

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202091173** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.11.12

(51) Int. Cl. **H01B 3/44** (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.12.18

(54) **КОМПОЗИЦИЯ ИЗ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОВОДОВ И КАБЕЛЕЙ С ПРЕИМУЩЕСТВЕННЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

(31) 17208243.0

(72) Изобретатель:

(32) 2017.12.18

**Хагстранд Пер-Ола, Гкурмпис Томас
(SE)**

(33) EP

(86) PCT/EP2018/085681

(74) Представитель:

(87) WO 2019/121807 2019.06.27

Нилова М.И. (RU)

(71) Заявитель:

БОРЕАЛИС АГ (AT)

(57) Согласно настоящему изобретению предложена полимерная композиция, содержащая полиэтилен низкой плотности (ПЭНП); полипропилен (ПП) и компатибилизатор. Изобретение также относится к кабелям, содержащим указанную полимерную композицию, и к применению полимерной композиции для получения изоляционного слоя кабеля.

A1

202091173

202091173

A1

Композиция из смеси полимеров для применения в области проводов и кабелей с преимущественными электрическими свойствами

Область техники изобретения

Настоящее изобретение относится к полимерной композиции, которую можно применять для изготовления изоляционного слоя кабеля, такого как силовой кабель постоянного тока (DC). В частности, настоящее изобретение относится к полимерной композиции, которая представляет собой смесь ПЭНП, полипропилена (ПП) и компатибилизатора, и обладает неожиданно низкой электропроводностью. В одном из вариантов реализации полимерную композицию согласно настоящему изобретению применяют в несшитой форме, таким образом избегая необходимости присутствия сшивающего агента и избегая необходимости в процедурах последующей сшивки и дегазации для удаления побочных продуктов сшивающего агента. В другом варианте реализации полимерная композиция является, необязательно, сшиваемой и, следовательно, может быть впоследствии сшита.

Изобретение также относится к кабелю, например силовому кабелю постоянного тока (DC), содержащему полимерную композицию, по меньшей мере, в изоляционном слое, а также к способу получения указанного кабеля.

Уровень техники

Полиолефины, полученные способом высокого давления (ВД), широко применяют в сложных полимерных применениях, в которых полимеры должны соответствовать высоким механическим и/или электрическим требованиям. Например, в области силовых кабелей, особенно в кабелях среднего напряжения (СН), и особенно в кабелях высокого напряжения (ВН) и сверхвысокого напряжения (СВН), электрические свойства полимерной композиции имеют большое значение.

Важные электрические свойства могут различаться в зависимости от применения кабеля, как в случае кабеля переменного тока (AC) и постоянного тока (DC).

Кроме того, механические свойства полимерной композиции, в частности, когда она подвергается нагреванию при применении кабелей, также имеют значение. В кабелях постоянного тока высокого напряжения изоляция нагревается током утечки. Для конкретной конструкции кабеля нагрев пропорционален проводимости изоляции \times (электрическое поле)². Таким образом, при увеличении напряжения будет выделяться

гораздо больше тепла. Важно, чтобы механические свойства полимера, такие как ползучесть, не ухудшались значительно в присутствии указанного тепла.

Типичный силовой кабель содержит проводник, окруженный, по меньшей мере, внутренним полупроводниковым слоем, изоляционным слоем и внешним полупроводниковым слоем, в указанном порядке. Кабели обычно изготавливают путем экструзии слоев на проводнике.

Полимерный материал в одном или нескольких из указанных слоев часто сшивают для улучшения, например, сопротивления нагреву и деформации, свойств ползучести, механической прочности, химической стойкости и устойчивости к истиранию полимера в слое (слоях) кабеля. Во время реакции сшивания в основном образуются сшивки (мостики). Сшивание можно осуществлять с использованием, например, соединения, генерирующего свободные радикалы, которое обычно вводят в материал слоя до экструзии слоя (слоев) на проводнике. После формирования многослойного кабеля, кабель затем подвергают стадии сшивания, чтобы инициировать образование радикалов и тем самым реакцию сшивания.

В качестве соединений, генерирующих свободные радикалы, очень часто применяют пероксиды. Образующиеся продукты разложения пероксидов могут включать летучие побочные продукты, которые часто нежелательны, поскольку они могут оказывать отрицательное воздействие на электрические свойства кабеля. Поэтому летучие продукты разложения, такие как метан, обычно снижают до минимума или удаляют после стадии сшивания и охлаждения. Такой этап удаления, обычно известный как этап дегазации, требует много времени и энергии, что приводит к дополнительным затратам.

Сшитый ПЭНП высокого давления применяют для экструдированных кабелей высокого напряжения постоянного тока около 15 лет. Последние разработанные продукты одобрены для кабелей 640 кВ. Однако промышленность требует еще более высоких напряжений. С такими более высокими напряжениями возникает проблема разработки материалов, которые могут противостоять теплу, генерируемому внутри кабелей, и которые показывают хорошую термостойкость с точки зрения механических свойств. Чтобы достичь еще более высоких уровней напряжения, также потребуются изоляционные материалы с еще более низкой электропроводностью для предотвращения теплового пробоя.

Таким образом, электропроводность постоянного тока является важным свойством материала для изоляционных материалов, в частности материалов, предназначенных для

применения в кабелях постоянного тока высокого напряжения (HVDC). Прежде всего, по причине сильной зависимости указанного свойства от температуры и электрического поля, будет оказывать влияние электрическое поле. Вторая проблема заключается в том, что тепло будет генерироваться внутри изоляции под действием электрического тока утечки, протекающего между внутренним и внешним полупроводниковыми слоями. Указанный ток утечки зависит от электрического поля и электропроводности изоляции. Высокая проводимость изолирующего материала может даже привести к тепловому пробую в условиях высоких нагрузок/высоких температур. Следовательно, проводимость должна быть достаточно низкой, чтобы избежать теплового пробоя.

Соответственно, в кабелях высокого напряжения постоянного тока изоляция нагревается током утечки. Для конкретной конструкции кабеля нагрев пропорционален проводимости изоляции \times (электрическое поле)². Таким образом, для данной конструкции кабеля при увеличении напряжения будет выделяться гораздо больше тепла.

Существуют высокие требования к увеличению напряжения силового кабеля, в частности, силового кабеля постоянного тока (DC), и, следовательно, существует постоянная потребность в поиске альтернативных полимерных композиций, которые обладают необходимыми механическими свойствами, необходимыми для требовательных применений силовых кабелей, и, что важно, требуется сниженная проводимость.

Настоящее изобретение стремится снизить проводимость материалов изоляционного слоя, которые могут быть сформированы из ПЭНП, и, в то же время, оптимизировать термомеханическое сопротивление полимерной композиции, необязательно, избегая проблем, связанных со сшиванием и последующей дегазацией. ПЭНП по своей природе является очень чистым материалом, поскольку он не содержит остатков катализатора. Такие примеси можно рассматривать как дефекты, которые могут вызвать электрический пробой и/или более высокую электропроводность. По мере увеличения напряжения проблема примесей усугубляется, и, следовательно, ПЭНП является идеальным основным материалом для изоляционных слоев для кабелей, и предпочтительнее полимеров, полученных в способах низкого давления, таких как ЛПЭНП. Однако проблема с ПЭНП заключается в относительно низкой температуре плавления, которая приводит к низким термомеханическим характеристикам, что, вероятно, не подходит для кабелей HVDC. Таким образом, поиск улучшенных материалов на основе ПЭНП будет иметь большое значение.

Предыдущие исследования показали, что смешивание ПЭНП с различными полимерами может привести к привлекательным свойствам проводимости.

Например, WO 2011/113686, WO 2012/150285 и WO 2016/066619 все относятся к полимерным композициям, содержащим смеси, с улучшенными электрическими свойствами постоянного тока.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что полимерные композиции, содержащие смесь ПЭНП с полипропиленом (ПП) и компатибилизатором, обладают исключительно низкой проводимостью, а также улучшенными термомеханическими характеристиками. В частности, показано, что смеси согласно настоящему изобретению можно применять в кабельных слоях. Полимерные композиции можно применять для получения, например, изоляционного слоя в силовом кабеле постоянного тока (DC), обеспечивая кабели, которые могут работать при напряжениях более высоких, чем возможно сегодня.

Краткое описание изобретения

Таким образом, в одном аспекте настоящего изобретения предложена полимерная композиция, содержащая:

- a) полиэтилен низкой плотности (ПЭНП);
- b) полипропилен (ПП) и;
- c) компатибилизатор.

В частности, полимерная композиция согласно настоящему изобретению содержит ПЭНП, ПП и компатибилизатор, причем компатибилизатор представляет собой этиленовый сополимер или олефиновый блок-сополимер.

В другом аспекте, настоящее изобретение относится к полимерной композиции, содержащей

- a) полиэтилен низкой плотности (ПЭНП); и
- b) полипропилен (ПП) и;
- c) компатибилизатор;

причем полимерная композиция имеет более низкую проводимость по постоянному току при измерении в соответствии с методом измерения проводимости по постоянному току, как описано в разделе «Методы определения», чем полимерная композиция, в остальном идентичная, но не содержащая указанный полипропилен (ПП) и указанный компатибилизатор.

В другом аспекте настоящего изобретения предложен изоляционный слой, например, кабеля, содержащий полимерную композицию, как определено выше.

В другом аспекте, согласно настоящему изобретению предложен кабель, содержащий один или несколько проводников, окруженных по меньшей мере изоляционным слоем, причем указанный изоляционный слой содержит полимерную композицию, как определено выше.

В частности, кабель согласно настоящему изобретению представляет собой силовую кабель постоянного тока (DC), предпочтительно работающий или способный работать при напряжении 320 кВ или более, например 640 кВ или более.

В другом аспекте настоящего изобретения предложен способ изготовления кабеля, включающий стадии:

- нанесения на проводник, предпочтительно путем (со)экструзии, по меньшей мере изоляционного слоя, причем изоляционный слой содержит полимерную композицию, как определено выше.

В одном варианте реализации изоляционный слой может являться сшитым. Однако предпочтительно, если полимерная композиция согласно настоящему изобретению и, следовательно, изоляционный слой кабеля согласно настоящему изобретению не являются сшитыми. Полимерная композиция согласно настоящему изобретению и, следовательно, изоляционный слой кабеля согласно настоящему изобретению предпочтительно являются термопластичными. Полимерная композиция согласно настоящему изобретению и, следовательно, изоляционный слой кабеля согласно настоящему изобретению предпочтительно не содержат какого-либо инициатора, такого как пероксид.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения предложено применение полимерной композиции, как определено выше, при изготовлении изоляционного слоя в кабеле.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение требует комбинации полимера ПЭНП, полипропилена (ПП) и компатибилизатора в полимерной композиции. Полимерная композиция, неожиданно, обладает выгодными электрическими свойствами и выгодными термомеханическими свойствами.

Полимерная композиция имеет пониженную, т.е. низкую, электропроводность. Термины «пониженная» или «низкая» электропроводность, используемые в настоящем описании взаимозаменяемо, означают, что значение, полученное при измерении проводимости постоянного тока, как определено ниже в разделе «Методы определения», является низким, то есть уменьшенным. Низкая электропроводность полезна для минимизации нежелательного тепловыделения, например, в изоляционном слое силового кабеля.

Кроме того, полимерная композиция также обладает улучшенной термомеханической стойкостью по сравнению с взятым отдельно ПЭНП. Неожиданно было обнаружено, что комбинация полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полипропилена (ПП) и компатибилизатора обладает выгодными термомеханическими свойствами, например, с точки зрения относительно более высокой эффективной температуры плавления.

Кроме того, в вариантах реализации настоящего изобретения полимерная композиция обладает указанными электрическими свойствами и не является сшитой.

Несшитые полимерные композиции или кабельные слои рассматриваются как термопластичные.

В других вариантах реализации полимерная композиция является сшитой.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)

Полиэтилен низкой плотности, ПЭНП, представляет собой полиэтилен, полученный в способе высокого давления. Обычно полимеризацию этилена и необязательного дополнительного сомономера (сомономеров) в способе высокого давления проводят в присутствии инициатора (инициаторов). Значение термина «полимер ПЭНП» хорошо известно и документировано в литературе.

Хотя термин ПЭНП является аббревиатурой для полиэтилена низкой плотности, подразумевается, что термин не ограничивает диапазон плотности, но охватывает полиэтилены высокого давления (ВД), подобные ПЭНП, с низкой, средней и более высокой плотностью. Термин ПЭНП описывает и отличает полиэтилен высокого давления от полиэтиленов низкого давления, полученных в присутствии катализатора олефиновой полимеризации. ПЭНП имеют определенные типичные особенности, такие как различная архитектура разветвления, и по своей природе не содержат остатков катализатора.

«Несшитый» полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) означает, что ПЭНП, который может присутствовать в слое конечного кабеля постоянного тока (при применении), не является сшитым и, таким образом, является термопластичным.

В других вариантах реализации ПЭНП может быть выбран из, необязательно, ненасыщенного гомополимера ПЭНП и, необязательно, ненасыщенного сополимера ПЭНП этилена с одним или несколькими сомономерами.

ПЭНП может представлять собой гомополимер этилена низкой плотности (обозначенный здесь как гомополимер ПЭНП) или сополимер этилена низкой плотности с одним или несколькими сомономером (сомономерами) (обозначенный здесь как сополимер ПЭНП). Один или несколько сомономеров сополимера ПЭНП могут быть выбраны из группы, состоящей из полярного сомономера (сомономеров), неполярного сомономера (сомономеров) или из смеси полярного сомономера (сомономеров) и неполярного сомономера (сомономеров). Кроме того, указанный гомополимер ПЭНП или сополимер ПЭНП могут, необязательно, являться ненасыщенными.

В вариантах реализации, которых ПЭНП не является сшитым, ПЭНП может представлять собой гомополимер ПЭНП. Альтернативно, в вариантах реализации, в

которых ПЭНП является сшитым, ПЭНП может представлять собой сополимер ПЭНП, в частности, сополимер ПЭНП этилена с одним или несколькими сомономерами, например, одним или несколькими полиненасыщенными сомономерами, выбранными из одного или нескольких диенов, например, диеном, содержащим по меньшей мере 8 атомов углерода, причем первая углерод-углеродная двойная связь является концевой, а вторая углерод-углеродная двойная связь не сопряжена с первой. Кроме того, примеры диенов могут быть выбраны из несопряженных диенов $C_8 - C_{14}$ или их смесей, например, выбраны из 1,7-октадиена, 1,9-декадиена, 1,11-додекадиена, 1,13-тетрадекадиена, 7-метил-1,6-октадиена, 9-метил-1,8-декадиена или смесей указанных соединений. В другом варианте реализации диен выбран из 1,7-октадиена, 1,9-декадиена, 1,11-додекадиена, 1,13-тетрадекадиена или любой смеси указанных соединений.

В одном варианте реализации ПЭНП представляет собой гомополимер ПЭНП.

В качестве полярного сомономера для сополимера ПЭНП можно применять сомономер (сомомеры), содержащий гидроксильную группу (группы), алкоксигруппу (группы), карбонильную группу (группы), карбоксильную группу (группы), простую эфирную группу (группы) или сложноэфирную группу (группы), или смесь указанных соединений. Например, в качестве указанного полярного сомономера можно применять сомономер (сомомеры), содержащий карбоксильную и/или сложноэфирную группу (группы). Дополнительные примеры полярного сомономера (сомономеров) в сополимере ПЭНП включают акрилат (акрилаты), метакрилат (метакрилаты) или ацетат (ацетаты), или любые смеси указанных соединений.

При наличии в указанном сополимере ПЭНП, полярный сомономер (сомомеры) может быть выбран из группы алкилакрилатов, алкилметакрилатов или винилацетата, или смеси указанных соединений. Например, указанные полярные сомомеры могут быть выбраны из $C_1 - C_6$ -алкилакрилатов, $C_1 - C_6$ -алкилметакрилатов или винилацетата. В одном варианте реализации указанный сополимер ПЭНП представляет собой сополимер этилена с $C_1 - C_4$ -алкилакрилатом, таким как метил-, этил-, пропил- или бутилакрилат, или винилацетатом или любой смесью указанных соединений.

В качестве неполярного сомономера (сомономеров) для сополимера ПЭНП можно применять сомономер (сомомеры), отличный от указанных выше полярных сомономеров. Например, неполярные сомомеры отличаются от сомономера (сомономеров), содержащего гидроксильную группу (группы), алкоксигруппу (группы), карбонильную группу (группы), карбоксильную группу (группы), простую эфирную группу (группы) или сложноэфирную группу (группы). Одна группа неполярных

сомономеров включает сомомеры, содержащие (например, состоящие из) мононенасыщенный (= одна двойная связь) сомономер (сомомеры), предпочтительно олефины, предпочтительно альфа-олефины, более предпочтительно C₃ - C₁₀ альфа-олефины, такие как пропилен, 1-бутен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, стирол, 1-октен, 1-нонен; полиненасыщенный (= более чем одна двойная связь) сомономер (сомомеры); сомономер (сомомеры), содержащий силановую группу; или любые смеси указанных соединений. Полиненасыщенный сомономер (сомомеры) дополнительно описан ниже при рассмотрении ненасыщенных сополимеров ПЭНП.

Если полимер ПЭНП представляет собой сополимер, он может содержать от 0,001 до 35 масс. %, например, менее 30 масс. %, например, менее 25 масс. %, одного или нескольких сомономеров относительно общей массы сополимера в целом. Примеры диапазонов включают от 0,5 до 10 масс. %, например, от 0,5 до 5 масс. % сомономера.

Полимер ПЭНП, необязательно, может являться ненасыщенным, то есть может содержать углерод-углеродные двойные связи (-C=C-). Примеры «ненасыщенных» ПЭНП содержат углерод-углеродные двойные связи/1000 атомов углерода в общем количестве по меньшей мере 0,4/1000 атомов углерода. Если в конечном кабеле применяют несшитый ПЭНП, то ПЭНП обычно не является ненасыщенным, как определено выше.

Как хорошо известно, ненасыщенность можно обеспечить для полимера ПЭНП с помощью сомономеров, низкомолекулярного (M_w) добавочного соединения, такого как усилитель сшивания, агент передачи цепи (АПЦ) или замедляющая подвулканизацию добавка, или любых комбинаций указанных добавок. Общее количество двойных связей означает в настоящем описании двойные связи, введенные любым способом. Если для обеспечения ненасыщенности выбраны два или более вышеуказанных источника двойных связей, то общее количество двойных связей в полимере ПЭНП означает сумму присутствующих двойных связей. Любые измерения содержания двойных связей проводят до необязательного сшивания.

Термин «общее количество углерод-углеродных двойных связей» относится к объединенному количеству двойных связей, которые входят в состав винильных групп, винилиденовых групп и *транс*-виниленовых групп, если они присутствуют.

Если гомополимер ПЭНП является ненасыщенным, то ненасыщенность может быть обеспечена, например, с помощью агента передачи цепи (АПЦ), такого как пропилен, и/или условиями полимеризации. Если сополимер ПЭНП является ненасыщенным, то ненасыщенность может быть обеспечена одним или несколькими из следующих способов: агентом передачи цепи (АПЦ), одним или несколькими

полиненасыщенными сомономерами, или условиями полимеризации. Хорошо известно, что выбранные условия полимеризации, такие как пиковые температуры и давление, могут влиять на уровень ненасыщенности. В случае ненасыщенного сополимера ПЭНП, он может представлять собой, например, ненасыщенный сополимер ПЭНП этилена, по меньшей мере, с одним полиненасыщенным сомономером и, необязательно, с другим сомономером (сомономерами), таким как полярный сомономер (сомомеры), например, акрилатный или ацетатный сомономер (сомомеры). В одном варианте реализации ненасыщенный сополимер ПЭНП представляет собой ненасыщенный сополимер ПЭНП этилена с по меньшей мере полиненасыщенным сомономером (сомономерами).

В одном из вариантов реализации предложена полимерная композиция, как описано в настоящем документе, в которой ПЭНП выбран из, необязательно, ненасыщенного гомополимера ПЭНП и, необязательно, ненасыщенного сополимера ПЭНП этилена с одним или несколькими сомономерами.

Полиненасыщенные сомомеры могут состоять из прямой углеродной цепи с по меньшей мере 8 атомами углерода и по меньшей мере 4 атомами углерода между несопряженными двойными связями, из которых по меньшей мере одна является концевой. Например, полиненасыщенный сомономер может представлять собой диен, такой как диен, содержащий по меньшей мере восемь атомов углерода, причем первая двойная углерод-углеродная связь является концевой, а вторая двойная углерод-углеродная связь не сопряжена с первой. Примеры диенов выбраны из несопряженных диенов C₈ - C₁₄ или их смесей, более предпочтительно, выбраны из 1,7-октадиена, 1,9-декадиена, 1,11-додекадиена, 1,13-тетрадекадиена, 7-метил-1,6-октадиена, 9-метил-1,8-декадиена или смесей указанных соединений. В некоторых вариантах реализации диен выбран из 1,7-октадиена, 1,9-декадиена, 1,11-додекадиена, 1,13-тетрадекадиена или любой смеси указанных соединений, однако без ограничения вышеуказанными диенами.

Хорошо известно, что, например, пропилен можно применять в качестве сомономера или в качестве агента передачи цепи (АПЦ), или в обоих случаях, благодаря чему он может вносить вклад в общее количество углерод-углеродных двойных связей, например, в общее количество винильных групп. В данном случае, когда соединение, которое также может действовать как сомономер, такое как пропилен, применяют в качестве АПЦ для обеспечения двойных связей, указанный сополимеризуемый сомономер не рассчитывают по содержанию сомономера.

Если полимер ПЭНП является ненасыщенным, он может включать общее количество углерод-углеродных двойных связей, которые входят в состав винильных

групп, винилиденовых групп и *транс*-виниленовых групп, при наличии, более 0,4/1000 атомов углерода, такое как более 0,5/1000 атомов углерода. Верхний предел количества углерод-углеродных двойных связей, присутствующих в полиолефине, не ограничен и может, например, составлять менее 5,0/1000 атомов углерода, например, менее 3,0/1000 атомов углерода.

В некоторых вариантах, например, в которых требуется более высокий уровень сшивания с низким содержанием пероксида, общее количество углерод-углеродных двойных связей, которые входят в состав винильных групп, винилиденовых групп и *транс*-виниленовых групп, при наличии, в ненасыщенном ПЭНП может составлять более 0,40/1000 атомов углерода, например, более 0,50/1000 атомов углерода, например, более 0,60/1000 атомов углерода.

Если ПЭНП является ненасыщенным ПЭНП, как определено выше, он может содержать по меньшей мере винильные группы, и общее количество винильных групп может составлять более 0,05/1000 атомов углерода, например, более 0,08/1000 атомов углерода, например, более 0,11/1000 атомов углерода. В одном варианте реализации общее количество винильных групп составляет менее 4,0/1000 атомов углерода. ПЭНП а) до сшивания может содержать винильные группы в общем количестве более 0,20/1000 атомов углерода, например, более 0,30/1000 атомов углерода.

В альтернативном варианте реализации ПЭНП согласно настоящему изобретению не является ненасыщенным и содержит менее 0,2 C=C/1000 атомов C.

Полимер ПЭНП согласно настоящему изобретению обычно имеет высокую температуру плавления, что может быть важно, особенно для термопластичного изоляционного материала. Предусмотрены температуры плавления 112 °C или более, такие как 114 °C или более, особенно 116 °C или более, такие как 112 – 130 °C.

Как правило, в применениях в области проводов и кабелей (W&C) плотность ПЭНП а) превышает 860 кг/м³. Плотность гомополимера или сополимера ПЭНП обычно не превышает 960 кг/м³ и может находиться в диапазоне от 900 до 945 кг/м³.

ПТР₂ (2,16 кг, 190 °C) полимера ПЭНП может составлять от 0,01 до 50 г/10 мин, например, от 0,05 до 30,0 г/10 мин, например, от 0,1 до 20 г/10 мин, особенно от 0,2 до 10 г/10 мин.

Полимер ПЭНП получают при высоком давлении посредством свободнорадикальной полимеризации (известной как радикальная полимеризация при высоком давлении (ВД)). Реактор высокого давления может представлять собой, например, хорошо известный трубчатый или автоклавный реактор, или смесь указанных

вариантов, особенно трубчатый реактор. Полимеризация под высоким давлением (ВД) и регулирование условий процесса для дальнейшего регулирования других свойств полиолефина в зависимости от желаемого конечного применения хорошо известны и описаны в литературе, и могут быть легко использованы специалистом в данной области. Подходящие температуры полимеризации находятся в диапазоне до 400 °С, например, от 80 до 350 °С и давление от 70 МПа, например, от 100 до 400 МПа, особенно от 100 до 350 МПа. Давление можно измерять по меньшей мере после стадии сжатия и/или после трубчатого реактора. Температуру можно измерять в нескольких точках на всех этапах.

После разделения полученный ПЭНП обычно находится в форме расплава полимера, который обычно перемешивают и гранулируют в секции гранулирования, такой как экструдер для гранулирования, расположенный в соединении с реакторной системой высокого давления. Необязательно, в этот смеситель можно вводить добавку (добавки), такую как антиоксидант (антиоксиданты), известным способом.

Дополнительные подробности получения этиленовых (со)полимеров посредством радикальной полимеризации под высоким давлением можно найти, в том числе, в Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, том 6 (1986), стр. 383-410 и Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: «Полиэтилен: высокое давление, R.Klimesch, D.Littmann и F.-O. Mähling, стр. 7181-7184.

При получении ненасыщенного сополимера ПЭНП с этиленом, как хорошо известно, содержание углерод-углеродных двойных связей можно регулировать путем полимеризации этилена, например, в присутствии одного или нескольких полиненасыщенных сомономеров, агента (агентов) передачи цепи, или обоих указанных вариантов, используя желаемое соотношение подачи между мономером, например этиленом, и полиненасыщенным сомономером и/или агентом передачи цепи, в зависимости от природы и количества двойных связей С-С, желательных для ненасыщенного сополимера ПЭНП. В числе прочего, в WO 9308222 описана радикальная полимеризация этилена под высоким давлением с полиненасыщенными мономерами. В результате ненасыщенность может быть равномерно распределена вдоль полимерной цепи, как это свойственно при статистической сополимеризации.

ПЭНП согласно настоящему изобретению не является новым. Например, марка Borealis LE6609-PH подходит для применения в настоящем изобретении.

Предпочтительно ПЭНП представляет собой гомополимер ПЭНП или сополимер ПЭНП по меньшей мере с одним неполярным сомономером, таким как полиненасыщенный сомономер, как определено выше.

Полипропилен (ПП)

Полипропилен (ПП) может быть выбран из гомополимера пропилена или сополимера пропилена с одним или несколькими сомономерами, предпочтительно с этиленом или высшими альфа-олефинами, или из любых смесей указанных соединений. Соплимер пропилена с одним или несколькими сомономерами, предпочтительно с одним или несколькими сомономерами из числа этилена или высших альфа-олефиновых сомономеров, может представлять собой статистический сополимер пропилена или гетерофазный сополимер пропилена, указанные термины имеют хорошо известное значение.

Гетерофазный сополимер пропилена, подходящий в качестве пропиленового полимера (ПП), может содержать пропиленовый гомополимер или матричный компонент пропиленового статистического сополимера (ПП1), в котором диспергирован другой компонент пропиленового сополимера (ПП2). Компонент пропиленового сополимера (ПП2) обычно имеет более низкий структурный порядок (также известен как блок-сополимер пропилена или каучуковая часть), чем полимер матрицы.

В статистическом сополимере пропилена сомономер (сомомеры) распределены случайным образом по главной цепи пропиленовой полимерной цепи. Согласно предпочтительному варианту реализации полимерной композиции согласно настоящему изобретению, пропиленовый полимер (ПП) представляет собой гетерофазную полимерную композицию, содержащую матрицу пропиленового гомополимера (ПП1) или матрицу статистического сополимера (ПП1), и диспергированный в ней компонент пропиленового сополимера (ПП2) с одним или несколькими этиленовым или высшими альфа-олефиновыми сомономерами. Соответственно, в данной области техники известны по существу два вида гетерофазных пропиленовых сополимеров, а именно гетерофазные сополимеры, содержащие пропиленовый статистический сополимер в качестве матричной фазы (РАНЕСО), или гетерофазные сополимеры, содержащие пропиленовый гомополимер в качестве матричной фазы (НЕСО).

Опять же, также в случае гетерофазных сополимеров пропилена, матрица статистического сополимера (ПП1) представляет собой сополимер, в котором сомономерная часть случайным образом распределена в цепях полимера, то есть состоит из чередующихся последовательностей двух мономерных звеньев произвольной длины (включая отдельные молекулы). Предпочтительно, пропиленовый сополимер (ПП2), диспергированный в пропиленовой гомополимерной или сополимерной матрице (ПП1)

гетерофазного пропиленового сополимера в качестве пропиленового полимера (ПП2), является, по существу, аморфным. Термин «по существу, аморфный» означает в настоящем описании, что сополимер пропилен (ПП2) является менее кристаллическим, чем гомополимерная или сополимерная матрица (ПП1), предпочтительно, указанный пропиленовый сополимер имеет остаточную кристалличность ниже уровня, соответствующего энтальпии плавления 10 Дж/г, измеренной в соответствии с DSC-ISO 3146.

Более предпочтительно, пропиленовый сополимер (ПП2), диспергированный в пропиленовой гомополимерной или сополимерной матрице (ПП1) гетерофазного пропиленового сополимера в качестве полипропилена (ПП), имеет среднемассовый размер частиц по меньшей мере менее 1 мкм; предпочтительно, 0,9 мкм или менее, более предпочтительно, 0,8 мкм или менее. Этот предпочтительный среднемассовый размер частиц менее 1 мкм обеспечивает хорошее распределение частиц дисперсного компонента сополимера пропилен по отношению к матричному компоненту и вносит вклад в ударную вязкость полимерной композиции.

Кроме того, малый среднемассовый размер частиц снижает риск возникновения волосных трещин, инициируемых указанными частицами, одновременно улучшая возможность указанных частиц останавливать уже образовавшиеся волосные трещины или трещины. Среднемассовое распределение частиц по размерам указанного дисперсного пропиленового сополимера в указанной полипропиленовой матрице может быть определено подходящими микроскопическими методами. Примерами таких методов являются атомно-силовая микроскопия (АСМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Для достижения необходимого разрешения и четкости изображений обычно требуется травление и/или окрашивание образцов.

Примеры определения распределения частиц по размерам и расчета среднемассового размера частиц по ним можно найти в литературе. Подходящий метод, включающий СЭМ на образцах, окрашенных RuO_4 , описан Pölt et al. в J. Appl. Polym. Sci. 78 (2000) 1152-61. Предпочтительно указанная полипропиленовая матрица (ПП1) гетерофазного полипропилена в качестве полипропилена (ПП) имеет энтальпию плавления от 25 до 70 Дж/г в диапазоне температур от 130 °С до 170 °С, измеренную в соответствии с DSC-ISO 3146.

Предпочтительный гетерофазный полипропилен в качестве предпочтительного полипропилена (ПП) представляет собой статистический гетерофазный пропиленовый

сополимер (РАНЕСО). Предпочтительно, чтобы статистический пропиленовый сополимер или матрица статистического гетерофазного полипропилена, как определено выше, содержали по меньшей мере один сомономер, выбранный из группы, состоящей из этилена и C₄ - C₈ альфа-олефинов. Предпочтительными C₄ - C₈ альфа-олефинами являются 1-бутен, 1-пентен, 4-метил-1-пентен, 1-гексен, 1-гептен или 1-октен, более предпочтительно, 1-бутен. Наиболее предпочтительный статистический пропиленовый сополимер состоит из пропилена и этилена.

Кроме того, содержание сомономера в полипропиленовой матрице предпочтительно составляет от 0,5 до 30 масс. %, более предпочтительно, от 1 до 20 масс. %, и наиболее предпочтительно, от 2 до 7 масс. %. Предпочтительно, полипропиленовый полимер (ПП) в качестве полипропилена (ПП) полимерной композиции имеет ПТР (230 °С, 2,16 кг) от 0,05 до 20,0 г/10 мин, предпочтительно, от 0,05 до 10,0 г/10 мин, предпочтительно, от 0,1 до 10,0 г/10 мин, в зависимости от желаемого конечного применения. В некоторых случаях желателен ПТР (230 °С, 2,16 кг) даже от 0,2 до 2,0 г/10 мин.

Полипропилен в качестве предпочтительного полипропилена (ПП) предпочтительно имеет температуру плавления T_{пл} по меньшей мере 100 °С, предпочтительно, от 110 до 180 °С, предпочтительно, от 120 до 170 °С, более предпочтительно, от 130 до 160 °С, более предпочтительно, от 135 до 150 °С.

Предпочтительная полимерная композиция, содержащая полипропилен в качестве полипропилена (ПП) с высокой T_{пл}, обладает преимуществом, заключающимся в желательных свойствах ударной вязкости и гибкости как при низких, так и при высоких температурах и, кроме того, преимуществом, заключающимся в том, что она выдерживает более высокие рабочие температуры, например, до 110 °С, при применении основного полимера с высокой T_{пл}. Примеры подходящих полипропиленов описаны, например, в WO03/0026522.

Компатибилизатор

Компатибилизатор может представлять собой этиленовый сополимер или олефиновый блок-сополимер. Он должен отличаться от компонентов (а) или (b).

Этиленовый сополимер

Если компатибилизатор представляет собой этиленовый сополимер, он может представлять собой либо унимодальный, либо мультимодальный этиленовый сополимер.

В одном из вариантов реализации настоящего изобретения этиленовый сополимер представляет собой мультимодальный этиленовый сополимер.

Под мультимодальным этиленовым сополимером подразумевают сополимер, который содержит различные компоненты, имеющие различную среднюю молекулярную массу, различное содержание сомономера или оба указанных варианта. Модальность этиленового сополимера может быть определена согласно известным методам. Предпочтительно, сополимер содержит отдельные компоненты, имеющие различную среднюю молекулярную массу. Мультимодальный сополимер получают сополимеризацией этилена и, по меньшей мере, двух сомономеров на двух или более стадиях полимеризации, причем условия полимеризации достаточно различны, чтобы обеспечить получение разных полимеров на разных стадиях.

«Первый сополимер» определяют как полимер, полученный на первой стадии полимеризации (предпочтительно, петлевой реактор или петлевые реакторы). Указанный первый сополимер может содержать две или более фракций. Фракции далее обозначают как «первая фракция первого сополимера», «вторая фракция первого сополимера» и т.д. «Первую смесь сополимера» определяют как сумму всех фракций полимера, полученных на первой стадии полимеризации, то есть форполимеризации, любой первой или второй фракции первого сополимера.

Аналогично, «второй сополимер» определяют как полимер, полученный на второй стадии полимеризации, в отличие от первой стадии полимеризации, предпочтительно проводимой в газофазном реакторе.

Аналогично, «вторую смесь сополимеров» определяют как сумму всех фракций полимера, полученных на второй стадии полимеризации, то есть любой первой или второй фракции первого сополимера и второго сополимера. Мультимодальный этиленовый сополимер представляет собой сополимер этилена и по меньшей мере двух альфа-олефиновых сомономеров, причем мультимодальный этиленовый сополимер содержит первый сополимер этилена и альфа-олефинового сомономера, содержащего от 4 до 10 атомов углерода, и второй сополимер этилена и альфа-олефинового сомономера, содержащего от 6 до 10 атомов углерода. Должно присутствовать по меньшей мере два разных сомономера, то есть оба компонента одновременно не могут быть сополимерами этилена и гекс-1-ена. Предпочтительно, если сомомеры, присутствующие в первом и

втором сополимерах, различны. В идеале любой сомономер, используемый в первом сополимере, не используют при получении второго сополимера.

Предпочтительно, мультимодальный этиленовый сополимер представляет собой сополимер этилена и, по меньшей мере, двух сомономеров, выбранных из 1-бутена, 1-гексена и 1-октена. Кроме того, предпочтительно, чтобы мультимодальный этиленовый сополимер представлял собой сополимер этилена и ровно двух сомономеров, выбранных из 1-бутена, 1-гексена или 1-октена. Особенно предпочтительным является мультимодальный этиленовый сополимер, содержащий первый сополимер, содержащий этилен и 1-бутен, и второй сополимер, содержащий этилен и 1-гексен.

Еще более предпочтительным является мультимодальный этиленовый сополимер, содержащий первый сополимер, состоящий из этилена и 1-бутена, и второй сополимер этилена, состоящий из этилена и 1-гексена.

Этиленовый сополимер, предпочтительно мультимодальный этиленовый сополимер, предпочтительно имеет конечную плотность ρ от 906 до 925 кг/м³, предпочтительно, от 910 до 925 кг/м³, и более предпочтительно, от 913 до 923 кг/м³. Смолы с плотностью ниже 906 кг/м³ имеют тенденцию быть настолько липкими, что их получение становится затруднительным в процессе формирования частиц. С другой стороны, смолы, имеющие конечную плотность более 925 кг/м³, не обладают требуемым балансом свойств, необходимых в конечных применениях мультимодального этиленового сополимера, так как они не являются достаточно мягкими и могут иметь слишком низкое сопротивление раздиру.

Этиленовый сополимер, предпочтительно мультимодальный этиленовый сополимер, предпочтительно имеет показатель текучести расплава ПТР₂₁ от 10 до 200 г/10 мин, предпочтительно, от 20 до 150 г/10 мин, как например 25-100 г/мин, как например 28-80 г/10 мин. Смолы, имеющие ПТР₂₁ менее 10 г/10 мин, склонны демонстрировать слишком высокую вязкость расплава, так что пропускная способность в процессе переработки может быть ограничена. С другой стороны, смолы, имеющие ПТР₂₁ более 200 г/10 мин, имеют слишком низкую прочность расплава для конечных применений. Кроме того, сочетание высокого показателя текучести расплава с низкой плотностью смолы часто приводит к тому, что частицы смолы становятся липкими, и это вызывает проблемы в процессе формирования частиц, такие как закупорка и загрязнение технологического оборудования.

Кроме того, мультимодальный этиленовый сополимер может иметь отношение показателей текучести ОПТР_{21/5} по меньшей мере 15 или более, такое как 20 или 23, или

более. Кроме того, он может иметь отношение показателей текучести расплава ОПТР_{21/5} в диапазоне 15 – 40, предпочтительно в диапазоне 20 – 35. Мультимодальный сополимер этилена предпочтительно имеет показатель текучести расплава ПТР₅ 0,1 – 20 г/10 мин, предпочтительно, от 0,5 до 10 г/10 мин, например, от 0,5 до 8,0 г/мин, в частности, от 0,5 до 5,0 г/10 мин. ПТР₅ предпочтительно составляет от 0,8 до 4,0 г/10 мин.

В одном из вариантов реализации настоящего изобретения этиленовый сополимер представляет собой бимодальный этиленовый сополимер.

В другом варианте реализации настоящего изобретения этиленовый сополимер представляет собой унимодальный этиленовый сополимер.

Мультимодальный, такой как бимодальный, этиленовый сополимер можно, например, получать в многостадийном способе с использованием двух или более реакторов, соединенных последовательно, причем используют металлоценовый катализатор и на каждой стадии реакции применяют несколько различные условия реакции.

Кроме того, унимодальный этиленовый сополимер может быть, например, надлежащим образом получен в способе с использованием одного реактора.

В предпочтительном варианте реализации этиленовый сополимер представляет собой линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП). Предпочтительные ЛПЭНП имеют плотность от 906 до 925 кг/м³, предпочтительно, от 910 до 925 кг/м³ и более предпочтительно, от 913 до 923 кг/м³. ЛПЭНП согласно настоящему изобретению предпочтительно представляет собой сополимер этилена и одного или нескольких С₄-10 альфа-олефинов. Наиболее предпочтительно, компатибилизатор представляет собой мультимодальный ЛПЭНП.

Олефиновый блок-сополимер

В некоторых вариантах реализации компатибилизатор представляет собой олефиновый блок-сополимер, полученный из этилена и по меньшей мере одного из С₃ - С₁₀ альфа-олефинов, или полученный из пропилена и по меньшей мере одного из С₂ и С₄ - С₁₀ альфа-олефинов. Например, компатибилизатор может представлять собой этилен-пропиленовый сополимер, этилен-бутиленовый сополимер, этилен-гексеновый сополимер и/или этилен-октеновый сополимер. Компатибилизатор может представлять собой статистический сополимер или олефиновый блок-сополимер, отличный от блок-сополимера обсуждаемого выше композиционного блок-сополимера.

Олефиновый блок-сополимер может быть получен способом, описанным в патенте США № 7608668, 7858706 и/или 7858707.

Олефиновый блок-сополимер может иметь показатель текучести расплава от 10 г/10 мин до 1500 г/10 мин, согласно ASTM D1238 и при 190 °C/2,16 кг. Например, показатель текучести расплава может составлять от 10 г/10 мин до 1000 г/10 мин, от 10 г/10 мин до 500 г/10 мин, от 10 г/10 мин до 300 г/10 мин, от 10 г/10 мин до 100 г/10 мин, от 10 г/10 мин до 50 г/10 мин и/или от 10 г/10 мин до 40 г/10 мин.

Олефиновый блок-сополимер предпочтительно имеет относительно низкую плотность, составляющую от 0,854 г/см³ до 0,900 г/см³, согласно ASTM D792. Например, плотность может составлять от 0,860 г/см³ до 0,890 г/см³, от 0,860 г/см³ до 0,885 г/см³, от 0,865 г/см³ до 0,880 г/см³, от 0,870 г/см³ до 0,879 г/см³ и/или от 0,872 г/см³ до 0,876 г/см³.

Олефиновый блок-сополимер может иметь низкую температуру стеклования, например, менее -30 °C, менее -40 °C и / или менее -50 °C. Температура стеклования (T_g) может быть выше -80 °C. Вязкость по Брукфилду (@ 350 °F/177 °C) может составлять от 1000 до 25 000 сПз (например, от 3000 до 20000 сПз, от 5000 сПз до 20000 сПз, от 10000 сПз до 20000 сПз и/или от 15000 сПз до 20000 сПз).

Олефиновый блок-сополимер может иметь низкую среднемассовую молекулярную массу (M_w), например, меньшую или равную 70 000 г/моль, меньшую или равную 50 000 г/моль, и/или меньшую или равную 40 000 г/моль. Среднемассовая молекулярная масса (M_w) может быть больше или равна 10 000 г/моль, больше или равна 20 000 г/моль, и/или больше или равна 30 000 г/моль.

Типичные блок-сополимеры, которые можно применять в компатибилизаторе, доступны от The Dow Chemical Company под торговыми марками ENGAGETM и INFUSETM.

Полимерная композиция

Полимерная композиция согласно настоящему изобретению содержит

- a) полиэтилен низкой плотности (ПЭНП); и
- b) полипропилен (ПП) и;
- c) компатибилизатор.

Хотя в объем настоящего изобретения входит полимерная композиция, содержащая дополнительные полимерные компоненты в дополнение к ПЭНП a), полипропилену (ПП) b) и указанному компатибилизатору c), в одном варианте реализации

полимерная композиция согласно настоящему изобретению может состоять из ПЭНП а), полипропилена (ПП) b) и указанного компатибилизатора с) в качестве единственных полимерных компонентов. Понятно, что полимерная композиция, состоящая из компонентов а), b) и с) в качестве единственных полимерных компонентов, не исключает возможность того, что указанная композиция дополнительно содержит стандартные полимерные добавки, такие как замедлители подвулканизации, замедлители образования водных дендритов, антиоксиданты и т.д.

В другом варианте реализации полимерная композиция согласно настоящему изобретению может содержать ПЭНП а), полипропилен (ПП) b) и указанный компатибилизатор с), и любые подходящие дополнительные полимерные компоненты.

В одном из вариантов реализации настоящего изобретения описана полимерная композиция, в которой ПЭНП выбран из, необязательно, ненасыщенного гомополимера ПЭНП и, необязательно, ненасыщенного сополимера ПЭНП этилена с одним или несколькими сомономерами; и/или в которой ПП выбран из гомополимера пропилена или сополимера пропилена с одним или несколькими сомономерами, предпочтительно с этиленом или высшими альфа-олефинами, или из любых смесей указанных полимеров; и/или в которой ПП представляет собой статистический сополимер пропилена или гетерофазный сополимер пропилена.

В другом варианте реализации настоящего изобретения описана полимерная композиция, в которой ПЭНП выбран из, необязательно, ненасыщенного гомополимера ПЭНП и, необязательно, ненасыщенного сополимера ПЭНП этилена с одним или несколькими сомономерами; и/или в которой ПП выбран из гомополимера пропилена или сополимера пропилена с одним или несколькими сомономерами, предпочтительно с этиленом или высшими альфа-олефинами, или из любых смесей указанных полимеров; и/или в которой ПП представляет собой статистический сополимер пропилена или гетерофазный сополимер пропилена; и/или в которой компатибилизатор представляет собой этиленовый сополимер, например, унимодальный или мультимодальный этиленовый сополимер, или олефиновый блок-сополимер.

В предпочтительном варианте реализации настоящего изобретения описана полимерная композиция, в которой ПЭНП представляет собой гомополимер ПЭНП, а ПП представляет собой сополимер пропилена с одним или несколькими сомономерами, предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена или статистический гетерофазный сополимер пропилена; и/или в которой компатибилизатор представляет собой линейный

сополимер этилена низкой плотности, например, унимодальный или мультимодальный ЛПЭНП, или олефиновый блок-сополимер.

Полимерная композиция согласно настоящему изобретению предпочтительно содержит ПЭНП а) в количестве, по меньшей мере, 55 масс. %, например, по меньшей мере 60 масс. %, в частности, по меньшей мере 70 масс. %.

Полимерная композиция согласно настоящему изобретению предпочтительно содержит ПП b) в количестве от 0,01 до 40 масс. %, например, от 1,0 до 40 масс. %, например, от 1,0 до 30 масс. %, в частности, от 2,0 до 25 масс. %.

Полимерная композиция предпочтительно содержит компатибилизатор с) в количестве от 0,01 до 10 масс. %, например, от 0,01 до 5 масс. %.

В другом варианте реализации полимерная композиция согласно настоящему изобретению содержит ПЭНП а) в количестве от 80 до 99,99 масс. %, например, от 90 до 99,99 масс. %, например, от 91 до 97 масс. %, например, от 95 до 99,98 масс. %, относительно общей массы полимерной композиции в целом, и/или ПП b) в количестве от 0,01 до 20 масс. %, например, от 0,02 до 5 масс. %, относительно общей массы полимерной композиции в целом, и/или компатибилизатор с) в количестве от 0,01 до 5 масс. %, например, от 0,005 до 5 масс. %, например, от 0,001 до 2 масс. %, например, от 0,005 до 1,5 масс. %, например, от 0,02 до 1,3 масс. %, относительно общей массы полимерной композиции в целом.

ПЭНП а) может присутствовать в количестве от 80 до 99,99 масс. %, например, от 90 до 99,99 масс. %, например, от 95 до 99,98 масс. %, например, от 97,5 до 99,95 масс. %, особенно от 98,5 до 99,90 масс. %, относительно общей массы полимерной композиции в целом.

В более предпочтительном варианте реализации ПЭНП а) может присутствовать в количестве, по меньшей мере, 79 масс. %, например, по меньшей мере, 89 масс. %, например, от 79 до 95 масс. %, относительно общей массы полимерной композиции в целом.

Полипропилен (ПП) b) может присутствовать в количестве от 0,01 до 20 масс. %, например, от 0,01 до 10 масс. %, таким как от 0,02 до 5 масс. %, например, от 0,05 до 3,5 масс. %, например, от 0,1 до 2,0 масс. %, относительно общей массы полимерной композиции в целом.

Более предпочтительно полипропилен (ПП) b) может присутствовать в количестве от 1,0 до 20 масс. %, например, от 2,0 до 10 масс. %, например, от 3,0 до 10 масс. % относительно общей массы полимерной композиции в целом.

Кроме того, полипропилен (ПП) b) может присутствовать в количестве от 0,01 до 20 масс. %, например, от 0,02 до 5 масс. %.

Полипропилен (ПП) b) может присутствовать в количестве от 0,05 до 3,5 масс. %, например, от 0,1 до 2,0 масс. %, относительно общей массы полимерной композиции в целом.

Компатибилизатор c) может присутствовать в количестве от 0,01 до 5 масс. % или от 0,005 до 5 масс. %, например, от 0,01 до 2 масс. %, или от 0,005 до 1,5 масс. %, например, от 0,02 до 1,3 масс. %, относительно общей массы полимерной композиции в целом.

Альтернативно, компатибилизатор c) может присутствовать в количестве от 0,25 до 10 масс. %, например, от 0,5 до 5,0 масс. %, например, от 0,75 до 5,0 масс. %, относительно общей массы полимерной композиции в целом.

Кроме того, компатибилизатор c) может присутствовать в количестве от 0,005 до 5 масс. %, например, от 0,01 до 2 масс. %, относительно общей массы полимерной композиции в целом.

Компатибилизатор c) может присутствовать в количестве от 0,005 до 1,5 масс. %, например от 0,02 до 1,3 масс.%, относительно общей массы полимерной композиции в целом.

В идеале ПЭНП a) может присутствовать в количестве по меньшей мере 55 масс. %, например, по меньшей мере 79 масс. %, например, по меньшей мере 89 масс. %,

полипропилен (ПП) b) может присутствовать в количестве от 1,0 до 40 масс. %, например, от 2,0 до 20 масс. %, например, от 3,0 до 10 масс. %; и

компатибилизатор c) может присутствовать в количестве от 0,25 до 10 масс. %, например, от 0,5 до 5,0 масс. %, например, от 0,75 до 5,0 масс. %;

относительно общей массы полимерной композиции в целом.

Предпочтительные варианты реализации настоящего изобретения включают несшитую полимерную композицию, содержащую

- a) по меньшей мере 55 масс. % гомополимера полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) или сополимера ПЭНП с неполярным сомономером;
- b) от 1,0 до 40 масс. % полипропиленового сополимера (ПП) и;
- c) от 0,25 до 10 масс. % ЛПЭНП или олефинового блок-сополимера; или

несшитую полимерную композицию, содержащую

- a) по меньшей мере 55 масс. % гомополимера полиэтилена низкой плотности (ПЭНП);

- b) от 1,0 до 40 масс. % полипропиленового сополимера (ПП) и;
- c) от 0,25 до 10 масс. % ЛПЭНП; или

несшитую полимерную композицию по п. 14, содержащую

- a) по меньшей мере 55 масс. % гомополимера полиэтилена низкой плотности (ПЭНП);
- b) от 1,0 до 40 масс. % гетерофазного полипропиленового сополимера или статистического гетерофазного полипропиленового сополимера (ПП) и;
- c) от 0,25 до 10 масс. % ЛПЭНП.

Предпочтительные варианты реализации настоящего изобретения включают несшитую полимерную композицию, содержащую

- a) по меньшей мере 55 масс. % гомополимера полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) или сополимера ПЭНП с неполярным сомономером;
- b) от 1,0 до 30 масс. % полипропиленового сополимера (ПП) и;
- c) от 0,25 до 5,0 масс.% ЛПЭНП или олефинового блок-сополимера; или

несшитую полимерную композицию, содержащую

- a) по меньшей мере 55 масс. % гомополимера полиэтилена низкой плотности (ПЭНП);
- b) от 1,0 до 20 масс. % полипропиленового сополимера (ПП) и;
- c) от 0,25 до 5,0 масс. % ЛПЭНП; или

несшитую полимерную композицию по п. 14, содержащую

- a) по меньшей мере 55 масс. % гомополимера полиэтилена низкой плотности (ПЭНП);
- b) от 3 до 10 масс. % гетерофазного полипропиленового сополимера или статистического гетерофазного полипропиленового сополимера (ПП) и;
- c) от 0,75 до 5,0 масс. % ЛПЭНП.

Полимерная композиция согласно настоящему изобретению предпочтительно имеет электрическую проводимость 40 фСм/м или менее, более предпочтительно, 35 фСм/м или менее, более предпочтительно, 30 фСм/м или менее, например, от 0,1 фСм/м до 30 фСм/м, более предпочтительно, от 0,5 до 25 фСм/м, при измерении при 30 кВ/мм в

соответствии с методом измерения проводимости постоянного тока, как описано в разделе «Методы определения».

Кроме того, полимерная композиция согласно настоящему изобретению предпочтительно имеет электрическую проводимость 70 фСм/м или менее, более предпочтительно, 50 фСм/м или менее, более предпочтительно, 40 фСм/м или менее, например, от 0,1 фСм/м до 40 фСм/м, более предпочтительно, от 0,5 фСм/м до 30 фСм/м, при измерении при 45 кВ/мм в соответствии с методом измерения проводимости постоянного тока, как описано в разделе «Методы определения».

Кроме того, полимерная композиция согласно настоящему изобретению предпочтительно имеет электрическую проводимость 80 фСм/м или менее, более предпочтительно, 60 фСм/м или менее, более предпочтительно, 40 фСм/м или менее, например, от 0,1 фСм/м до 40 фСм/м, более предпочтительно, от 0,5 фСм/м до 30 фСм/м, при измерении при 60 кВ/мм в соответствии с методом измерения проводимости постоянного тока, как описано в разделе «Методы определения».

Полимерная композиция согласно настоящему изобретению имеет более низкую проводимость по постоянному току при измерении в соответствии с методом измерения проводимости постоянного тока, как описано в разделе «Методы определения», чем полимерная композиция, в остальном идентичная, но не содержащая указанный полипропилен (ПП) и указанный компатибилизатор. Проводимость по постоянному току полимерной композиции согласно настоящему изобретению, например, по меньшей мере на 10 % ниже, например, по меньшей мере на 30 % ниже или, например, на 50 % ниже, чем проводимость в остальном идентичной полимерной композиции, не содержащей ни ПП, ни компатибилизатора, при измерении в соответствии с методом измерения проводимости постоянного тока, как описано в разделе «Методы определения», при электрическом напряжении, равном 30 кВ/мм или более, например, равном 45 кВ/мм или более, например, до 60 кВ/мм.

В еще одном варианте реализации указанная проводимость постоянного тока ниже, по меньшей мере, на 30 %, например, ниже на 50 %.

Полимерная композиция согласно настоящему изобретению имеет относительно более высокую эффективную температуру плавления по сравнению с взятым отдельно ПЭНП.

В вариантах реализации настоящего изобретения полимерная композиция согласно настоящему изобретению имеет эффективную температуру плавления, которая не менее чем на 2 °С выше, например, на 3 °С выше, чем эффективная температура плавления в

остальном идентичной полимерной композиции, не содержащей ни ПП, ни компатибилизатора. Таким образом, в предпочтительном варианте реализации температура плавления (ДТМА), которую определяют как температуру, при которой модуль накопления при сдвиге G' составляет 2 МПа, составляет по меньшей мере 118 °С, предпочтительно, по меньшей мере 119 °С, например, по меньшей мере 120 °С.

Полимерную композицию согласно настоящему изобретению обычно получают путем смешивания компонентов а), b) и с). Смешивание можно осуществлять любым известным в данной области способом, таким как смешивание в расплаве.

Конечные применения и области конечного применения полимерной композиции согласно настоящему изобретению

Полимерную композицию согласно настоящему изобретению можно применять для изготовления изоляционного слоя кабеля, такого как силовой кабель постоянного тока (DC), как определено выше, ниже или в формуле изобретения.

Таким образом, согласно настоящему изобретению также предложен кабель, содержащий один или несколько проводников, окруженных по меньшей мере изоляционным слоем, причем указанный изоляционный слой содержит полимерную композицию, как определено выше. Например, кабель обычно содержит, по меньшей мере, внутренний полупроводниковый слой, изоляционный слой и внешний полупроводниковый слой, в указанном порядке, причем указанный изоляционный слой содержит полимерную композицию, как определено выше.

Кабель согласно настоящему изобретению предпочтительно представляет собой силовой кабель постоянного тока. Силовой кабель постоянного тока определяют как кабель постоянного тока, передающий энергию, работающий при любом уровне напряжения, обычно работающий при напряжениях выше 1 кВ. Силовой кабель постоянного тока может представлять собой кабель постоянного тока низкого напряжения (НН), среднего напряжения (СН), высокого напряжения (ВН) или сверхвысокого напряжения (СВН), указанные термины, как известно, указывают на уровень рабочего напряжения. Полимер можно, например, применять в изоляционном слое для силового кабеля постоянного тока, работающего при напряжениях выше 36 кВ, такого как кабель постоянного тока высокого напряжения. Для высоковольтных кабелей постоянного тока рабочее напряжение в настоящем описании определяют как электрическое напряжение между землей и проводником высоковольтного кабеля.

В одном варианте реализации силовой кабель постоянного тока высокого напряжения согласно настоящему изобретению представляет собой кабель, работающий при напряжениях 40 кВ или выше, даже при напряжениях 50 кВ или выше. Например, силовой кабель HVDC работает при напряжениях 60 кВ или выше. Настоящее изобретение также весьма целесообразно в очень требовательных кабельных применениях, и другие кабели согласно настоящему изобретению представляют собой силовые кабели HVDC, работающие при напряжениях выше 70 кВ. Целевыми также являются напряжения 100 кВ или более, такие как 200 кВ или более, такие как 300 кВ или более, особенно 400 кВ или более, конкретнее, 500 кВ или более. Также предусмотрено напряжение 640 кВ или более, например 700 кВ. Верхний предел не ограничен. Практический верхний предел может составлять до 1500 кВ, например, 1100 кВ. Таким образом, кабели согласно настоящему изобретению хорошо работают в сложных условиях применения силовых кабелей HVDC, работающих при напряжении от 400 до 850 кВ, например от 640 до 850 кВ.

Кабель согласно настоящему изобретению, такой как кабель постоянного тока, обычно содержит внутренний полупроводниковый слой, содержащий первую полупроводниковую композицию, изоляционный слой, содержащий полимерную композицию согласно настоящему изобретению, и внешний полупроводниковый слой, содержащий вторую полупроводниковую композицию, в указанном порядке.

Полимерную композицию согласно настоящему изобретению применяют в изоляционном слое кабеля. В идеале, изоляционный слой содержит 95 масс. % полимерной композиции согласно настоящему изобретению или более, например 98 масс. % полимерной композиции или более, например, 99 масс. % полимерной композиции или более. В одном варианте реализации полимерная композиция согласно настоящему изобретению является единственным полимерным компонентом, применяемым в изоляционном слое кабелей согласно настоящему изобретению, например, изоляционный слой состоит по существу из полимерной композиции согласно настоящему изобретению. Термин «по существу состоит из» используют в настоящем описании для обозначения того, что единственным полимерным компонентом, присутствующим в изоляционном слое, является полимерная композиция. Понятно, что изоляционный слой может содержать стандартные полимерные добавки, такие как замедлители подвулканизации, замедлители образования водных дендритов, антиоксиданты и так далее. Они не исключены термином «состоит по существу из». Отметим также, что указанные добавки могут быть введены как часть концентрата и,

следовательно, нанесены на полимерный носитель. Использование добавок в виде концентрата не исключается термином «состоит по существу из».

Изоляционный слой может иметь благоприятную низкую электропроводность, будучи сшитым посредством сшивающего агента. Таким образом, изоляционный слой кабелей по изобретению может, необязательно, являться сшиваемым. В одном варианте реализации изоляционный слой не является сшитым.

Термин «сшиваемый» означает, что изоляционный слой может быть сшит посредством сшивающего агента перед применением. Чтобы быть сшиваемым, изоляционный слой должен содержать сшивающий агент, обычно агент, генерирующий свободные радикалы. Сшитая полимерная композиция имеет типичную сетчатую структуру, то есть интерполимерные сшивки (мостики), хорошо известные в данной области техники.

Если слой изоляции является сшитым, любой параметр слоя изоляции, в идеале, измеряют на сшитом кабеле, если не указано иное. Сшивание может вносить вклад в механические свойства и термостойкость полимерной композиции.

В вариантах реализации, в которых изоляционный слой не содержит сшивающего агента, электропроводность, как описано в разделе «Способ определения», измеряют для образца полимерной композиции, образующей изоляционный слой, который не является сшитым (то есть не содержит сшивающего агента и не был сшит посредством сшивающего агента). В вариантах реализации, в которых изоляционный слой является сшитым посредством сшивающего агента, измеряют электропроводность для образца сшитой полимерной композиции (то есть образец полимерной композиции сначала сшивают под действием изначально присутствующего сшивающего агента, а затем измеряют электропроводность полученного сшитого образца).

Количество применяемого сшивающего агента, при наличии, может варьироваться в пределах диапазонов, приведенных ниже. Например, можно применять пероксид в количестве от 0 до 110 ммоль -OO-/кг полимерной композиции изоляционного слоя, например, от 0 до 90 ммоль -OO-/кг полимерной композиции (соответствует от 0 до 2,4 масс. % дикумилпероксида от массы полимерной композиции), например, от 0 до 37 ммоль -OO-/кг полимерной композиции, особенно от 0 до 35 ммоль -OO-/кг полимерной композиции, как например от 0 до 34 ммоль -OO-/кг полимерной композиции, например, от 0 до 33 ммоль -OO-/кг полимерной композиции, особенно от 0 до 30 ммоль -OO-/кг полимерной композиции, как например от 0 до 20 ммоль -OO-/кг полимерной композиции, например, от 0 до 10,0 ммоль -OO-/кг полимерной композиции, особенно от

0 до 7,0 ммоль –ОО-/кг полимерной композиции, как например менее 5,0 ммоль –ОО-/кг полимерной композиции, например, полимерная композиция не содержит сшивающего агента (= 0 масс. % добавленного сшивающего агента). Таким образом, изоляционный слой в идеале не содержит побочных продуктов разложения пероксида.

Нижний предел сшивающего агента, при наличии, не ограничен и может составлять по меньшей мере 0,1 ммоль –ОО-/кг полимерной композиции в изоляционном слое, как например по меньшей мере 0,5 ммоль –ОО-/кг полимерной композиции, например, не менее 5,0 ммоль –ОО-/кг полимерной композиции. Более низкое содержание пероксида может сократить требуемую стадию дегазации изготовленного и сшитого кабеля, если это необходимо.

Единица измерения «ммоль –ОО-/кг полимерной композиции» означает здесь содержание (ммоль) пероксидных функциональных групп на кг полимерной композиции, при измерении для полимерной композиции до сшивания. Например, полимерная композиция 35 ммоль –ОО-/кг соответствует 0,95 масс. % хорошо известного дикумилпероксида в расчете на общее количество (100 масс. %) полимерной композиции.

Полимерная композиция может содержать один тип пероксида или два или более различных типов пероксида, и в этом случае количество (в ммоль) –ОО-/кг полимерной композиции, как определено выше, ниже или в формуле изобретения, является суммой количество –ОО-/кг полимерной композиции каждого типа пероксида. В качестве неограничительных примеров пригодны органические пероксиды, ди-трет-амилпероксид, 2,5-ди-(трет-бутилперокси)-2,5-диметил-3-гексин, 2,5-ди-(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексан, трет-бутилкумилпероксид, ди-(трет-бутил)-пероксид, дикумилпероксид, бутил-4,4-бис-(трет-бутилперокси)-валерат, 1,1-бис-(трет-бутилперокси)-3,3,5-триметилциклогексан, трет-бутилпероксибензоат, дибензоилпероксид, бис-(трет-бутилпероксиизопропил)-бензол, 2,5-диметил-2,5-ди-(бензоилперокси)-гексан, 1,1-ди-(трет-бутилперокси)-циклогексан, 1,1-ди-(трет-амилперокси)-циклогексан или любые смеси указанных соединений. Например, пероксид может быть выбран из 2,5-ди-(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексана, ди-(трет-бутилпероксиизопропил)-бензола, дикумилпероксида, трет-бутилкумилпероксида, ди-(трет-бутил)-пероксида или смесей указанных соединений. В одном варианте реализации пероксид представляет собой дикумилпероксид.

В альтернативном варианте реализации слой изоляции не является сшитым. В таких случаях слой изоляции обычно не содержит сшивающего агента. Таким образом, можно избежать недостатков предшествующего уровня техники, связанных с

использованием сшивающего агента в кабельном слое. Естественно, несшитый вариант реализации также упрощает процесс производства кабеля. Поскольку сшивающий агент не требуется, затраты на сырье ниже. Подвулканизация, вызванная пероксидом, не образуется. Кроме того, обычно требуется дегазировать сшитый кабельный слой, чтобы удалить побочные продукты пероксида после сшивания. Если материал не сшит, такой этап дегазации не требуется.

Изоляционный слой может содержать, в дополнение к полимерной композиции и необязательному пероксиду, дополнительный компонент (компоненты), такой как добавки (такие как любой из антиоксидантов, замедлителей подвулканизации (SR), усилителей сшивания, стабилизаторов, технологических добавок, антипиренов, замедлителей развития водных дендритов, поглотителей кислот или ионов, неорганических наполнителей, диэлектрических жидкостей и стабилизаторов напряжения, известных в области полимеров).

Таким образом, изоляционный слой может содержать обычно используемую добавку (добавки) для применений W&C, такую как один или несколько антиоксидантов и, необязательно, один или несколько замедлителей подвулканизации, например, по меньшей мере один или несколько антиоксидантов. Используемые количества добавок являются общепринятыми и хорошо известны специалисту в данной области техники, например, от 0,1 до 1,0 масс. %.

В качестве неограничительных примеров можно назвать антиоксиданты, например, стерически затрудненные или полузатрудненные фенолы, ароматические амины, алифатические стерически затрудненные амины, органические фосфиты или фосфониты, тиосоединения и смеси указанных соединений.

В одном варианте реализации изоляционный слой не содержит технического углерода. Изоляционный слой обычно не содержит антипиренов, например, добавок, содержащих гидроксид металла в количествах, замедляющих горение.

Полимерная композиция согласно настоящему изобретению предпочтительно имеет электрическую проводимость 40 фСм/м или менее, более предпочтительно, 35 фСм/м или менее, более предпочтительно, 30 фСм/м или менее, например, от 0,1 фСм/м до 30 фСм/м, более предпочтительно, от 0,5 до 25 фСм/м, при измерении при 30 кВ/мм в соответствии с методом измерения проводимости постоянного тока, как описано в разделе «Методы определения».

Кроме того, полимерная композиция согласно настоящему изобретению предпочтительно имеет электрическую проводимость 70 фСм/м или менее, более

предпочтительно, 50 фСм/м или менее, более предпочтительно, 40 фСм/м или менее, например, от 0,1 фСм/м до 40 фСм/м, более предпочтительно, от 0,5 фСм/м до 30 фСм/м, при измерении при 45 кВ/мм в соответствии с методом измерения проводимости постоянного тока, как описано в разделе «Методы определения».

Кроме того, полимерная композиция согласно настоящему изобретению предпочтительно имеет электрическую проводимость 80 фСм/м или менее, более предпочтительно, 60 фСм/м или менее, более предпочтительно, 40 фСм/м или менее, например, от 0,1 фСм/м до 40 фСм/м, более предпочтительно, от 0,5 фСм/м до 30 фСм/м, при измерении при 60 кВ/мм в соответствии с методом измерения проводимости постоянного тока, как описано в разделе «Методы определения».

Кабель согласно настоящему изобретению также может содержать внутренний и внешний полупроводниковые слои. Указанные слои могут быть изготовлены из любого обычного материала, подходящего для применения в указанных слоях. Внутренняя и внешняя полупроводниковые композиции могут быть разными или одинаковыми и могут содержать полимер (полимеры), который представляет собой, например, полиолефин или смесь полиолефинов и проводящего наполнителя, такого как технический углерод. Подходящими полиолефинами являются, например, полиэтилен, полученный в процессе низкого давления, или полиэтилен, полученный в процессе ВД (ПЭНП). Общее описание полимера, приведенное выше в отношении ПЭВД а), применимо также к подходящим полимерам для полупроводниковых слоев. Технический углерод может представлять собой любой традиционный технический углерод, применяемый в полупроводниковых слоях силового кабеля постоянного тока, например в полупроводниковом слое силового кабеля постоянного тока. Технический углерод может иметь одно или более из следующих свойств: а) размер первичных частиц, по меньшей мере, 5 нм, который определяется как среднечисленный диаметр частиц в соответствии с ASTM D3849-95a, дисперсионная методика D, б) йодное число, по меньшей мере, 30 мг/г в соответствии с ASTM D1510, в) число абсорбции масла по меньшей мере 30 мл/100 г, при измерении в соответствии с ASTM D2414. Неограничительными примерами технического углерода являются, например, ацетиленовая сажа, печная сажа и сажа Ketjen, такие как печная сажа и ацетиленовая сажа. Полимерная композиция может содержать от 10 до 50 масс. % технического углерода относительно массы полупроводниковой композиции.

В одном варианте реализации внешний полупроводниковый слой является сшитым. В другом варианте реализации внутренний полупроводниковый слой не является сшитым. Например, внутренний полупроводниковый слой и изоляционный слой могут

оставаться несшитыми, тогда как внешний полупроводниковый слой является сшитым. Поэтому пероксидный сшивающий агент может быть предусмотрен только во внешнем полупроводниковом слое.

Кабель содержит один или несколько проводников. Каждый проводник может содержать один или несколько проводников, например, проводов. Например, каждый проводник является электрическим проводником и содержит один или несколько металлических проводов. Медная или алюминиевая проволока является предпочтительной.

Как хорошо известно, кабель может дополнительно содержать дополнительные слои, например экран (экраны), слой (слои) оболочки, другой защитный слой (слои) или любые комбинации указанных слоев.

Изготовление кабеля

Согласно настоящему изобретению также предложен способ изготовления кабеля, включающий стадии

- нанесения на проводник, таким путем как (со)экструзия, по меньшей мере изоляционного слоя, причем изоляционный слой содержит полимерную композицию, содержащую ПЭНП, ПП и компатибилизатор. В одном варианте реализации способ включает стадии

- нанесения на проводник, таким путем как (со)экструзия, внутреннего полупроводникового слоя, изоляционного слоя и внешнего полупроводникового слоя, в указанном порядке, причем изоляционный слой содержит полимерную композицию, содержащую ПЭНП, ПП и компатибилизатор. Изоляционный слой может являться несшитым.

Способ может, необязательно, включать этапы сшивания одного или обоих из внутреннего полупроводникового слоя или внешнего полупроводникового слоя, без сшивания изоляционного слоя. В одном варианте реализации внешний полупроводниковый слой является сшитым, без сшивания изоляционного слоя. Кроме того, внутренний полупроводниковый слой может являться несшитым. Таким образом, полупроводниковый слой может содержать пероксид, который обеспечивает сшивание полупроводниковой композиции.

В одном варианте реализации изготавливают кабель, причем способ включает стадии

(a) - обеспечения и смешивания, такого как смешивание в расплаве в экструдере, необязательно, сшиваемой первой полупроводниковой композиции, содержащей полимер, технический углерод и, необязательно, дополнительный компонент (компоненты) для внутреннего полупроводникового слоя,

- обеспечения и смешивания, такого как смешивание в расплаве в экструдере, необязательно, сшиваемой полимерной композиции согласно настоящему изобретению; и

- обеспечения и смешивания, такого как смешивание в расплаве в экструдере, второй полупроводниковой композиции, которая является, необязательно, сшиваемой и содержит полимер, технический углерод и, необязательно, дополнительный компонент (компоненты) для внешнего полупроводникового слоя,

(b) нанесения на проводник, предпочтительно путем соэкструзии,

- расплавленной смеси первой полупроводниковой композиции, полученной на стадии (a), для формирования внутреннего полупроводникового слоя,

- расплавленной смеси полимерной композиции согласно настоящему изобретению, полученной на стадии (a), для формирования изоляционного слоя, и

- расплавленной смеси второй полупроводниковой композиции, полученной на стадии (a), для образования внешнего полупроводникового слоя, и

(c) необязательно, сшивания в условиях сшивания одной или обеих из первой полупроводниковой композиции внутреннего полупроводящего слоя и второй полупроводниковой композиции внешнего полупроводящего слоя полученного кабеля и, возможно, сшивания изоляционного слоя, например, без сшивания изоляционного слоя.

На этапе (c) вторая полупроводниковая полимерная композиция внешнего полупроводящего слоя может быть сшита, например, сшита без сшивания изоляционного слоя. Кроме того, вторая полупроводниковая полимерная композиция внешнего полупроводникового слоя может быть сшита без сшивания изоляционного слоя или первой полупроводниковой композиции внутреннего полупроводникового слоя.

Смешивание в расплаве означает смешивание выше температуры плавления по меньшей мере основного полимерного компонента (компонентов) полученной смеси и его проводят, например, без ограничения, при температуре по меньшей мере на 15 °C выше температуры плавления или размягчения полимерного компонента (компонентов).

Термин «(со)экструзия» означает в настоящем описании, что в случае двух или более слоев указанные слои могут быть экструдированы на отдельных стадиях, или, по меньшей мере, два или все из указанных слоев могут быть соэкструдированы на одной и той же стадии экструзии, как хорошо известно в данной области техники. Термин

«(со)экструзия» означает в настоящем описании также, что весь или часть слоя (слоев) формируют одновременно с использованием одной или нескольких экструзионных головок. Например, тройную экструзию можно применять для формирования трех слоев. Если слой сформирован с использованием более чем одной экструзионной головки, то, например, слои могут быть экструдированы с использованием двух экструзионных головок, первая для формирования внутреннего полупроводникового слоя и внутренней части изоляционного слоя, а вторая головка для формирования внешней части изоляционного слоя и внешнего полупроводникового слоя.

Как хорошо известно, полимер согласно настоящему изобретению и необязательные и предпочтительные первая и вторая полупроводниковые композиции могут быть получены до или во время способа изготовления кабеля.

Полимеры, необходимые для изготовления кабеля согласно настоящему изобретению, могут быть обеспечены в способе изготовления кабеля в форме порошка, гранул или пеллет. Под пеллетами здесь понимают, как правило, любой полимерный продукт, который формируют из полученного в реакторе полимера (полученного непосредственно из реактора) путем постреакторной модификации для получения частиц твердого полимера.

Стадию (а) смешивания (в расплаве) обеспеченной полимерной композиции согласно настоящему изобретению и предпочтительных первой и второй полупроводниковых композиций можно проводить в экструдере для кабеля. Этап а) способа изготовления кабеля может, необязательно, включать отдельную стадию смешивания, например, в смесителе, расположенном в соединении и предшествующем кабельному экструдеру в линии производства кабеля. Смешивание в предшествующем отдельном смесителе можно осуществлять путем смешивания с внешним нагревом (нагрев с помощью внешнего источника) или без указанного нагрева компонента (компонентов).

Любой сшивающий агент может быть введен до способа изготовления кабеля или во время стадии (а) смешивания (в расплаве). Например, сшивающий агент, а также необязательный дополнительный компонент (компоненты), такой как добавка (добавки), уже могут присутствовать в применяемых полимерах. Сшивающий агент вводят, например, в виде пропитки, на частицы твердого полимера, например, гранулы.

Смесь расплава полимерной композиции, полученная на стадии (а) смешивания (в расплаве), может состоять из полимерной композиции согласно настоящему изобретению в качестве единственного полимерного компонента (компонентов). Необязательную и

предпочтительную добавку (добавки) можно вводить в полимерную композицию как есть или в виде смеси с полимерным носителем, то есть в форме так называемого концентрата.

Необязательное сшивание можно проводить при повышенной температуре, которую выбирают, как хорошо известно, в зависимости от типа сшивающего агента. Например, типичными являются, без ограничения, температуры выше 150 °С, такие как от 160 до 350 °С.

Для способа согласно настоящему изобретению подходят температуры и устройства для переработки, хорошо известные в данной области техники, например, обычные смесители и экструдеры, такие как одношнековые или двухшнековые экструдеры.

Преимущества варианта реализации, в котором полупроводниковые слои и изоляционный слой являются несшитыми, включают:

- Оптимальные электрические характеристики системы изоляции кабеля постоянного тока высокого напряжения.
- Соединение кабелей весьма целесообразно благодаря несшитому термопластичному изоляционному составу.
- Не требуется ждать некоторое время для прохождения тепла через изоляционный и полупроводниковые слои, поскольку указанные слои являются несшитыми. Общая эффективность производства повышается, особенно в применениях высокого напряжения с толстым слоем изоляции, поскольку полупроводниковые слои и изоляционный слой не нужно сшивать.
- Возможна надежная высокоскоростная экструзия, приводящая к более длительным стабильным периодам производства при более высокой скорости и качестве экструзии благодаря отсутствию риска подвулканизации (нежелательного преждевременного сшивания) в полупроводниковых и изоляционных слоях.
- Этап дегазации может быть исключен, что ускоряет весь процесс производства кабеля, поскольку не образуются нежелательные побочные продукты, то есть продукты разложения, образующиеся из сшивающего агента.

Кроме того, полимерные композиции в соответствии с настоящим изобретением, содержащие смесь ПЭНП с полипропиленом (ПП) и компатибилизатором, обладают исключительно низкой проводимостью, а также улучшенными термомеханическими характеристиками, т.е. более высокими термомеханическими характеристиками, чем у чистого ПЭНП.

Толщина изоляционного слоя кабеля, например силового кабеля постоянного тока, такого как силовой кабель постоянного тока высокого напряжения, обычно составляет 2 мм или более, например, по меньшей мере 3 мм, например, по меньшей мере от 5 до 100 мм, особенно от 5 до 50 мм, например от 5 до 40 мм, например от 5 до 35 мм, при измерении по поперечному сечению изоляционного слоя кабеля.

Толщина внутреннего и внешнего полупроводниковых слоев обычно меньше толщины изоляционного слоя, и в силовых кабелях HVDC может составлять, например, более 0,1 мм, например, от 0,3 до 20 мм, от 0,3 до 10 мм, для внутренних полупроводниковых и внешних полупроводниковых слоев. Толщина внутреннего полупроводникового слоя может составлять 0,3-5,0 мм, например, 0,5-3,0 мм, например, 0,8-2,0 мм. Толщина внешнего полупроводникового слоя может составлять от 0,3 до 10 мм, например, от 0,3 до 5 мм, например, от 0,5 до 3,0 мм, особенно от 0,8 до 3,0 мм. Специалистам в данной области техники очевидно, что толщина слоев кабеля постоянного тока зависит от предполагаемого уровня напряжения кабеля конечного применения и может быть выбрана соответствующим образом.

Предпочтительные варианты реализации настоящего изобретения могут быть объединены друг с другом любым способом для дальнейшего определения изобретения.

Далее настоящее изобретение будет описано со ссылкой на следующие неограничительные примеры и фигуры.

На фиг. 1 (и в таблице 2) показаны результаты электропроводности для композиций согласно настоящему изобретению (ПИ 1) и (ПИ 2) и сравнительной композиции (СП 1).

Методы определения

Если в описании или в экспериментальной части не указано иное, то для измерения свойств применяли следующие методы.

Масс. %: % по массе

Показатель текучести расплава

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли в соответствии с ISO 1133 и указывали в г/10 мин. ПТР является показателем текучести и, следовательно, технологичности полимера. Чем выше показатель текучести расплава, тем ниже вязкость полимера. ПТР определяли при 190 °C для полиэтилена и при 230 °C для полипропилена. ПТР может

быть определен при различных нагрузках, таких как 2,16 кг (ПТР₂), 5,0 кг (ПТР₅) или 21,6 кг (ПТР₂₁).

Молекулярная масса

Mz, Mw, Mn и MMR измеряли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) в соответствии со следующим методом:

Среднемассовую молекулярную массу Mw и молекулярно-массовое распределение (MMR = Mw/Mn, где Mn представляет собой среднечисленную молекулярную массу, а Mw представляет собой среднемассовую молекулярную массу; Mz представляет собой z-среднюю молекулярную массу), измеряли в соответствии с ISO 16014- 4: 2003 и ASTM D 6474-99. Прибор Waters Alliance GPCV 2000, снабженный детектором по показателю преломления и поточным вискозиметром, применяли с 2 колонками GMHXL-HT и 1 колонкой G7000HXL-HT TSK-gel производства TosoHaas, и 1,2,4-трихлорбензолом (ТХБ, стабилизированный 250 мг/л 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола) в качестве растворителя, при 140 °С и при постоянном расходе 1 мл/мин. В каждом анализе вводили 209,5 мкл раствора образца. Набор колонок был откалиброван при помощи универсальной калибровки (в соответствии с ISO 16014-2: 2003) с использованием по меньшей мере 15 стандартов полистирола (ПС) с узким MMR в диапазоне от 1 кг/моль до 12 000 кг/моль. Константы Марка-Хувинка были использованы, как указано в ASTM D 6474-99. Все образцы готовили путем растворения 0,5 – 4,0 мг полимера в 4 мл (при 140 °С) стабилизированного ТХБ (аналогичного подвижной фазе) и выдерживания в течение максимум 3 часов при максимальной температуре 160 °С, при непрерывном встряхивании перед отбором проб в прибор для ГПХ.

Плотность

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП): плотность измеряли в соответствии с ISO 1183-2. Подготовку образца выполняли в соответствии с ISO 1872-2 Таблица 3 Q (литье под давлением).

Растворимые в ксилоле (РК)

Растворимые в ксилоле вещества определяли при 23 °С в соответствии с ISO 6427.

Метод постоянного тока

Из пеллет испытываемой полимерной композиции, то есть полимерной композиции согласно настоящему изобретению, отливали под давлением круглые пластины с использованием рамы из нержавеющей стали толщиной 0,5 мм с круглым отверстием 330 мм. Конечные пластины, следовательно, имели толщину 0,5 мм и диаметр 330 мм. Между полимером и поверхностями пресса помещали майларовые пленки.

Затем исследуемую полимерную композицию прессовали при 130 °С в течение 60 с при давлении 2 МПа. После этого давление увеличивали до 20 МПа, в то время как температуру постепенно увеличивали до достижения 180 °С через 200 с. Температуру поддерживали постоянной при 180 °С в течение 340 с, в течение которых протекало полное сшивание пластины по действием пероксида, если он присутствовал в исследуемой полимерной композиции. Наконец, температуру снижали со скоростью охлаждения 15 °С/мин, до достижения комнатной температуры, и сбрасывали давление.

Источник высокого напряжения подключали к верхнему электроду для подачи напряжения на испытываемый образец. Результирующий ток через образец, то есть образец полимерной композиции согласно настоящему изобретению, измеряли с помощью электрометра. Измерительная ячейка представляла собой систему с тремя латунными электродами, помещенными в термостат при 70 °С. Диаметр измерительного электрода составлял 100 мм.

Было приложено постоянное напряжение 15 кВ, в результате чего среднее электрическое поле составило 30 кВ/мм. Ток через пластину, т.е. полимерную композицию согласно настоящему изобретению, регистрировали в течение 11 часов, и ток за указанное время использовали для расчета проводимости изоляции при 30 кВ/мм. Затем напряжение увеличивали до 22,5 кВ, в результате чего среднее электрическое поле составило 45 кВ/мм. Ток через пластину, т.е. полимерную композицию согласно настоящему изобретению, регистрировали в течение 6 часов, и ток за указанное время использовали для расчета проводимости изоляции при 45 кВ/мм. Затем напряжение увеличивали до 30 кВ, в результате чего среднее электрическое поле составило 60 кВ/мм. Ток через пластину, т.е. полимерную композицию согласно настоящему изобретению, регистрировали в течение 6 часов, и ток за указанное время использовали для расчета проводимости изоляции при 60 кВ/мм.

Динамический термомеханический анализ (ДТМА)

Динамический механический термический анализ (ДТМА) выполняли с использованием прямоугольной торсионной установки в соответствии с ISO 6721-7. Температуру повышали со скоростью 2 К/мин от -50 °С до достижения плавления. Частота составляла 1 Гц.

Экспериментальная часть

Были использованы следующие материалы:

Полиэтилен низкой плотности, т.е. полимер ПЭНП - Коммерчески доступный полиэтилен низкой плотности (**ПЭНП₉₃₀**), т.е. Bormed™ LE6609-PH с плотностью 930 кг/м³, доступный от Borealis Polyolefine GmbH (Австрия), включен во все примеры согласно изобретению 1 и 2 и сравнительный пример (т.е. **ПИ 1**, **ПИ 2** и **СП 1**).

Полипропилен (ПП) Коммерчески доступные гетерофазные сополимеры, содержащие пропиленовый статистический сополимер в качестве матричной фазы (RANECO), то есть Bormed™ SC876CF, доступный от Borealis Polyolefine GmbH (Австрия), включены в оба примера согласно изобретению 1 и 2 (**ПИ 1** и **ПИ 2**).

Компатибилизатор

Коммерчески доступный мультимодальный этиленовый сополимер (**ЛПЭНП**), то есть Anteo™ FK1820A, доступный от Borouge Pte Ltd (Сингапур), включен в пример согласно изобретению (**ПИ 1**).

Коммерчески доступный олефиновый блок-сополимер (« **Сополимер**») INFUSE™ 9807, доступный от DowDuPont (Олефиновый блок-сополимер), имеющий плотность 866 кг/м³ , включен в пример согласно изобретению (**ПИ 2**).

Полиэтилен низкой плотности, т.е. полимер ПЭНП: коммерчески доступный полимер ПЭНП (гомополимер ПЭНП, **ПЭНП₉₃₀**) имеет свойства, показанные в таблице 1:

Таблица 1: Свойства полимера ПЭНП (гомополимер **ПЭНП**, **ПЭНП₉₃₀**)

Свойства основной смолы	ПЭНП
-------------------------	------

ПТР ₂ , 190 °С [г/10 мин]	0,3
Плотность [кг/м ³]	930
Модуль упругости при растяжении	350 МПа
Модуль упругости при изгибе	330 МПа

Таблица 2: Полимерные композиции согласно настоящему изобретению (ПИ 1 и ПИ 2) и эталонные (сравнительные) композиции (СП 1), а также результаты по электропроводности полимерных композиций:

	СП 1	ПИ 1	ПИ 2
ПЭНП ₉₃₀ [масс. %]	100	94	94
ЛПЭНП [масс. %]	0	1	0
Сополимер [масс. %]	0	0	1
ПП [масс. %]	0	5	5
Проводимость постоянного тока при 90 °С [фСм/м]			
30 кВ/мм	41,9	23,2	19,5
45 кВ/мм	72,8	26,2	23,1
60 кВ/мм	87,4	27,6	25,4
Температура плавления дТМА [°С]	116	120	120

Температуру плавления дТМА определяют как температуру, при которой модуль накопления при сдвиге G' составляет 2 МПа.

Примеры

Как видно из Таблицы 2, полимерные композиции примеров согласно изобретению (ПИ 1 и ПИ 2) демонстрируют превосходную низкую проводимость по постоянному току. Кроме того, проводимость по постоянному току значительно падает, когда чистый ПЭНП улучшают согласно настоящему изобретению. Полимерные композиции согласно настоящему изобретению особенно подходят для силовых кабелей постоянного тока, предпочтительно для силовых кабелей постоянного тока высокого напряжения.

Кроме того, более высокие термомеханические характеристики проиллюстрированы в таблице 2 в настоящем документе. Как можно видеть, эффективная температура плавления смесей ПЭНП/ПП, т.е. полимерных композиций согласно настоящему изобретению, примерно на 4 °С выше, чем для того же ПЭНП без ПП. Это не может считаться огромной разницей, однако для кабелей HVDC, где максимальная температура перегрузки составляет ~ 105 °С, такое улучшение может иметь большое значение. Это может предложить возможность использования термопластичных смесей на основе ПЭНП для будущей изоляции HVDC.

Формула изобретения:

1. Полимерная композиция, содержащая
 - a) полиэтилен низкой плотности (ПЭНП);
 - b) полипропилен (ПП) и;
 - c) компатибилизатор.

2. Полимерная композиция по п.1, отличающаяся тем, что проводимость полимерной композиции составляет 40 фСм/м или менее, более предпочтительно, 35 фСм/м или менее, более предпочтительно, 30 фСм/м или менее, например, от 0,1 фСм/м до 30 фСм/м, более предпочтительно, от 0,5 фСм/м до 25 фСм/м, при измерении при 30 кВ/мм в соответствии с методом измерения проводимости постоянного тока, как описано в разделе «Методы определения».

3. Полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что проводимость полимерной композиции составляет 70 фСм/м или менее, более предпочтительно, 50 фСм/м или менее, более предпочтительно, 40 фСм/м или менее, например, от 0,1 фСм/м до 40 фСм/м, более предпочтительно, от 0,5 фСм/м до 30 фСм/м, при измерении при 45 кВ/мм в соответствии с методом проводимости постоянного тока, как описано в разделе «Методы определения».

4. Полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что проводимость полимерной композиции составляет 80 фСм/м или менее, более предпочтительно, 60 фСм/м или менее, более предпочтительно, 40 фСм/м или менее, например, от 0,1 фСм/м до 40 фСм/м, более предпочтительно, от 0,5 фСм/м до 30 фСм/м, при измерении при 60 кВ/мм в соответствии с методом измерения проводимости постоянного тока, как описано в разделе «Методы определения».

5. Полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что проводимость полимерной композиции ниже по меньшей мере на 10 %, например, по меньшей мере на 30 % или, например, на 50 % ниже, чем проводимость идентичной в других отношениях полимерной композиции, не содержащей ни ПП, ни компатибилизатор, при измерении в соответствии с методом измерения проводимости постоянного тока, как описано в разделе «Методы определения», при электрическом

напряжении, равном 30 кВ/мм или более, например, равном 45 кВ/мм или более, например, до 60 кВ/мм.

6. Полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что ПЭНП представляет собой гомополимер ПЭНП или сополимер ПЭНП по меньшей мере с одним неполярным сомономером.

7. Полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что ПП представляет собой пропиленовый сополимер с одним или несколькими сомономерами.

8. Полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что ПЭНП а) присутствует в количестве по меньшей мере 55 масс. %, предпочтительно, по меньшей мере 80 масс. %, например, по меньшей мере 89 масс. %, например, от 91 до 97 масс. % относительно общей массы полимерной композиции в целом, и/или

где ПП б) присутствует в количестве от 0,01 до 40 масс. %, например, от 0,01 до 20 масс. %, предпочтительно, от 1,0 до 10 масс. %, относительно общей массы полимерной композиции в целом, и/или

где компатибилизатор с) присутствует в количестве от 0,01 до 10 масс. %, например, от 0,01 до 5 масс. % или от 0,005 до 5 масс. %, например, от 0,001 до 2 масс. %, например, от 0,005 до 1,5 масс. %, например, от 0,02 до 1,3 масс. %, относительно общей массы полимерной композиции в целом.

9. Полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что ПЭНП выбран из гомополимера ПЭНП и сополимера ПЭНП этилена с одним или несколькими сомономерами; и/или

отличающаяся тем, что ПП выбран из гомополимера пропилена или сополимера пропилена с одним или несколькими сомономерами, предпочтительно с этиленом или высшими альфа-олефинами, или любых смесей указанных полимеров; и/или

где ПП представляет собой статистический сополимер пропилена или гетерофазный сополимер пропилена; и/или

где компатибилизатор представляет собой этиленовый сополимер, например, унимодальный или мультимодальный этиленовый сополимер или олефиновый блок-сополимер.

10. Полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что полипропилен представляет собой гетерофазный сополимер, содержащий пропиленовый статистический сополимер в качестве матричной фазы (РАНЕСО) или гетерофазный сополимер, содержащий пропиленовый гомополимер в качестве матричной фазы (НЕСО).
11. Полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что компатибилизатор представляет собой мультимодальный этиленовый сополимер или олефиновый блок-сополимер.
12. Полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что компатибилизатор представляет собой ЛПЭНП, такой как мультимодальный ЛПЭНП.
13. Полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что температура плавления (ДТМА), которую определяют как температуру, при которой модуль накопления при сдвиге G' составляет 2 МПа, составляет, по меньшей мере 118 °С, предпочтительно, по меньшей мере 119 °С, например, по меньшей мере 120 °С.
14. Полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что полимерная композиция не является сшитой.
15. Несшитая полимерная композиция по п. 14, содержащая
- a) по меньшей мере 55 масс. % гомополимера полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) или сополимера ПЭНП с неполярным сомономером;
 - b) от 1,0 до 40 масс. % полипропиленового сополимера (ПП) и;
 - c) от 0,25 до 10 масс. % ЛПЭНП или олефинового блок-сополимера; как например
- a) по меньшей мере 55 масс. % гомополимера полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) или сополимера ПЭНП с неполярным сомономером;
 - b) от 1,0 до 30 масс. % полипропиленового сополимера (ПП) и;
 - c) от 0,25 до 5,0 масс.% ЛПЭНП или олефинового блок-сополимера.

16. Несшитая полимерная композиция по п. 14, содержащая
 - а) по меньшей мере 55 масс. % гомополимера полиэтилена низкой плотности (ПЭНП);
 - б) от 1,0 до 40 масс. % полипропиленового сополимера (ПП) и;
 - с) от 0,25 до 10 масс. % ЛПЭНП.

17. Несшитая полимерная композиция по п. 14, содержащая
 - а) по меньшей мере 55 масс. % гомополимера полиэтилена низкой плотности (ПЭНП);
 - б) от 1 до 40 масс. % гетерофазного полипропиленового сополимера или статистического гетерофазного полипропиленового сополимера (ПП) и;
 - с) от 0,25 до 10 масс. % ЛПЭНП.

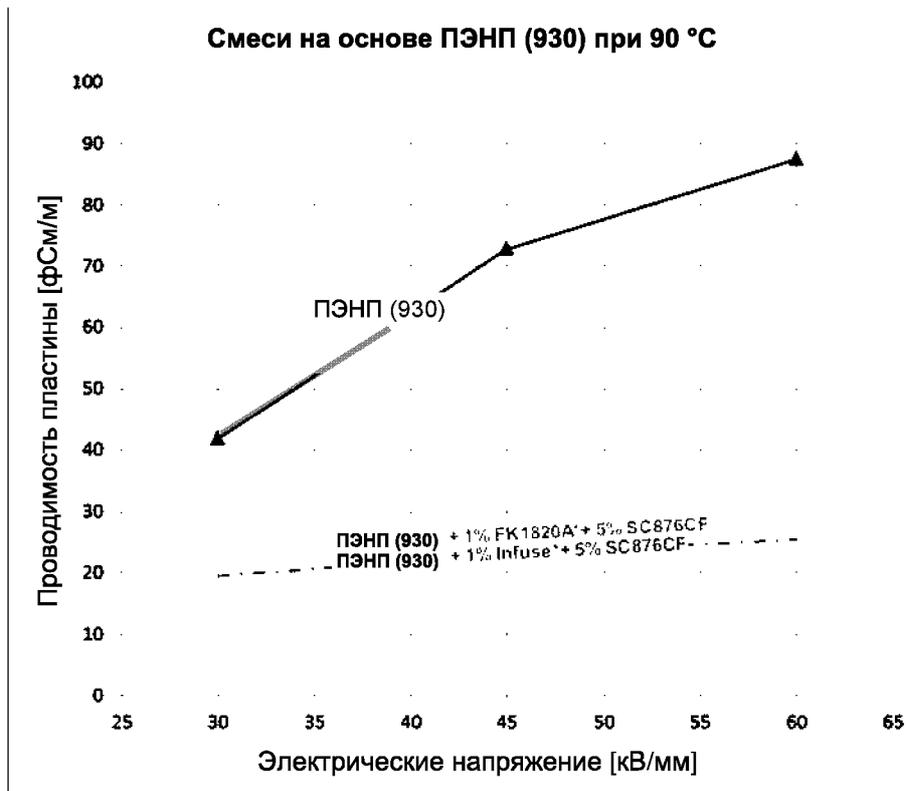
18. Изоляционный слой, содержащий полимерную композицию по любому из пп. 1 – 17.

19. Кабель, содержащий один или более проводников, окруженных по меньшей мере изоляционным слоем, причем указанный изоляционный слой содержит полимерную композицию по любому из пп. 1 – 17.

20. Кабель по п. 19, представляющий собой силовой кабель, предпочтительно силовой кабель постоянного тока (DC).

21. Способ получения кабеля по пп. 19 – 20, включающий следующие стадии:
 - нанесения на проводник, предпочтительно путем (со)экструзии, по меньшей мере изоляционного слоя, причем изоляционный слой содержит полимерную композицию по любому из пп. 1 – 17.

22. Применение полимерной композиции по любому из пп. 1 – 17 для получения изоляционного слоя в кабеле, предпочтительно в кабеле постоянного тока.



Фигура 1