультимодальный сополимер этилена имеет плотность от 940 до 950 кг/м<sup>3</sup>, MFR<sub>2</sub> от 0,05 до 2,0 г/10 мин, измеренный согласно ISO1133 при 190°C и 2,16 кг, и по меньшей мере один из

(i) полупериода кристаллизации >3,0 мин при 120,5°C;

(ii) полупериода кристаллизации >5,0 мин при 121°C; или

(iii) полупериода кристаллизации >10,0 мин при 122°C, измеренных согласно ISO 11357-7, где указанный кабель также содержит нефтяной вазелин.

В одном из вариантов реализации полимер согласно настоящему изобретению имеет по меньшей мере два из

(i) полупериода кристаллизации >3,0 мин при 120,5°C;

(ii) полупериода кристаллизации >5,0 мин при 121°C или

(iii) полупериода кристаллизации >10,0 мин при 122°C.

Предпочтительно полимер согласно настоящему изобретению имеет все вышеперечисленные полупериоды кристаллизации.

Мультимодальный сополимер этилена согласно настоящему изобретению предпочтительно получен с применением катализатора Циглера-Натта.

Кабель по настоящему изобретению может представлять собой кабель передачи данных или кабель дальней связи, содержащий проводник, окруженный изолирующим слоем, в котором указанный изолирующий слой содержит, например состоит по существу из мультимодального сополимера этилена, описанного выше в настоящем документе, и при этом указанный кабель содержит нефтяной вазелин, который находится в непосредственной близости с изолирующим слоем.

#### **Определения**

Все параметры, указанные выше и ниже, измеряли в соответствии с методами испытаний, представленными перед разделом "Примеры".

#### **Подробное описание изобретения**

Было обнаружено, что сополимер этилена высокой плотности согласно настоящему изобретению обеспечивает улучшенный материал для кабельной изоляции, в частности для кабелей передачи данных

или дальней связи, особенно для кабелей, содержащих нефтяной вазелин. Мультимодальный полимер согласно настоящему изобретению имеет низкую скорость кристаллизации (продолжительный полупериод кристаллизации) и стойкость к адсорбции нефтяного вазелина, характерную для унимодального полиэтилена. Однако, поскольку полимер согласно настоящему изобретению представляет собой мультимодальный полимер, он обеспечивает преимущественные свойства, описанные выше, в комбинации с улучшенной реологией, механическими свойствами и технологичностью, присущей мультимодальным полимерам.

Полимер согласно настоящему изобретению представляет собой мультимодальный сополимер этилена высокой плотности, содержащий по меньшей мере две фракции сополимера этилена. Мультимодальный сополимер этилена согласно настоящему изобретению содержит фракцию с более низкой Mw, которая представляет собой фракцию сополимера этилена, содержащую этилен, сополимеризованный по меньшей мере с одним C<sub>3-12</sub> альфа-олефином. Термины "компонент" и "фракция" могут быть использованы в настоящем документе взаимозаменяемо.

HMW компонент, который по определению отличен от LMW компонента, также представляет собой сополимер этилена и по меньшей мере одного C<sub>3-12</sub> альфа-олефина, но, очевидно, имеет более высокую Mw, чем LMW компонент.

Во фракции сополимера этилена основная молярная часть присутствующих мономерных остатков образована из этиленовых мономерных звеньев. Вклад сомономера в HMW компонент предпочтительно составляет до 10% по моль, более предпочтительно до 5% по моль в любой фракции сополимера. В LMW фракции количество сомономера обычно меньше, чем в HMW компоненте, и является достаточным для получения полимера с требованиями к плотности согласно настоящему изобретению.

В идеале во фракции LMW сополимера присутствует очень низкое количество сомономера, такое как от 0,05 до 3,0 мол.%, например от 0,1 до 2,0 мол.%.

Общее содержание сомономера в мультимодальном сополимере этилена в целом может составлять от 0,1 до 4,0%, например, от 0,5 до 3,0 мол.%.

Сополимеризуемый мономер или мономеры, присутствующие в любом компоненте сополимера, представляют собой C<sub>3-12</sub> альфа-олефиновые сомономеры, в частности ненасыщенные сомономеры с одним или несколькими центрами этиленовой ненасыщенности, в частности C<sub>3-12</sub> альфа-олефины, такие как пропен, бут-1-ен, гекс-1-ен, окт-1-ен и 4-метилпент-1-ен. Особенно предпочтительно использовать 1-гексен и 1-бутен. В идеале присутствует только один сомономер. В идеале указанный сомономер представляет собой 1-бутен. Таким образом, предпочтительно, если оба LMW и HMW компоненты представляют собой сополимеры этилена и 1-бутена.

Полимер согласно настоящему изобретению является мультимодальным и, следовательно, содержит по меньшей мере два компонента. В целом предпочтительно, если более высокомолекулярный (HMW) компонент имеет Mw по меньшей мере на 5000 больше, чем более низкомолекулярный (LMW) компонент, например, по меньшей мере на 10000 больше. Альтернативно MFR<sub>2</sub> HMW компонента меньше, чем MFR<sub>2</sub> LMW компонента.

HDPE согласно настоящему изобретению является мультимодальным. Как правило, полиэтиленовую композицию, содержащую по меньшей мере две полиэтиленовые фракции, которые получены в разных условиях полимеризации, приводящих к получению различной (среднемассовой) молекулярной массы и молекулярно-массового распределения фракций, называют "мультимодальной". Соответственно в этом смысле композиции согласно настоящему изобретению представляют собой мультимодальные полиэтилены. Приставка "мульти" относится к количеству различных полимерных фракций, из которых состоит композиция. Так, например, композицию, состоящую из двух фракций, называют "бимодальной".

Форма кривой молекулярно-массового распределения, т.е. внешний вид графика зависимости массовой фракции полимера от его молекулярной массы, такого мультимодального полиэтилена имеет два или более максимума или, по меньшей мере, явным образом уширена по сравнению с кривыми для отдельных фракций.

Например, если полимер получен в последовательном многостадийном процессе с применением реакторов, соединенных последовательно, и с применением различных условий в каждом реакторе, то полимерные фракции, полученные в разных реакторах, имеют собственное молекулярно-массовое распределение и среднемассовую молекулярную массу. При записи кривой молекулярно-массового распределения такого полимера отдельные кривые указанных фракций накладываются друг на друга, создавая кривую молекулярно-массового распределения всего полученного полимерного продукта, обычно кривую с двумя или более различными максимумами.

Предпочтительно, если полимер согласно настоящему изобретению является бимодальным.

Полимер согласно настоящему изобретению имеет MFR<sub>2</sub> от 0,05 до 2,0 г/10 мин, предпочтительно от 0,2 до 2,0 г/10 мин, более предпочтительно от 0,5 до 1,5 г/10 мин. Такой узко определенный диапазон MFR<sub>2</sub> имеет определяющее значение для низкой скорости кристаллизации и устойчивости к заполнению. Зачастую мультимодальные HDPE для кабельных применений имеют более низкий MFR, чем описан в настоящем документе. Согласно настоящему изобретению могут быть получены изолирующие слои в кабелях с применением полимера с высоким MFR и, следовательно, более пригодного для экструзии ма-

териала без ухудшения других важных свойств, таких как структурная целостность. Плотность мультимодального сополимера этилена составляет от 940 до 950 кг/м<sup>3</sup>. Следовательно, полимеры согласно настоящему изобретению представляют собой полиэтилены высокой плотности, HDPE. Более предпочтительно полимер имеет плотность от 942 до 948 кг/м<sup>3</sup>, например от 943 до 947 кг/м<sup>3</sup>.

Предпочтительно сополимер этилена имеет молекулярно-массовое распределение Mw/Mn, представляющее собой отношение среднemasсовой молекулярной массы Mw к среднечисловой молекулярной массе Mn, более 9,0, более предпочтительно более 10,0, например от 11,0 до 20,0.

Мультимодальный сополимер этилена предпочтительно имеет Mw/Mn 30,0 или менее, более предпочтительно 25,0 или менее.

Среднemasсовая молекулярная масса Mw мультимодального сополимера этилена согласно настоящему изобретению предпочтительно составляет по меньшей мере 50000, более предпочтительно по меньшей мере 70000. Кроме того, Mw композиции предпочтительно составляет не более 200000, более предпочтительно не более 150000.

Мультимодальный сополимер этилена предпочтительно содержит от 47 до 53 мас.% HMW компонента (II) и от 53 до 47 мас.% LMW компонента (I).

Коэффициент снижения вязкости при сдвиге (SHI 5,0/300) может составлять по меньшей мере 16,0, например по меньшей мере 20,0. В идеале SHI составляет от 20,0 до 50,0, предпочтительно от 25,0 до 45,0.

Важен полупериод кристаллизации полимера согласно настоящему изобретению. При 120,5°C полупериод кристаллизации предпочтительно составляет более 3,0 мин. При 121°C полупериод кристаллизации предпочтительно составляет более 5,0 мин. При 122°C полупериод кристаллизации предпочтительно составляет более 10,0 мин, например более 11,5 мин, в частности более 12,0 или более 12,5 мин.

Сополимер согласно настоящему изобретению имеет значение адсорбции нефтяного вазелина от 5,0 до 9,0 мас.%, предпочтительно от 5,5 до 8,5 мас.%.

Как отмечено выше, полимеры согласно настоящему изобретению предпочтительно содержат более низкомолекулярный компонент этиленового сополимера (I) и более высокомолекулярный компонент этиленового сополимера (II). Массовое отношение LMW фракции (I) к HMW фракции (II) в композиции составляет от 45:55 до 55:45, более предпочтительно от 47:53 до 53:47. При этом обнаружено, что наилучшие результаты достигнуты, если HMW компонент присутствует примерно в таком же процентном содержании, как LMW компонент или даже немного менее, например, 47-50 мас.% HMW компонента (II) и 53-50 мас.% фракции (I).

Таким образом, идеальный полимер представляет собой более низкомолекулярный компонент этиленового сополимера (I) (например, с бутеновым сомономером) с более высокомолекулярным компонентом (II), который представляет собой компонент этиленового сополимера (например, с бутеновым сомономером).

Более низкомолекулярная фракция (I) имеет MFR<sub>2</sub> от 50 до 500 г/10 мин, предпочтительно от 200 до 450 г/10 мин. Предпочтителен диапазон от 200 до 400 г/10 мин.

Такой высокий MFR<sub>2</sub> LMW фракции гарантирует наличие большой разности Mw между LMW и HMW компонентами и важен для обеспечения хороших реологических свойств, наблюдаемых для мультимодального сополимера этилена согласно настоящему изобретению.

Фракция (I) представляет собой этиленовый сополимер по меньшей мере с одним C<sub>3-12</sub> альфа-олефиновым сомономером, предпочтительно 1-бутеном или 1-гексеном.

Компонент (I) может иметь плотность от 940 до 962 кг/м<sup>3</sup>, предпочтительно от 950 до 962 кг/м<sup>3</sup>. Применение сополимера в указанном компоненте снижает скорость кристаллизации.

HMW компонент представляет собой этиленовый сополимер. Его свойства выбраны так, чтобы были достигнуты требуемая конечная плотность и MFR. Однако он имеет более низкий MFR<sub>2</sub>, чем LMW компонент, и более низкую плотность. Определенный или рассчитанный MFR<sub>2</sub> HMW компонента должен быть меньше 0,15 г/10 мин.

В тех местах, где указаны характеристики фракций (I) и/или (II) композиции согласно настоящему изобретению, указанные значения в целом справедливы для случаев, в которых они могут быть напрямую измерены на соответствующей фракции, например, если фракция получена отдельно или получена на первой стадии многостадийного процесса. Однако композиция также может быть и предпочтительно получена в многостадийном процессе, в котором, например, фракции (I) и (II) получают на последовательных стадиях. В таком случае свойства фракций, полученных на второй стадии (или на дальнейших стадиях) многостадийного процесса, могут быть определены по полимерам, которые получены отдельно в одну стадию с применением таких же условий полимеризации (например, такой же температуры, парциального давления реагентов/разбавителей, суспензионной среды, времени реакции), как на той стадии многостадийного процесса, на которой получают указанную фракцию, и с применением катализатора, на котором отсутствует полученный ранее полимер. Альтернативно свойства фракций, полученных на более поздней стадии многостадийного процесса, также могут быть рассчитаны, например, в соответствии с публикацией В. Hagström, Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Гетеборг, 19-21 августа 1997, 4:13.

Таким образом, несмотря на невозможность непосредственного измерения на продуктах многостадийного процесса, свойства фракций, полученных на более поздних стадиях такого многостадийного процесса, могут быть определены с применением любого из двух или обоих описанных выше способов. Специалисты в данной области техники могут выбрать подходящий способ.

Мультимодальный (например, бимодальный) полиэтилен, описанный выше, может быть получен механическим смешиванием двух или более полиэтиленов (например, мономодальных полиэтиленов), имеющих по-разному сконцентрированные максимумы на их кривых молекулярно-массового распределения. Мономодальные полиэтилены, необходимые для смешивания, могут быть приобретены в продаже или могут быть получены с помощью любого известного способа, известного специалистам в данной области техники. Каждый из полиэтиленов, используемых в смеси, и/или готовая полимерная композиция могут иметь свойства, описанные выше для более низкомолекулярного компонента, более высокомолекулярного компонента и композиции соответственно.

Однако предпочтительно, если сополимер согласно настоящему изобретению получен в многостадийном процессе. Процесс согласно настоящему изобретению предпочтительно включает

полимеризацию этилена и по меньшей мере одного  $C_{3-12}$  альфа-олефинового сомономера с получением более низкомолекулярного компонента (I), описанного в настоящем документе; и последующую

полимеризацию этилена и по меньшей мере одного  $C_{3-12}$  альфа-олефинового сомономера в присутствии компонента (I) с получением более высокомолекулярного компонента (II) и, следовательно, с получением требуемого мультимодального сополимера этилена согласно настоящему изобретению. На обеих стадиях процесса используют один и тот же катализатор Циглера-Натта и переносят его со стадии (I) на стадию (II) вместе с компонентом (I).

Предпочтительно, если по меньшей мере один компонент получен в газофазной реакции.

Дополнительно предпочтительно, одна из фракций (I) и (II) полиэтиленовой композиции, предпочтительно фракция (I), получена в суспензионной реакции, предпочтительно в петлевом реакторе, и одна из фракций (I) и (II), предпочтительно фракция (II), получена в газофазной реакции.

Предпочтительно мультимодальная полиэтиленовая композиция может быть получена полимеризацией с применением условий, в которых происходит образование мультимодального (например, бимодального) полимерного продукта, с применением каталитической системы Циглера-Натта, с использованием двух или более стадий, например многостадийного процесса полимеризации с различными технологическими условиями на различных стадиях или в различных зонах (например, различные температуры, давление, полимеризационная среда, парциальное давление водорода и т.д.).

Предпочтительно мультимодальная (например, бимодальная) композиция получена посредством многостадийной полимеризации этилена, например с применением группы последовательных реакторов. Многостадийный процесс представляет собой процесс полимеризации, в котором полимер, содержащий две или более фракций, получают посредством получения каждой или по меньшей мере двух полимерных фракций на отдельных стадиях реакции, обычно с различными реакционными условиями на каждой стадии, в присутствии продукта реакции предыдущей стадии, который содержит катализатор полимеризации. Реакции полимеризации, используемые на каждой стадии, могут включать стандартную гомополимеризацию этилена или реакции сополимеризации, например газофазной, суспензионной, жидкофазной полимеризации, с применением обычных реакторов, например петлевых реакторов, газофазных реакторов, реакторов периодического действия и т.д. (см., например, WO 97/44371 и WO 96/18662).

Полимерные композиции, полученные в многостадийном процессе, также называют "in-situ" смесями.

Известен способ получения мультимодальных, в частности бимодальных олефиновых полимеров, таких как мультимодальный полиэтилен, в многостадийном процессе, включающем два или более реакторов, соединенных последовательно. Например, в качестве предпочтительно многостадийного процесса для получения полиэтиленовой композиции согласно настоящему изобретению можно упомянуть публикацию EP 517868, полное описание которой включено в настоящий документ посредством ссылки, включая все предпочтительные варианты реализации, описанные в указанном документе.

Предпочтительно основные стадии полимеризации многостадийного процесса для получения композиции согласно настоящему изобретению являются такими, как описано в EP 517868, т.е. получение фракций (I) и (II) проводят в виде комбинации суспензионной полимеризации для фракции (I)/газофазной полимеризации для фракции (II). Суспензионную полимеризацию предпочтительно проводят в так называемом петлевом реакторе. Дополнительно предпочтительно стадию суспензионной полимеризации осуществляют до газофазной стадии.

Необязательно и преимущественно перед основными стадиями полимеризации может быть осуществлена предварительная полимеризация, и в таком случае получают до 20% по массе, предпочтительно от 1 до 10% по массе, более предпочтительно от 1 до 5% по массе от общей композиции. Преполлимер предпочтительно представляет собой гомополимер этилена (PE высокой плотности). Во время предварительной полимеризации в петлевой реактор предпочтительно загружают весь катализатор, и предварительную полимеризацию проводят в качестве суспензионной полимеризации. Такая предварительная полимеризация приводит к снижению мелких частиц, образующихся в следующих реакторах, и к улуч-

шению однородности продукта, получаемого в конечном итоге. В данном контексте любой преполимер является подразумеваемой частью LMW компонента.

Катализатор полимеризации представляет собой катализатор Циглера-Натта (ZN). Катализатор может быть нанесен на подложку, например на обычную подложку, включая подложки на основе дихлорида магния или диоксид кремния. Предпочтительно катализатор представляет собой катализатор ZN, более предпочтительно катализатор представляет собой катализатор ZN на подложке из диоксида кремния.

Катализатор Циглера-Натта дополнительно предпочтительно содержит соединение металла 4 группы (нумерация групп в соответствии с новой системой ИЮПАК), предпочтительно титан, дихлорид магния и алюминий.

Катализатор может быть приобретен в продаже или может быть получен в соответствии с описанными в литературе способами или аналогично им. Для получения предпочтительного катализатора, подходящего для настоящего изобретения, сделана ссылка на WO 2004055068 и WO 2004055069 компании Borealis, EP 0688794 и EP 0810235. Содержание указанных документов включено в настоящий документ посредством ссылки в полном объеме, в частности в отношении общих и предпочтительных вариантов реализации катализаторов, описанных в них, а также способов получения указанных катализаторов. Особенно предпочтительные катализаторы Циглера-Натта описаны в EP 0810235.

Полученный конечный продукт состоит из однородной смеси полимеров из двух или более реакторов, причем различные кривые молекулярно-массового распределения указанных полимеров вместе образуют кривую молекулярно-массового распределения, имеющую широкий максимум или два или более максимумов, т.е. конечный продукт представляет собой мультимодальную полимерную смесь, такую как бимодальная смесь.

Предпочтительно, что базовая смола, т.е. полный объем всех полимерных составляющих композиции согласно настоящему изобретению, представляет собой бимодальную полиэтиленовую смесь, состоящую из фракций (I) и (II), необязательно дополнительно содержащую небольшую фракцию преполимеризации в количестве, описанном выше. Предпочтительно также, что указанная бимодальная полимерная смесь получена посредством полимеризации, как описано выше, в различных условиях полимеризации в двух или более реакторах полимеризации, соединенных последовательно. Благодаря гибкости в отношении реакционных условий, получаемых в таком случае, полимеризацию наиболее предпочтительно проводят в комбинации петлевого реактора/газофазного реактора.

Предпочтительно условия полимеризации в предпочтительном двухстадийном способе выбраны так, что относительно более низкомолекулярный сополимер получают на одной стадии, предпочтительно первой стадии, благодаря высокому содержанию агента передачи цепи (газообразного водорода), тогда как более высокомолекулярный сополимер, имеющий более высокое содержание сомомера, получают на другой стадии, предпочтительно на второй стадии. Однако порядок указанных стадий может быть изменен.

В предпочтительном варианте реализации полимеризации, в котором после петлевого реактора следует газофазный реактор, температура полимеризации в петлевом реакторе предпочтительно составляет от 85 до 115°C, более предпочтительно от 90 до 105°C и наиболее предпочтительно от 92 до 100°C, а температура в газофазном реакторе предпочтительно составляет от 70 до 105°C, более предпочтительно от 75 до 100°C и наиболее предпочтительно от 82 до 97°C.

Агент передачи цепи, предпочтительно водород, добавляют в реакторы по мере необходимости, и предпочтительно в реактор добавляют от 100 до 800 моль H<sub>2</sub>/кмоль этилена при получении LMW фракции в указанном реакторе, и в газофазный реактор добавляют от 50 до 500 моль H<sub>2</sub>/кмоль этилена при получении в указанном реакторе HMW фракции.

При получении композиции согласно настоящему изобретению предпочтительно используют стадию компаундирования, на которой композицию базовой смолы, т.е. смесь, которую обычно получают в реакторе в виде порошка базовой смолы, экструдировать, а затем гранулируют с получением полимерных гранул, как известно в данной области техники.

Полиэтиленовая композиция также может содержать небольшие количества добавок, таких как пигменты, нуклеирующие агенты, антистатические агенты, наполнители, антиоксиданты и т.д., обычно в количестве до 10% по массе, предпочтительно до 5% по массе.

Необязательно, на стадии компаундирования в композицию могут быть добавлены добавки или другие полимерные компоненты в количестве, описанном выше. Предпочтительно композицию согласно настоящему изобретению, полученную из реактора, компаундируют в экструдере вместе с добавками, как известно в данной области техники.

Полиэтиленовый полимер согласно настоящему изобретению также может быть комбинирован с другими полимерными компонентами, такими как другие полимеры согласно настоящему изобретению, с другими HDPE или с другими полимерами, такими как LLDPE или LDPE. Однако изолирующий слой кабелей согласно настоящему изобретению предпочтительно содержит по меньшей мере 90 мас.% полимера согласно настоящему изобретению, например по меньшей мере 95 мас.%. В одном из вариантов реализации изолирующий слой состоит по существу из полимера согласно настоящему изобретению.

Термин "состоит по существу из" означает, что полимер согласно настоящему изобретению является единственным присутствующим "не добавочным" полиолефином. Однако следует понимать, что такой полимер может содержать стандартные полимерные добавки, некоторые из которых могут быть нанесены на полиолефиновый носитель (так называемый суперконцентрат, известный в данной области техники). Термин "состоит по существу из" не исключает наличия такой добавки на носителе или наполнителя, такого как нефтяной вазелин.

Изолирующий слой в любом кабеле может быть толщиной от 0,2 до 5 мм.

### Применения

Настоящее изобретение относится к кабелю, содержащему проводник, окруженный изолирующим слоем, содержащим полиэтиленовый сополимер, описанный выше, и к применению такого полиэтиленового сополимера для получения изолирующего слоя в кабеле. Кабели согласно настоящему изобретению предпочтительно представляют собой кабели передачи данных или кабели дальней связи. Кабели согласно настоящему изобретению содержат в качестве наполнителя нефтяной вазелин. Полимер согласно настоящему изобретению также может быть использован в производстве оболочки для оптоволоконного кабеля. Другие предусмотренные кабели представляют собой парные кабели и коаксиальные кабели.

Кабели согласно настоящему изобретению могут содержать один слой покрытия (т.е. изолирующий слой, описанный в настоящем документе) или несколько слоев, например изолирующий слой и слой внешней оболочки. Предпочтительно, если изолирующий слой согласно настоящему изобретению прикрывает к проводнику. Предпочтительно, если изолирующий слой является единственным присутствующим слоем.

Специалистам в данной области техники понятно, что могут быть получены кабели, содержащие несколько проводников в пучках. Полимер согласно настоящему изобретению подходит для получения такого кабеля.

Производство кабеля может быть осуществлено стандартным способом. Поэтому весьма предпочтительно, если кабель согласно настоящему изобретению представляет собой кабель дальней связи или передачи данных. Их также называют CuPM - медные многопарные кабели. Изолирующий слой располагают вокруг медного проводника, и затем кабели могут быть скручены во множество пар. В одном из вариантов реализации вокруг медного проводника отсутствуют другие слои, помимо HDPE изоляции, например для кабеля передачи данных. Альтернативно может присутствовать также слой оболочки.

В частности, для кабелей дальней связи может присутствовать также слой оболочки. Кроме того, внутренняя часть кабеля заполнена в качестве наполнителя нефтяным вазелином во избежание проникновения влаги.

Следует понимать, что любой параметр, упомянутый выше, измеряют в соответствии с подробным описанием испытания, представленным ниже. В любом параметре, где описан более узкий и более широкий вариант реализации, указанные варианты реализации описаны в отношении более узких и более широких вариантов реализации других параметров.

Далее настоящее изобретение описано со ссылкой на следующие не ограничивающие примеры и чертеж. На чертеже изображены полупериоды кристаллизации в зависимости от температуры.

### Методы испытаний

#### Показатель текучести расплава

Показатель текучести расплава (MFR) определяли в соответствии с ISO 1133 и указывали в г/10 мин. MFR является показателем вязкости расплава полимера. MFR определяли при 190°C. Нагрузку, при которой определяли показатель текучести расплава, обычно указывали в виде нижнего индекса, например, MFR<sub>2</sub> измеряли при нагрузке 2,16 кг (условие D), MFR<sub>5</sub> измеряли при нагрузке 5 кг (условие T) или MFR<sub>21</sub> измеряли при нагрузке 21,6 кг (условие G).

Значение FRR (отношение показателя текучести) представляет собой показатель молекулярно-массового распределения и означает отношение скоростей показателей текучести при различных нагрузках. Так, FRR<sub>21/2</sub> представляет собой значение MFR<sub>21</sub>/MFR<sub>2</sub>.

#### Плотность

Плотность полимера измеряли в соответствии с ISO 1183/1872-2B.

В контексте настоящего изобретения плотность смеси может быть рассчитана по плотностям компонентов смеси в соответствии с уравнением:

$$\rho_b = \sum_i w_i \cdot \rho_i$$

где  $\rho_b$  представляет собой плотность смеси,

$w_i$  представляет собой массовую долю компонента "i" в смеси и

$\rho_i$  представляет собой плотность компонента "i".

#### Молекулярная масса

Средние значения молекулярной массы, молекулярно-массовое распределение (Mn, Mw, Mz, MWD)

Средние значения молекулярной массы (Mn, Mw, Mz), молекулярно-массовое распределение и его ширину, описываемую отношением Mw/Mn (где Mn представляет собой среднечисловую молекулярную



массу и  $M_w$  представляет собой среднемассовую молекулярную массу), определяли гелепроникающей хроматографией (ГПХ) в соответствии с ISO 16014-1:2003, ISO 16014-2:2003, ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-12, используя следующие формулы:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (3)$$

Для постоянного интервала объема элюирования  $\Delta V_i$ , где  $A_i$  и  $M_i$  представляют собой площадь сегмента хроматографического пика и молекулярную массу полиолефина ( $M_w$ ), соответственно связанные с данным объемом элюирования,  $V_i$ , где  $N$  равен количеству точек данных, полученных по хроматограмме между пределами интегрирования.

Использовали прибор для высокотемпературной ГПХ, оснащенный инфракрасным (ИК) детектором (IR4 или IR5 производства компании PolymerChar (Валенсия, Испания), или дифференциальный рефрактометр (RI) производства компании Agilent Technologies, оснащенный 3х колонками Agilent-PLgel Olexis и 1х колонкой Agilent-PLgel Olexis Guard. В качестве растворителя и подвижной фазы использовали 1,2,4-трихлорбензол (ТСВ), стабилизированный 250 мг/л 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом. Хроматографическую систему эксплуатировали при 160°C и при постоянной скорости потока 1 мл/мин. Объем пробы, вводимой за один анализ, составлял 200 мкл раствора. Сбор данных проводили с применением программного обеспечения Agilent Ctgus версии 3.3 или управляющего программного обеспечения PolymerChar GPC-IR.

Набор колонок калибровали, используя универсальную калибровку (согласно ISO 16014-2:2003) с 19 стандартами из полистирола (PS) с узким MWD в диапазоне от 0,5 до 11500 кг/моль. PS стандарты растворяли при комнатной температуре в течение нескольких часов. Преобразование молекулярной массы полистирольного пика в молекулярные массы полиолефина осуществляли с применением уравнения Марка Хаувинка и следующих констант Марка Хаувинка:

$$K_{PS} = 19 \times 10^{-3} \text{ мл/г}, \alpha_{PS} = 0,655$$

$$K_{PE} = 39 \times 10^{-3} \text{ мл/г}, \alpha_{PE} = 0,725$$

$$K_{PP} = 19 \times 10^{-3} \text{ мл/г}, \alpha_{PP} = 0,725$$

Для выравнивания калибровочных данных использовали аппроксимацию с помощью полинома третьего порядка.

Все образцы получали в диапазоне концентраций 0,5-1 мг/мл и растворяли при 160°C в течение 2,5 ч для PP или 3 ч для PE при непрерывном осторожном встряхивании.

#### Свойства при растяжении

Свойства при растяжении измеряли на образцах, полученных литьевым формованием, в соответствии с ISP 527-2, тип образца многоцелевой брусок 1А, толщина 4 мм. Модуль упругости при растяжении измеряли при скорости 1 мм/мин. Образец получали в соответствии с ISP 1872-2.

Количественное определение микроструктуры с помощью ЯМР спектроскопии

Для количественного определения содержания сомономера в полимерах использовали количественную спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Спектры количественной  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР записывали в расплавленном состоянии, используя ЯМР спектрометр Bruker Advance III 500, эксплуатируемый при 500,13 и 125,76 МГц для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , соответственно. Все спектры записывали с применением  $^{13}\text{C}$ -оптимизированной измерительной головки с вращением образца под магическим углом (MAS) при 150°C, используя газообразный азот для всех пневмосистем. Примерно 200 мг материала упаковывали в ротор MAS из диоксида циркония с внешним диаметром 7 мм и вращали при 4 кГц. Использовали стандартное одноимпульсное возбуждение с применением временного ядерного эффекта Оверхаузера (NOE) с короткой задержкой повтора, составляющей 3 с {rollard04, klimke06}, и схемы отключения RS-HEPT {fillip05, griffin07}. В целом, записывали 1024 (1k) переходов на один спектр. Такую настройку выбирали вследствие ее высокой чувствительности в отношении низкого содержания сомономера.

Спектры количественной  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР обрабатывали, интегрировали и определяли количественные свойства с помощью обычных автоматизированных программ спектрального анализа. Все химические сдвиги отнесены к внутреннему стандарту, общему метиленовому сигналу ( $\delta^+$ ) при 30,00 ppm {randall89}.

Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие внедрению 1-бутена (randall89), и все содержания рассчитывали относительно всех остальных мономеров, присутствующих в полимере.

Наблюдали характеристические сигналы, возникающие в результате внедрения изолированного 1-бутена, т.е. сомономерные последовательности EEBEE. Внедрение изолированного 1-бутена количественно определяли, используя интеграл сигнала при 39,84 ppm, отнесенный к сайтам \*B<sub>2</sub>, учитывая количество информативных сайтов на один сомономер:

$$B = I_{*B_2}$$

При отсутствии других сигналов, указывающих на другие сомономерные последовательности, т.е. последовательное внедрение сомономера, наблюдаемое общее содержание сомономера 1-бутена рассчитывали на основании только количества последовательностей с изолированным 1-бутином:

$$B_{total} = B$$

Относительное содержание этилена количественно определяли, используя интеграл общих метиленовых сигналов ( $\delta^+$ ) при 30,00 ppm:

$$E = (1/2) * I_{\delta^+}$$

Общее содержание сомономера этилена рассчитывали на основании общих метиленовых сигналов с учетом этиленовых звеньев, присутствующих в других наблюдаемых сомономерных последовательностях или концевых группах:

$$E_{total} = E + (5/2) * B$$

Затем рассчитывали общую молярную долю 1-бутена в полимере:

$$fB = (B_{total} / (E_{total} + B_{total}))$$

Общее внедрение сомономера 1-бутена в молярных процентах рассчитывали по молярной доле стандартным образом:

$$B \text{ [мол. \%]} = 100 * fB$$

Общее внедрение сомономера 1-бутена в массовых процентах рассчитывали по молярной доле стандартным образом:

$$B \text{ [мас. \%]} = 100 * (fB * 56,11) / ((fB * 56,11) + (fH * 84,16) + ((1 - (fB + fH)) * 28,05))$$

klimke06

Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006; 207:382.

pollard04

Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004; 37:813.

filip05

Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Resn.* 2005, 176, 239

griffin07

Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C. и Brown, S.P., *Mag. Res. в Chem.* 2007 45, S1, S198

randall89

J. Randall, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201.

#### Реология

Характеристика полимерных расплавов посредством измерения динамического сдвига соответствует стандартам ISO 6721-1 и 6721-10. Измерения проводили на ротационном вискозиметре с регулируемым напряжением MCR301 компании Anton Paar с плоскопараллельной геометрией пластин диаметром 25 мм. Измерения проводили на пластинах, полученных прямым прессованием, в атмосфере азота и устанавливая деформацию в линейном вязкоэластичном режиме. Испытания пульсирующего сдвига проводили при T°C (T 230°C для PP и 190°C для PE), применяя частотный диапазон от 0,0154 до 500 рад/с и устанавливая зазор 1,2 мм.

В эксперименте динамического сдвига образец подвергали однородной деформации при синусоидально изменяющейся деформации сдвига или напряжении сдвига (в режиме с регулируемой деформацией и напряжением, соответственно). В эксперименте с регулируемой деформацией образец подвергали

синусоидальной деформации, которая может быть описана уравнением

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Если приложенная деформация находится в пределах линейного вязкоэластичного режима, то полученная синусоидальная реакция по напряжению может быть описана уравнением

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

где

$\sigma_0$  и  $\gamma_0$  представляют собой амплитуды напряжения и деформации соответственно,

$\omega$  представляет собой угловую частоту,

$\delta$  представляет собой фазовый сдвиг (угол потерь между приложенной деформацией и реакцией по напряжению),

$t$  представляет собой время.

Результаты динамического испытания, как правило, выражают с помощью нескольких различных реологических функций, а именно модуля накопления при сдвиге,  $G'$ , модуля механических потерь при сдвиге,  $G''$ , комплексного модуля сдвига,  $G^*$ , комплексной сдвиговой вязкости,  $\eta^*$ , динамической сдвиговой вязкости,  $\eta'$ , противофазной составляющей комплексной сдвиговой вязкости,  $\eta''$ , и тангенса угла потерь,  $\tan \eta$ , которые могут быть выражены следующим образом:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad [\text{Па}] \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad [\text{Па}] \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \quad [\text{Па}] \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad [\text{Па}\cdot\text{с}] \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad [\text{Па}\cdot\text{с}] \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad [\text{Па}\cdot\text{с}] \quad (8)$$

Помимо вышеупомянутых реологических функций, можно определить также другие реологические параметры, такие как так называемый индекс эластичности  $EI(x)$ . Индекс эластичности  $EI(x)$  представляет собой значение модуля накопления,  $G'$ , определенное для значения модуля потерь,  $G''$ , составляющего  $x$  кПа, и может быть описан уравнением 9.

$$EI(x) = G' \text{ для } (G'' = x \text{ кПа}) \quad [\text{Па}] \quad (9)$$

Например,  $EI(5 \text{ кПа})$  определяют по значению модуля накопления  $G'$ , определенному для значения  $G''$ , равного 5 кПа.

Проводили определение так называемых коэффициентов снижения вязкости при сдвиге, описываемых уравнением 10.

$$SHI(x/y) = \frac{\text{Eta}^* \text{ для } (G^* = x \text{ кПа})}{\text{Eta}^* \text{ для } (G^* = y \text{ кПа})} \quad [\text{Па}] \quad (10)$$

Например,  $SHI(5,0/300)$  определяли по значению комплексной вязкости, в Па·с, определенной для значения  $G^*$ , равного 5,0 кПа, деленного на значение комплексной вязкости, в Па·с, определенной для значения  $G^*$ , равного 300 кПа. Указанные значения определяли с помощью метода одноточечной интерполяции, определенного программным обеспечением Rheoplus. В ситуациях, для которых данное значение  $G^*$  не достигнуто в условиях эксперимента, это значение определяли с помощью экстраполяции, используя такой же способ, как описан ранее. В обоих случаях (интерполяции или экстраполяции) использовали опцию из программы Rheoplus "Интерполяция значений  $y$  по значениям  $x$  параметра" и "логарифмический тип интерполяции".

Ссылки.

[1] "Rheological characterization of polyethylene fractions" Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Порвоо, Финляндия, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11th (1992), 1, 360-362

[2] "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Порвоо, Финляндия, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995

[3] Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers, Pure & Appl. Chem., том 70, № 3, сс. 701-754, 1998

Вязкость нулевого сдвига.

Определение так называемой вязкости нулевого сдвига следует проводить в программном обеспечении Rheoplus, используя модель Карро-Яшида (Carreau-Yasuda). Уравнение Карро-Яшида описывает кривую вязкости материала с ньютоновскими областями при низких скоростях сдвига и областью снижения вязкости при сдвиге (областью степенной зависимости) при средних скоростях сдвига.

Модель Карро-Яшида определена в программном обеспечении Rheoplus уравнением 1:

$$y = (y_0 - y_{inf}) \cdot (1 + (\lambda \cdot x)^a)^{\frac{n-1}{a}} + y_{inf} \quad (1)$$

где

x - угловая частота в рад/с,

y - комплексная вязкость в Па·с,

y<sub>0</sub> - комплексная вязкость для угловой частоты → 0 (вязкость нулевого сдвига) в Па·с,

y<sub>inf</sub> - комплексная вязкость для угловой частоты → ∞ (вязкость при бесконечном сдвиге) в Па·с,

a - константа Карро,

n - степенной показатель,

λ - время релаксации в с.

Указанный способ обеспечивает значительное улучшение межлабораторной точности (воспроизводимости) самой вязкости нулевого сдвига и производных параметров вязкости нулевого сдвига (например, SHI(0/50), SHI(0/100) и т.д.).

#### Изотермическая кристаллизация

Скорость изотермической кристаллизации измеряли в соответствии с ISO 11357-7, первое издание от 01-05-2002, используя дифференциальный сканирующий калориметр DSC Q2000 компании TA Instruments, оснащенный охлаждающим вспомогательным устройством RCA 90. Образцы (3,5±0,2 мг) в Al тиглях плавил нагреванием до 210°C со скоростью нагревания 20 К/мин, выдерживали в течение 5 мин, затем охлаждали до изотермической температуры со скоростью охлаждения 40 К/мин. Выбрали изотермические температуры 120,5°C, 121°C и 122°C. По изотермам кристаллизации рассчитывали время до достижения максимальной скорости кристаллизации (пик t<sub>max</sub>), время до достижения относительной кристалличности 0,5 (t 50%) и энтальпию кристаллизации (ΔH<sub>C</sub>).

#### Испытание с нефтяным вазелином

Стойкость к нефтяному вазелину измеряли в соответствии с ИЕС 6811-407. Поскольку температура падения капли вазелина составляет 68°C, выбрали предварительный нагрев до 60°C.

Использовали следующие условия:

толщина проводника - 0,5 мм,

толщина изоляции - 0,24 мм,

нефтяной вазелин - Insojell 2332, температура падения капли 68°C,

длина кабеля, как указано в стандарте (600, 800 и 600 мм).

#### Экспериментальная часть

##### Получение комплекса

В реактор загружали 87 кг толуола. Затем в реактор добавляли также 45,5 кг Bomag A в гептане. Затем в реактор добавляли 161 кг 99,8% 2-этил-1-гексанола со скоростью потока 24-40 кг/ч. Молярное отношение Bomag-A к 2-этил-1-гексанолу составляло 1:1,83.

##### Получение твердого каталитического компонента

В реактор получения катализатора загружали 275 кг диоксида кремния (ES747JR компании Cross-field со средним размером частиц 20 мм), активированного при 600°C в атмосфере азота. Затем в реактор добавляли 411 кг 20% EADC (2,0 ммоль/г диоксида кремния), разбавленного в 555 л пентана, при температуре окружающей среды в течение 1 ч. Затем температуру повышали до 35°C, перемешивая обработанный диоксид кремния в течение 1 ч. Диоксид кремния сушили при 50°C в течение 8,5 ч. Затем добав-

ляли 655 кг комплекса, полученного так, как описано выше (2 ммоль Mg/г диоксида кремния), при 23°C в течение 10 мин. В реактор добавляли 86 кг пентана при 22°C в течение 10 мин. Суспензию перемешивали в течение 8 ч при 50°C. Наконец, добавляли 52 кг TiCl<sub>4</sub> в течение 0,5 ч при 45°C. Суспензию перемешивали при 40°C в течение 5 ч. Затем катализатор сушили продуванием азота.

Полимеры согласно настоящему изобретению получали так, как описано в табл. 1, используя технологию Vorstar и катализатор, описанный выше, с сокатализатором TEAL.

Таблица 1

	Ед. изм.	Пример 1 согласно изобретению	Пример 2 согласно изобретению
A1 – Предварительная полимеризация			
Температура	°C	70	70
Давление	бар	62	62
Подача катализатора	г/ч	12,0	10,2
Подача сокатализатора	г/ч	4,4	3,8
Подача C2	кг/ч	2,0	2,0
Подача H2	г/ч	4,8	4,8
Подача C3	кг/ч	42	42
Производительность	кг/ч	1,9	1,9
Расщепление	мас. %	2	2
A2 – Петлевой реактор			
Температура	°C	85	85

Давление	бар	56	56
Подача сокатализатора в А2	г/ч	4,4	3,7
Подача С2	кг/ч	46	46
Подача Н2	г/ч	90	67
Подача С3	кг/ч	85	85
Отношение Н2/С2	моль/кмоль	282	255
Отношение С4/С2	моль/кмоль	216	535
Производительность	кг/ч	43,8	44,0
Расщепление	мас. %	51	49
MFR при 190 °С, 216 кг	г/10 мин.	234	240
Содержание сомономера	мол. %	0,4	1,0
Mn	г/моль	5400	5400
Mw/Mn		5,2	5,2
Плотность	кг/м3	960,7	952,1
А3 – Газофазный реактор			
Температура	°С	85	85
Давление	бар	20	20
Подача С2	кг/ч	50	52
Подача Н2	г/ч	26	46
Подача С4	кг/ч	4,2	2,7
Отношение Н2/С2	моль/кмоль	40	58
Отношение С4/С2	моль/кмоль	146	102
Производительность	кг/ч	40,8	44,0
Расщепление	мас. %	47	49
Сомономер		С4	С4
JSW CIM90P			
Загрузка	кг/ч	221	221
Скорость шнека	об./мин.	349	349
Открывание дроссельного клапана	мм	17	17
Удельный расход энергии (SEI)	кВт/кг	192	189
Температура расплава	°С	237	237
Конечные свойства	Гранулы		
MFR при 190 °С, 2,16 кг	г/10 мин.	0,88	0,85
MFR при 190 °С, 5,0 кг	г/10 мин.	3,5	3,2
С4	мол. %	1,1	1,2
Плотность	кг/м3	945,6	944,4

Свойства примеров согласно настоящему изобретению представлены в табл. 2 относительно сравнительного примера 1, который представляет собой мультимодальный сополимер этилена и бутена с гомополимером в LMW компоненте, полученном с применением катализатора Циглера-Натта, и относительно сравнительного примера 2, унимодального HDPE, полученного с применением катализатора на основе Cr по технологии Unipol.

Таблица 2

	Конечный MFR2	Конечная плотность	MFR2 LMW фракции	Плотность LMW фракции	Расщепление HMW фракции	
	г/10 мин.	кг/м <sup>3</sup>	г/10 мин.	кг/м <sup>3</sup>	мас. %	
Пример 1 согласно изобретению	0,88	945,6	234	960,7	45	
Пример 2 согласно изобретению	0,85	944,6	240	952,1	49	
Сравнительный пример 1	0,9	945,2	107	970,1	50	
Сравнительный пример 2	0,75	946				
	Mn	Mw	Mw/Mn	Модуль упругости при растяжении	Напряжение при растяжении при пределе текучести	Удлинение при разрыве
	г/моль	г/моль	г/моль	МПа	МПа	%
Пример 1 согласно изобретению	9145	117500	12,8	656	19,6	378
Пример 2 согласно изобретению	10250	119500	11,7	627	19	392

Таблица 3

	SHI (5/300)	Eta 0	Полупериод изотермической кристаллизации			Адсорбция нефтяного вазелина
			120,5 °С	121 °С	122 °С	
			мин.	мин.	мин.	
Пример 1 согласно изобретению	35,1	27964	3,14	5,14	14,49	7,8
Пример 2 согласно изобретению	33,2	28786	3,45	5,38	13,19	6,7
Сравнительный пример 1	32,2	35030	1,17	1,48	2,84	8,5
Сравнительный пример 2	36,4	189454	2,63	5,01	11,26	6,6

В табл. 3 представлен полупериод кристаллизации, а также реологическая ширина (коэффициент снижения вязкости при сдвиге) и результаты адсорбции нефтяного вазелина для композиций согласно изобретению и сравнительных композиций. Результаты измерений скорости кристаллизации в графической форме представлены на чертеже.

Примеры согласно изобретению и сравнительные примеры имеют очень близкие плотности в диапазоне 944-946 кг/м<sup>3</sup>. Следовательно, любые различия свойств обусловлены различной структурой полимера, а не разницей конечной плотности. То же относится к показателю текучести расплава. Во-вторых, вследствие особого строения полимера из примеров 1 и 2 согласно изобретению была достигнута значительно более низкая скорость кристаллизации, особенно по сравнению со сравнительным примером 1 - бимодальным HDPE с гомополимером в петле и, следовательно, петлевым компонентом очень высокой плотности. Бимодальные марки из примеров 1 и 2 согласно изобретению выгодно отличаются от сравнительного примера 2 - унимодальной марки HDPE, полученной с применением катализатора на основе Ст. Бимодальные марки согласно настоящему изобретению имеют немного более низкую скорость кристаллизации, чем унимодальная марка, но имеют при этом превосходные механические и реологические свойства, обусловленные их бимодальной природой. Последнее очевидно из того факта, что сравнительный пример 2 имеет значительно более высокую вязкость при нулевой скорости сдвига, что обуславливает более высокое давление расплава и более высокую температуру экструзии, необходимые во время экструзии кабеля. Наконец, можно отметить, что пример 1 согласно изобретению и особенно пример 2 согласно изобретению имеют результаты адсорбции нефтяного вазелина, которые близки или идентичны результатам эталонного образца, в то время как результаты другого бимодального сравнительного примера выше. Следовательно, полученные результаты демонстрируют, что определенная комбинация параметров строения бимодальных примеров согласно настоящему изобретению обеспечивает возможность сочетания характеристики низкой скорости кристаллизации унимодальной эталонной марки с очень хорошей стойкостью к адсорбции нефтяного вазелина наряду с превосходными механическими свойствами бимодального полиэтилена.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Кабель, содержащий проводник, окруженный изолирующим слоем, содержащим мультимодальный сополимер этилена, содержащий:

(I) 45-55 мас.% более низкомолекулярного компонента (LMW), который представляет собой этиленовый сополимер этилена и по меньшей мере одного из бут-1-ена, гекс-1-ена и окт-1-ена, указанный LMW компонент имеет плотность от 940 до 962 кг/м<sup>3</sup> и MFR<sub>2</sub> от 50 до 500 г/10 мин;

(II) 55-45 мас.% более высокомолекулярного компонента (HMW) этиленового сополимера этилена и по меньшей мере одного из бут-1-ена, гекс-1-ена и окт-1-ена; при этом указанный мультимодальный сополимер этилена имеет плотность от 940 до 950 кг/м<sup>3</sup>, MFR<sub>2</sub> от 0,05 до 2,0 г/10 мин, измеренный согласно ISO1133 при 190°C и 2,16 кг, и по меньшей мере один из полупериода кристаллизации >3,0 мин при



120,5°C, полупериода кристаллизации >5,0 мин при 121°C или полупериода кристаллизации >10,0 мин при 122°C, измеренных согласно ISO 11357-7,

где указанный кабель также содержит нефтяной вазелин.

2. Кабель по п.1, в котором указанный мультимодальный сополимер этилена имеет плотность от 942 до 948 кг/м<sup>3</sup>, например от 943 до 947 кг/м<sup>3</sup>.

3. Кабель по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный мультимодальный сополимер этилена имеет MFR<sub>2</sub> от 0,2 до 2,0 г/10 мин, предпочтительно от 0,5 до 1,5 г/10 мин.

4. Кабель по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный мультимодальный сополимер этилена получен с применением катализатора Циглера-Натта.

5. Кабель по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный мультимодальный сополимер этилена содержит от 47 до 53 мас.% НМВ компонента (II) и от 53 до 47 мас.% LMW компонента (I).

6. Кабель по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный мультимодальный сополимер этилена имеет коэффициент снижения вязкости при сдвиге (SHI 5,0/300) от 20,0 до 50,0, предпочтительно от 25,0 до 45,0.

7. Кабель по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный LMW полимер представляет собой сополимер с сомономером 1-бутеном.

8. Кабель по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный мультимодальный сополимер этилена имеет по меньшей мере два, например все из:

(i) полупериода кристаллизации >3,0 мин при 120,5°C,

(ii) полупериода кристаллизации >5,0 мин при 121°C, или

(iii) полупериода кристаллизации >10,0 мин при 122°C, предпочтительно по меньшей мере 11,5 мин.

9. Кабель по любому из предшествующих пунктов, в котором LMW компонент имеет MFR<sub>2</sub> от 200 до 400 г/10 мин.

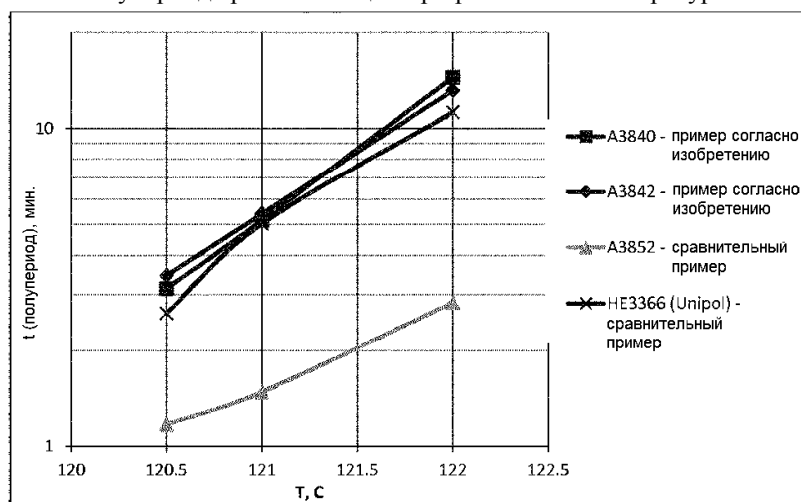
10. Кабель по любому из предшествующих пунктов, в котором LMW компонент имеет плотность от 950 до 962 кг/м<sup>3</sup>.

11. Кабель по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный сополимер имеет значение поглощения нефтяного вазелина от 5,0 до 9,0 мас.%, предпочтительно от 5,5 до 8,5 мас.%.

12. Кабель по любому из пп.1-11, в котором указанный изолирующий слой находится в непосредственной близости с указанным проводником.

13. Кабель по любому из пп.1-12, представляющий собой кабель передачи данных или кабель дальней связи.

Полупериод кристаллизации при различных температурах



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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