

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042295**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.02.01

(21) Номер заявки
202090848

(22) Дата подачи заявки
2018.10.25

(51) Int. Cl. **C08J 3/22** (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)

**(54) СШИВАЕМАЯ КОМПОЗИЦИЯ ПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА, СОДЕРЖАЩАЯ
ЭПОКСИДНЫЕ ГРУППЫ И СШИВАЮЩИЙ АГЕНТ**

(31) **17199485.8**

(32) **2017.10.31**

(33) **EP**

(43) **2020.08.12**

(86) **PCT/EP2018/079291**

(87) **WO 2019/086323 2019.05.09**

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

(72) Изобретатель:
**Прието Оскар, Маури Массимилиано,
Мюллер Кристиан (SE)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) **US-A1-2013220666**
US-A1-2017263348
US-A1-2016125975
US-A-4758629

(57) Изобретение относится к композиции полимера этилена, содержащей: (А) полимер этилена, содержащий эпоксидные группы, и (В) сшивающий агент, содержащий: (В1) металлоорганическую кислоту Льюиса, содержащую по меньшей мере титан или цирконий, и по меньшей мере одно из: (В2) соединения, выбранного из: насыщенного алифатического ди- или триамина, содержащего от 1 до 50 атомов углерода; или триэтилететрамина; или соединения алкилового эфира C₁₀-C₁₀₀, содержащего по меньшей мере две аминогруппы; или ароматического углеводородного радикала с по меньшей мере двумя аминогруппами, содержащего до 50 атомов углерода, где указанный ароматический фрагмент углеводородного радикала может необязательно содержать один или более гетероатомов; и (В3) ароматического ди-, три- или тетра-спирта.

B1**042295****042295****B1**

Область техники

Изобретение относится к композиции полимера этилена, содержащей полимер этилена, который содержит эпоксидные группы, и сшивающий агент, к кабелю, содержащему по меньшей мере один слой, который содержит такую композицию полимера этилена, к суперконцентрату, содержащему сшивающий агент, к способу сшивания такой композиции полимера этилена и к применению сшивающего агента для сшивания такой композиции полимера этилена.

Уровень техники

В силовых кабелях, таких как силовые кабели для среднего напряжения (от 6 до 36 кВ) и высоковольтные кабели (> 36 кВ) электрический провод обычно покрыт сначала внутренним полупроводящим слоем, затем изоляционным слоем, затем внешним полупроводящим слоем, а затем необязательным слоем(ями), такими как гидробарьерный слой(и), и с внешней стороны необязательно слоем(ями) оболочки. Слой кабеля обычно имеют в своей основе различные типы полимеров этилена.

Изоляционный слой и полупроводящие слои обычно состоят из гомо- и/или сополимеров этилена, которые предпочтительно являются сшитыми. ПЭНП (полиэтилен низкой плотности), т.е. полиэтилен, полученный радикальной полимеризацией при высоком давлении и сшитый пероксидом, например, дикумилпероксидом, в сочетании с экструзией кабеля, в настоящее время является преобладающим материалом для изоляции кабелей.

Внутренний полупроводящий слой обычно содержит сополимер этилена, такой как этилен-винилацетатный сополимер (EVA), этилен-метакрилатный сополимер (EMA), этилен-этилакрилатные сополимеры (EEA), этилен-бутилакрилатный сополимер (EBA), сшивающий агент (например, пероксид) и достаточное количество проводящего наполнителя подходящего типа для получения полупроводящей композиции.

Композиция внешнего полупроводящего слоя может отличаться от композиции внутреннего полупроводящего слоя, в зависимости от того, должен ли он быть снимающимся или нет. Если внешний полупроводящий слой не должен быть снимающимся, то его композиция может быть того же типа, как композиция внутреннего полупроводящего слоя.

Несмотря на то, что известные из уровня техники композиции для слоев электрических кабелей являются удовлетворительными для многих применений, всегда существует потребность в улучшении их характеристик, таких как технологичность и свойства при сшивании, а также в исключении или уменьшении недостатков, которые они могут иметь.

Одним из недостатков обычных кабельных слоев является то, что сшивание кабельных слоев осуществляют с использованием пероксидов. Сшивание с использованием пероксидов имеет несколько недостатков. Например, при сшивании образуются низкомолекулярные побочные продукты, которые имеют неприятный запах. Кроме того, перед экструзией полиолефиновой композиции необходимо добавлять пероксид в полимер на отдельной технологической стадии, что приводит к увеличению времени производства. Кроме того, для достижения высокой плотности поперечного сшивания необходим органический пероксид, который высвобождает большое количество нежелательных побочных продуктов после разложения пероксида. Температура разложения пероксида ограничивает максимальную возможную температуру плавления в экструдере до примерно 140°C. Выше этой температуры сшивание происходит в самом экструдере, что приводит к подгоранию частиц в кабеле. Однако максимальная температура плавления 140°C в экструдере ограничивает производительность экструдера и может обуславливать более низкую скорость производства.

Другие варианты для поперечного сшивания полимеров этилена, особенно для применения в кабелях, заключаются в использовании полимеров этилена, содержащих эпоксидные группы и сшивающие или отверждающие агенты, как описано, например, в EP 2444980 и EP 2444455.

Первая задача настоящего изобретения заключается в обеспечении композиции полимера этилена, в частности, для применения в кабельном слое, которая может быть сшита до требуемой степени сшивания без использования пероксида или с использованием лишь (очень) небольшого количества пероксида.

Кроме того, задача настоящего изобретения заключается в обеспечении композиции полимера этилена, в частности, для изоляционного слоя силового кабеля, сшивание которой происходит при умеренной температуре и за короткое время при высокой скорости линии по производству кабеля.

Сущность изобретения

Таким образом, в настоящем изобретении предложена композиция полимера этилена, содержащая:

(A) полимер этилена, содержащий эпоксидные группы, и

(B) сшивающий агент, содержащий:

(B1) металлоорганическую кислоту Льюиса, содержащую по меньшей мере титан или цирконий, и по меньшей мере одно из:

(B2) соединения, выбранного из:

насыщенного алифатического ди- или триамина, содержащего от 1 до 50 атомов углерода; или

триэтилентетрамина; или

соединения алкилового эфира C₁₀-C₁₀₀, содержащего по меньшей мере две аминогруппы; или

ароматического углеводородного радикала с по меньшей мере двумя аминогруппами, содержащего до 50 атомов углерода, где указанный ароматический фрагмент углеводородного радикала может необязательно содержать один или более гетероатомов;

(B3) ароматического ди-, три- или тетра-спирта.

Кислота Льюиса в качестве сшивающего агента (B1) определена в данном контексте молекулярной сущностью (и соответствующими химическими соединениями), которая представляет собой акцептор электронной пары и, следовательно, может взаимодействовать с основанием Льюиса с образованием аддукта Льюиса посредством обобщения электронной пары, предоставленной основанием Льюиса.

Более предпочтительно, кислоты Льюиса представляют собой соединения следующей формулы (I)



где M представляет собой элемент, выбранный из титана или циркония, все L являются одинаковыми или различными и представляют собой лиганд, связанный с M; и

m равен от 1 до 4, и n равен от 1 до 4, при условии, что m-n равно 0.

Таким образом, целое число "n" зависит от степени окисления +m и выбрано так, чтобы обеспечить суммарный заряд соединения $M^{+m}L_n$, равный 0.

В более предпочтительной подгруппе кислот Льюиса соединений формулы (I):

Каждый L может быть независимо выбран из:

необязательно замещенной насыщенной или частично ненасыщенной углеводородной группы;

необязательно замещенной ароматической углеводородной кольцевой системы;

два или более L независимо представляют собой двухвалентную насыщенную или частично ненасыщенную углеводородную группу, связанную с другим лигандом(ами) L через атом X и образуют вместе с M кольцевую систему, которая может быть необязательно замещенной, X представляет собой атом углерода или гетероатом;

где каждая углеводородная группа в качестве L или в кольцевой системе, образованной двумя или более L, может независимо содержать один или более гетероатомов, выбранных из N, O, P, S или Si, предпочтительно из одного или более из N, O, P и при этом количество необязательных заместителей, при их наличии в любом L или в кольцевой системе, образованной двумя или более L, независимо составляет от 1 до 4;

группы OH;

галогена, предпочтительно, группы -F, -Cl, -Br;

группы CF_3SO_3 ;

метил- или этилметансульфонатной группы.

Термин "необязательный" в контексте настоящего изобретения означает "может или не может присутствовать", например, "необязательно замещенный" включает возможность присутствия или отсутствия заместителя. Термин "незамещенный" по своей сути означает отсутствие заместителя.

Приведенные ниже предпочтительные подгруппы соединений (B1) формулы (I) могут быть обобщены в любой комбинации(ях).

Положение гетероатома в необязательно замещенной линейной или разветвленной насыщенной, частично ненасыщенной углеводородной группе или в необязательно замещенной ароматической углеводородной кольцевой системе, или в кольцевой системе, образованной двумя или тремя, или более L вместе с M, не имеет специального ограничения. Соответственно, любой углеводородный радикал может быть связан с M через гетероатом, и/или атомы углерода любого углеводородного радикала могут прерываться одним или более гетероатомами.

Необязательные заместители могут быть присоединены к атому углерода или гетероатому углеводородной группы. Необязательные заместители независимо выбраны из функциональной группы, которая предпочтительно выбрана из одного или более из =O, -OH, NR_1R_2 , где R_1 или R_2 представляют собой H или C_1 - C_{12} -алкил; $-COOR_4$, где R_4 представляет собой H или C_1 - C_{12} -алкил; $-CONR_5$, где R_5 представляет собой H или C_1 - C_{12} -алкил; галогена, который предпочтительно представляет собой F, Cl или Br, -OH; метил- или этилметансульфоната; CF_3SO_3 -; или из углеводородного радикала, содержащего до 20 атомов углерода, в случае любой кольцевой системы, присутствующей в углеводородном радикале или образованной углеводородным радикалом.

Любая кольцевая система, присутствующая в L или образованная двумя или более L, может быть моноциклической или полициклической кольцевой системой. Полициклическая означает конденсированные кольцевые системы, а также кольцевые системы, образованные тремя лигандами L, связанными друг с другом через X и M. Если два или более L образуют кольцевую систему, то кольцо может быть насыщенным, частично ненасыщенным или ароматическим, предпочтительно насыщенным. Количество кольцевых атомов в любой кольцевой системе предпочтительно составляет от 5 до 14.

В предпочтительной подгруппе соединений формулы (I) замещенная или незамещенная насыщенная или частично ненасыщенная углеводородная группа в качестве L, более предпочтительно, представляет собой:

(i) необязательно замещенную линейную или разветвленную, насыщенную или частично ненасыщенную углеводородную группу, содержащую до 30 атомов углерода; более предпочтительно, линейный

или разветвленный C_1 - C_{20} -алкил, линейный или разветвленный C_2 - C_{20} -алкенил, или линейный или разветвленный C_2 - C_{20} -алкинил, более предпочтительно линейный или разветвленный C_1 - C_{20} -алкил, линейный или разветвленный C_2 - C_{20} -алкенил;

(ii) необязательно замещенную линейную или разветвленную, насыщенную или частично ненасыщенную углеводородную группу, содержащую насыщенный или частично ненасыщенный циклический углеводородный фрагмент, или необязательно замещенную линейную или разветвленную, насыщенную или частично ненасыщенную углеводородную группу, содержащую ароматический углеводородный фрагмент; предпочтительно необязательно замещенную линейную или разветвленную, насыщенную или частично ненасыщенную углеводородную группу, содержащую насыщенный или частично ненасыщенный циклический углеводородный фрагмент; или

(iii) необязательно замещенную насыщенную или частично ненасыщенную циклическую углеводородную группу, в которой один или более кольцевых атомов необязательно представляют собой гетероатом, выбранный из N, O, P, S или Si, предпочтительно N, O или P.

Любая необязательно замещенная циклическая углеводородная группа предпочтительно является насыщенной и содержит от 5 до 7 кольцевых атомов. Любая необязательно замещенная ароматическая кольцевая система предпочтительно представляет собой необязательно замещенный фенил, нафтил или антраценовую кольцевую систему.

Каждый L может представлять собой группу, содержащую от 1 до 30 атомов углерода и выбранную независимо из необязательно замещенной углеводородной группы без гетероатомов; необязательно замещенной -O-углеводородной группы; -O-(C=O)-углеводородной группы; -O-(P=O)-углеводородной группы; или два или три L представляют собой -O-углеводород-, связанные друг с другом через атом X, который представляет собой атом C или N, и вместе с M образуют циклическую кольцевую систему; при этом каждая углеводородная группа независимо является такой, как определено выше.

Кислоты Льюиса в качестве сшивающего агента (B1) могут представлять собой подгруппу соединений формулы (I), где каждый L представляет собой углеводородную группу, независимо выбранную из линейного или разветвленного C_1 - C_{20} -алкила, необязательно содержащего один или два, предпочтительно один заместитель, в случае его наличия, как описано выше, предпочтительно из линейного или разветвленного C_1 - C_{20} -алкила;

-O-(линейного или разветвленного C_1 - C_{20} -алкила), необязательно содержащего один или два, предпочтительно один заместитель, в случае его наличия, как описано выше, -O-(линейного или разветвленного C_2 - C_{20} -алкенила), необязательно содержащего один или два, предпочтительно один заместитель, в случае его наличия, как описано выше, более предпочтительно -O-(линейного или разветвленного C_2 - C_{20} -алкенила), необязательно содержащего один или два, предпочтительно один заместитель, который предпочтительно представляет собой (=O);

-O-(P=O)-(линейного или разветвленного C_1 - C_{20} -алкила), необязательно содержащего один или два, предпочтительно один заместитель, в случае его наличия, как описано выше, -O-(P=O)-(линейного или разветвленного C_2 - C_{20} -алкенила), необязательно содержащего один или два, предпочтительно один заместитель, в случае его наличия, как описано выше, более предпочтительно -O-(P=O)-(линейного или разветвленного C_2 - C_{20} -алкила); или

три L независимо представляют собой -O-этилен-, каждый из которых связан с X, который представляет собой N, и указанные три L вместе с M образуют полициклическую кольцевую систему.

Все L могут быть одинаковыми или различными и могут иметь формулу -O-CR¹R²R³, где R¹ представляет собой органическую группу, а R² и R³ независимо друг от друга представляют собой органические группы или H, или R² и R³ представляют собой =O.

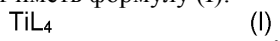
R¹, R² и/или R³ могут представлять собой углеводородные группы, необязательно содержащие гетероатомы.

Предпочтительно, если R¹, R² и/или R³ выбраны из органических или, более предпочтительно, из углеводородных групп; указанные группы, каждая независимо от других, содержат от 1 до 200 атомов C, более предпочтительно от 2 до 100 атомов C, еще более предпочтительно от 3 до 75 атомов C, и наиболее предпочтительно от 4 до 50 атомов C.

Кроме того, в представленной выше формуле R² и/или R³ предпочтительно представляют собой H.

Кроме того, предпочтительно R¹ представляет собой алкильную группу, более предпочтительно R¹ представляет собой разветвленную или неразветвленную C_1 - C_{50} -алкильную группу, еще более предпочтительно R¹ представляет собой разветвленную или неразветвленную C_2 - C_{30} -алкильную группу, и наиболее предпочтительно R¹ представляет собой разветвленную или неразветвленную C_3 - C_{20} -алкильную группу.

В частности, соединения (B1) могут иметь формулу (I):



где все L являются одинаковыми или различными и представляют собой лиганд, связанный с Ti.

Пример особенно предпочтительной металлоорганической кислоты Льюиса на основе Ti представляет собой тетраakis(2-этилгексил)ортотитанат (CAS номер: 1070-10-6).

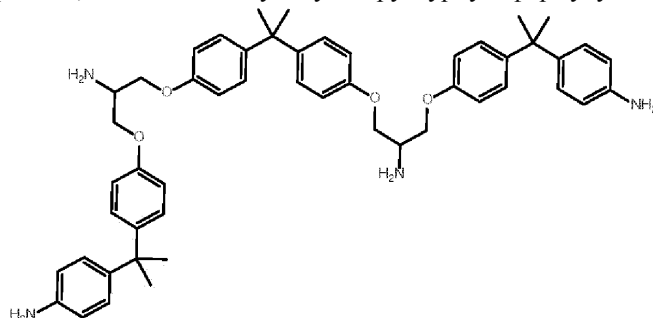
Примеры особенно предпочтительных кислот Льюиса в качестве сшивающего агента (В) представляют собой (триэтанолатоамин)Ti-O-R₂₀, где R₂₀ представляет собой линейный или разветвленный (C₁₋₁₂ алкил), предпочтительно линейный или разветвленный (C₁₋₆ алкил), такой как изопропанолат триэтанолатоаминтитана (CAS номер 74665-17-1). Дополнительные особенно предпочтительные кислоты Льюиса представляют собой моноизопропанолат тристеарата титана, диизопропанолат диацетилацетоната титана (CAS номер: 27858-32-8), буюксид титана (IV) (CAS номер 5593-70-4), бис(ацетилацетонат) диизопропоксида титана (CAS номер 17927-72-9), изопропоксид титана (4) (CAS number 546-68-9), тетракис(2-этилгексил)ортотитанат (CAS номер 1070-10-6).

Как указано выше, сшивающий агент (В) дополнительно содержит по меньшей мере один из (В2), представляющий собой соединение, содержащее по меньшей мере две аминогруппы; и (В3), представляющий собой соединение, содержащее по меньшей мере одну гидроксильную группу. Другими словами, сшивающий агент (В) содержит (В1) и (В2), или (В1) и (В3), или все три (В1), (В2) и (В3).

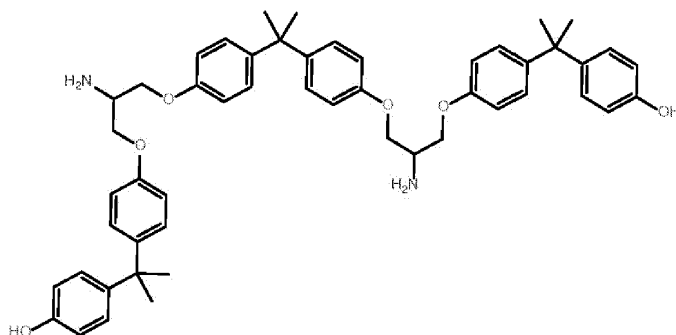
Соединение (В2) может быть выбрано из насыщенного алифатического (ди или три)амина, содержащего до 50, предпочтительно от 1 до 20 атомов углерода; ароматического углеводородного радикала, содержащего до 50, предпочтительно от 1 до 20 атомов углерода. Соединение (В2) может содержать по меньшей мере два аминозаместителя. Кроме того, алифатический или ароматический фрагмент может необязательно содержать один или более гетероатомов и/или дополнительных заместителей.

Соединение (В2), содержащее по меньшей мере две аминогруппы, может быть разветвленным или неразветвленным, предпочтительно неразветвленным C₁-C₃₀, более предпочтительно C₂-C₂₀, и наиболее предпочтительно C₃-C₁₅-алкильным соединением. Предпочтительно, по меньшей мере две аминные группы в указанном соединении присутствуют у первого и последнего атома С самой длинной цепи из атомов С в данной молекуле.

Соединение (В2) может быть выбрано из предпочтительно 1,6-гексадиамина, 1,7-диаминогептана, 1,8-диаминооктана, триоктамина, диэтилентриамина, триэтилентетрамина и диэтиламинопропиламина; циклоалифатического кольцевого полиамина, такого как ментендиамин, изофорондиамин, бис(4-амино-3-метилциклогексил)метан и N-аминоэтилпиперазин; алифатического полиамина, содержащего ароматическое кольцо, такого как мета-ксилолдиамин, полиэтиленмина, содержащего вторичный и третичный аминный атом азота; ароматического полиамина, такого как мета-фенилендиамин, метилендиамин и диаминодифенилсульфон; и модифицированного полиамина алифатических полиаминов, алифатического полиамина, содержащего ароматическое кольцо(а), и/или ароматических полиаминов, получаемых общеизвестными способами модификации, такими как реакция присоединения с эпоксидным соединением, реакция присоединения Михаэля со сложным акриловым эфиром акрилонитрила, и реакция Манниха с метилольным соединением, например, семейства имидазола, таким как 2-метилимидазол, 2-этил-4-метилимидазол и 1-цианоэтил-2-метилимидазол, а также соли три-2-этилгексисовой кислоты третичного амина, такого как трис-диметиламинофенол и трис-диметиламинометилфенол; более предпочтительно амины содержат по меньшей мере две аминогруппы, неограничивающими примерами которых являются 1,7-диаминогептан, тетраамин, имеющий следующую структурную формулу:



диамин, имеющий следующую структурную формулу:



наиболее предпочтительный амин представляет собой 1,8-диаминооктан.

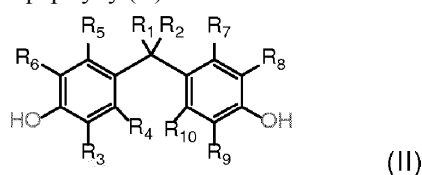
Кроме того, соединение (B2) может содержать простое эфирное соединение, содержащее по меньшей мере две аминные группы, указанное простое эфирное соединение предпочтительно представляет собой соединение алкилового эфира C_{10} - C_{100} , которое может содержать или предпочтительно может не содержать дополнительные гетероатомы.

Примеры таких простых эфирных соединений представляют собой трис[поли(алкиленгликоль)концевой амин]простые эфиры триалкилолалкана, причем указанный алкилол предпочтительно представляет собой C_1 - C_{10} , более предпочтительно C_1 - C_5 -алкильную группу, алкан предпочтительно представляет собой C_1 - C_{10} , более предпочтительно C_2 - C_8 -алкановую группу, а алкилен предпочтительно представляет собой C_1 - C_{10} , более предпочтительно C_2 - C_8 -алкиленовую группу.

В частности, простой эфир представляет собой трис[поли(пропиленгликоль)концевой амин]простой эфир триметилпропана (CAS номер 39423-51-3), предпочтительно со средней M_n от 300 до 600.

Соединение (B3) может быть выбрано из ароматических ди-, три- или тетра-спиртов. Указанные спирты могут содержать от 2 до 100, предпочтительно от 15 до 90, более предпочтительно от 15 до 90, наиболее предпочтительно от 30 до 70 атомов углерода, и могут необязательно содержать дополнительные гетероатомы, которые, при их наличии, предпочтительно выбраны из N, S, O и/или P, более предпочтительно из S, O или P, еще более предпочтительно из S или O, и наиболее предпочтительно дополнительный гетероатом(ы) представляет собой O.

Соединение (B3) может иметь формулу (II):



где R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 и R^{10} независимо друг от друга представляют собой углеводородную группу, которая предпочтительно содержит от 1 до 50 атомов C, более предпочтительно от 1 до 20 атомов C, и наиболее предпочтительно от 1 до 10 атомов C, или H. Углеводородная группа(ы) может содержать или может не содержать гетероатомы.

Более предпочтительно, R^1 и R^2 , независимо друг от друга, представляют собой алкильную группу, которая предпочтительно содержит от 1 до 50 атомов C, более предпочтительно от 1 до 20 атомов C, и наиболее предпочтительно от 1 до 10 атомов C, и R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 и R^{10} , независимо друг от друга, представляют собой алкильную группу, которая предпочтительно содержит от 1 до 50 атомов C, более предпочтительно от 1 до 20 атомов C, и наиболее предпочтительно от 1 до 10 атомов C, или H.

Еще более предпочтительно, каждый R^1 и R^2 представляет собой метильную группу, и R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 и R^{10} , независимо друг от друга, представляют собой метильную группу или H.

В частности, соединение (B3) может представлять собой 2,2-бис(4-гидрокси-3-метилфенил)пропан (CAS номер 79-97-0).

Неограничивающие примеры сшивающих агентов (B2) и (B3) представлены, например, в публикации JP06-116362.

Что касается полимера олефина (A), содержащего эпоксидные группы, данное выражение означает полимер олефина, в который включено звено, содержащее эпоксидную группу. Такое звено в данном контексте упомянуто как "мономерное звено, содержащее эпоксидную группу" и означает ненасыщенное соединение, содержащее эпоксидную группу, предпочтительно соединение, содержащее виниловую группу, которое содержит эпоксидную группу. Такие соединения можно использовать в качестве сомономеров для сополимеризации мономерных звеньев, содержащих эпоксидную группу, с полимером олефина (A), или их можно прививать на полимер олефина (A), как известно в области полимеров. Прививание и сополимеризацию мономерных звеньев, содержащих эпоксидную группу, можно осуществлять в соответствии со способами или аналогично способам, описанным в литературе. Полимеры олефинов (A), содержащие эпоксидные группы, а также мономерные звенья, содержащие эпоксидную группу, являются общеизвестными (упомянуты, например, в публикации JP 06-116362 компании Nippon Petrochem Co. LTD и в WO 2010040964 компании Arkema, Франция) и доступны в продаже. В качестве предпочтительных примеров мономерных звеньев, содержащих эпоксидную группу, можно упомянуть, например, алифатические сложные эфиры и глицидиловые эфиры, такие как аллилглицидиловый эфир, винилглицидиловый эфир, малеат или итаконат глицидила, (мет)глицидилакрилат и алициклические сложные эфиры и простые глицидиловые эфиры, такие как 2-циклогексен-1-глицидиловый эфир, циклогексен-4,5-диглицидилкарбоксилат, циклогексен-4-глицидилкарбоксилат, 5-норборнен-2-метил-2-глицидилкарбоксилат и эндо-цис-бицикло(2,2,1)-5-гептен-2,3-диглицидилдикарбоксилат.

В настоящем изобретении мономерное звено, содержащее эпоксидную группу, предпочтительно внедряют в качестве сомономера, т.е. посредством сополимеризации олефинового мономера с сомономером, содержащим виниловую группу, который содержит эпоксидную группу (=мономерное звено, содержащее эпоксидную группу).

Наиболее предпочтительно, мономерные звенья, содержащие эпоксидную группу, представляют

собой звенья сомономера глицидилметакрилата.

Предпочтительно, количество мономерных звеньев, содержащих эпоксидную группу, составляет по меньшей мере 0,1 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 0,5 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 1 мас.%, относительно количества полимера олефина (А).

Содержание мономерных звеньев, содержащих эпоксидные группы, предпочтительно составляет 20 мас.%, или менее, предпочтительно 15 мас.%, более предпочтительно 10 мас.%, или менее, и наиболее предпочтительно 5 мас.%, или менее относительно количества полимера олефина (А).

Подходящий полимер олефина (А) может представлять собой гомополимер или сополимер олефина, в котором мономерные звенья, содержащие эпоксидную группу, привиты так, как описано выше, или сополимер олефина с по меньшей мере мономерными звеньями, содержащими эпоксидную группу, как описано выше. Предпочтительный полимер олефина (А) представляет собой сополимер олефина с по меньшей мере мономерными звеньями, содержащими эпоксидную группу, как описано выше, более предпочтительно сополимер олефина с по меньшей мере сомономерными звеньями глицидилметакрилата.

Полимер олефина (А) может содержать дополнительный сомономер(ы), отличный от мономерных звеньев, содержащих эпоксидную группу, и при его наличии он предпочтительно представляет собой полярный сомономер(ы), отличный от мономерных звеньев, содержащих эпоксидную группу. Если полимер олефина (А) содержит полярный сомономер(ы), то мономерные звенья, содержащие полярную группу, предпочтительно присутствуют в количестве по меньшей мере 5,0 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 8 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 12 мас.%, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 15 мас.%, относительно количества полимера олефина (А). Если полимер олефина (А) содержит полярный сомономер(ы), то мономерные звенья, содержащие полярную группу, предпочтительно присутствуют в количестве не более 50 мас.%, более предпочтительно не более 45 мас.%, более предпочтительно не более 40 мас.%, и наиболее предпочтительно не более 35 мас.%, относительно количества полимера олефина (А).

Предпочтительно, мономерные звенья, содержащие полярную группу, выбраны из звеньев акрилатных или ацетатных сомономеров, предпочтительно, из звеньев алкил(мет)акрилатных или винилацетатных сомономеров, предпочтительно из звеньев алкил(мет)акрилатных сомономеров.

В контексте настоящего изобретения термин "звенья алкил(мет)акрилатного сомономера" включает звенья алкилакрилатного сомономера и/или звенья алкилметакрилатного сомономера.

Алкильный фрагмент в звеньях алкил(мет)акрилатного сомономера может быть выбран из C₁-C₈-углеводородных радикалов, причем углеводородный радикал C₃ или C₄ может быть разветвленным или линейным.

Предпочтительный полимер олефина (А) представляет собой полиэтилен, содержащий мономерные звенья, которые содержат эпоксидные группы, предпочтительно сополимер этилена с по меньшей мере мономерными звеньями, содержащими эпоксидную группу, как описано выше, более предпочтительно с по меньшей мере звеньями глицидилметакрилатного сомономера.

Сополимер этилена с по меньшей мере мономерными звеньями, содержащими эпоксидную группу, в качестве предпочтительного полимера олефина (А) в данном контексте также кратко упоминается как этилен/эпокси-сополимер.

Этилен/эпокси-сополимер может дополнительно содержать звенья дополнительных сомономеров.

Предпочтительно, что полимер олефина (А) представляет собой сополимер этилена с по меньшей мере сомономером, содержащим эпоксидные группы, и необязательно с другим сомономером(ами), отличным от мономерных звеньев, содержащих эпоксидную группу, и другой сомономер предпочтительно представляет собой полярный сомономер, отличный от мономерных звеньев, содержащих эпоксидную группу, более предпочтительно звенья сомономера, содержащего акрилатную или ацетатную группу. Более предпочтительно, полимер олефина (А) выбран из сополимера этилена с звеньями глицидилметакрилатного сомономера или сополимера этилена с звеньями глицидилметакрилатного сомономера и полярного сомономера, выбранного из алкил(мет)акрилатных или винилацетатных сомономерных звеньев, еще более предпочтительно их алкилакрилатных или винилацетатных сомономерных звеньев, еще более предпочтительно из метилакрилатных, этилакрилатных, бутилакрилатных или винилацетатных сомономерных звеньев, наиболее предпочтительно из метилакрилатных, этилакрилатных или бутилакрилатных сомономерных звеньев.

Наиболее предпочтительно, полимер олефина (А) выбран из сополимера этилена с звеньями глицидилметакрилатного сомономера или сополимера этилена с звеньями глицидилметакрилатного сомономера и C₁-C₄-алкилакрилатных сомономерных звеньев, предпочтительно метилакрилатных сомономерных звеньев. Кроме того, наиболее предпочтительный этилен/эпокси-сополимер для (полупроводящей) полиолефиновой композиции представляет собой сополимер этилена с полярными сомономерными звеньями, как описано выше, предпочтительно сополимер этилен-C₁-C₄-алкилакрилат-глицидилметакрилат, предпочтительно сополимер этилен-метилакрилат-глицидилметакрилат и глицидилметакрилат. Кроме того, наиболее предпочтительный этилен/эпокси-сополимер для полиолефиновой композиции (b) выбран из сополимера этилена с глицидилметакрилатными сомономерными звеньями или сополимера этилена с

метилакрилатными сомономерными звеньями и звеньями глицидилметакрилатного сомономера, более предпочтительно из сополимера этилена с звеньями глицидилметакрилатного сомономера. Полимер этилена в качестве предпочтительного полимера олефина (А) имеет показатель текучести расплава ПТР2, определенный в соответствии с ISO 1133 под нагрузкой 2,16 кг и при температуре 190°C, составляющий по меньшей мере 0,1 г/10 мин, более предпочтительно по меньшей мере 0,5 г/10 мин. Более предпочтительно, такой полимер этилена имеет показатель текучести расплава ПТР2, определенный в соответствии с ISO 1133 под нагрузкой 2,16 кг и при температуре 190°C, составляющий 75 г/10 мин или менее, более предпочтительно 60 г/10 мин или менее, еще более предпочтительно 55 г/10 мин или менее.

Полимер этилена в качестве предпочтительного полимера олефина (А) имеет плотность более 860 кг/м³. Предпочтительно, такой полимер этилена имеет плотность не более 960 кг/м³, и предпочтительно не более 955 кг/м³.

Предпочтительный полимер этилена в качестве полимера олефина (А) предпочтительно представляет собой полимер этилена низкой плотности (ПЭНП), полученный способом при высоком давлении (ВД) в трубчатом или автоклавном реакторе или в любой их комбинации, как в случае прививки мономера, содержащего эпоксидную группу, на гомополимер или сополимер этилена после получения полимера этилена в качестве полимера олефина (А), так и в случае сополимеризации мономерных звеньев, содержащих эпоксидную группу, с этиленом и необязательно с другим сомономером(ами). Таким образом, если мономерные звенья, содержащие эпоксидную группу, внедрены посредством прививания, то указанным способом также может быть получен полимер до его прививки.

Соответственно, полимер олефина (А) согласно настоящему изобретению предпочтительно представляет собой полимер ПЭНП, который предпочтительно получен при высоком давлении посредством полимеризации, инициированной свободным радикалом. Полимеризация при высоком давлении (ВД) подробно описана в литературе, и выбор технологических условий для дальнейшего изменения других свойств полиолефина в зависимости от требуемого конечного применения входит в объем знаний специалистов в данной области техники.

В трубчатом реакторе полимеризацию проводят при температурах, которые обычно составляют до 400°C, предпочтительно от 80 до 350°C, и при давлении от 70 МПа, предпочтительно от 100 до 400 МПа, более предпочтительно от 100 до 350 МПа. Давление может быть измерено по меньшей мере после стадии компримирования и/или после трубчатого реактора. Температуру можно измерять в нескольких точках в течение всех стадий. Дополнительная информация о получении (со)полимеров этилена радикальной полимеризацией при высоком давлении представлена, например, в публикации *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, том 6 (1986), сс. 383-410, и в публикации *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure, R.Klimesch, D.Littmann and F.-O. Mähling сс. 7181-7184. Автоклавный способ можно осуществлять, например, в автоклавном реакторе с мешалкой. Автоклавный реактор с мешалкой обычно разделен на две отдельные зоны. Основное направление потока ориентировано из верхней зоны (зон) в нижнюю зону (зоны), но допустимо и иногда желательно обратное смешивание. Мешалка предпочтительно выполнена с возможностью обеспечения достаточного перемешивания и движения потоков при подходящей скорости вращения, выбираемой специалистом в данной области техники. Смесь под давлением обычно охлаждают и подают в одну или более зон реактора. В одну или более зон вдоль реактора также можно впрыскивать радикальные инициаторы. В качестве радикального инициатора можно использовать любые соединения или их смеси, которые распадаются на радикалы при повышенной температуре. Подходящие радикальные инициаторы доступны в продаже. Давление полимеризации обычно составляет от 20 до 300, например, от 20 до 250 МПа. Реакция полимеризации является экзотермической, и после ее начала (при повышенной температуре, например, от 80 до 150°C для образования первых радикалов) выделяемое экзотермическое тепло поддерживает реакцию. Температуру в каждой зоне регулируют с помощью охлажденной подаваемой сырьевой смеси. Подходящий диапазон температур составляет от 80 до 300°C. Такой способ хорошо известен специалистам в данной области техники и описан, например, в публикации WO2010040964 компании Arkema, Франция, на с. 11, строки 23-32, и на с. 12, строки 1-8, или может быть осуществлен аналогично способу, описанному, например, в FR2498609, FR2569411 и FR2569412. Такая автоклавная полимеризация является предпочтительной, если этилен сополимеризуют с мономером, содержащим эпоксидную группу, как описано выше, предпочтительно с глицидилметакрилатным сомономером, и необязательно, и предпочтительно с другим сомономером(ами), предпочтительно с полярным сомономером, как описано выше, более предпочтительно с алкил(мет)акрилатным, более предпочтительно с метилакрилатным сомономером.

Предпочтительно, в композиции полимера этилена согласно настоящему изобретению указанный полимер этилена, содержащий эпоксидную группу (А), присутствует в указанной композиции в количестве по меньшей мере 10 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 30 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 50 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 60 мас.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 75 мас.%.

Обычно полимер этилена, содержащий эпоксидную группу (А), присутствует в указанной компози-

ции в количестве не более 99,5 мас.%, или не более 00 мас.%, или не более 98 мас.%, или не более 95 мас.%. Максимальное количество полимера этилена, содержащего эпоксидную группу (А), зависит, по сути, от количества используемых добавок.

Кроме того, если полиолефиновая композиция содержит проводящий наполнитель, то полимер олефина (А) может присутствовать в такой полупроводящей полиолефиновой композиции или в такой полупроводящей полиолефиновой композиции (b), в каждом случае независимо, в количестве по меньшей мере 5 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 10 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 20 мас.%, относительно общего количества полиолефиновой композиции. Обычно полимер олефина (А) присутствует в полупроводящей полиолефиновой композиции в количестве 90 мас.%, или менее, предпочтительно 85 мас.%, или менее, более предпочтительно 80 мас.%, или менее, еще более предпочтительно от 10 до 75 мас.%, еще более предпочтительно от 20 до 70 мас.%, еще более предпочтительно от 30 до 65 мас.%, относительно общего количества полиолефиновой композиции.

В композиции полимера этилена согласно настоящему изобретению эффективное сшивание может быть достигнуто в температурном диапазоне от 160 до 240°C и, следовательно, гораздо выше температуры, обычно используемой для экструзии кабелей, содержащих полиэтилен (от 120 до 140°C). В результате такая композиция хорошо подходит для получения кабельного слоя, в частности, слоя силового кабеля, такого как, например, изоляционный слой, поскольку в значительной степени исключено подгорание, т.е. нежелательное поперечное сшивание во время экструзии.

Кроме того, сшивание композиции может быть осуществлено при указанных температурах за короткий интервал времени, например, от 3 до 5 минут, что подходит для промышленного применения.

Указанные преимущества настоящего изобретения достигнуты благодаря синергетическому эффекту от совместного использования компонентов (B1) и одного или обоих (B2) и (B3) в качестве сшивающего агента.

Кроме того, в отличие от пероксидного сшивания, в предложенном способе сшивания отсутствуют или присутствуют лишь в незначительном количестве летучие побочные продукты. Таким образом, улучшена безопасность и, кроме того, сокращено время производственного цикла, поскольку могут быть сокращены или исключены дополнительные технологические стадии, такие как стадия дегазации. Кроме того, полученные продукты, например, кабели, имеют меньше проблем с запахом.

Таким образом, предложенная полиолефиновая композиция может содержать не более 3,0 мас.%, предпочтительно менее 2,0 мас.%, более предпочтительно от 0 до менее 1,5 мас.%, агентов, образующих радикалы, таких как пероксиды, еще более предпочтительно такая полиолефиновая композиция не содержит введенных агентов, образующих радикалы.

Если этиленовая композиция согласно настоящему изобретению представляет собой полупроводящую композицию, то количество присутствующего проводящего наполнителя должно быть определено на основании количества полимера этилена, содержащего эпоксидную группу (А), т.е. вышеуказанные (предпочтительные) количества, приведенные для чистого полимера этилена, содержащего эпоксидную группу (А), включают полимер этилена, содержащий эпоксидную группу (А), и проводящий наполнитель.

Сшивающий агент (В) означает все соединения в полиэтиленовой композиции согласно настоящему изобретению, которые эффективны для поперечного сшивания. Он содержит или состоит из компонентов (B1), (B2), (B3) в любой из описанных выше комбинаций.

Предпочтительно, в композиции полимера этилена согласно настоящему изобретению сшивающий агент (В) присутствует в указанной композиции в количестве от 0,2 до 10 мас.%, относительно общего количества компонентов (А) и (В).

Предпочтительно, сшивающий агент (В) присутствует в количестве по меньшей мере 0,3 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 0,5 мас.%, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 0,8 мас.%, относительно общего количества полимера олефина (А) и сшивающего агента (В).

Сшивающий агент (В) предпочтительно присутствует в количестве 8,0 мас.%, или менее, более предпочтительно в количестве 6,0 мас.%, или менее, и наиболее предпочтительно в количестве 5,0 мас.%, или менее относительно общего количества полимера олефина (А) и сшивающего агента (В).

Предпочтительно, в композиции полимера этилена согласно настоящему изобретению металлоорганическая кислота Льюиса (B1) присутствует в указанной композиции в количестве от 0,1 до 5 мас.%, более предпочтительно от 0,2 до 3 мас.%, и наиболее предпочтительно от 0,5 до 2 мас.%, относительно общего количества компонентов (А) и (В).

Кроме того, количество элементарного металла, вносимого в указанную композицию в форме металлоорганической кислоты Льюиса (B1), составляет от 0,005 до 0,2 мас.%, более предпочтительно от 0,01 до 0,1 мас.%, и наиболее предпочтительно от 0,02 до 0,08 мас.%, относительно общего количества компонентов (А) и (В).

Соединение (B2) может присутствовать в композиции полимера этилена согласно настоящему изобретению в количестве от 0,1 до 10 мас.%, более предпочтительно от 0,2 до 8 мас.%, и наиболее предпочтительно от 0,5 до 5 мас.%, относительно общего количества компонентов (А) и (В).

Соединение (B3) может присутствовать в композиции полимера этилена согласно настоящему изобретению в количестве от 0,1 до 10 мас.%, более предпочтительно от 0,2 до 8 мас.%, и наиболее предпочтительно от 0,5 до 5 мас.%, относительно общего количества компонентов (A) и (B).

Полиэтиленовая композиция также может содержать дополнительную добавку(и). В качестве возможных дополнительных добавок, можно упомянуть окрашивающие агенты, антиоксиданты, ингибиторы преждевременной полимеризации, агенты для модулирования сшивания (например, ускорители или ингибиторы), стабилизаторы, технологические добавки, смазывающие вещества, компатибилизаторы, разделительные агенты, огнезащитные добавки, нейтрализаторы кислот, неорганические наполнители, стабилизаторы электрической прочности, добавки для улучшения стойкости к водным дендритам или их смеси.

Настоящее изобретение также относится к кабелю, содержащему проводник, окруженный одним или более слоев(ями), причем по меньшей мере один слой содержит или состоит из композиции полимера этилена согласно любому из вышеописанных вариантов реализации.

Термин "окружен" означает, что соответствующий слой непосредственно прикреплен к проводнику, а также то, что между соответствующим слоем и проводником существует один или более дополнительных слоев.

Термин "проводник" в данном контексте означает провода из проводящего материала, например, такого как металлы для передачи энергии, или такого как стекловолокно для передачи информации, т.е. провод(а) может быть предназначен для любого применения и может быть, например, оптическим, телекоммуникационным или электрическим кабелем. Проводник может содержать одну или более жил. Кроме того, кабель может содержать один или более таких проводников.

В предпочтительном варианте реализации кабель представляет собой силовой кабель, т.е. проводник представляет собой электрический проводник и содержит один или более металлических проводов.

Предпочтительно, силовой кабель представляет собой силовой кабель, эксплуатируемый при напряжении от 6 кВ до 36 кВ, и известный как кабель среднего напряжения (MV), при напряжении более 36 кВ, известный как кабель высокого напряжения (HV), или кабель сверхвысокого напряжения (EHV), и наиболее предпочтительно кабель MV.

Предпочтительно, силовой кабель содержит внутренний полупроводящий слой, окружающий проводник, изоляционный слой, окружающий указанный внутренний полупроводящий слой, и внешний полупроводящий слой, окружающий внутренний изоляционный слой. Такую структуру обычно используют для MV, HV и EHV силовых кабелей.

Предпочтительно, по меньшей мере один слой кабеля, содержащего или состоящего из композиции согласно настоящему изобретению, выбран из изоляционного слоя, полупроводящего слоя или слоя обшивки, предпочтительно из изоляционного слоя или полупроводящего слоя.

Если полупроводящий слой содержит полиолефиновую композицию согласно настоящему изобретению, то указанная композиция дополнительно содержит проводящий наполнитель, предпочтительно технический углерод.

Количество проводящего наполнителя является по меньшей мере таким, чтобы обеспечивать получение полупроводящей полиолефиновой композиции. Количество проводящего наполнителя может варьироваться в зависимости от типа используемого технического углерода, проводимости композиции и требуемого конечного применения.

Предпочтительно, проводящий наполнитель, предпочтительно технический углерод, присутствует в количестве по меньшей мере 10 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 15 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 20 мас.%, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 30 мас.%, относительно общего количества полупроводящей полиолефиновой композиции.

Проводящий наполнитель, предпочтительно технический углерод, предпочтительно присутствует в количестве 50 мас.%, или менее, более предпочтительно 45 мас.%, или менее, и наиболее предпочтительно 40 мас.%, или менее относительно общего количества полупроводящей полиолефиновой композиции.

Объемное сопротивление такой полупроводящей полиолефиновой композиции, определенное в соответствии с ISO 3915 (1981) при комнатной температуре, предпочтительно может быть менее 100000 Ом·см, предпочтительно менее 1000 Ом·см.

Предпочтительно, по меньшей мере один слой силового кабеля, содержащий или состоящий из композиции полимера этилена согласно настоящему изобретению, представляет собой изоляционный слой.

В одном варианте реализации кабель согласно настоящему изобретению подвержен поперечному сшиванию, предпочтительно способом согласно любому из описанных ниже вариантов реализации.

Полиэтиленовая композиция согласно настоящему изобретению может быть использована для кабельных слоев, которые являются снимаемыми (отслаиваемыми) или связанными (не отслаиваемыми).

Термин "снимаемый" означает, что слой имеет усилие на отрыв 8 кН/м или менее при измерении в соответствии со способом "Усилие на отрыв под углом 90°", описанным в EP2444980A1.

Кабель может необязательно содержать дополнительные слои, например, слои, окружающие внешний полупроводящий слой, такие как экран(ы), слой(и) обшивки, другой защитный слой(и), или любые их комбинации.

Настоящее изобретение также относится к суперконцентрату для добавления сшивающего агента (В) в полимер этилена, содержащий эпоксидные группы, причем указанный суперконцентрат содержит:

(С) полимер этилена,

(В1) металлоорганическую кислоту Льюиса и по меньшей мере одно из:

(В2) соединения, содержащего по меньшей мере одну аминогруппу; и

(В3) соединения, содержащего по меньшей мере одну гидроксильную группу.

Суперконцентраты часто используют для введения добавок в полимерные композиции с целью улучшения однородного распределения добавок в готовой полимерной композиции.

Полимер этилена (С) может быть любым полимером этилена, подходящим для получения суперконцентратов и известным специалистам в данной области техники.

Суперконцентраты содержат добавки, например, компоненты сшивающего агента (В), в случае его наличия, в (гораздо) более высокой концентрации, чем они должны присутствовать в готовой полимерной композиции.

Суперконцентрат согласно настоящему изобретению может содержать металлоорганическую кислоту Льюиса (В1) в количестве от 2 до 10 мас.%, и соединения (В2) и/или (В3) в количестве от 3 до 25 мас.%.

Кроме того, настоящее изобретение относится к способу сшивания полимера этилена, содержащего эпоксидные группы (А), включающему стадию сшивания полимера этилена, содержащего эпоксидные группы, с использованием сшивающего агента (В), содержащего:

(В1) металлоорганическую кислоту Льюиса и по меньшей мере одно из:

(В2) соединения, содержащего по меньшей мере одну аминогруппу; и

(В3) соединения, содержащего по меньшей мере одну гидроксильную группу.

В способе согласно настоящему изобретению указанный сшивающий агент (В) может быть сшивающим агентом по любому из описанных выше вариантов реализации, и полимер этилена, содержащий эпоксидные группы (А), также может быть полимером этилена по любому из описанных выше вариантов реализации.

Способ согласно настоящему изобретению обеспечивает возможность осуществления сшивания при условиях, используемых в промышленности для кабелей, особенно силовых кабелей, и получения сшитых композиций, которые демонстрируют такие значения удлинения при тепловой деформации и степени поперечного сшивания (на которую указывают значения содержания геля), которые подходят для промышленного применения.

После поперечного сшивания удлинение композиции при тепловой деформации может составлять 175% или менее, более предпочтительно 100% или менее, и наиболее предпочтительно 75% или менее, при измерении в соответствии со "Способом измерения удлинения при тепловой деформации", описанным ниже в разделе "Способы измерения".

Предпочтительно, после поперечного сшивания содержание геля в композиции может составлять по меньшей мере 70%, более предпочтительно по меньшей мере 75%, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 80%.

Стадия сшивания может занимать от 2 до 10 минут, предпочтительно от 3 до 8 минут, наиболее предпочтительно от 4 до 6 минут.

Стадию сшивания можно осуществлять при температуре по меньшей мере 150°C, более предпочтительно при температуре от 180 до 240°C.

Обычно температура во время сшивания составляет менее 360°C, предпочтительно менее 300°C.

Процесс сшивания можно осуществлять при давлении по меньшей мере 10 бар, более предпочтительно по меньшей мере 20 бар. Обычно давление составляет не более 100 бар.

Способ сшивания согласно настоящему изобретению преимущественно осуществляют в отношении кабеля, предпочтительно силового кабеля, наиболее предпочтительно силового кабеля, содержащего изоляционный слой, в любом из описанных выше вариантов реализации. Такие кабели обычно получают (со)экструзией кабельного слоя(ев) на провод.

Термин "(со)экструзия" в данном контексте означает, что в случае двух или более слоев указанные слои можно экструдировать на отдельных стадиях, или по меньшей мере два или все указанные слои можно соэкструдировать на одной стадии экструзии, как известно в данной области техники. Термин "(со)экструзия" в данном контексте означает также, что все или часть слоя(ев) сформированы одновременно с использованием одной или более экструзионных головок.

"Нанесенный на провод" означает, что данный слой материала нанесен ((со)экструдирован) непосредственно на провод или на (полимерный) слой(и) вокруг провода.

Наконец, настоящее изобретение относится к применению сшивающего агента (В), содержащего:

(В1) металлоорганическую кислоту Льюиса и по меньшей мере одно из:

(B2) соединения, содержащего по меньшей мере одну аминогруппу; и
 (B3) соединения, содержащего по меньшей мере одну гидроксильную группу, для сшивания полимера этилена, содержащего эпоксидные группы (A).

При применении настоящего изобретения сшивающий агент (B) можно использовать в любом из описанных выше вариантов реализации для любого варианта реализации вышеописанного полимера этилена, содержащего эпоксидные группы (A).

Подробное описание изобретения

1. Материалы.

1.1 P1.

P1 представляет собой статистический полимер этилен-глицидилметакрилата, имеющий содержание глицидилметакрилата 8 мас.%, ПТР₂ (2,16 кг/190°C) 5 г/10 мин, плотность 940 кг/м³ и температуру плавления 106°C, доступный в продаже у компании Arkema.

1.2 Ad1.

Ad1 представляет собой 1,8-диаминооктан, CAS номер 373-44-4, доступный в продаже у компании Sigma Aldrich.

1.3 Ad2.

Представляет собой трис[поли(пропиленгликоль)концевой амин]простой эфир триметилпропана, CAS номер 39423-51-3, доступный в продаже у компании Sigma Aldrich.

1.4 Ad3.

Ad3 представляет собой 2,2-бис(4-гидрокси-3-метилфенил)пропан, CAS номер 79-97-0, доступный в продаже у компании Sigma Aldrich.

1.5 Ti1.

Ti1 представляет собой тетраакис(2-этилгексил)ортотитанат, CAS номер 1070-10-6, имеющий Mw 564 г/моль, доступный в продаже у компании Dorf Ketal.

2. Способы измерений.

Если в данном описании или формуле изобретения не указано иное, то для измерения свойств использовали следующие способы, описанные, в целом, выше и в формуле изобретения, а также в приведенных ниже примерах. Образцы получали в соответствии с данными стандартами, если не указано иное.

2.1 Показатель текучести расплава.

Показатель текучести расплава определяли в соответствии с ISO 1133 для сополимеров этилена при 190°C, при нагрузке 2,16 кг (ПТР₂).

2.2 Плотность.

Плотность измеряли в соответствии с ISO 1183-2. Получение образца осуществляли в соответствии с ISO 1872-2, табл.3Q (формование под давлением).

2.3 Содержание сомономера.

Определение содержания сомономера осуществляли способом, описанным в EP 2 444 980 A1, страница 19, строка 40 - страница 20, строка 29.

2.4 Удлинение при тепловой деформации и постоянная деформация при тепловой деформации.

Удлинение при тепловой деформации и постоянную деформацию определяли на образцах в форме гантелей, полученных в соответствии с ISO-527-2-5A. Образцы в форме гантелей брали из уже сшитых прессованных пластин, полученных так, как описано выше.

Удлинение при тепловой деформации определяли в соответствии с IEC 60811-2-1 на образцах в форме гантелей, полученных так, как описано выше. Свойства образцов указаны в контексте. В испытании тепловой деформации образец испытываемого материала в форме гантели снабжали массой, соответствующей 20 Н/см². Образец устанавливали в печь при 200°C и через 5 минут измеряли удлинение. Затем образец оставляли в печи с указанной массой еще на 10 минут, проверяя удлинение, обычно без обозначения каких-либо изменений. Затем нагрузку снимали и оставляли образец восстанавливаться в печи еще на 5 минут до извлечения. Затем образец вынимали из печи и охлаждали до комнатной температуры. Определяли перманентную деформацию.

Прессованные пластины получали следующим образом: гранулы испытываемой полиэтиленовой композиции подвергали формованию под давлением, используя следующие условия: сначала расплавляли гранулы при 120°C при давлении примерно 20 бар в течение 1 минуты. Затем повышали давление до 200 бар и выдерживали при указанном давлении и температуре в течение 6 минут. Затем материал охлаждали до комнатной температуры со скоростью 15°C/мин при давлении 200 бар. Толщина пластины составляла примерно 1,8 мм.

Плотность поперечного сшивания измеряли на пластинах при тепловой деформации. Такой способ используют для оценки скорости отверждения и отбора новых отверждающих агентов и катализатора без необходимости в экструзии целых силовых кабелей. Сначала пластины плавят при 140°C, затем подвергали горячему прессованию при различных температурах (180-240°C, см. таблицу ниже), при давлении 100 бар (10 МПа) и различном времени реакции (2-20 мин, см. таблицу ниже). Толщина пластин составляла 1,25 мм. Такое горячее прессование обеспечивало достижение такого поперечного сшивания

композиции, которое имитирует среднюю промышленную скорость экструзии кабеля.

2.5 Содержание геля.

Содержание геля в сшитых образцах определяли гравиметрически, используя технологию экстракции растворителем. Образцы (~150 мг) помещали в предварительно взвешенные корзины из нержавеющей стали с размером ячеек 100 меш, и экстрагировали в 1,1 дм³ декалина при кипячении с обратным холодильником в течение 6 часов. В растворитель добавляли антиоксидант, 10 г Irganox 1076 производства компании Ciba-Geigy, для предотвращения разложения. Затем растворитель экстрагировали, используя 0,9 дм³ предварительно нагретого декалина без каких-либо добавок и продолжали экстракцию еще 1 час. Наконец, образцы сушили сначала в условиях окружающей среды в течение ночи, затем под вакуумом при 50°C в течение примерно 8 часов. После этого нерастворимая фракция, оставшаяся в корзине, достигала постоянной массы, которую использовали для расчета содержания геля.

2.6 Компаундирование.

Композиции сополимера/сшивающего агента компаундировали посредством экструзии в течение 10 минут при 120°C, используя устройство для компаундирования Naake Minilab Micro Compounder. Экструдированный материал сначала расплавляли при 130°C, затем подвергали сшиванию при 180-260°C и при давлении 25 бар в течение от 2 до 120 минут с получением пластин толщиной 1,25 мм. Тонкие пленки для оптической микроскопии и Фурье-ИКС получали отливкой из 10 г/л горячих растворов в п-ксилоле. Пленки для УФ-видимых измерений получали прессованием расплава (пленки толщиной 0,05 мм получали прессованием из расплава при 140°C в течение 5 минут).

3. Результаты.

Для демонстрации эффекта, обеспечиваемого настоящим изобретением, получали эталонные композиции (RE1-RE4) и композиции согласно настоящему изобретению (IE1-IE4), используя материалы и условия, указанные ниже. Затем полученные образцы подвергали поперечному сшиванию в условиях и с результатами, представленными ниже в таблице.

RE1-RE4 содержали композицию с эпоксидным полимером и титанатный или отверждающий агент (Ad1-Ad3). Указанные образцы сшивали при рабочих температурах и времени получения изоляции MV. Результаты, представленные в таблице, демонстрируют, что во всех случаях образцы разрушались во время испытаний при тепловой деформации при 220°C. Только композиция, содержащая Ad3 (бисфенольную добавку, RE4), демонстрировала достаточно низкое удлинение во время тепловой деформации, когда время сшивания составляло 20 мин. при температуре сшивания 240°C, и такие условия нецелесообразны для промышленного производства изоляционных слоев.

IE1-IE4 содержали эпоксидный полимер вместе с небольшим количеством титаната и добавки (Ad1-Ad3). Композиции IE1 и IE2 сшивали при промышленных условиях для получения изоляционных слоев MV кабелей (при температуре 220°C и времени 5 мин). Кроме того, композиции IE3 и IE4 сшивали при 240°C в течение 2 мин и при 180°C в течение 5 мин, соответственно.

Во всех случаях удлинение при тепловой деформации IE1-IE4 соответствовало стандартам (удлинение <100%) и обеспечивало превосходное значение содержания геля, что свидетельствует о высокой степени поперечного сшивания.

Сравнение эталонных примеров и примеров согласно настоящему изобретению демонстрирует синергетический преимущественный эффект от применения компонента (B1) в комбинации с одним или с обоими (B2) и (B3) в качестве сшивающих агентов.

	RE1	RE2	RE3	RE4	IE1	IE2	IE3	IE4
P1 (мас.%)	99	98	99,5	97	98,5	97,5	96,5	96,5
Ad1 (мас.%)	1	-	-	-	1	-	-	-
Ad2 (мас.%)	-	2	-	-	-	2	-	-
Ti1 (мас.%)	-	-	0,5	-	0,5	0,5	0,5	0,5
Ad3 (мас.%)	-	-	-	3	-	-	3	3
Температура сшивания (°C)	220	220	220	240	220	220	240	180
Время сшивания (мин.)	5	5	5	20	5	5	2	5
Удлинение при тепловой деформации (%)	Разрушается	Разрушается	Разрушается	55	59	55	57	63
Содержание геля (%)	63	61	<40	86	90	89	90	85

Хотя настоящее изобретение было описано со ссылкой на различные варианты реализации, специалистам в данной области техники будет понятно, что изменения могут быть сделаны без отклонения от объема изобретения. Предполагается, что подробное описание следует рассматривать как иллюстративное, и что прилагаемая формула изобретения, включающая все эквиваленты, предназначена для определения объема изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция полимера этилена, содержащая:

(А) полимер этилена, содержащий эпоксидные группы, и

(В) сшивающий агент, содержащий:

(В1) металлоорганическую кислоту Льюиса, содержащую по меньшей мере титан или цирконий, и по меньшей мере одно из:

(В2) соединения, выбранного из:

насыщенного алифатического ди- или триамина, содержащего от 1 до 50 атомов углерода; или триэтилентетрамина; или

соединения алкилового эфира C_{10} - C_{100} , содержащего по меньшей мере две аминогруппы; или ароматического углеводородного радикала с по меньшей мере двумя аминогруппами, содержащего до 50 атомов углерода, где указанный ароматический фрагмент углеводородного радикала может необязательно содержать один или более гетероатомов;

(В3) ароматического ди-, три- или тетра-спирта.

2. Композиция полимера этилена по п.1, отличающаяся тем, что указанная металлоорганическая кислота Льюиса (В1) представляет собой соединение в соответствии с формулой (I):



где все L являются одинаковыми или различными и представляют собой лиганд, связанный с Ti.

3. Композиция полимера этилена по п.2, отличающаяся тем, что каждый L представляет собой насыщенную углеводородную группу, и каждая углеводородная группа независимо содержит один или более гетероатомов, выбранных из N, O, P, S или Si.

4. Композиция полимера этилена по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что указанное соединение (В2) представляет собой соединение, выбранное из насыщенного алифатического (ди или три)амина, содержащего до 20 атомов углерода или ароматического (ди или три)амина, содержащего до 20 атомов углерода.

5. Композиция полимера этилена по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что полимер этилена (А) содержит мономерные звенья, содержащие эпоксидную группу, и указанные мономерные звенья представляют собой звенья глицидилметакрилатного сомономера.

6. Композиция полимера этилена по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что количество мономерных звеньев, содержащих эпоксидную группу, составляет по меньшей мере 0,1 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 0,5 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 1 мас.%, относительно количества полимера этилена (А).

7. Композиция полимера этилена по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что количество мономерных звеньев, содержащих эпоксидную группу, предпочтительно составляет 20 мас.% или менее, предпочтительно 15 мас.%, более предпочтительно 10 мас.% или менее, и наиболее предпочтительно 5 мас.% или менее, относительно количества полимера этилена (А).

8. Суперконцентрат для добавления сшивающего агента (В) в полимер этилена, содержащий эпоксидные группы, причем указанный суперконцентрат содержит:

(С) полимер этилена,

(В1) металлоорганическую кислоту Льюиса, содержащую по меньшей мере титан или цирконий, и по меньшей мере одно из:

(В2) соединения, выбранного из:

насыщенного алифатического ди- или триамина, содержащего от 1 до 50 атомов углерода; или триэтилентетрамина; или

соединения алкилового эфира C_{10} - C_{100} , содержащего по меньшей мере две аминогруппы; или ароматического углеводородного радикала с по меньшей мере двумя аминогруппами, содержащего до 50 атомов углерода, где указанный ароматический фрагмент углеводородного радикала может необязательно содержать один или более гетероатомов;

(В3) ароматического ди-, три- или тетра-спирта.

9. Способ сшивания полимера этилена, содержащего эпоксидные группы (А), включающий стадию сшивания полимера этилена, содержащего эпоксидные группы, с использованием сшивающего агента (В), содержащего:

(В1) металлоорганическую кислоту Льюиса, содержащую по меньшей мере титан или цирконий, и по меньшей мере одно из:

(В2) соединения, выбранного из:

насыщенного алифатического ди- или триамина, содержащего от 1 до 50 атомов углерода; или триэтилентетрамина; или

соединения алкилового эфира C_{10} - C_{100} , содержащего по меньшей мере две аминогруппы; или ароматического углеводородного радикала с по меньшей мере двумя аминогруппами, содержащего до 50 атомов углерода, где указанный ароматический фрагмент углеводородного радикала может необязательно содержать один или более гетероатомов;

(B3) ароматического ди-, три- или тетра-спирта.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что указанная стадия сшивания занимает от 2 до 10 минут, предпочтительно от 3 до 8 минут, наиболее предпочтительно от 4 до 6 минут.

11. Способ по п.9 или 10, отличающийся тем, что указанную стадию сшивания осуществляют при температуре по меньшей мере 150°C, более предпочтительно при температуре от 180 до 240°C.

12. Применение сшивающего агента (B), содержащего:

(B1) металлоорганическую кислоту Льюиса, содержащую по меньшей мере титан или цирконий, и по меньшей мере одно из:

(B2) соединения, выбранного из:

насыщенного алифатического ди- или триамина, содержащего от 1 до 50 атомов углерода; или

триэтилететрамина; или

соединения алкилового эфира C₁₀-C₁₀₀, содержащего по меньшей мере две аминогруппы; или

ароматического углеводородного радикала с по меньшей мере двумя аминогруппами, содержащего до 50 атомов углерода, где указанный ароматический фрагмент углеводородного радикала может необязательно содержать один или более гетероатомов; и

(B3) ароматического ди-, три- или тетра-спирта, для сшивания полимера этилена, содержащего эпоксидные группы (A).



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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