

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040293**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.05.18

(21) Номер заявки
201892453

(22) Дата подачи заявки
2017.06.20

(51) Int. Cl. **H01B 3/44** (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)
H01B 9/02 (2006.01)

(54) КАБЕЛЬ С ИЗОЛЯЦИОННЫМ СЛОЕМ НИЗКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

(31) **16175585.5**

(32) **2016.06.21**

(33) **EP**

(43) **2019.05.31**

(86) **PCT/EP2017/065134**

(87) **WO 2017/220609 2017.12.28**

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

(72) Изобретатель:
**Хагстранд Пер-Ола, Энглунд Вильгот,
Андерссон Йохан, Эрикссон Виржини,
Смедберг Анника, Нильссон Ульф,
Нильсен Карл, Гкурмпис Томас (SE),
Гитсас Антониос (AT), Андерссон
Маттиас, Мюллер Кристиан (SE)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) **WO-A1-2011113686**

DATABASE WPI Week 199347 Thomson Scientific, London, GB; AN 1993-371305 XP002764002, & JP H05 266723 A (SUMITOMO ELECTRIC CO) 15 October 1993 (1993-10-15) abstract

DATABASE WPI Week 200420 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-206790 XP002764003, & JP 2003 308740 A (HITACHI CABLE LTD) 31 October 2003 (2003-10-31) abstract

DATABASE WPI Week 201107 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-M46739 XP002764004, & CN 101 824 199 A (DALIAN SAMAT NEW CHEM CORP) 8 September 2010 (2010-09-08) abstract

(57) В патенте предложен кабель, содержащий один или более проводников, окруженных по меньшей мере внутренним полупроводящим слоем, изоляционным слоем и внешним полупроводящим слоем, в указанном порядке, где указанный изоляционный слой содержит по меньшей мере 90 мас.% полимерной композиции, причем указанная полимерная композиция содержит (I) от 80,0 до 99,9 мас.% гомополимера или сополимера ПЭНП; и (II) от 0,1 до 20,0 мас.%. (i) сверхвысокомолекулярного полиэтилена, имеющего Mw по меньшей мере 1000000; или (ii) полиэтилена средней плотности (ПЭСП), полученного с применением одноцентрового катализатора и имеющего плотность от 925 до 940 кг/м³ или линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), полученного с применением одноцентрового катализатора и имеющего плотность от 910 до 925 кг/м³, где полимерная композиция изоляционного слоя имеет проводимость 20,0 фСм/м или менее. Также предложен способ изготовления указанного кабеля.

B1**040293****040293****B1**

Изобретение относится к применению смесей, содержащих полимеры полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), в изоляционных слоях кабелей, таких как кабели постоянного тока. В частности, настоящее изобретение относится к комбинации ПЭНП с небольшими количествами вторичного полимера, выбранного из ЛПЭНП, ПЭСП или СВМПЭ, для обеспечения неожиданно установленного способа получения изоляционных слоев кабелей с чрезвычайно низкой проводимостью.

Смеси согласно настоящему изобретению можно применять в сшитой или не сшитой форме, при этом в последнем случае исключается необходимость присутствия сшивающего агента и исключается необходимость проведения процедуры дегазации после сшивания для удаления побочных продуктов на основе сшивающего агента.

Как в случае сшитых, так и в случае не сшитых смесей, проводимость полученной композиции и, следовательно, изоляционного слоя является более низкой по сравнению с применением только ПЭНП.

Уровень техники

Полиолефины, полученные в способе с высоким давлением (НР), широко используют в областях, в которых к полимерам предъявляют высокие требования, в которых полимеры должны удовлетворять высоким механическим и/или электрическим требованиям. Например, в силовых кабелях, в частности, в кабелях среднего напряжения (MV), и особенно в кабелях высокого напряжения (HV) и сверхвысокого напряжения (EHV), электрические свойства полимерной композиции, применяемой в кабеле, имеют важное значение. Кроме того, важные электрические свойства могут различаться при различных применениях кабеля, как в случае различия между применениями кабеля переменного тока (AC) и кабеля постоянного тока (DC).

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

Полимерный материал в одном или более из указанных слоев часто сшивают для улучшения, например, термостойкости и сопротивления к деформации, характеристик ползучести, механической прочности, химостойкости и абразивостойкости. В процессе реакции сшивания преимущественно образуются сшивки (мостики). Сшивание можно проводить путем применения, например, соединения, обеспечивающего образование свободных радикалов, которое обычно включают в слой материала перед экструзией слоя(ев) на проводник. После получения слоев кабеля кабель подвергают стадии сшивания для иницирования образования радикалов и, таким образом, реакции сшивания.

Пероксиды широко применяют в качестве соединений, обеспечивающих образование свободных радикалов. Получающиеся продукты разложения пероксидов могут включать летучие побочные продукты, которые обычно являются нежелательными, поскольку, например, могут оказывать отрицательное влияние на электрические свойства кабеля. Следовательно, образование летучих продуктов разложения, таких как метан, обычно сводят к минимуму или их удаляют после стадий сшивания и охлаждения. Такая стадия удаления, обычно известная как стадия дегазации, требует времени и затрат энергии, что приводит к дополнительным расходам. Следует иметь в виду, что сшитый полиэтиленовый материал является термореактивным.

ПЭНП также является идеальным материалом для получения кабеля с точки зрения чистоты. ПЭНП можно получать в очень чистой форме без примесей. Напротив, полимеры низкого давления обычно содержат больше геля и остатков катализаторов, что может приводить к дефектам в кабеле.

Для увеличения пропускной способности экструдированных высоковольтных кабелей постоянного тока (HVDC) необходимо увеличить напряжение. В HVDC кабелях изоляция нагревается током утечки. Нагрев пропорционален проводимости изоляции $\times$ напряжение². Таким образом, если напряжение увеличивается, образуется больше тепла. Это может приводить к тепловому пробое с последующим электрическим пробоем. Таким образом, для увеличения пропускной способности требуется изоляционный материал с очень низкой электропроводностью. В одном из вариантов реализации напряжение можно увеличивать с самого высокого применяемого в настоящее время напряжения 320 до 640 кВ или более.

Авторы настоящего изобретения исследовали возможность снижения проводимости при помощи комбинации ПЭНП со вторичным полимером. В то же время вторичный полимер обычно представляет собой полимер, получаемый с применением катализатора полимеризации олефинов, и поэтому содержание остатков катализатора может являться высоким. Это приводит к большому риску механического разрушения по сравнению с сшитым полиэтиленом. Тем не менее, авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что комбинация небольших количеств ПЭСП или ЛПЭНП и ПЭНП, полученных с применением одностороннего катализатора, приводит к заметному снижению проводимости в термопластичных и сшитых изоляционных слоях даже при очень низких содержаниях полимера.

Термопластичный ПЭНП обладает рядом преимуществ в качестве изоляции кабелей по сравнению с термореактивным сшитым ПЭ. Поскольку полимер является не сшитым, отсутствует возможность иницированной пероксидом преждевременной вулканизации. Кроме того, не требуется стадия дегазации для удаления продуктов разложения пероксида. Исключение стадий сшивания и дегазации может приводить к более быстрому, менее сложному и более экономичному способу получения кабеля. Тем не менее, отсутствие сшитого материала может приводить к снижению термостойкости и, следовательно,

значительным проблемам с ползучестью. Таким образом, для обеспечения полимерного материала, который можно применять без сшивания в изоляционном слое кабеля, необходимы лучшие термомеханические свойства.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что комбинация ПЭНП с небольшим количеством полученного с применением одноцентрового катализатора ЛПЭНП, полученного с применением одноцентрового катализатора ПЭСП или материала на основе СВМПЭ может обеспечивать смесь, такую как термопластичная смесь, которая идеально подходит для изготовления кабеля. На удивление указанные смеси имеют гораздо меньшую проводимость по сравнению с соответствующим индивидуальным ПЭНП и характеризуются отсутствием диэлектрического пробоя.

Применение в настоящем изобретении ПЭНП само по себе не является новым и ранее было предложено в литературе. Кроме того, возможность применения не сшитого ПЭНП в изоляционном слое кабеля не является новой. В документе WO2011/113685 для применения в изоляционном слое кабеля предложен ПЭНП с плотностью 922 кг/м³ и ПТР₂ 1,90 г/10 мин. В документе WO 2011/113685 также предложено применение других индивидуальных полимеров в не сшитом изоляционном слое кабеля.

В документе WO 2011/113686 для изготовления сшитой полимерной композиции, которую можно применять в изоляционном слое кабеля, применяют смесь ПЭНП и ПЭВП.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что некоторые ПЭНП можно комбинировать с небольшими количествами ЛПЭНП, ПЭСП или СВМПЭ с получением смеси, которая обладает отличными электрическими свойствами. В частности, авторы настоящего изобретения обнаружили, что смеси согласно настоящему изобретению обладают чрезвычайно низкой проводимостью как в не сшитой, так и в сшитой формах.

Таким образом, указанные смеси идеально подходят для применения в изоляционном слое силового кабеля постоянного тока (DC), и такие смеси позволяют применять кабели при более высоких напряжениях, чем возможны в настоящее время.

Краткое описание изобретения

Таким образом, в одном из аспектов настоящего изобретения предложен кабель, содержащий один или более проводников, окруженных по меньшей мере внутренним полупроводящим слоем, изоляционным слоем и внешним полупроводящим слоем, в указанном порядке, где указанный изоляционный слой содержит по меньшей мере 90 масс.% полимерной композиции, причем указанная полимерная композиция содержит

- (I) от 80,0 до 99,9 мас.% гомополимера или сополимера ПЭНП; и
- (II) от 0,1 до 20,0 мас.%,
 - (i) сверхвысокомолекулярного полиэтилена, имеющего Mw по меньшей мере 1000000; или
 - (ii) полиэтилена средней плотности (ПЭСП), полученного с применением одноцентрового катализатора и имеющего плотность от 925 до 940 кг/м³, или линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), полученного с применением одноцентрового катализатора и имеющего плотность от 910 до 925 кг/м³;

и где полимерная композиция изоляционного слоя имеет проводимость 20,0 фСм/м или менее, определенную способом С при средней напряженности электрического поля 80 кВ/мм и 70°C.

Во всех вариантах реализации согласно настоящему изобретению предпочтительно, чтобы полимерная композиция изоляционного слоя имела проводимость 10 фСм/м или менее, предпочтительно 5,0 фСм/м или менее, более предпочтительно 2,0 фСм/м или менее, при измерении в соответствии со способом измерения проводимости по постоянному току, как описано в разделе "Способ определения А".

Во всех вариантах реализации согласно настоящему изобретению предпочтительно, чтобы изоляционный слой имел проводимость 10 фСм/м или менее, предпочтительно 5,0 фСм/м или менее при измерении в соответствии со способом измерения проводимости по постоянному току, как описано в разделе "Способ определения А".

Во всех вариантах реализации предпочтительно, чтобы проводимость полимерной композиции изоляционного слоя составляла $1,0 \times 10^{-14}$ См/см или менее при измерении в соответствии со способом измерения проводимости по постоянному току, как описано в разделе "Способы определения В".

В другом аспекте настоящего изобретения предложен кабель, содержащий один или более проводников, окруженных, по меньшей мере, внутренним полупроводящим слоем, не сшитым изоляционным слоем и внешним полупроводящим слоем, в указанном порядке, где указанный изоляционный слой содержит по меньшей мере 90 мас.% полимерной композиции, причем указанная полимерная композиция содержит

- (I) от 80,0 до 99,9 мас.% гомополимера или сополимера ПЭНП, предпочтительно имеющего плотность от 927 до 940 кг/м³; и
- (II) от 0,1 до 20,0 мас.% сверхвысокомолекулярного полиэтилена, имеющего Mw по меньшей мере 1000000.

В указанном варианте реализации предпочтительно, чтобы проводимость полимерной композиции изоляционного слоя составляла $1,0 \times 10^{-14}$ См/см или менее например, $1,0 \times 10^{-16}$ См/см или менее при из-

мерении в соответствии со способом измерения проводимости по постоянному току, как описано в разделе "Способы определения В".

Предпочтительно изоляционный слой в указанном варианте реализации является не сшитым, и, следовательно, измерение проводимости проводят на не сшитом изоляционном слое.

В другом аспекте настоящего изобретения предложен кабель, содержащий один или более проводников, окруженных по меньшей мере внутренним полупроводящим слоем, сшитым изоляционным слоем и внешним полупроводящим слоем, в указанном порядке, где указанный изоляционный слой содержит по меньшей мере 90 мас.% полимерной композиции, причем указанная полимерная композиция содержит

(I) от 80,0 до 99,9 мас.% гомополимера или сополимера ПЭНП; и

(II) от 0,1 до 20,0 мас.% полиэтилена средней плотности (ПЭСР), полученного с применением одноцентрового катализатора и имеющего плотность от 925 до 940 кг/м³, или линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), полученного с применением одноцентрового катализатора и имеющего плотность от 910 до 925 кг/м³.

В другом аспекте настоящего изобретения предложен кабель, содержащий один или более проводников, окруженных по меньшей мере внутренним полупроводящим слоем, не сшитым изоляционным слоем и внешним полупроводящим слоем, в указанном порядке, где указанный изоляционный слой содержит по меньшей мере 90 мас.% полимерной композиции, причем указанная полимерная композиция содержит

(I) от 80,0 до 99,9 мас.% гомополимера или сополимера ПЭНП; и

(II) от 0,1 до 20,0 мас.% линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), полученного с применением одноцентрового катализатора и имеющего плотность от 910 до 925 кг/м³.

В другом аспекте настоящего изобретения предложен кабель, содержащий один или более проводников, окруженных по меньшей мере внутренним полупроводящим слоем, сшитым изоляционным слоем и внешним полупроводящим слоем, в указанном порядке, где указанный изоляционный слой содержит по меньшей мере 90 мас.% полимерной композиции, причем указанная полимерная композиция содержит

(I) от 80,0 до 99,9 мас.% гомополимера или сополимера ПЭНП; и

(II) от 0,1 до 20,0 мас.% полиэтилена средней плотности (ПЭСР), полученного с применением одноцентрового катализатора и имеющего плотность от 925 до 940 кг/м³.

Предпочтительно сшитая или не сшитая полимерная композиция изоляционного слоя в указанном варианте реализации имеет проводимость менее 5,0 фСм/м, предпочтительно менее 2,0 фСм/м при измерении в соответствии со способом измерения проводимости по постоянному току, как описано в разделе "Способы определения А".

Предпочтительно сшитая или не сшитая полимерная композиция изоляционного слоя в указанном варианте реализации имеет проводимость 20 фСм/м или менее, например, 10 фСм/м или менее, при измерении в соответствии со способом измерения проводимости по постоянному току, как описано в разделе "Способы определения С".

Предпочтительно сшитая или не сшитая полимерная композиция изоляционного слоя в указанном варианте реализации имеет проводимость 10 фСм/м или менее, например, 5,0 фСм/м или менее, при измерении в соответствии со способом измерения проводимости по постоянному току, как описано в разделе "Способы определения D".

В частности, кабель согласно настоящему изобретению представляет собой силовой кабель постоянного тока (DC), предпочтительно работающий или способный работать при 320 кВ или более, например, 650 кВ или более.

В другом аспекте настоящего изобретения предложен способ изготовления кабеля, включающий стадии нанесения одного или более проводников, предпочтительно путем (со)экструзии, внутреннего полупроводящего слоя, изоляционного слоя и внешнего полупроводящего слоя, в указанном порядке, где изоляционный слой содержит полимерную композицию, как определено ранее в настоящем документе, и необязательно сшивания изоляционного слоя.

Определения

Применяемый в настоящем документе термин "молекулярная масса Mw" обозначает среднемассовую молекулярную массу. Применяемый в настоящем документе термин "молекулярная масса Mv" обозначает номинальную вязкостную молекулярную массу.

Не сшитые полимерные композиции или слои кабеля считаются термопластичными.

В настоящем документе полимерная композиция согласно настоящему изобретению также может называться полимерной смесью. Указанные термины используют взаимозаменяемо.

Полиэтилен низкой плотности, ПЭНП, согласно настоящему изобретению представляет собой полиэтилен, полученный в способе с применением высокого давления. Обычно полимеризацию этилена и необязательного(ых) дополнительного(ых) сомономер(ов) в способе с применением высокого давления проводят в присутствии инициатора(ов). Значение термина ПЭНП хорошо известно и представлено в литературе. Термин ПЭНП описывает и отличает полиэтилен высокого давления от полиэтиленов, полу-

ченных в присутствии катализатора полимеризации олефинов. ПЭНП имеют определенные типичные отличительные признаки, такие как отличающееся разветвленное строение.

Термин SSC обозначает продукт, полученный с применением одноцентрового катализатора.

Подробное описание изобретения

В настоящем изобретении требуется применение определенной полимерной композиции, содержащей полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и небольшие количества сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) или полученного с применением одноцентрового катализатора ЛПЭНП/ПЭСП, в изоляционном слое кабеля, особенно, силового кабеля, такого как силовой кабель постоянного тока (DC). Неожиданно, комбинация небольших количеств СВМПЭ или SSC ПЭСП/ЛПЭНП с ПЭНП позволяет получать изоляционный слой, который обладает пониженной, т.е. низкой, электрической проводимостью. Термины "пониженная" или "низкая" электрическая проводимость, применяемые в настоящем документе взаимозаменяемо, означают, что значение, полученное при измерении проводимости по постоянному току, как определено ниже в разделе "Способ определения", является низким, т.е. пониженным. Низкая электрическая проводимость является полезной для минимизации нежелательного образования тепла в изоляционном слое кабеля.

Кроме того, и неожиданно, некоторые из полимерных композиций согласно настоящему изобретению и, следовательно, изоляционный слой кабеля согласно настоящему изобретению имеют низкую электрическую проводимость без необходимости сшивания. Кроме того, несшитая изоляция по-прежнему обладает механическими свойствами, необходимыми для изоляционного слоя кабеля, предпочтительно силового кабеля постоянного тока, такими как, низкий модуль упругости при изгибе, хороший модуль упругости при растяжении и хорошее трещинообразующее напряжение.

ПЭНП

Полиэтилен низкой плотности, ПЭНП, согласно настоящему изобретению представляет собой полиэтилен, полученный в способе с применением высокого давления. Обычно полимеризацию этилена и необязательного(ых) дополнительного(ых) сомономер(ов) в способе с применением высокого давления проводят в присутствии инициатора(ов). Значение термина ПЭНП хорошо известно и представлено в литературе. Термин ПЭНП описывает и отличает полиэтилен высокого давления от полиэтиленов, полученных в присутствии катализатора полимеризации олефинов. ПЭНП имеют определенные типичные отличительные признаки, такие как отличающееся разветвленное строение.

ПЭНП, применяемый в композиции согласно настоящему изобретению, может иметь плотность от 915 до 940 кг/м³, предпочтительно от 918 до 935 кг/м³, особенно от 920 до 932 кг/м³, например, примерно от 922 до 930 кг/м³.

Полимер ПЭНП согласно настоящему изобретению может представлять собой полимер, имеющий высокую плотность. Плотность полимера ПЭНП составляет предпочтительно от 927 до 940 кг/м³, предпочтительно от 928 до 935 кг/м³, особенно от 929 до 932 кг/м³, например, примерно 930 кг/м³. В частности, когда полимерная композиция согласно настоящему изобретению содержит СВМПЭ, предпочтительным является применение ПЭНП "высокой плотности", т.е. ПЭНП с плотностью от 927 до 940 кг/м³.

ПТР₂ (2,16 кг, 190°C) полимера ПЭНП составляет предпочтительно от 0,05 до 30,0 г/10 мин, более предпочтительно от 0,1 до 20 г/10 мин, и наиболее предпочтительно от 0,1 до 10 г/10 мин, особенно от 0,1 до 5,0 г/10 мин. В предпочтительном варианте реализации ПТР₂ ПЭНП составляет от 0,1 до 4,0 г/10 мин, особенно от 0,5 до 4,0 г/10 мин, особенно от 1,0 до 3,0 г/10 мин.

Если ПЭНП представляет собой ПЭНП, имеющий "высокую плотность", предпочтительно, чтобы ПТР₂ составлял от 0,1 до 2,0 г/10 мин, особенно от 0,1 до 1,0 г/10 мин.

ПЭНП может иметь модуль упругости при растяжении (1 мм/мин ISO527-2) по меньшей мере 300 МПа, например, по меньшей мере 325 МПа. Возможны значения вплоть до 600 МПа.

ПЭНП может иметь модуль упругости при изгибе (ISO 178) по меньшей мере 300 МПа, например, по меньшей мере 320 МПа. Возможны значения вплоть до 600 МПа.

В полимерной композиции согласно настоящему изобретению можно использовать смесь нескольких ПЭНП, тем не менее, предпочтительно использовать один ПЭНП.

ПЭНП может представлять собой гомополимер этилена низкой плотности (обозначаемый в настоящем документе как гомополимер ПЭНП) или сополимер этилена низкой плотности с одним или более сомономерами (обозначаемый в настоящем документе, как сополимер ПЭНП). Один или более сомономеров сополимера ПЭНП предпочтительно выбраны из полярного(ых) сомономер(ов), неполярного(ых) сомономер(ов) или из смеси полярного(ых) сомономер(ов) и неполярного(ых) сомономер(ов). Кроме того, указанный гомополимер ПЭНП или сополимер ПЭНП необязательно может являться ненасыщенным.

В качестве полярного сомомера для сополимера ПЭНП можно применять сомономер(ы), содержащий(е) гидроксильную(ые) группу(ы), алкоксигруппу(ы), карбонильную(ые) группу(ы), карбоксильную(ые) группу(ы), простую(ые) эфирную(ые) группу(ы), сложноэфирную(ые) группу(ы) или их смесь. Более предпочтительно в качестве указанного полярного сомомера применяют сомономер(ы), содержащий(е) карбоксильную(ые) и/или сложноэфирную(ые) группу(ы). Более предпочтительно полярный(е) сомономер(ы) сополимера ПЭНП выбраны из группы акрилата(ов), метакрилата(ов), ацетата(ов) или лю-

бых их смесей.

В случае присутствия в указанном сополимере ПЭНП полярный(е) сомономер(ы) предпочтительно выбраны из группы алкилакрилатов, алкилметакрилатов или винилацетата или их смеси. Более предпочтительно указанные полярные сомомеры выбраны из C_1 - C_6 -алкилакрилатов, C_1 - C_6 -алкилметакрилатов или винилацетата. Более предпочтительно указанный сополимер ПЭНП представляет собой сополимер этилена с C_1 - C_4 -алкилакрилатом, таким как метил-, этил-, пропил- или бутилакрилат, или винилацетатом или любую их смесь.

В качестве неполярного(ых) сомономер(ов) для сополимера ПЭНП можно применять сомономер(ы), отличный(е) от указанных выше полярных сомономеров. Предпочтительно неполярные сомомеры отличны от сомономер(ов), содержащего(их) гидроксильную(ые) группу(ы), алкоксигруппу(ы), карбонильную(ые) группу(ы), карбоксильную(ые) группу(ы), простую(ые) эфирную(ые) группу(ы) или сложноэфирную(ые) группу(ы). Одна группа предпочтительных неполярных сомономеров включает, предпочтительно состоит из мононенасыщенного(ых) (= одна двойная связь) сомономер(ов), предпочтительно олефинов, предпочтительно альфа-олефинов, более предпочтительно C_3 - C_{10} альфа-олефинов, таких как пропилен, 1-бутен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, стирол, 1-октен, 1-нонен; полиненасыщенного(ых) (= более одной двойной связи) сомономер(ов); сомономер(ов), содержащего(их) силановую группу; или любых их смесей. Полиненасыщенный(е) сомономер(ы) описан(ы) ниже в отношении ненасыщенных сополимеров ПЭНП.

Если полимер ПЭНП представляет собой сополимер, он предпочтительно содержит от 0,001 до 35 мас.%, более предпочтительно менее 30 мас.%, более предпочтительно менее 25 мас.% одного или более сомономер(ов). Предпочтительные диапазоны включают диапазон от 0,5 до 10 мас.%, такой как от 0,5 до 5 мас.%, сомомера.

Полимер ПЭНП необязательно может являться ненасыщенным, т.е. может содержать двойные связи углерод-углерод ($C=C$). Предпочтительные "ненасыщенные" ПЭНП содержат двойные связи углерод-углерод/1000 атомов углерода в общем количестве по меньшей мере 0,4/1000 атомов углерода. Если в конечном кабеле используют не сшитый ПЭНП, то ПЭНП обычно не является ненасыщенным, как определено выше. Под не являющимся ненасыщенным подразумевают, что содержание $C=C$ составляет предпочтительно менее 0,2/1000 атомов углерода, например, 0,1/1000 атомов углерода или менее.

Как хорошо известно, ненасыщенность полимера ПЭНП может обеспечиваться посредством сомономеров, низкомолекулярных (M_w) добавок, таких как усилитель сшивания, СТА или добавка, замедляющая преждевременную вулканизацию, или любых их комбинаций. Общее количество двойных связей обозначает в настоящем документе двойные связи, введенные любыми способами. Если для обеспечения ненасыщенности выбраны два или более указанных выше источников двойных связей, то общее количество двойных связей в полимере ПЭНП обозначает сумму присутствующих двойных связей. Любые измерения двойных связей проводят перед необязательным сшиванием.

Термин "общее количество двойных связей углерод-углерод" относится к объединенному количеству двойных связей, которые получены из виниловых групп, винилиденовых групп и транс-виниленовых групп, если они присутствуют.

Если гомополимер ПЭНП является ненасыщенным, то ненасыщенность может обеспечиваться, например, при помощи агента передачи цепи (СТА), такого как пропилен, и/или при помощи условий полимеризации. Если сополимер ПЭНП является ненасыщенным, то ненасыщенность может обеспечиваться одним или более из следующих способов: при помощи агента передачи цепи (СТА), при помощи одного или более полиненасыщенных сомономеров или при помощи условий полимеризации. Хорошо известно, что выбранные условия полимеризации, такие как максимальные значения температуры и давление, могут влиять на степень ненасыщенности. В случае ненасыщенного сополимера ПЭНП он предпочтительно представляет собой ненасыщенный сополимер ПЭНП этилена с по меньшей мере одним полиненасыщенным сомономером и необязательно с другим(и) сомономером(ами), таким(и) как полярный(е) сомономер(ы), который(е) предпочтительно выбран(ы) из акрилатного(ых) или ацетатного(ых) сомономер(ов). Более предпочтительно ненасыщенный сополимер ПЭНП представляет собой ненасыщенный сополимер ПЭНП этилена с по меньшей мере полиненасыщенным(и) сомономером(ами).

Полиненасыщенные сомомеры, подходящие для ненасыщенного второго полиолефина (b), предпочтительно состоят из прямой углеродной цепи по меньшей мере с 8 атомами углерода и по меньшей мере 4 атомами углерода между несопряженными двойными связями, из которых по меньшей мере одна является концевой, более предпочтительно, указанный полиненасыщенный сомономер представляет собой диен, предпочтительно диен, который содержит по меньшей мере восемь атомов углерода, причем первая двойная связь углерод-углерод является концевой, а вторая двойная связь углерод-углерод является не сопряженной с первой. Предпочтительные диены выбраны из C_8 - C_{14} несопряженных диенов 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 их смесей. Более предпочтительно диен выбран из 1,7-октадиена, 1,9-декадиена, 1,11-додекадиена, 1,13-тетрадекадиена или любой их смеси, тем не менее, он не ограничивается указанными выше диенами.

Хорошо известно, что, например, пропилен можно использовать в качестве сомономера, или в каче-

стве агента передачи цепи (СТА), или в качестве их обоих, в результате чего он может вносить вклад в общее количество двойных связей углерод-углерод, предпочтительно в общее количество виниловых групп. В настоящем документе, когда соединение, которое может выступать в качестве сомономера, такое как пропилен, применяют в качестве СТА для получения двойных связей, указанный сополимеризуемый сомономер не включают в содержание сомономера.

Если полимер ПЭНП является ненасыщенным, то он предпочтительно имеет общее количество двойных связей углерод-углерод, которые получены из виниловых групп, винилиденовых групп и транс-виниленовых групп, если они присутствуют, более 0,4/1000 атомов углерода, предпочтительно более 0,5/1000 атомов углерода. Верхний предел количества двойных связей углерод-углерод, присутствующих в полиолефине, не ограничен и предпочтительно может составлять менее 5,0/1000 атомов углерода, предпочтительно менее 3,0/1000 атомов углерода.

В некоторых вариантах реализации, например, в которых является желательной более высокая степень сшивания при низком содержании пероксида, общее количество двойных связей углерод-углерод, которые получены из виниловых групп, винилиденовых групп и транс-виниленовых групп, если они присутствуют, в ненасыщенном ПЭНП предпочтительно составляет более 0,40/1000 атомов углерода, предпочтительно более 0,50/1000 атомов углерода, предпочтительно более 0,60/1000 атомов углерода.

Если ПЭНП представляет собой ненасыщенный ПЭНП, как определено выше, он предпочтительно содержит по меньшей мере виниловые группы, и общее количество виниловых групп предпочтительно составляет более 0,05/1000 атомов углерода, более предпочтительно более 0,08/1000 атомов углерода и наиболее предпочтительно более 0,11/1000 атомов углерода. Предпочтительно общее количество виниловых групп составляет менее 4,0/1000 атомов углерода. Более предпочтительно второй полиолефин (b) перед сшиванием содержит виниловые группы в общем количестве более 0,20/1000 атомов углерода, более предпочтительно более 0,30/1000 атомов углерода.

Тем не менее, предпочтительно, если ПЭНП согласно настоящему изобретению не является ненасыщенным и содержит менее 0,2 C=C/1000 атомов углерода, предпочтительно менее 0,1 C=C/1000 атомов углерода.

Предпочтительно, чтобы ПЭНП представлял собой гомополимер. Если изоляционный слой является не сшитым, особенно предпочтительно, если ПЭНП представляет собой гомополимер. Если изоляционный слой является сшитым, то ПЭНП может представлять собой сополимер ПЭНП.

Полимер ПЭНП может иметь высокую температуру плавления, что может иметь важное значение, особенно для термопластичного изоляционного материала. Предусмотрены температуры плавления 112°C или более, например, 114°C или более, особенно 116°C или более, например, от 112 до 125°C. ПЭНП с такими высокими температурами плавления можно использовать в сочетании, в частности, с СВМПЭ.

Полимер ПЭНП получают при высоком давлении путем полимеризации, инициируемой свободными радикалами (называемой радикальной полимеризацией при высоком давлении (НР)). Реактор высокого давления может представлять собой, например, хорошо известный трубчатый или автоклавный реактор или их смесь, предпочтительно трубчатый реактор. Полимеризация при высоком давлении (НР) и регулирование условий процесса для обеспечения других свойств полиолефина в зависимости от целевого конечного применения хорошо известны и описаны в литературе и легко могут быть использованы специалистом в данной области техники. Подходящая температура полимеризации составляет вплоть до 400°C, предпочтительно от 80 до 350°C, и давление составляет от 70 МПа, предпочтительно от 100 до 400 МПа, более предпочтительно от 100 до 350 МПа. Давление можно измерять по меньшей мере после стадии компрессии и/или после трубчатого реактора. Температуру можно измерять в нескольких точках на всех стадиях.

После отделения полученный ПЭНП обычно находится в форме полимерного расплава, который обычно смешивают и гранулируют в гранулирующей секции, такой как гранулирующий экструдер, соединенной с реакторной системой высокого давления. Необязательно в указанный смеситель известным способом можно добавлять добавку(и), такую(ие) как антиоксидант(ы).

Дополнительные детали способа получения этиленовых (со)полимеров путем радикальной полимеризации при высоком давлении можно найти, в частности, в Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6 (1986), pp 383-410 и Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure, R.Klimesch, D.Littmann and F.-O. Mähling pp. 7181-7184.

Как известно, при получении ненасыщенного сополимера ПЭНП этилена количество двойных связей углерод-углерод можно регулировать путем полимеризации этилена, например, в присутствии одного или более полиненасыщенных сомономеров, агентов передачи цепи или их обоих, с применением целевого отношения между мономером, предпочтительно этиленом, и полиненасыщенным сомономером и/или агентом передачи цепи в зависимости от природы и количества двойных связей C-C, желаемого для ненасыщенного сополимера ПЭНП. В частности, в документе WO 9308222 описана радикальная полимеризация этилена с полиненасыщенными мономерами при высоком давлении. В результате ненасыщенность может быть равномерно распределена по полимерной цепи в соответствии со статистическим

характером сополимеризации.

Полимерная композиция согласно настоящему изобретению предпочтительно содержит от 81,0 до 99,5 масс.%, например, от 82,0 до 99,0 масс.%, ПЭНП. Предпочтительно композиция содержит от 84,0 до 99,0 масс.%, например, от 85,0 до 98,0 масс.%, ПЭНП, более предпочтительно от 85,0 до 98,0 масс.% ПЭНП.

СВМПЭ

Композиция согласно настоящему изобретению может содержать СВМПЭ компонент. Указанный компонент может представлять собой сополимер этилена или гомополимер этилена. Предпочтительно, чтобы СВМПЭ представлял собой гомополимер.

Обычно наблюдается, что увеличение молекулярной массы является важным для обеспечения лучшей стабильности размеров (т.е. сопротивления ползучести). Исключительная стабильность размеров, обусловленная более высокой молекулярной массой, может быть связана с повышенной вероятностью образования проходной цепи и высокой вязкостью расплава СВМПЭ.

СВМ сополимерный компонент

Композиция согласно настоящему изобретению может содержать компонент (II), который представляет собой СВМ полиэтиленовый сополимерный компонент. Применение СВМПЭ сополимера может являться выгодным, поскольку он образует проходные цепи между кристаллами и, таким образом, улучшает характеристики ползучести. Он может присутствовать в количестве от 0,5 до 19,0 мас.%, например, от 1,0 до 18,0 мас.%, например, от 1,0 до 16,0 мас.%, предпочтительно от 2,0 до 15,0 мас.%. В частности, в случае присутствия СВМПЭ его количество может составлять от 4,0 до 15,0 мас.%, предпочтительно от 4,0 до 12,0 мас.% смеси, особенно от 4,0 до 11,0 мас.%. Количества присутствующего ПЭНП могут являться дополняющими до 100%.

Сомономер, присутствующий в указанном компоненте, представляет собой по меньшей мере один C_{3-20} олефин. Предпочтительные сомомеры представляют собой альфа-олефины, особенно с 3-8 атомами углерода. Предпочтительно сомономер выбран из группы, состоящей из пропена, 1-бутена, 1-гексена, 4-метил-1-пентена, 1-октена, 1,7-октадиена и 7-метил-1,6-октадиена. Наиболее предпочтительным является применение 1-гексена или 1-бутена. В идеальном случае присутствует только один сомономер. Особенно предпочтительным является применение гексена.

Содержание сомономера предпочтительно составляет от 0,5 до 3 мол.%. Количество сомономера обычно адаптировано для достижения характеристической вязкости, требуемой в настоящем изобретении.

СВМ полиэтиленовый сополимерный компонент смесей согласно настоящему изобретению предпочтительно имеет номинальную вязкостную молекулярную массу (M_v), составляющую по меньшей мере 1000000 г/моль, предпочтительно по меньшей мере 1500000 г/моль, более предпочтительно по меньшей мере 2000000 г/моль. Во всех вариантах реализации предпочтительно, чтобы СВМ полиэтилен имел M_v менее 10000000 г/моль, более предпочтительно менее 9000000 г/моль.

СВМ полиэтиленовый сополимерный компонент смесей согласно настоящему изобретению предпочтительно имеет среднемассовую молекулярную массу (M_w), составляющую по меньшей мере 1000000 г/моль, предпочтительно по меньшей мере 1500000 г/моль, более предпочтительно по меньшей мере 2000000 г/моль. Во всех вариантах реализации предпочтительно, чтобы СВМ полиэтилен имел M_w менее 12000000 г/моль, более предпочтительно менее 10000000 г/моль. Особенно предпочтительный диапазон составляет от 3000000 до 10000000, например, от 4000000 до 9000000 г/моль.

Сополимер СВМПЭ может иметь приведенную вязкость от 1500 до 4500 (ISO 1628-3), предпочтительно от 2000 до 4000.

СВМПЭ сополимерный компонент предпочтительно имеет характеристическую вязкость по меньшей мере 7 дл/г, предпочтительно по меньшей мере 9 дл/г, например, по меньшей мере 12 дл/г, даже по меньшей мере 14 дл/г. Характеристическая вязкость СВМПЭ сополимерного компонента предпочтительно должна составлять не более 30 дл/г, более предпочтительно не более 28 дл/г. Следует понимать, что в данной области техники характеристическая вязкость является мерой молекулярной массы.

СВМПЭ сополимерный компонент также предпочтительно является унимодальным. Это означает, что он имеет один пик на хроматограмме ГПХ. В идеальном случае он образован одним компонентом, и, следовательно, его получают при помощи одной стадии получения.

Плотность СВМПЭ сополимерного компонента может находиться в диапазоне от 900 до 930 кг/м³, предпочтительно от 905 до 925 кг/м³.

Указанный компонент имеет очень низкий ПТР, например, ПТР21 менее 0,5 г/10 мин, особенно ПТР21 менее 0,1 г/10 мин, особенно менее 0,05 г/10 мин.

СВМ сополимерный компонент может быть получен путем катализа с применением катализатора Циглера-Натта, например, с применением тетраглорида ванадия. СВМ сополимер обычно получают в газовой фазе при отсутствии водорода для обеспечения высокой M_w . В случае газофазных реакторов применяемая температура реакции обычно находится в диапазоне от 60 до 115°C, например, от 70 до 110°C, давление в реакторе обычно находится в диапазоне от 10 до 25 бар, и время нахождения в реакто-

ре обычно составляет от 1 до 8 часов. Сополимеры СВМПЭ являются коммерчески доступными полимерами.

СВМ гомополимерный компонент

Альтернативно, композиция согласно настоящему изобретению может содержать СВМ полиэтиленовый гомополимерный компонент. Указанный компонент может присутствовать в количестве от 0,5 до 19,0 мас.%, например от 1,0 до 18,0 мас.%, например от 1,0 до 16,0 мас.%, предпочтительно от 2,0 до 15,0 мас.%. В частности, в случае присутствия СВМПЭ его количество может составлять от 4,0 до 15,0 мас.%, предпочтительно от 4,0 до 12,0 мас.% смеси, особенно от 4,0 до 11,0 мас.%. Количества присутствующего ПЭНП могут являться дополняющими до 100%.

СВМ полиэтиленовый гомополимер имеет номинальную вязкостную молекулярную массу (M_v) по меньшей мере 1000000 г/моль, предпочтительно по меньшей мере 1500000 г/моль, более предпочтительно по меньшей мере 2000000 г/моль. Во всех вариантах реализации предпочтительно, чтобы СВМ полиэтилен имел M_v менее 8000000 г/моль, более предпочтительно менее 7000000 г/моль.

СВМ полиэтиленовый гомополимерный компонент смесей согласно настоящему изобретению предпочтительно имеет номинальную вязкостную молекулярную массу (M_v) по меньшей мере 1000000 г/моль, предпочтительно по меньшей мере 1500000 г/моль, более предпочтительно по меньшей мере 2000000 г/моль. Во всех вариантах реализации предпочтительно, чтобы СВМ полиэтиленовый гомополимер имел M_v менее 10000000 г/моль, более предпочтительно менее 9000000 г/моль.

СВМ полиэтиленовый гомополимерный компонент смесей согласно настоящему изобретению предпочтительно имеет среднемассовую молекулярную массу (M_w) по меньшей мере 1000000 г/моль, предпочтительно по меньшей мере 1500000 г/моль, более предпочтительно по меньшей мере 2000000 г/моль. Во всех вариантах реализации предпочтительно, чтобы СВМ полиэтиленовый гомополимер имел M_w менее 12000000 г/моль, более предпочтительно менее 10000000 г/моль. Особенно предпочтительный диапазон составляет от 3000000 до 10000000, например от 4000000 до 9000000 г/моль.

Гомополимер СВМПЭ может иметь приведенную вязкость от 1500 до 4500 (ISO 1628-3), предпочтительно от 2000 до 4000.

СВМПЭ гомополимерный компонент предпочтительно имеет характеристическую вязкость по меньшей мере 7 дл/г, предпочтительно по меньшей мере 9 дл/г, например, по меньшей мере 12 дл/г, даже по меньшей мере 14 дл/г. Характеристическая вязкость СВМПЭ гомополимерного компонента предпочтительно должна составлять не более 30 дл/г, более предпочтительно не более 28 дл/г. Следует понимать, что в данной области техники характеристическая вязкость является мерой молекулярной массы.

СВМ полиэтиленовый гомополимерный компонент предпочтительно является унимодальным. Это означает, что он имеет один пик на хроматограмме ГПХ. В идеальном случае он образован одним компонентом, и, следовательно, его получают при помощи одной стадии получения.

Плотность СВМ гомополимерного компонента может находиться в диапазоне от 920 до 960 кг/м³, предпочтительно от 930 до 950 кг/м³.

Указанный компонент имеет очень низкий ПТР, например, ПТР21 менее 0,5 г/10 мин, особенно ПТР21 менее 0,1 г/10 мин, особенно менее 0,05 г/10 мин.

СВМПЭ гомополимерный компонент может быть получен путем катализа с применением катализатора Циглера-Натта, например, с применением тетрахлорида ванадия. СВМ гомополимер обычно получают в газовой фазе при отсутствии водорода для обеспечения высокой M_w . В случае газофазных реакторов применяемая температура реакции обычно находится в диапазоне от 60 до 115°C, например, от 70 до 110°C, давление в реакторе обычно находится в диапазоне от 10 до 25 бар, и время нахождения в реакторе обычно составляет от 1 до 8 часов. Указанные гомополимеры являются коммерчески доступными полимерами, например, в DSM.

СВМПЭ можно комбинировать с ПЭНП для применения в сшитых или не сшитых изоляционных слоях, предпочтительно не сшитых. В любом из вариантов реализации предпочтительно, чтобы проводимость полимерной композиции изоляционного слоя составляла $1,0 \times 10^{-14}$ См/см или менее при измерении в соответствии со способом измерения проводимости по постоянному току, как описано в разделе "Способы определения В". Более предпочтительно проводимость полимерной композиции изоляционного слоя составляет $9,0 \times 10^{-15}$ См/см или менее при измерении в соответствии со способом измерения проводимости по постоянному току, как описано в разделе "Способы определения В", например, $5,0 \times 10^{-15}$ См/см или менее.

ЛПЭНП или ПЭСП

В другом варианте реализации ПЭНП согласно настоящему изобретению объединяют с ЛПЭНП или ПЭСП, полученным с применением одноцентрового катализатора. Кроме того, предпочтительно, чтобы смесь ПЭНП и ЛПЭНП/ПЭСП не содержала акцептор кислоты. В указанном варианте реализации предпочтительно, чтобы изоляционный слой являлся сшитым, особенно, если полимер представляет собой ПЭСП.

Указанный ПЭСП или ЛПЭНП может присутствовать в количестве от 0,5 до 19,0 мас.%, например, от 1,0 до 18,0 мас.%, например, от 1,0 до 16,0 мас.%, предпочтительно от 2,0 до 15,0 мас.%. В случае ис-

пользования ПЭСП предпочтительные количества составляют от 4,0 до 15,0 мас.%, предпочтительно от 4,0 до 12,0 мас.% смеси, особенно от 5,0 до 10,0 мас.%. В случае использования ЛПЭНП предпочтительные количества составляют от 1,5 до 6 мас.%, особенно от 2,0 до 5,0 мас.%. Количество ПЭНП можно регулировать до получения в сумме 100%.

ЛПЭНП согласно настоящему изобретению имеют плотность от 910 до 925 кг/м³. В идеальном случае полимер имеет плотность по меньшей мере 912 кг/м³. Предпочтительный диапазон плотностей может составлять 912-922 кг/м³, особенно от 915 до 921 кг/м³. Указанная плотность достижима путем полимеризации этиленового полимера, катализируемой одноцентровым катализатором, и обладает несколькими преимуществами.

ПЭСП согласно настоящему изобретению имеют плотность от 925 до 940 кг/м³. В идеальном случае полимер имеет плотность по меньшей мере 928 кг/м³. Предпочтительный диапазон плотностей может составлять 928-938 кг/м³, особенно от 930 до 937 кг/м³. Указанная плотность достижима путем полимеризации этиленового полимера, катализируемой одноцентровым катализатором, и обладает несколькими преимуществами.

Полимер ПЭСП или ЛПЭНП согласно настоящему изобретению предпочтительно имеет ПТР₂₁, составляющий 5-50 г/10 мин, более предпочтительно от 10 до 40 г/10 мин, особенно от 20 до 35 г/10 мин. Значения ПТР₂ могут варьироваться от 0,1 до 10,0 г/10 мин, например от 0,5 до 5 г/10 мин. В идеальном случае значение ПТР₂ находится в диапазоне от 0,5 до 3 г/10 мин.

SSC этиленовые полимеры согласно настоящему изобретению предпочтительно имеют молекулярную массу, Mw, по меньшей мере 80000, предпочтительно по меньшей мере 100000. Очень высокое значение Mw является нежелательным. Mw должна составлять не более 250000, например, не более 200000.

Mw/Mn зависит от модалности, но может варьироваться от 2 до 12, например, от 2 до 10, например, от 2 до 5.

ЛПЭНП или ПЭСП согласно настоящему изобретению может являться унимодальным или мультимодальным. Если не указано иное, в настоящем документе термин "мультимодальный" обозначает мультимодальность с точки зрения молекулярно-массового распределения и, следовательно, включает бимодальный полимер. Обычно "мультимодальной" называют полиэтиленовую композицию, содержащую по меньшей мере две полиэтиленовые фракции, которые получены в разных условиях полимеризации, приводящих к разным (среднемассовым) молекулярным массам и молекулярно-массовым распределениям фракций. Приставка "мульти" относится к ряду различных полимерных фракций, присутствующих в полимере. Таким образом, например, мультимодальный полимер включает так называемый "бимодальный" полимер, состоящий из двух фракций. Форма кривой молекулярно-массового распределения, т.е. вид графика зависимости массовой доли полимера от его молекулярной массы, мультимодального полимера демонстрирует два или более максимумов или обычно заметно расширяется по сравнению с кривыми для индивидуальных фракций. Например, если полимер получают при помощи последовательного многостадийного способа с применением реакторов, соединенных последовательно, и с применением различных условий в каждом из реакторов, каждая из полимерных фракций, полученных в разных реакторах, будет иметь собственное молекулярно-массовое распределение и среднемассовую молекулярную массу. При записи кривой молекулярно-массового распределения такого полимера индивидуальные кривые, соответствующие фракциям, обычно совместно образуют расширенную кривую молекулярно-массового распределения для всего полученного полимерного продукта.

Если не указано иное, унимодальный полимер является унимодальным с точки зрения молекулярно-массового распределения и, следовательно, содержит один пик на своей кривой ГПХ.

ПЭСП/ЛПЭНП представляет собой сополимер и поэтому может быть получен из этилена с по меньшей мере одним другим сомономером, например, C₃₋₂₀ олефином. Предпочтительные сомономеры представляют собой альфа-олефины, особенно с 3-8 атомами углерода. Предпочтительно сомономер выбран из группы, состоящей из пропена, 1-бутена, 1-гексена, 4-метил-1-пентена, 1-октена, 1,7-октадиена и 7-метил-1,6-октадиена. Наиболее предпочтительным является применение 1-гексена или 1-бутена.

Полимер может содержать один мономер, два мономера или более 2 мономеров. Предпочтительным является применение одного сомономера. В случае применения двух сомономеров предпочтительно, чтобы один сомономер представлял собой C₃₋₈ альфа-олефин, а другой сомономер представлял собой диен, как определено выше.

Количество сомономера предпочтительно является таким, что оно составляет 0-3 мол.%, более предпочтительно 0,5-3,0 мол.% ЛПЭНП/ПЭСП. Также предусмотрены значения менее 1,0 мол.%, например, от 0,1 до 1,0 мол.%. Они могут быть определены путем ЯМР.

Полимер ЛПЭНП или ПЭСП согласно настоящему изобретению получают путем полимеризации, катализируемой одноцентровым катализатором. Использование полиэтиленового полимера, полученного с применением одноцентрового катализатора, обеспечивает лучшую проводимость по сравнению, например, с катализатором Циглера-Натта. Кроме того, использование полимера, полученного с применением одноцентрового катализатора, позволяет применять меньшее количество сшивающего агента для достижения желаемой степени сшивания по сравнению, например, с катализатором Циглера-Натта. Что еще более важно, SSC ПЭ является "более чистым" полимером, что означает, что кабель характеризуется

меньшим количеством примесей и меньшей вероятностью возникновения дефектов. ЛПЭНП или ПЭСР, как определено выше, можно получать с применением любого обычного одноцентрового катализатора, включая металлоцены и неметаллоцены, хорошо известные в данной области техники.

Предпочтительно указанный катализатор представляет собой катализатор, содержащий металл, координированный одним или более η -связывающими лигандами. Такие η -связанные металлы обычно представляют собой переходные металлы 3-10 групп, например, Zr, Hf или Ti, особенно Zr или Hf. η -связывающий лиганд обычно представляет собой η^5 -циклический лиганд, т.е. гомо- или гетероциклическую цикlopентадиенильную группу, необязательно с конденсированными или боковыми заместителями. Такие одноцентровые, предпочтительно металлоценовые, прокатализаторы широко описаны в научной и патентной литературе в течение последних двадцати лет. В настоящем документе прокатализатор относится к указанному комплексу переходного металла. Металлоценовый прокатализатор может иметь формулу II:



где каждый Cp независимо представляет собой незамещенный или замещенный и/или конденсированный гомо- или гетероциклопентадиенильный лиганд, например, замещенный или незамещенный цикlopентадиенильный, замещенный или незамещенный инденильный или замещенный или незамещенный флуоренильный лиганд;

один или более необязательных заместителей независимо выбраны предпочтительно из галогена, углеводородного заместителя (например, C_1 - C_{20} -алкила, C_2 - C_{20} -алкенила, C_2 - C_{20} -алкинила, C_3 - C_{12} -циклоалкила, C_6 - C_{20} -арила или C_7 - C_{20} -арилалкила), C_3 - C_{12} -циклоалкила, который содержит 1, 2, 3 или 4 гетероатомов в кольцевом фрагменте, C_6 - C_{20} -гетероарила, C_1 - C_{20} -галогеналкила, $-\text{SiR}''_3$, $-\text{OSiR}''_3$, $-\text{SR}''$, $-\text{PR}''_2$ или $-\text{NR}''_2$,

каждый R'' независимо представляет собой водород или углеводородный заместитель, например, C_1 - C_{20} -алкил, C_2 - C_{20} -алкенил, C_2 - C_{20} -алкинил, C_3 - C_{12} -циклоалкил или C_6 - C_{20} -арил; или, например, в случае $-\text{NR}''_2$, два заместителя R'' могут образовывать кольцо, например, пяти- или шестичленное кольцо, совместно с атомом азота, к которому они присоединены;

R представляет собой мостик из 1-7 атомов, например, мостик из 1-4 атомов углерода и 0-4 гетероатомов, где гетероатом(ы) может(гут) представлять собой, например, атом(ы) Si, Ge и/или O, где каждый из мостиковых атомов независимо может иметь заместители, такие как C_{1-20} -алкильные, три(C_{1-20} -алкил)силильные, три(C_{1-20} -алкил)силокси- или C_{6-20} -арильные заместители; или мостик из 1-3, например, одного или двух, гетероатомов, таких как атом(ы) кремния, германия и/или кислорода, например, $-\text{SiR}^1_2$, где каждый R¹ независимо представляет собой C_{1-20} -алкильный, C_{6-20} -арильный или три(C_{1-20} -алкил)силильный остаток, такой как триметилсиллил;

M представляет собой переходный металл 3-10 группы, предпочтительно 4-6 группы, например, 4 группы, например, Ti, Zr или Hf, особенно Hf;

каждый X независимо представляет собой сигма-лиганд, такой как H, галоген, C_{1-20} -алкил, C_{1-20} -алкокси, C_2 - C_{20} -алкенил, C_2 - C_{20} -алкинил, C_3 - C_{12} -циклоалкил, C_6 - C_{20} -арил, C_6 - C_{20} -арилокси, C_7 - C_{20} -арилалкил, C_7 - C_{20} -арилалкенил, $-\text{SR}''$, $-\text{PR}''_3$, $-\text{SiR}''_3$, $-\text{OSiR}''_3$, $-\text{NR}''_2$ или $-\text{CH}_2\text{-Y}$, где Y представляет собой C_6 - C_{20} -арил, C_6 - C_{20} -гетероарил, C_1 - C_{20} -алкокси, C_6 - C_{20} -арилокси, NR''_2 , $-\text{SR}''$, $-\text{PR}''_3$, $-\text{SiR}''_3$ или $-\text{OSiR}''_3$;

каждый из указанных выше кольцевых фрагментов, индивидуально или в качестве части другого фрагмента, в качестве заместителя для Cp, X, R'' или R¹ может быть дополнительно замещен, например, C_1 - C_{20} -алкилом, который может содержать атомы Si и/или O;

n равняется 0, 1 или 2, например, 0 или 1,

m равняется 1, 2 или 3, например, 1 или 2,

q равняется 1, 2 или 3, например, 2 или 3,

где m+q равна валентности M.

Соответственно, в каждом X в виде $-\text{CH}_2\text{-Y}$ каждый Y независимо выбран из C_6 - C_{20} -арила, NR''_2 , $-\text{SiR}''_3$ или $-\text{OSiR}''_3$. Наиболее предпочтительно X в виде $-\text{CH}_2\text{-Y}$ представляет собой бензил. Каждый X, отличный от $-\text{CH}_2\text{-Y}$, независимо представляет собой галоген, C_1 - C_{20} -алкил, C_1 - C_{20} -алкокси, C_6 - C_{20} -арил, C_7 - C_{20} -арилалкенил или $-\text{NR}''_2$, как определено выше, например, $-\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alkyl})_2$.

Предпочтительно q равняется 2, каждый X представляет собой галоген или $-\text{CH}_2\text{-Y}$, и каждый Y независимо является таким, как определено выше.

Cp предпочтительно представляет собой цикlopентадиенил, инденил, тетрагидроинденил или флуоренил, необязательно замещенный, как определено выше.

В подходящей подгруппе соединений формулы II каждый Cp независимо содержит 1, 2, 3 или 4 заместителя, как определено выше, предпочтительно 1, 2 или 3, например, 1 или 2 заместителя, которые предпочтительно выбраны из C_1 - C_{20} -алкила, C_6 - C_{20} -арила, C_7 - C_{20} -арилалкила (где арильное кольцо, индивидуально или в качестве части другого фрагмента, может быть дополнительно замещено, как указано выше), $-\text{OSiR}''_3$, где R'' является таким, как указано выше, предпочтительно C_1 - C_{20} -алкилом.

R, если присутствует, предпочтительно представляет собой метиленовый, этиленовый или силильный мостик, при помощи которого можно заместить силлил, как определено выше, например, (диме-

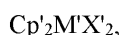
тил)Si=, (метилфенил)Si= или (триметилсилилметил)Si=; n равняется 0 или 1; m равняется 2, и q равняется двум. Предпочтительно R" отличается от водорода.

Конкретная подгруппа включает хорошо известные металлоцены Zr, Hf и Ti с двумя η-5-лигандами, которые могут представлять собой цикlopentadiенильные лиганды, связанные или не связанные мостиковой связью, необязательно замещенные, например, силокси или алкилом (например, C₁₋₆-алкилом), как определено выше, или с двумя инденильными лигандами, связанными или не связанными мостиковой связью, необязательно замещенными по любому из кольцевых фрагментов, например, силокси или алкилом, как определено выше, например, в 2-, 3-, 4- и/или 7-положениях. Предпочтительные мостики представляют собой этилен или -SiMe₂.

Получение металлоценов можно проводить согласно или аналогично способам, известным из литературы, и оно находится в пределах навыков специалиста в данной области техники. Таким образом, для получения см., например, документ EP-A-129 368, примеры соединений, в которых атом металла несет -NR₂ лиганд, см., в частности, в документах WO-A-9856831 и WO-A-0034341. Для получения также см., например, документы EP-A-260 130, WO-A-9728170, WO-A-9846616, WO-A-9849208, WO-A-9912981, WO-A-9919335, WO-A-9856831, WO-A-00/34341, EP-A-423 101 и EP-A-537 130.

Альтернативно, в другой подгруппе металлоценовых соединений металл несет Cr группу, как определено выше, и дополнительно η¹ или η² лиганд, где указанные лиганды могут быть связаны или не связаны мостиковой связью друг с другом. Такие соединения описаны, например, в документе WO-A-9613529, содержание которого включено в настоящий документ посредством ссылки.

Другие предпочтительные металлоцены включают металлоцены формулы (I)



где каждый X' представляет собой галоген, C₁₋₆ алкил, бензил или водород;

M' представляет собой Hf или Zr;

Cr' представляет собой цикlopentadiенильную или инденильную группу, необязательно замещенную C₁₋₁₀ углеводородной группой или группами и необязательно соединенную мостиковой связью, например, через этилен или диметилсилил.

Особенно предпочтительные катализаторы представляют собой бис-(н-бутилциклопентадиенил)гафния дибензил и бис-(н-бутилциклопентадиенил)цирконий дихлорид.

Металлоценовые протокатализаторы обычно применяют, как часть каталитической системы, которая также включает активатор катализатора, также называемый сокатализатором. Подходящие активаторы представляют собой, помимо прочих, соединения алюминия, такие как соединения алкоксиалюминия. Подходящие алкоксиалюминиевые активаторы представляют собой, например, метилалюмоксан (MAO), гексаизобутилалюмоксан и тетраизобутилалюмоксан. Кроме того, в качестве активаторов можно применять соединения бора (например, фторборные соединения, такие как трифенилпентафторбор или трифенилкарбения тетрафенилпентафторборат ((C₆H₅)₃B+B-(C₆F₅)₄). Сокатализаторы и активаторы, а также получение таких каталитических систем хорошо известны в данной области техники. Например, в случае применения в качестве активатора соединения алкоксиалюминия подходящее мольное отношение Al/M каталитической системы (Al представляет собой алюминий из активатора, а M представляет собой переходный металл из комплекса переходного металла) составляет от 50 до 500 моль/моль, предпочтительно от 100 до 400 моль/моль. Также возможны отношения ниже или выше указанных диапазонов, но приведенные выше диапазоны обычно являются наиболее подходящими.

Если требуется прокатализатор, можно использовать смесь прокатализатора/сокатализатора или продукт реакции прокатализатора/сокатализатора в нанесенной форме (например, на носителе на основе диоксида кремния или оксида алюминия), ненанесенной форме, или его можно осаждать и применять как таковой. Один из возможных способов получения каталитической системы основан на эмульсионной технологии, при которой не применяют внешнюю подложку, а твердый катализатор образуют путем отверждения капель катализатора, диспергированных в дисперсионной среде. Способ отверждения и другие возможные металлоцены описаны, например, в документе WO 03/051934, который включен в настоящий документ посредством ссылки.

Также возможно применять комбинации различных активаторов и прокатализаторов. Кроме того, как известно в данной области техники, можно применять добавки, модификаторы и т.п.

Любую каталитически активную систему, содержащую прокатализатор, например, металлоценовый комплекс, в настоящем документе называют одноцентровым или металлоценовым катализатором (системой). Способы получения указанных полимеров хорошо известны.

Особенно предпочтительно, если комбинация ПЭСП/ПЭНП, описанная в настоящем документе, является сшитой. Сшитая полимерная композиция изоляционного слоя в соответствии с указанным аспектом настоящего изобретения может иметь проводимость менее 3,0 фСм/м (измеренную при помощи способа измерения проводимости по постоянному току А, определенного в настоящем документе).

Особенно предпочтительно, если комбинация ЛПЭНП/ПЭНП, описанная в настоящем документе, является не сшитой.

Предпочтительно SSC ПЭ представляет собой ПЭСП.

Полимерная композиция

Полимерная композиция, применяемая в изоляционном слое согласно настоящему изобретению, содержит компоненты (I) и (II). В более предпочтительном варианте реализации полимерная композиция предпочтительно состоит по существу из компонентов (I) и (II). Термин "состоит по существу из" означает, что в композиции не присутствуют другие полимерные компоненты. Следует понимать, что полимерная композиция может содержать стандартные полимерные добавки, более подробно описанные ниже. Термин "состоит по существу из" применяют для исключения присутствия других полимерных компонентов, но он подразумевает возможность присутствия добавок.

Проводимость

Во всех вариантах реализации согласно настоящему изобретению предпочтительно, чтобы проводимость полимерной композиции или проводимость изоляционного слоя составляла 10,0 фСм/м или менее, например, 6,0 фСм/м или менее, особенно 5,0 фСм/м или менее, при определении с применением способа А. В некоторых вариантах реализации проводимость композиции или проводимость изоляционного слоя может составлять 2,0 фСм/м или менее, например, 1,0 фСм/м или менее, при определении с применением способа А (30 кВ, 70°C).

Во всех вариантах реализации согласно настоящему изобретению предпочтительно, чтобы проводимость композиции или проводимость изоляционного слоя составляла 20,0 фСм/м или менее, например, 15,0 фСм/м или менее, особенно 10,0 фСм/м или менее. Указанные значения измеряют в соответствии со способом измерения С (80 кВ, 70°C).

Во всех вариантах реализации согласно настоящему изобретению предпочтительно, чтобы проводимость композиции или проводимость изоляционного слоя составляла 10,0 фСм/м или менее, например, 5,0 фСм/м или менее, особенно 4,0 фСм/м или менее. Указанные значения измеряют в соответствии со способом измерения D (60 кВ, 70°C).

Композиция ПЭНП и ПЭСП/ЛПЭНП, описанная в настоящем документе, может иметь проводимость в См/см менее $1,0 \times 10^{-14}$, например, при определении в соответствии со способом измерения по постоянному току В, например, $9,0 \times 10^{-15}$ См/см или менее, особенно $5,0 \times 10^{-15}$ См/см или менее, например, $1,0 \times 10^{-16}$ См/см или менее или $5,0 \times 10^{-16}$ или менее. В некоторых вариантах реализации проводимость может составлять $9,0 \times 10^{-17}$ См/см или менее.

В одном из вариантов реализации ПЭНП согласно настоящему изобретению объединен с СВМПЭ. Если ПЭНП смешан с СВМПЭ, полученная смесь обладает значительно улучшенной электрической проводимостью по сравнению с чистым ПЭНП при низких содержаниях СВМПЭ, что указывает на препятствие, связанное с подвижностью носителей заряда из-за локально более регулярной морфологии СВМПЭ.

Композиция ПЭНП и СВМПЭ, описанная в настоящем документе, может иметь проводимость в См/см менее 1×10^{-14} , например, при определении в соответствии со способом измерения по постоянному току В.

Кабели

Кабель согласно настоящему изобретению предпочтительно представляет собой кабель постоянного тока. Силовой кабель постоянного тока определяют как кабель постоянного тока, обеспечивающий передачу энергии и работающий при любом уровне напряжения, обычно работающий при напряжениях более 1 кВ. Силовой кабель постоянного тока может представлять собой кабель постоянного тока низкого напряжения (LV), среднего напряжения (MV), высокого напряжения (HV) или сверхвысокого напряжения (EHV), где приведенные термины, как хорошо известно, указывают на уровень рабочего напряжения. Полимер еще более предпочтительно применяют в изоляционном слое силового кабеля постоянного тока, работающего при напряжениях более 36 кВ, например, HV кабеля постоянного тока. Для HV кабелей постоянного тока рабочее напряжение определяют в настоящем документе как электрическое напряжение между заземлением и проводником высоковольтного кабеля.

Предпочтительно HV кабель постоянного тока согласно настоящему изобретению представляет собой кабель, работающий при напряжениях 40 кВ или более, даже при напряжениях 50 кВ или более. Более предпочтительно HV силовой кабель постоянного тока работает при напряжениях 60 кВ или более. Изобретение также хорошо подходит для применений кабелей с очень высокими требованиями, и другие кабели согласно настоящему изобретению представляют собой HV силовые кабели постоянного тока, работающие при напряжениях более 70 кВ. Целевыми являются напряжения 100 кВ или более, например, 200 кВ или более, более предпочтительно 300 кВ или более, особенно 400 кВ или более, особенно 500 кВ или более. Также предусмотрены напряжения 640 кВ или более, например, 700 кВ. Верхний предел не ограничен. Практический верхний предел может составлять вплоть до 1500 кВ, например, вплоть до 1100 кВ. Таким образом, кабели согласно настоящему изобретению хорошо работают в применениях силовых кабелей постоянного тока сверхвысокого напряжения в областях с высокими требованиями при напряжениях от 400 до 850 кВ, например, от 650 до 850 кВ.

Кабель, такой как кабель постоянного тока, содержит внутренний полупроводящий слой, содержащий первую полупроводящую композицию, изоляционный слой, содержащий полимерную композицию

согласно настоящему изобретению, и внешний полупроводящий слой, содержащий вторую полупроводящую композицию, в указанном порядке.

Полимерную композицию согласно настоящему изобретению применяют в изоляционном слое кабеля. В идеальном случае изоляционный слой содержит по меньшей мере 95 мас.%, например, по меньшей мере 98 мас.%, полимерной композиции согласно настоящему изобретению, например, по меньшей мере 99 мас.%, например, состоит из полимерной композиции. Поэтому предпочтительно, чтобы полимерная композиция согласно настоящему изобретению являлась единственным компонентом, отличным от добавок и применяемым в изоляционном слое кабелей согласно настоящему изобретению. Таким образом, предпочтительно, чтобы изоляционный слой состоял по существу из композиции согласно настоящему изобретению. Термин "состоит по существу из" применяют в настоящем документе для обозначения того, что присутствует только указанная полимерная композиция. Следует понимать, что изоляционный слой может содержать стандартные полимерные добавки, такие как ингибиторы преждевременной вулканизации, ингибиторы образования водных триингов, антиоксиданты и т.п. Они не исключаются термином "состоит по существу из". Также следует отметить, что указанные добавки можно добавлять в качестве части мастербатча и, следовательно, переносить на полимерный носитель. Применение добавок мастербатча не исключается термином "состоит по существу из".

Изоляционный слой может иметь низкую электрическую проводимость, когда его сшивают со сшивающим агентом. Таким образом, изоляционный слой кабелей согласно настоящему изобретению необязательно может являться сшиваемым.

Термин "сшиваемый" означает, что перед применением изоляционный слой может быть сшит с применением сшивающего агента. Чтобы являться сшиваемым, изоляционный слой должен содержать сшивающий агент, обычно агент, образующий свободные радикалы. Сшитая полимерная композиция имеет типичное строение сетки, в частности, межполимерные сшивки (мостики), хорошо известные в данной области техники.

Если изоляционный слой является сшитым, любой параметр изоляционного слоя, отличный от проводимости, идеально измерять перед сшиванием, если не указано иное. В вариантах реализации, в которых изоляционный слой не содержит сшивающий агент, электрическую проводимость, как описано в разделе "Способ определения", измеряют на основе образца полимерной композиции, образующей изоляционный слой, который является не сшитым (т.е. не содержит сшивающего агента и не сшит сшивающим агентом). В вариантах реализации, в которых изоляционный слой сшит сшивающим агентом, электрическую проводимость измеряют на основе образца сшитой полимерной композиции (т.е. образец полимерной композиции сначала сшивают с изначально присутствующим сшивающим агентом, а затем электрическую проводимость измеряют на основе полученного сшитого образца). Измерение проводимости образца несшитой или сшитой полимерной композиции описаны в разделе "Способы определения".

Количество применяемого сшивающего агента, если присутствует, может варьироваться, предпочтительно в пределах диапазонов, указанных ниже. Предпочтительно применяют пероксид в количестве от 0 до 110 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции изоляционного слоя, предпочтительно от 0 до 90 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции (соответствует диапазону от 0 до 2,4 мас.% пероксида дикумила в расчете на полимерную композицию), предпочтительно от 0 до 37 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, предпочтительно от 0 до 35 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, предпочтительно от 0 до 34 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, предпочтительно от 0 до 33 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, более предпочтительно от 0 до 30 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, более предпочтительно от 0 до 20 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, более предпочтительно от 0 до 10,0 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, более предпочтительно от 0 до 7,0 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, более предпочтительно менее 5,0 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, наиболее предпочтительно полимерная композиция не содержит сшивающий агент (= 0 мас.% добавленного сшивающего агента). Таким образом, в идеальном случае изоляционный слой не содержит побочных продуктов разложения пероксида.

Нижний предел содержания сшивающего агента, если присутствует, не ограничен и может составлять по меньшей мере 0,1 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции в изоляционном слое, предпочтительно по меньшей мере 0,5 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции, более предпочтительно по меньшей мере 5,0 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции. Более низкое содержание пероксида может сокращать требуемую стадию дегазации, при необходимости, полученного и сшитого кабеля.

Единицы "ммоль -О-О-/кг полимерной композиции" в настоящем документе обозначает содержание (ммоль) пероксидных функциональных групп на кг полимерной композиции при измерении полимерной композиции перед сшиванием. Например, 35 ммоль -О-О-/кг полимерной композиции соответствует 0,95 мас.% хорошо известного пероксида дикумила в расчете на общее количество (100 мас.%) полимерной композиции.

Такая полимерная композиция может содержать один тип пероксида или два или более различных типов пероксидов, и в указанном случае количество (в ммоль) -О-О-/кг полимерной композиции, как определено выше, ниже или в пунктах формулы изобретения, представляет собой сумму количеств -О-О-

/кг полимерной композиции каждого из типов пероксидов. В качестве неограничивающих примеров подходящих органических пероксидов можно упомянуть 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 их смеси. Предпочтительно пероксид выбран из 2,5-ди(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексана, ди(трет-бутилпероксиизопропил)бензола, дикумилпероксида, трет-бутилкумилпероксида, ди(трет-бутил)пероксида или их смесей. Наиболее предпочтительно пероксид представляет собой дикумилпероксид.

Если компонент смеси представляет собой ПЭСП, предпочтительно, чтобы изоляционный слой являлся сшитым.

Если компонент смеси представляет собой СВМПЭ, предпочтительно, чтобы изоляционный слой являлся не сшитым.

Если изоляционный слой является не сшитым, предпочтительно, чтобы изоляционный слой не содержал сшивающий агент. Таким образом можно избежать недостатков предшествующего уровня техники, относящихся к применению сшивающего агента в слое кабеля. Естественно, вариант реализации с не сшитым слоем также упрощает процесс производства кабеля. Поскольку не требуется сшивающий агент, затраты на сырье ниже. Кроме того, обычно после сшивания требуется дегазация сшитого слоя кабеля для удаления побочных продуктов пероксида. Если материал не сшивают, не требуется указанная стадия дегазации.

В дополнение к смеси ПЭНП и необязательному пероксиду изоляционный слой может содержать дополнительный(е) компонент(ы), такой(ие) как добавки (например, любой(ые) антиоксидант(ы), ингибитор(ы) преждевременной вулканизации (SR), усилитель(и) сшивания, стабилизатор(ы), технологическую(ие) добавку(и), антипирен(ы), ингибитор(ы) образования водных триингов, акцептор(ы) кислоты или ионов, неорганический(е) наполнитель(и) и стабилизатор(ы) напряжения), известные в области полимеров.

Таким образом, изоляционный слой может содержать обычно применяемую(ые) для проводов и кабелей добавку(и), такую(ие) как один или более антиоксидантов и необязательно один или более ингибиторов преждевременной вулканизации, предпочтительно по меньшей мере один или более антиоксидантов. Применяемые количества добавок являются общепринятыми и хорошо известны специалисту в данной области техники, например, от 0,1 до 1,0 мас. %.

В качестве неограничивающих примеров антиоксидантов можно упомянуть, например, стерически затрудненные или полузатрудненные фенолы, ароматические амины, алифатические стерически затрудненные амины, органические фосфиты или фосфониты, тиосоединения и их смеси.

Предпочтительно изоляционный слой не содержит углеродную сажу. Также предпочтительно изоляционный слой не содержит антипирен(ы), например, добавки, содержащие гидроксиды металлов, в количествах, гасящих пламя.

Кабель согласно настоящему изобретению также содержит внутренний и внешний полупроводящие слои. Они могут быть изготовлены из любого обычного материала, подходящего для применения в указанных слоях. Композиции внутреннего и внешнего полупроводящих слоев могут быть разными или одинаковыми и могут содержать полимер(ы), который(е) предпочтительно представляет(ют) собой полиолефин или смесь полиолефинов, и проводящий наполнитель, предпочтительно углеродную сажу. Подходящий(е) полиолефин(ы) представляет(ют) собой, например, полиэтилен, полученный в способе с применением низкого давления, или полиэтилен, полученный в способе с применением высокого давления (ПЭНП). Углеродная сажа может представлять собой любую обычную углеродную сажу, применяемую в полупроводящих слоях силового кабеля постоянного тока, предпочтительно в полупроводящем слое силового кабеля постоянного тока. Предпочтительно углеродная сажа имеет одно или более из следующих свойств: а) размер первичных частиц, составляющий по меньшей мере 5 нм, который определяют как среднечисленный диаметр частиц в соответствии с дисперсионной процедурой D из ASTM D3849-95a, б) йодное число, составляющее по меньшей мере 30 мг/г в соответствии с ASTM D1510, в) число абсорбции масла, составляющее по меньшей мере 30 мл/100 г, которое измеряют в соответствии с ASTM D2414. Неограничивающие примеры углеродной сажи представляют собой, например, ацетиленовую сажу, печную сажу и сажу Ketjen, предпочтительно печную сажу и ацетиленовую сажу. Предпочтительно полимерная композиция содержит от 10 до 50 мас. % углеродной сажи в расчете на массу полупроводящей композиции.

В предпочтительном варианте реализации внешний полупроводящий слой является сшитым. В другом предпочтительном варианте реализации внутренний полупроводящий слой предпочтительно является не сшитым. Таким образом, в целом, предпочтительно, чтобы внутренний полупроводящий слой и изоляционный слой оставались не сшитыми, а внешний полупроводящий слой являлся сшитым. Поэтому пероксидный сшивающий агент может присутствовать только во внешнем полупроводящем слое.

Проводник содержит один или более проводов. Кроме того, кабель может содержать один или бо-

лее таких проводников. Предпочтительно проводник представляет собой электрический проводник и содержит один или более металлических проводов. Предпочтительным является С и провод.

Как хорошо известно, кабель необязательно может содержать дополнительные слои, например, экранирующий(е) слой(и), слой(и) оболочки, другой(ие) защитный(е) слой(и) или любые их комбинации.

Производство кабеля

В настоящем изобретении также предложен способ изготовления кабеля, включающий стадии нанесения одного или более проводников, предпочтительно путем (со)экструзии, внутреннего полупроводящего слоя, изоляционного слоя и внешнего полупроводящего слоя, в указанном порядке, где изоляционный слой содержит смесь, как описано в настоящем документе. Изоляционный слой может являться сшитым или не сшитым.

Способ необязательно может включать стадии сшивания одного или обоих из внутреннего полупроводящего слоя или внешнего полупроводящего слоя без сшивания изоляционного слоя. Предпочтительно внешний полупроводящий слой является сшитым без сшивания изоляционного слоя. Также предпочтительно внутренний полупроводящий слой является не сшитым. Таким образом, предпочтительно, чтобы полупроводящий слой содержал пероксид, который позволяет сшивать полупроводящую композицию.

Более предпочтительно кабель получают при помощи способа, включающего стадии

(а) обеспечения и смешивания, предпочтительно смешивания в расплаве в экструдере, необязательно сшиваемой первой полупроводящей композиции, содержащей полимер, углеродную сажу и необязательно дополнительный(е) компонент(ы) для внутреннего полупроводящего слоя, обеспечения и смешивания, предпочтительно смешивания в расплаве в экструдере, необязательно сшиваемой смеси полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) согласно настоящему изобретению; и обеспечения и смешивания, предпочтительно смешивания в расплаве в экструдере, второй полупроводящей композиции, которая необязательно является сшиваемой и содержит полимер, углеродную сажу и необязательно дополнительный(е) компонент(ы) для внешнего полупроводящего слоя;

(b) нанесения одного или более проводников, предпочтительно путем соэкструзии, смешанного расплава первой полупроводящей композиции, полученной на стадии (а), с получением внутреннего полупроводящего слоя, смешанного расплава полимерной композиции согласно настоящему изобретению, полученной на стадии (а), с получением изоляционного слоя, и смешанного расплава второй полупроводящей композиции, полученной на стадии (а), с получением внешнего полупроводящего слоя, и

(с) необязательно сшивания в условиях реакции сшивания одной или обеих из первой полупроводящей композиции внутреннего полупроводящего слоя и второй полупроводящей композиции внешнего полупроводящего слоя полученного кабеля и необязательно сшивания изоляционного слоя, более предпочтительно без сшивания изоляционного слоя.

Предпочтительно на стадии (с) вторая полупроводящая полимерная композиция внешнего полупроводящего слоя является сшитой, более предпочтительно сшитой без сшивания изоляционного слоя. Кроме того, предпочтительно, вторая полупроводящая полимерная композиция внешнего полупроводящего слоя является сшитой без сшивания изоляционного слоя или первой полупроводящей композиции внешнего полупроводящего слоя.

Смешивание в расплаве обозначает смешивание выше температуры плавления по меньшей мере основного(ых) полимерного(ых) компонента(ов) полученной смеси и проведение, например, без ограничения, при температуре по меньшей мере на 15°C выше температуры плавления или размягчения полимерного(ых) компонента(ов).

Термин "(со)экструзия" в настоящем документе означает, 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 стадии экструзии, как хорошо известно в данной области техники. Также термин "(со)экструзия" в настоящем документе означает, что все или часть слоев формируют одновременно с применением одной или более экструзионных головок. Например, строенную экструзию можно применять для формирования трех слоев. В случае формирования слоя с применением более чем одной экструзионной головки, слои могут быть экструдированы, например, с применением двух экструзионных головок, при этом первую головку применяют для формирования внутреннего полупроводящего слоя и внутренней части изоляционного слоя, а вторую головку применяют для формирования внешнего изоляционного слоя и внешнего полупроводящего слоя.

Как хорошо известно, полимер согласно настоящему изобретению и необязательные и предпочтительные первую и вторую полупроводящие композиции можно получать до или во время процесса производства кабеля.

Предпочтительно полимеры, требуемые для производства кабеля согласно настоящему изобретению, применяют в процессе производства кабеля в виде порошка, зерен или гранул. Гранулы в настоящем документе обычно обозначают любой полимерный продукт, который получают из полимера, полученного в реакторе (полученного непосредственно из реактора), путем постреакторной модификации с получением твердых частиц полимера.

Стадию смешивания (в расплаве) (а) предложенной полимерной композиции согласно настоящему

изобретению и предпочтительных первой и второй полупроводящих композиций предпочтительно проводят в кабельном экструдере. Стадия а) процесса производства кабеля необязательно может включать отдельную стадию смешивания, например, в смесителе, соединенном с кабельным экструдером и расположенном перед ним на линии производства кабеля. Смешивание в отдельном предшествующем смесителе можно проводить путем смешивания компонента(ов) с внешним нагреванием или без него (нагревание при помощи внешнего источника).

Любой сшивающий агент можно добавлять перед процессом производства кабеля или во время стадии смешивания (в расплаве) (а). Например, предпочтительно сшивающий агент, а также необязательный(е) дополнительный(е) компонент(ы), такой(ие) как добавка(и), уже могут присутствовать в применяемых полимерах. Сшивающий агент добавляют, предпочтительно путем пропитывания, к твердым частям полимера, предпочтительно гранулам.

Предпочтительно, чтобы смешанный расплав полимерной композиции, полученный на стадии смешивания (в расплаве) (а), состоял из полиолефина (а) и необязательно второго полиолефина (б), если присутствует, согласно настоящему изобретению в качестве единственного(ых) полимерного(ых) компонента(ов). Необязательную(ые) и предпочтительную(ые) добавку(и) можно добавлять в полимерную композицию, как таковые или в виде смеси с полимерным носителем, т.е. в форме так называемого мастербатча.

Необязательное сшивание можно проводить при повышенной температуре, которую выбирают, как хорошо известно, в зависимости от типа сшивающего агента. Например, типичными являются температуры выше 150°C, например от 160 до 350°C, тем не менее, температуры не ограничиваются указанными значениями.

Температуры и устройства обработки хорошо известны в данной области техники, например, обычные смесители и экструдеры, такие как одно- или двухшнековые экструдеры, подходят для способа согласно настоящему изобретению.

Преимущества наиболее предпочтительного варианта реализации, подразумевающего наличие не сшитых внутреннего полупроводящего слоя и изоляционного слоя в комбинации с внешним полупроводящим слоем, который является сшитым, включают:

- оптимальные электрические характеристики изоляционной системы HV кабеля постоянного тока,
- простоту соединения кабелей благодаря не сшитой термопластичной изоляционной композиции,
- отсутствие необходимости ждать и осуществлять передачу тепла через изоляционный и внутренний полупроводящий слои, поскольку они не сшиты.

Общая эффективность производства повышается, особенно при HV применениях с толстым изоляционным слоем, поскольку отсутствует необходимость сшивания внутреннего полупроводящего слоя и изоляционного слоя. Для сшивания внутреннего и внешнего полупроводящих и изоляционного слоев обычно требуется по меньшей мере 1 ч, тогда как сшивание только внешнего полупроводящего слоя занимает менее 8 мин, возможность надежной высокоскоростной экструзии, что приводит к более длительным периодам стабильной эксплуатации при более высоких значениях скорости и качества экструзии из-за отсутствия риска вулканизации (нежелательного преждевременного сшивания) во внутреннем полупроводящем и изоляционном слоях, возможность сокращения стадии дегазации и, таким образом, ускорения всего процесса производства кабеля, поскольку любые нежелательные побочные продукты, т.е. продукты разложения, образованные из сшивающего агента, легче удалять, т.е. дегазировать, только из внешнего слоя, неожиданно достаточную механическую защиту изоляционного слоя сшитым внешним полупроводящим слоем от механического и термического образования трещин, выражаемого как TSCR (растрескивание под действием термических напряжений).

Толщина изоляционного слоя кабеля, более предпочтительно силового кабеля постоянного тока, такого как HV силовой кабель постоянного тока, обычно составляет 2 мм или более, предпочтительно по меньшей мере 3 мм, предпочтительно по меньшей мере от 5 до 100 мм, более предпочтительно от 5 до 50 мм и обычно от 5 до 40 мм, например от 5 до 35 мм, при измерении поперечного сечения изоляционного слоя кабеля.

Толщина внутреннего и внешнего полупроводящих слоев обычно меньше толщины изоляционного слоя, и в HV силовом кабеле постоянного тока может составлять, например, более 0,1 мм, например, от 0,3 вплоть до 20 мм, от 0,3 до 10 мм для внутреннего полупроводящего и внешнего полупроводящего слоев. Толщина внутреннего полупроводящего слоя предпочтительно составляет 0,3-5,0 мм, предпочтительно 0,5-3,0 мм, предпочтительно 0,8-2,0 мм. Толщина внешнего полупроводящего слоя предпочтительно составляет от 0,3 до 10 мм, например, от 0,3 до 5 мм, предпочтительно от 0,5 до 3,0 мм, предпочтительно 0,8-3,0 мм. Специалисту в данной области техники очевидно, что толщина слоев кабеля постоянного тока зависит от предполагаемого уровня напряжения при конечном применении кабеля и может быть выбрана соответствующим образом.

Наиболее интересные HVDC кабели согласно настоящему изобретению могут иметь изоляционный слой толщиной 20 мм или более, например, от 20 до 40 мм. Возможны рабочие напряжения более 320 кВ. Также предусматриваются пропускные способности более 1000 МВт.

Предпочтительные варианты реализации полимерной композиции согласно настоящему изобрете-

нию можно комбинировать друг с другом для дальнейшего определения предпочтительных вариантов реализации согласно настоящему изобретению.

Далее настоящее изобретение определено со ссылкой на следующие неограничивающие примеры и фигуры.

На фиг. 1 показана зависимость проводимости от напряжения при 70°C для сшитого полиэтилена и сшитых полиэтиленов, модифицированных SSC-ПЭСИ.

На фиг. 2 показана зависимость проводимости от содержания СВМПЭ.

На фиг. 3 можно увидеть визуальное представление результатов, представленных в табл.5. Из указанных результатов видно, что величина DC проводимости падает на ~2 порядка при модификации чистого ПЭНП.

Способы определения

Если в описании или экспериментальной части не указано иное, для определения свойств использовали следующие способы.

Мас. %: % по массе.

Показатель текучести расплава.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли в соответствии с ISO 1133 и указывали в виде г/10 мин. ПТР является показателем текучести и, соответственно, обрабатываемости полимера. Чем выше показатель текучести расплава, тем ниже вязкость полимера. ПТР определяли при 190°C для полиэтилена и при 230°C для полипропилена. ПТР можно определять при различных нагрузках, таких как 2,16 кг (ПТР₂) или 21,6 кг (ПТР₂₁).

Молекулярная масса.

Mz, Mw, Mn и MMP измеряли путем гель-проникающей хроматографии (ГПХ) в соответствии со следующим способом: среднемассовую молекулярную массу Mw и молекулярно-массовое распределение (MMP = Mw/Mn, где Mn представляет собой среднечисленную молекулярную массу, и Mw представляет собой среднемассовую молекулярную массу; Mz представляет собой z-среднюю молекулярную массу) определяли в соответствии с ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-99. Прибор Waters GPCV2000, снабженный детектором показателя преломления и поточным вискозиметром, применяли с 2х GMHXL-НТ колонками и 1х G7000HXL-НТ TSK-gel колонкой производства Tosoh Bioscience и 1,2,4-трихлорбензолом (ТХБ, стабилизированным 250 мг/л 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом) в качестве растворителя при 140°C и при постоянном расходе 1 мл/мин. Вводили 209,5 мкл образца раствора на анализ. Набор колонок калибровали с применением универсальной калибровки (в соответствии с ISO 16014-2:2003) с по меньшей мере 15 стандартами полистирола (PS) с узким MMP в диапазоне от 1 кг/моль до 12000 кг/моль. Константы Марка-Хаувинка использовали, как указано в ASTM D 6474-99. Все образцы готовили путем растворения 0,5-4,0 мг полимера в 4 мл (при 140°C) стабилизированного ТХБ (аналогично подвижной фазе) и выдерживания в течение макс. 3 ч при максимальной температуре 160°C с непрерывным осторожным встряхиванием перед взятием пробы и подачи ее в прибор для ГПХ.

Содержание сомономеров.

а) Содержание сомономера в статистическом сополимере полипропилена.

Для количественного определения количества сомономера применяли количественную инфракрасную спектроскопию с Фурье-преобразованием (FTIR). Калибровку обеспечивали путем корреляции с содержанием сомономера, определенным путем количественной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Процедуру калибровки на основе результатов количественной ¹³C-ЯМР-спектроскопии проводили обычным способом, хорошо описанным в литературе.

Количество сомономера (N) определяли как массовый процент (масс. %), по уравнению:

$$N = k_1 (A/R) + k_2,$$

где A представляет собой максимальное поглощение, определенное для полосы сомономера, R представляет собой максимальное поглощение, определенное как высота эталонного пика, а k₁ и k₂ представляют собой линейные константы, полученные путем калибровки. Полосу, применяемую для количественного определения содержания этилена, выбирали в зависимости от того, является ли содержание этилена статистическим (730 см⁻¹) или блочным (как в гетерофазном сополимере ПП) (720 см⁻¹). Поглощение при 4324 см⁻¹ использовали в качестве эталонной полосы.

б) Количественное определение содержания альфа-олефина в линейных полиэтиленах низкой плотности и полиэтиленах низкой плотности путем ЯМР-спектроскопии.

Содержание сомономера определяли путем количественной ¹³C спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) после основного отнесения спектральных линий (J. Randall JMS - Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3), 201-317 (1989)). Экспериментальные параметры регулировали для обеспечения получения количественных спектров для конкретной указанной задачи.

В частности, применяли ЯМР-спектроскопию для растворов с применением спектрометра Bruker AvanceIII 400. Гомогенные образцы готовили путем растворения примерно 0,200 г полимера в 2,5 мл дейтерированного тетрагидрофурана в 10 мм пробирках для образцов с применением термостата и вра-

щающейся трубчатой печи при 140°C. Одноимпульсные ^{13}C ЯМР-спектры с развязкой от протонов с ЯЭО (в режиме подавления в течение всего скана) записывали с применением следующих параметров съемки: угол наклона вектора 90°, 4 холостых скана, 4096 переходов при времени экспозиции 1,6 с, спектральная ширина 20 кГц, температура 125°C, двухуровневая схема развязки от протонов WALTZ и релаксационная задержка 3,0 с. Получающийся сигнал ССИ обрабатывали с применением следующих параметров обработки: заполнение нулями до 32k точек и аподизация с применением оконной функции Гаусса; автоматическая фазовая коррекция нулевого и первого порядка и автоматическая коррекция базовой линии с применением полинома пятого порядка, ограниченная исследуемой областью.

Количественные показатели рассчитывали с применением простых скорректированных отношений интегралов сигналов репрезентативных областей при помощи способов, хорошо известных в данной области техники.

с) Содержание полярных сомономеров в полиэтилене низкой плотности.

(1) Полимеры, содержащие > 6 мас.% звеньев полярных сомономеров.

Содержание сомономеров (мас.%) определяли известным способом на основе инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR) с калибровкой на основе количественной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Ниже приведены примеры определения содержания полярных сомономеров для сополимеров этилена с этилакрилатом, этилена с бутилакрилатом и этилена с метилакрилатом. Для FTIR измерения готовили образцы пленок полимеров: толщину 0,5-0,7 мм использовали для сополимеров этилена с бутилакрилатом и этилена с этилакрилатом и пленку толщиной 0,10 мм использовали для сополимера этилена с метилакрилатом в количестве более > 6 мас.%. Пленки прессовали с применением пленочного пресса Specas при 150°C, с нагрузкой примерно 5 т в течение 1-2 мин, а затем охлаждали холодной водой неконтролируемым образом. Измеряли точную толщину полученных образцов пленок.

После FTIR анализа для анализируемых пиков определяли базовые линии в режиме поглощения. Проводили нормирование пика поглощения сомономера по пику поглощения полиэтилена (например, высоту пика бутилакрилата или этилакрилата при 3450 cm^{-1} делили на высоту пика полиэтилена при 2920 cm^{-1}). Процедуру калибровки при помощи ЯМР-спектроскопии проводили обычным способом, который хорошо описан в литературе и объяснен ниже.

Для определения содержания метилакрилата готовили образец пленки толщиной 0,10 мм. После анализа из максимума пика поглощения метилакрилата при 3455 cm^{-1} вычитали значение поглощения для базовой линии при 2475 cm^{-1} ($A_{\text{метилакрилат}} - A_{2475}$). Затем из максимума пика поглощения полиэтилена при 2920 cm^{-1} вычитали значение поглощения для базовой линии при 2475 cm^{-1} ($A_{2920} - A_{2475}$). Затем обычным способом, который хорошо описан в литературе, рассчитывали отношение между ($A_{\text{метилакрилат}} - A_{2475}$) и ($A_{2920} - A_{2475}$).

Мас.% можно превратить в мол.% путем проведения расчетов. Это хорошо описано в литературе.

Количественное определение содержания сополимера в полимерах путем ЯМР-спектроскопии.

Содержание сомономера определяли путем количественной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) после основного отнесения спектральных линий (например, "NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives", A. J. Brandolini and D. D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc. New York). Экспериментальные параметры регулировали для обеспечения получения количественных спектров для конкретной указанной задачи (например, "200 and More NMR Experiments: A Practical Course", S. Berger and S. Braun, 2004, Wiley-VCH, Weinheim). Количественные показатели рассчитывали с применением простых скорректированных отношений интегралов сигналов репрезентативных областей при помощи способов, хорошо известных в данной области техники.

(2) Полимеры, содержащие 6 мас.% или менее звеньев полярных сомономеров.

Содержание сомономеров (мас.%) определяли известным способом на основе инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR) с калибровкой на основе количественной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Ниже приведены примеры определения содержания полярных сомономеров для сополимеров этилена с бутилакрилатом и этилена с метилакрилатом. Для FTIR измерения готовили образцы пленок толщиной от 0,05 до 0,12 мм, как описано выше в способе 1). Измеряли точную толщину полученных образцов пленок.

После FTIR анализа для анализируемых пиков определяли базовые линии в режиме поглощения. Из максимума пика поглощения сомономера (например, метилакрилата при 1164 cm^{-1} и бутилакрилата при 1165 cm^{-1}) вычитали значение поглощения для базовой линии при 1850 cm^{-1} ($A_{\text{полярный сомономер}} - A_{1850}$). Затем из максимума пика поглощения полиэтилена при 2920 cm^{-1} вычитали значение поглощения для базовой линии при 1850 cm^{-1} ($A_{2920} - A_{1850}$). Затем рассчитывали отношение между ($A_{\text{сомономер}} - A_{1850}$) и ($A_{2920} - A_{1850}$). Процедуру калибровки при помощи ЯМР-спектроскопии проводили обычным способом, который хорошо описан в литературе, как описано выше в способе 1).

Мас.% можно превратить в мол.% путем проведения расчетов. Это хорошо описано в литературе.

Ниже приведен пример того, как содержание полярного сомономера, полученное путем указанного выше способа (1) или (2), в зависимости от его количества может быть преобразовано в микроль или

ммоль на г полярного сомономера, как указано в определениях в тексте и пунктах формулы изобретения:

Расчеты в миллимолях (ммоль) и микромолях проводили, как описано ниже.

Например, в случае 1 г сополимера этилена с бутилакрилатом, который содержит 20 мас.% бутилакрилата, указанный материал содержит $0,20/M_{\text{бутилакрилат}}$ (128 г/моль) = $1,56 \times 10^{-3}$ мол. (= 1563 микромолей).

Содержание звеньев полярного сомономера в полярном сополимере, $C_{\text{полярный сомономер}}$, выражали в ммоль/г (сополимера). Например, полярный сополимер этилена с бутилакрилатом, который содержит 20 масс.% звеньев бутилакрилатного сономера, имеет $C_{\text{полярный сомономер}}$ 1,56 ммоль/г.

Применяемые молекулярные массы: $M_{\text{бутилакрилат}} = 128 \text{ г/моль}$, $M_{\text{этилакрилат}} = 100 \text{ г/моль}$, $M_{\text{метилакрилат}} = 86 \text{ г/моль}$.

Плотность.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП): плотность измеряли в соответствии с ISO 1183-2. Подготовку образца проводили в соответствии с ISO 1872-2, табл.3 Q (формование под давлением).

Полиэтилен, полученный в способе с применением низкого давления: плотность полимера измеряли в соответствии с ISO 1183/1872-2B.

Способ определения количества двойных связей в полимерной композиции или в полимере.

А) Определение количества двойных связей углерод-углерод путем ИК-спектроскопии.

Для определения количества двойных связей углерод-углерод ($C=C$) применяли количественную инфракрасную (ИК) спектроскопию. Калибровку проводили путем предварительного определения молярного коэффициента экстинкции $C=C$ функциональных групп в репрезентативных низкомолекулярных модельных соединениях известной структуры.

Количество каждой из указанных групп (N) определяли как число двойных связей углерод-углерод на тысячу атомов углерода ($C=C/1000C$), по уравнению:

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

где A представляет собой максимальное поглощение, определенное по высоте пика, E представляет собой молярный коэффициент экстинкции исследуемой группы ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$), L представляет собой толщину пленки (мм), и D представляет собой плотность материала ($\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$).

Общее количество $C=C$ связей на тысячу атомов углерода может быть рассчитано путем суммирования N для отдельных компонентов, содержащих $C=C$.

Для твердотельных полиэтиленовых образцов записывали инфракрасные спектры с применением FTIR спектрометра (Perkin Elmer 2000) на тонких пленках (0,5-1,0 мм), полученных формованием под давлением, с разрешением 4 см^{-1} и анализировали в режиме поглощения.

1) Полимерные композиции, содержащие гомополимеры и сополимеры полиэтилена, за исключением сополимеров полиэтилена с $> 0,4$ мас.% полярного сомономера.

Для полиэтиленов количественно определяли три типа функциональных групп, содержащих $C=C$, каждая из которых имеет характеристическое поглощение, и каждую из которых калибровали по различным модельным соединениям с получением индивидуальных коэффициентов экстинкции:

винильная ($R-CH=CH_2$) при 910 см^{-1} в расчете на 1-децен [дец-1-ен] с получением $E = 13,13 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$;

винилиденовая ($RR'C=CH_2$) при 888 см^{-1} в расчете на 2-метил-1-гептен [2-метилгепт-1-ен] с получением $E = 18,24 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$;

транс-виниленовая ($R-CH=CH-R'$) при 965 см^{-1} в расчете на транс-4-децен[(E)-дец-4-ен] с получением $E = 15,14 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$.

Для гомополимеров или сополимеров полиэтилена с $< 0,4$ мас.% полярного сомономера применяли линейную коррекцию базовой линии между примерно 980 и 840 см^{-1} .

2) Полимерные композиции, содержащие сополимеры полиэтилена с $> 0,4$ мас.% полярного сомономера.

Для сополимеров полиэтилена с $> 0,4$ мас.% полярного сомономера количественно определяли два типа функциональных групп, содержащих $C=C$, каждая из которых имеет характеристическое поглощение, и каждую из которых калибровали по различным модельным соединениям с получением индивидуальных коэффициентов экстинкции:

винильная ($R-CH=CH_2$) при 910 см^{-1} в расчете на 1-децен [дец-1-ен] с получением $E = 13,13 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$;

винилиденовая ($RR'C=CH_2$) при 888 см^{-1} в расчете на 2-метил-1-гептен [2-метилгепт-1-ен] с получением $E = 18,24 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$;

ЕВА:

для систем сополимера этилена с бутилакрилатом (ЕВА) применяли линейную коррекцию базовой линии между примерно 920 и 870 см^{-1} .

ЕМА:

для систем сополимера этилена с метилакрилатом (ЕМА) применяли линейную коррекцию базовой линии между примерно 930 и 870 см^{-1} .

3) Полимерные композиции, содержащие ненасыщенные низкомолекулярные молекулы.

Для систем, содержащих низкомолекулярные вещества, содержащие $C=C$, проводили непосредственную калибровку с применением молярного коэффициента экстинкции поглощения $C=C$ самих низкомолекулярных веществ.

В) Количественное определение молярных коэффициентов экстинкции путем ИК-спектроскопии.

Молярные коэффициенты экстинкции определяли в соответствии с процедурой, приведенной в ASTM D3124-98 и ASTM D6248-98. Инфракрасные спектры для растворов записывали с применением FTIR спектрометра (Perkin Elmer 2000), снабженного кюветой для анализа жидких образцов с длиной оптического пути 0,1 мм при разрешении 4 см^{-1} .

Молярный коэффициент экстинкции (E) определяли как $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мм}^{-1}$ по уравнению:

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

где A представляет собой максимальное поглощение, определенное по высоте пика, C представляет собой концентрацию ($\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$), и L представляет собой толщину кюветы (мм).

Использовали по меньшей мере три $0,18\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ раствора в дисульфиде углерода (CS_2) и определяли среднее значение молярного коэффициента экстинкции.

Способы измерения проводимости по постоянному току.

Способ А.

Из гранул испытываемой полимерной композиции путем формования под давлением получали пластины. Конечные пластины имели толщину 1 мм и размер $200\times 200\text{ мм}$. Измерение проводимости можно проводить с применением испытываемой полимерной композиции, которая не содержит или содержит необязательный сшивающий агент. В случае отсутствия сшивающего агента проводимость измеряли по не сшитому образцу пластины с применением процедуры, описанной ниже. Если испытываемая полимерная композиция содержала сшивающий агент, в процесс получения образцов пластин происходило сшивание, в результате чего проводимость затем измеряли в соответствии с процедурой, описанной ниже, по полученному сшитому образцу пластины. Сшивающий агент, если присутствует в полимерной композиции перед сшиванием, предпочтительно представляет собой пероксид, как определено в настоящем документе.

Пластины получали путем формования под давлением при 130°C в течение 12 мин при постепенном повышении давления с 2 до 20 МПа. Затем температуру увеличивали с достижением значения 180°C через 5 мин. Затем температуру поддерживали постоянной при 180°C в течение 15 мин, в течение которых пластина становилась полностью сшитой под действием пероксида, если он присутствует в испытываемой полимерной композиции. Наконец, температуру понижали со скоростью охлаждения $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ до достижения комнатной температуры, при которой сбрасывали давление. Сразу после сброса давления пластины оборачивали металлической фольгой для предотвращения потери летучих соединений.

Если предполагалась дегазация пластин (т.е. они являются сшитыми), пластины выдерживали в вентилируемом сушильном шкафу при атмосферном давлении в течение 24 ч при 70°C . Затем пластины снова оборачивали металлической фольгой для предотвращения дальнейшего обмена летучими веществами между пластиной и окружающей средой.

Источник высокого напряжения соединяли с верхним электродом для подачи напряжения на испытываемый образец. Результирующий ток, проходящий через образец, измеряли при помощи электрометра. Измерительная ячейка представляла собой трехэлектродную систему с латунными электродами. Латунные электроды оснащали нагревательными трубками, соединенными с нагревательным циркулятором, для облегчения измерения при повышенной температуре и обеспечения равномерной температуры испытываемого образца. Диаметр измерительного электрода составлял 100 мм. Между краями латунных электродов и испытываемым образцом помещали изоляцию из силиконовой резины для предотвращения искрения из закругленных концов электродов.

Приложенное напряжение постоянного тока составляло 30 кВ, что означает среднюю напряженность электрического поля $30\text{ кВ}/\text{мм}$. Температура составляла 70°C . Ток, проходящий через пластину, регистрировали на всем протяжении экспериментов продолжительностью 24 ч. Ток после 24 ч применяли для расчета проводимости изоляции.

Указанный способ и схематическая картина измерительной установки для измерения проводимости подробно описаны в публикациях, представленных в Nordic Insulation Symposium 2009 (Nord-IS 09), Gothenburg, Sweden, June 15-17, 2009, page 55-58: Olsson et al, "Experimental determination of DC conductivity for XLPE insulation".

Способ измерения проводимости по постоянному току В (значения в $\text{См}/\text{см}$).

Широкополосная диэлектрическая спектроскопия (BDS).

Образцы ($40\times 100\text{ мм}$) готовили путем горячего прессования при 250°C и усилие пресса 100 кН. Для контроля толщины использовали прокладки толщиной 0,1 мм. Затем из пластин вырезали образцы в форме диска.

Все измерения проводили на образцах в форме диска с диаметром 40 мм и толщиной $\sim 0,1\text{ мм}$. Измерения проводимости проводили с применением диэлектрического спектрометра.

Широкополосную диэлектрическую спектроскопию (BDS) проводили с применением спектрометра Novocontrol Alpha в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^7 Гц при различных температурах в диапазоне 253-383K (от -20 до 110°C) с погрешностью $\pm 0,1$ K ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) при атмосферном давлении и в атмосфере азота. Для выбранных температур также проводили частотное сканирование для исследования локальной и ионной динамик. Ячейка для образца состояла из двух покрытых серебром электродов диаметром 40 мм и образца толщиной примерно 0,1 мм. Комплексная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, где ε' представляет собой действительную часть, и ε'' представляет собой мнимую часть, обычно зависит от частоты ω , температуры T , и давления P , хотя в настоящем документе исследовали только зависимость от частоты и температуры. Комплексную диэлектрическую проводимость σ^* также можно рассчитать на основе функции комплексной диэлектрической проницаемости ε^* , как $\sigma^* = i\omega\varepsilon\varepsilon^*$ (ε_f представляет собой диэлектрическую проницаемость свободного пространства, 8,854 пФ/м), где проводимость также можно разделить на действительную и мнимую части: $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$. Это означает, что данные по проводимости являются эффективным представлением диэлектрической проницаемости, тем не менее, отражающие различные особенности диэлектрического поведения, как описано ниже. Анализ проводили с применением эмпирического уравнения Гаврильяка (Havriliak) и Негами (Negami)².

$$\frac{\varepsilon^*(\omega, T, P) - \varepsilon(T, P)}{\Delta\varepsilon(T, P)} = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau_{HN}(T, P))^\alpha]^\gamma},$$

где $\tau_{HN}(T, P)$ представляет собой характеристическое время релаксации в указанном уравнении, $\Delta\varepsilon(T, P)$ представляет собой релаксационное упрочнение исследуемого процесса, ε_∞ представляет собой диэлектрическую проницаемость при предельно высоких частотах, и α, γ ($0 < \alpha, \alpha\gamma \leq 1$) описывают, соответственно, симметричное и асимметричное уширение распределение времен релаксации. Представленные в настоящем документе времена релаксации при максимальных потерях ($\tau_{\max}$) аналитически получали путем подстановки данных из спектров релаксации в уравнение Гаврильяка-Негами (Havriliak-Negami) (HN) следующим образом:

$$\tau_{\max} = \tau_{HN} \left[\frac{\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2(1+\gamma)}\right)}{\sin\left(\frac{\pi\alpha\gamma}{2(1+\gamma)}\right)} \right]^{-1/\alpha}$$

Способ измерения проводимости по постоянному току С.

Повторяли способ А, но прикладываемое напряжение постоянного тока составляло 80 кВ, что означает среднюю напряженность электрического поля 80 кВ/мм.

Способ измерения проводимости по постоянному току D.

Повторяли способ А, но прикладываемое напряжение постоянного тока составляло 60 кВ, что означает среднюю напряженность электрического поля 60 кВ/мм.

Экспериментальная часть.

В примерах применяли следующие материалы:

ПЭНП1 - гомополимер ПЭНП с плотностью 922 кг/м³ и ПТР₂ 2,0 г/10 мин.

ПЭНП2 - гомополимер ПЭНП, имеющий свойства из табл.1:

Таблица 1. Свойства полимера

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

СВМПЭ1: $M_w = 4,6 \times 10^6$ Да, приведенная вязкость 2200 (ISO1628-3).

Полимер СВМПЭ представлял собой гомополимер.

ПЭСП1 - одноцентровой сополимер этилена с плотностью 930 кг/м³ и ПТР₂ 2,2 г/10 мин.

ПЭСП2 - одноцентровой сополимер этилена с плотностью 935 кг/м³ и ПТР₂ 1,2 г/10 мин.

SSC ЛПЭНП - одноцентровой сополимер этилена с плотностью 918 кг/м³ и ПТР₂ 1,5 г/10 мин.

Получение полимерных композиций: каждый из полимерных компонентов исследуемой полимерной композиции добавляли в виде отдельных гранул в полупромышленный экструдер (Prism TSE 24TC) вместе с добавками, если они не присутствуют в гранулах, отличными от сшивающего агента. Полученную смесь смешивали в расплаве в условиях, приведенных в таблице ниже, и экструдировали обычным способом с получением гранул.

Установленные значения температур [°C]						Экструдер			
Зона 1	Зона 2	Зона 3	Зона 4	Зона 5	Зона 6	Об/мин	Выход [кг/ч]	Давление [бар]	Фильтр [меш]
80	155	165	175	175	180	225	7,5	60	325

Сшивающий агент, в настоящем документе пероксид, если присутствовал, добавляли к гранулам, и полученные гранулы применяли в экспериментальной части. Условия сшивания определены в испытаниях проводимости.

Пример 1. Сшитые смеси.

Готовили следующие смеси.

Таблица 3

	CE1	IE1	IE2
ПЭНП1 [масс. %]	99,92	84,92	84,92
Santonox R [масс. %]*	0,08	0,08	0,08
ПЭСП1 [масс. %]	0	15	0
ПЭСП2 [масс. %]	0	0	15
Пероксид – DCP [масс. %]	+0,55	+0,55	+0,55

*антиоксидант

DCP - пероксид дикумила.

Результаты показаны на фиг. 1 и суммированы в табл.4. Как видно, обе сшитые смеси, модифицированные ПЭСП, демонстрируют чрезвычайно низкую зависимость от напряжения и имеют проводимость менее 10 фСм/м при 80 кВ/мм. Для сравнения, материал с 0% ПЭСП демонстрирует более чем в 10 раз более высокую проводимость.

Таблица 4

Материал	Масс. % SSC- ПЭСП	Проводимость [фСм/м] ² (30 кВ/мм)	Проводимость [фСм/м] ⁴ (60 кВ/мм)	Проводимость [фСм/м] ³ (80 кВ/мм)
CE1	0	14,2	49,6	
IE1	15	0,2	3,8	8,1
IE2	15	0,3	2,5	7,3

¹ Способ А (30 кВ).

³ Способ С (80 кВ).

⁴ Способ D (60 кВ).

Пример 2. Не сшитые.

Все смеси готовили на смесительной установке Prism, описанной выше.

Таблица 5

	CE2	IE3	IE4
ПЭНП2 (масс. %)	100	98	95
SSC ЛПЭНП (масс. %)		2	5
DC проводимость (См/см), способ В	1,10E-14	3,27E-17	5,12E-17

Указанные результаты представлены на фиг. 3.

Пример 3. Не сшитые.

Смеси в табл. 6 готовили путем смешивания компонентов в расплаве при 160°C в течение 10 мин в двухшнековом экструдере Нааке Mini с последующим горячим прессованием при 250°C и усилии пресса 100 кН. Образцы пленки имели размеры 40×100 мм. Для контроля толщины использовали прокладки толщиной 0,1 мм. Затем из пленок вырезали образцы в форме диска.

Для контроля толщины использовали прокладки толщиной 0,1 мм.

Таблица 6

	CE3	IE5
ПЭНП2 масс. %	100	95
СВМПЭ масс. %		5
DC проводимость (См/см)*	1,64E-12	6,11E-15

*(способ В).

На фиг. 2 можно увидеть визуальное представление результатов из табл.6. Из указанных результатов видно, что величина DC проводимости падает на ~2 порядка при модификации чистого ПЭНП при помощи СВМПЭ. В указанном примере все измерения проводили на образцах в форме диска с диаметром 40 мм и толщиной ~0,1 мм.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Кабель, содержащий один или более проводников, окруженных по меньшей мере внутренним полупроводящим слоем, изоляционным слоем и внешним полупроводящим слоем, в указанном порядке, где указанный изоляционный слой содержит по меньшей мере 90 мас. % полимерной композиции, причем указанная полимерная композиция содержит

(I) от 80,0 до 99,9 мас. % гомополимера или сополимера ПЭНП; и

(II) от 0,1 до 20,0 мас. %:

(i) сверхвысокомолекулярного полиэтилена, имеющего Mw по меньшей мере 1000000; или

(ii) полиэтилена средней плотности (ПЭСП), полученного с применением одноцентрового катализатора и имеющего плотность от 925 до 940 кг/м³, или линейного полиэтилена низкой плотности

(ЛПЭНП), полученного с применением одноцентрового катализатора, и имеющего плотность от 910 до 925 кг/м³; и где полимерная композиция изоляционного слоя имеет проводимость 20,0 фСм/м или менее, измеренную способом определения С при средней напряженности электрического поля 80 кВ/мм и 70°C.

2. Кабель по п.1, содержащий один или более проводников, окруженных по меньшей мере внутренним полупроводящим слоем, сшитым изоляционным слоем и внешним полупроводящим слоем, в указанном порядке, где указанный изоляционный слой содержит по меньшей мере 90 мас.% полимерной композиции, причем указанная полимерная композиция содержит

(I) от 80,0 до 99,9 мас.% гомополимера или сополимера ПЭНП; и

(II) от 0,1 до 20,0 мас.% полиэтилена средней плотности (ПЭСП), полученного с применением одноцентрового катализатора, и имеющего плотность от 925 до 940 кг/м³, или линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), полученного с применением одноцентрового катализатора, и имеющего плотность от 910 до 925 кг/м³.

3. Кабель по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что полимерная композиция изоляционного слоя имеет проводимость 10 фСм/м или менее, например 5,0 фСм/м или менее, например, 2,0 фСм/м или менее, при измерении в соответствии со способом измерения проводимости по постоянному току, как описано в разделе "Способы определения А".

4. Кабель по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что полимерная композиция изоляционного слоя имеет проводимость 15,0 фСм/м или менее, например 10,0 фСм/м или менее, измеренную способом определения С при средней напряженности электрического поля 80 кВ/мм и 70°C.

5. Кабель по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что полимерная композиция изоляционного слоя имеет проводимость 10,0 фСм/м или менее, например 5,0 фСм/м или менее, например 4,0 фСм/м или менее, измеренную способом определения D при средней напряженности электрического поля 60 кВ/мм и 70°C.

6. Кабель по п.1, содержащий один или более проводников, окруженных по меньшей мере внутренним полупроводящим слоем, изоляционным слоем и внешним полупроводящим слоем, в указанном порядке, где указанный изоляционный слой содержит по меньшей мере 90 мас.% полимерной композиции, причем указанная полимерная композиция содержит

(I) от 80,0 до 99,9 мас.% гомополимера или сополимера ПЭНП, имеющего плотность от 927 до 940 кг/м³; и

(II) от 0,1 до 20,0 мас.% сверхвысокомолекулярного полиэтилена, имеющего Mw по меньшей мере 1000000.

7. Кабель по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что проводимость полимерной композиции изоляционного слоя составляет $1,0 \times 10^{-14}$ См/см или менее, например $1,0 \times 10^{-16}$ См/см или менее при измерении в соответствии со способом измерения проводимости по постоянному току, как описано в разделе "Способы определения В".

8. Кабель по п.1 или 6, отличающийся тем, что изоляционный слой является не сшитым.

9. Кабель по любому из предшествующих пунктов, представляющий собой силовой кабель постоянного тока (DC), например кабель, работающий или способный работать при 320 кВ или более, например 650 кВ или более.

10. Кабель по п.1 или 2, отличающийся тем, что компонент (II) представляет собой SSC ПЭСП.

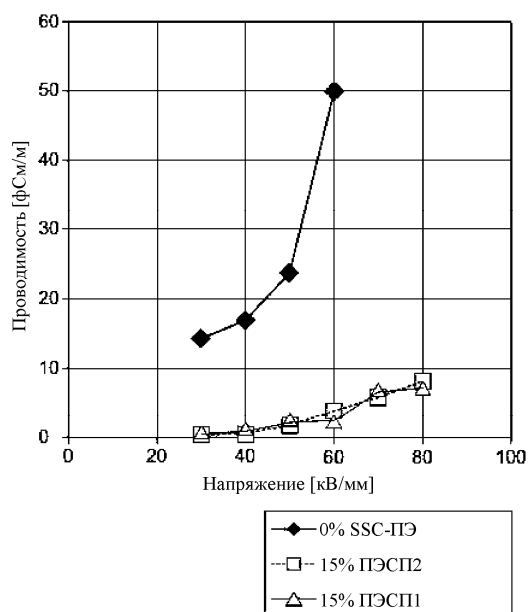
11. Кабель по п.1 или 2, отличающийся тем, что компонент (II) представляет собой ПЭСП и составляет от 4,0 до 15,0 мас.% полимерной композиции.

12. Кабель по п.1 или 2, отличающийся тем, что компонент (II) представляет собой ЛПЭНП и составляет от 1,5 до 6 мас.% полимерной композиции.

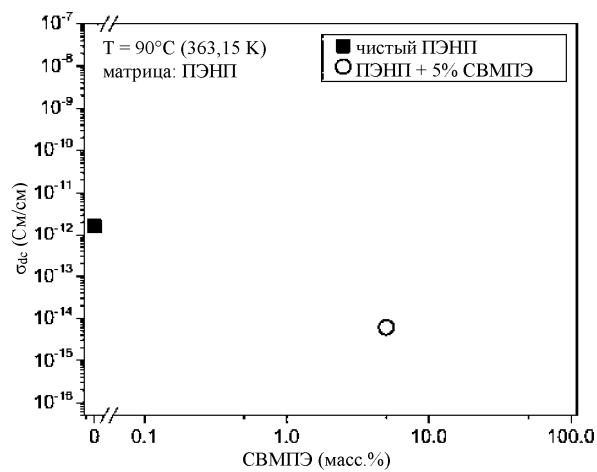
13. Кабель по п.1 или 6, отличающийся тем, что компонент (II) представляет собой СВМПЭ и составляет от 5,0 до 10,0 мас.% полимерной композиции.

14. Кабель по любому из пп.1, 2, 10 или 11, отличающийся тем, что ПЭСП имеет плотность от 930 до 937 кг/м³ и ПТР₂ от 0,5 до 3,0 г/10 мин.

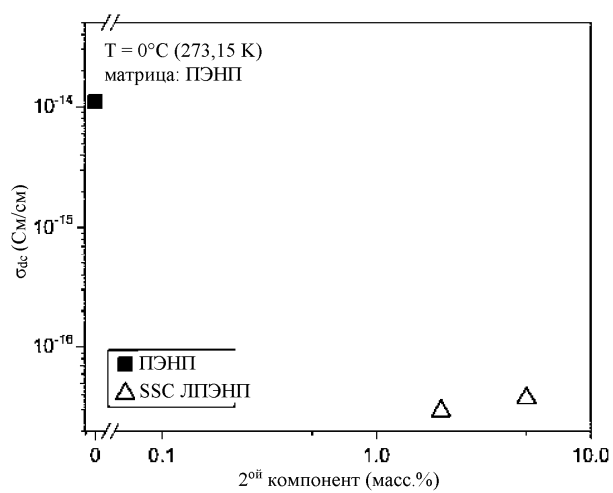
15. Способ изготовления кабеля, включающий стадии нанесения одного или более проводников, предпочтительно путем (со)экструзии, внутреннего полупроводящего слоя, изоляционного слоя и внешнего полупроводящего слоя, в указанном порядке, где изоляционный слой содержит полимерную композицию по любому из пп.1-14, и необязательно сшивания изоляционного слоя.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

