

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045134**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.10.30

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

(21) Номер заявки
202091172

(22) Дата подачи заявки
2018.12.18

(54) **ПОЛУПРОВОДНИКОВАЯ ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ**

(31) **17208199.4**

(32) **2017.12.18**

(33) **EP**

(43) **2020.11.11**

(86) **PCT/EP2018/085530**

(87) **WO 2019/121705 2019.06.27**

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

(72) Изобретатель:
**Скогман Фредрик, Хьяртфорс Эмиль,
Смедберг Анника, Нильссон Даниэль
(SE)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) **US-A1-2002032258
EP-A1-1731558
WO-A1-2010112333
WO-A1-2009053042**

(57) Настоящее изобретение относится к полупроводниковой полимерной композиции, содержащей полимерный компонент, проводящий компонент и сшивающий агент, где полимерный компонент содержит полярный полиэтилен, где полярный полиэтилен представляет собой полиэтиленовый сополимер с одним или более полярными сомономерами, выбранными из олефиненасыщенных карбоновых кислот; производных (мет)акриловой кислоты; и виниловых простых эфиров, и сшивающий агент содержит 2,5-диметил-2,5-ди-(трет-бутилперокси)-гексан и/или трет-бутилкумилпероксид, и сшивающий агент присутствует в количестве, которое составляет от 0,01 до 5,0 мас.% в расчете на общее количество (100 мас.%) полимерной композиции. Также изобретение относится к изделию, представляющему собой, например, кабель, например силовой кабель, способу получения полупроводниковой полимерной композиции и изделия; и к применению в различных областях конечного применения, таких как провода и кабели.

B1

045134

**045134
B1**

Область техники изобретения

Настоящее изобретение относится к полупроводниковой полимерной композиции, содержащей полимерный компонент, проводящий компонент и сшивающий агент, к изделию, содержащему полупроводниковый слой (слои), который получен из полупроводниковой полимерной композиции, причем указанное изделие может представлять собой, например, кабель, например силовой кабель, к способам получения полупроводниковой полимерной композиции и изделия, включающим применение полупроводниковой полимерной композиции.

Уровень техники

В области проводов и кабелей (W&C) типичный кабель содержит, по меньшей мере, один проводник, окруженный одним или более слоями полимерных материалов. В области силовых кабелей, включая области кабелей среднего напряжения (СН), высокого напряжения (ВН) и сверхвысокого напряжения (СВН), указанный проводник окружен несколькими слоями, включая внутренний полупроводниковый слой, изоляционный слой и внешний полупроводниковый слой, в указанном порядке. К указанным слоям может быть добавлен дополнительный слой (слои), такой как экран (экраны) и/или вспомогательный барьерный слой (слои), например, один или несколько барьерных слоев для воды и один или несколько защитных слоев. Кроме того, электрические свойства, которые имеют важное значение, могут различаться в различных областях применениях кабелей, как в случае кабелей переменного тока (АС) и постоянного тока (DC).

Типичные кабели обычно изготавливают путем экструзии слоев на проводнике. Такие полимерные полупроводниковые слои хорошо известны и широко применяются в диэлектрических силовых кабелях, рассчитанных на напряжение выше 6 кВ. Указанные слои применяют для обеспечения слоев с промежуточным удельным сопротивлением между проводником и изоляцией, а также между изоляцией и заземлением или нулевым потенциалом.

Кроме того, также известно, что сшивание полимеров, например полиолефинов, существенно способствует повышению термостойкости и стойкости к деформации, механической прочности, химической стойкости и стойкости к истиранию полимера.

Поэтому сшитые полимеры широко применяют в различных конечных применениях, таких как упомянутое применение в области проводов и кабелей (W&C).

Благодаря упомянутым преимуществам, достигаемым благодаря сшиванию, изолирующий слой и полупроводниковые слои в кабельных применениях обычно изготавливают с использованием сшиваемых полимерных композиций. Полимерные композиции в формованном слоистом кабеле затем сшивают.

Сшивание можно осуществлять, в числе прочего, путем радикальной реакции с использованием радиации или агентов, генерирующих свободные радикалы, также называемых сшивающими агентами. Примерами таких агентов, генерирующих свободные радикалы, являются пероксиды, включая неорганические и органические пероксиды. Сшивание с использованием пероксида известно как пероксидная технология сшивания. Еще одним хорошо известным способом сшивания является сшивание функциональных групп, например, путем гидролиза гидролизуемых силановых групп, которые связаны с полимером. В случае сшиваемых материалов полупроводникового слоя, в которых используют сшивание посредством радикальной реакции, указанная композиция слоя также может содержать сшивающий агент, такой как пероксид, который предпочтительно добавляют на гранулы после получения гранул полимера, как описано, например, в WO 00038895 на имя Pirelli.

Назначение полупроводникового слоя состоит в том, чтобы продлить срок службы, то есть долгосрочную жизнеспособность, силового кабеля, в том числе путем предотвращения частичного разряда на границе раздела проводящего и диэлектрического слоев.

WO 2009053042 A1 относится к полупроводниковой полимерной композиции, к способу получения указанной полупроводниковой полимерной композиции, к применению указанной композиции для производства полупроводникового слоя силового электрического кабеля и к силовому электрическому кабелю, содержащему по меньшей мере один полупроводниковый слой, причем указанный слой содержит вышеуказанную полупроводниковую полимерную композицию. Кроме того, в WO 2009053042 A1 предложена полупроводниковая полимерная композиция, которая демонстрирует улучшенную гладкость поверхности и обладает хорошо сбалансированными свойствами, необходимыми для полупроводникового полимерного материала.

US 6706791 относится к силовому кабелю, имеющему полупроводниковое экранирование и отверждаемую под действием влаги изоляцию. Кроме того, силовой кабель в US 6706791 нацелен на то, чтобы избежать недостатков пероксидных и отверждаемых под действием влаги экранов.

EP 1125306 B1 относится к электрическим кабелям и, в частности, к полупроводниковым слоям электрических кабелей, предпочтительно к сшитым полупроводниковым слоям электрических кабелей и, более предпочтительно, к сшитым, внутренним и незачищаемым внешним полупроводниковым слоям электрических кабелей. Кроме того, в EP 1125306 B1 применяют конкретные, неоднородные или гетерогенные этилен-алкил(мет)акрилатные сополимеры, предпочтительно гетерогенные этиленовые сополимеры с метил(мет)акрилатом (М(М)А), этил(мет)акрилатом (Э(М)А), (изо)пропил(мет)акрилатом (П(М)А) или бутил(мет)акрилатом (Б(М)А), в качестве сополимера этилена в полупроводниковом слое.

Когда сшивание осуществляют с помощью сшивающих агентов, сшивающие агенты разлагаются с образованием свободных радикалов. Такие сшивающие агенты, например пероксиды, обычно добавляют в полимерный материал до или во время экструзии кабеля. Указанный сшивающий агент предпочтительно должен оставаться стабильным на стадии экструзии. Стадию экструзии предпочтительно следует проводить при достаточно низкой температуре, чтобы минимизировать раннее разложение сшивающего агента, но достаточно высокой, чтобы обеспечить надлежащее плавление и гомогенизацию полимерной композиции. Если значительное количество сшивающего агента, например, пероксида, разлагается уже в экструдере и тем самым инициирует преждевременное сшивание, это приведет к образованию так называемой "подвулканизации", то есть неоднородности, неровности поверхности и, возможно, обесцвечивания в разных слоях получаемого кабеля. Следовательно, следует избегать любого значительного разложения сшивающих агентов, то есть агентов, образующих свободные радикалы, во время экструзии. Вместо этого сшивающие агенты в идеале должны разлагаться только на последующей стадии сшивания при повышенной температуре. Повышенная температура увеличит скорость разложения сшивающих агентов и, таким образом, увеличит скорость сшивания, и желаемая, то есть целевая, степень сшивания может быть достигнута быстрее.

Кроме того, когда полимерная композиция, например, в кабеле, является сшитой, разложение сшивающих агентов, например пероксидов, во время сшивания будет также приводить к образованию продуктов разложения пероксида. Некоторые из продуктов разложения пероксида являются летучими, и если применяют типы пероксидов, которые обычно применяют для сшивания, их основным компонентом является метан. Продукты разложения пероксида остаются в основном захваченными в полимерной композиции, например, кабеля, после сшивания. Это вызывает, например, проблемы с точки зрения процесса изготовления кабеля, а также с точки зрения качества конечного кабеля.

В частности, силовые кабели СН, ВН и СВН должны иметь слои высокого качества для обеспечения безопасности при монтаже и конечном применении указанных кабелей. При установке, например, важно избегать воспламенения захваченных продуктов разложения, например, горючего метана и этана, например, при снятии торцевых заглушек. В процессе эксплуатации летучие продукты разложения пероксида, образующиеся в кабеле во время стадии сшивания, могут создавать давление газа и, таким образом, вызывать дефекты в экранировании и в соединениях. Например, когда сердечник кабеля снабжен металлическим барьером, газообразные продукты могут оказывать давление, особенно на соединения и заделки, в результате чего может произойти сбой системы. Таким образом, содержание указанных летучих продуктов разложения пероксида должно быть снижено до достаточно низкого уровня, прежде чем могут быть выполнены последующие этапы производства кабеля.

Таким образом, очевидно, что существует постоянная потребность в создании новых полупроводниковых полимерных композиций с улучшенными свойствами.

Описание изобретения

Настоящее изобретение относится к полупроводниковой полимерной композиции, содержащей полимерный компонент, проводящий компонент и сшивающий агент, причем полимерный компонент содержит полярный полиэтилен и сшивающий агент содержит алифатический монофункциональный пероксид и/или алифатический бифункциональный пероксид и/или монофункциональный пероксид, содержащий ароматическую группу, и сшивающий агент присутствует в количестве, которое составляет Z мас.%, в расчете на общее количество (100 мас.%) полупроводниковой полимерной композиции, и $Z_1 \leq Z \leq Z_2$, где Z_1 составляет 0,01 и Z_2 составляет 5,0.

Неожиданно было показано, что полупроводниковая полимерная композиция согласно настоящему изобретению, в которой сшивающий агент содержит алифатический моно- или бифункциональный пероксид или, альтернативно, монофункциональный пероксид, содержащий ароматическую группу, обладает как улучшенными характеристиками с точки зрения подвулканизации, так и сниженным образованием метана.

Кроме того, полупроводниковая полимерная композиция согласно настоящему изобретению является сшиваемой и подвергается сшиванию посредством радикальной реакции, при этом указанная полупроводниковая полимерная композиция содержит сшивающий агент, содержащий алифатический моно- или бифункциональный пероксид или, альтернативно, монофункциональный пероксид, содержащий ароматическую группу.

Кроме того, полупроводниковая полимерная композиция согласно настоящему изобретению содержит указанный сшивающий агент в количестве, составляющем Z мас.% в расчете на общее количество (100 мас.%) полупроводниковой полимерной композиции, и $Z_1 \leq Z \leq Z_2$, где Z_1 составляет 0,01, а Z_2 составляет 5,0.

В другом варианте реализации согласно настоящему изобретению сшивающий агент содержит алифатический моно- или бифункциональный пероксид или, альтернативно, монофункциональный пероксид, содержащий ароматическую группу.

В других вариантах реализации настоящего изобретения Z_1 составляет 0,01, а Z_2 составляет 4,5 мас.%, например, Z_1 составляет 0,1 и Z_2 составляет 4 мас.%, например, Z_1 составляет 0,1 и Z_2 составляет 2 мас.%,

лимерная композиция, обладающая характеристиками подвулканизации, то есть временем подвулканизации, по меньшей мере, 20 мин, при определении в соответствии со способом 6, как описано в настоящем документе.

В других вариантах реализации согласно настоящему изобретению указанная полупроводниковая полимерная композиция обладает характеристиками подвулканизации, то есть временем подвулканизации, по меньшей мере, 22, 30, 35, 40, 55 или, альтернативно, 60 мин, при определении в соответствии со способом 6, как описано в настоящем документе.

Кроме того, введение сшивающего агента предпочтительно осуществляют после необязательной последующей стадии способа получения гранул, как описано в настоящем документе.

В других вариантах реализации настоящего изобретения описана полупроводниковая полимерная композиция, как описано в настоящем документе, причем полупроводниковая полимерная композиция содержит от 35 до 90 мас.% полимерного компонента, например, полярного полиэтилена, от 10 до 60 мас.% проводящего компонента, включая технический углерод, и от 0 до 8 мас.% добавок, причем все мас.% рассчитаны от общей композиции полупроводникового полимера.

Полупроводниковые свойства полупроводниковой полимерной композиции обусловлены проводящим компонентом, содержащимся в полупроводниковой полимерной композиции. Проводящий компонент содержится в полупроводниковой полимерной композиции, по меньшей мере, в количестве, которое обеспечивает полупроводниковые свойства полупроводниковой полимерной композиции. Кроме того, проводящий компонент подходящим образом представляет собой технический углерод.

В зависимости от желаемого использования, проводимости технического углерода и проводимости композиции, количество технического углерода может варьироваться. Полупроводниковая полимерная композиция содержит, например, от 10 до 60 мас.%, например от 10 до 50 мас.%, технического углерода в расчете на массу полупроводниковой полимерной композиции. В других вариантах осуществления нижний предел количества технического углерода составляет 10 мас.%, например, 20 мас.% или, например, 25 мас.%, в расчете на массу полупроводниковой полимерной композиции. Верхний предел количества технического углерода составляет, например, 50 мас.%, например, 45 мас.% или, например, 41 мас.%, в расчете на массу полупроводниковой полимерной композиции.

В другом варианте реализации согласно настоящему изобретению описана полупроводниковая полимерная композиция, в которой количество технического углерода составляет от 10 до 60 мас.%, например, от 10 до 50 мас.%, например, от 20 до 45, например, от 30 до 40 мас.%, например, от 35 до 40 мас.%.

Можно применять любой электропроводящий технический углерод. Кроме того, технический углерод может иметь площадь поверхности по азоту (БЭТ) от 5 до 400 м²/г, например, от 10 до 300 м²/г, например, от 30 до 200 м²/г, при определении в соответствии с ASTM D3037-93. Кроме того, технический углерод может иметь одно или несколько из следующих свойств: i) размер первичных частиц, по меньшей мере, 5 нм, который определяется как среднечисленный диаметр частиц в соответствии с процедурой D стандарта ASTM D3849-95a, ii) число адсорбции йода (йодное число) по меньшей мере 10 мг/г, например от 10 до 300 мг/г, например от 30 до 200 мг/г, при определении в соответствии с ASTM D-1510-07; и/или iii) число абсорбции ДБФ (дибутилфталата) (= масляное число) по меньшей мере 30 см³/100 г, например, от 60 до 300 см³/100 г, например, от 70 до 250 см³/100 г, например, от 80 до 200 см³/100 г, например, от 90 до 180 см³/100 г, при измерении в соответствии с ASTM D 2414-06a.

Кроме того, технический углерод может иметь одно или несколько из следующих свойств: а) размер первичных частиц, по меньшей мере, 5 нм, который определяется как среднечисленный диаметр частиц в соответствии с ASTM D3849-95a, б) йодное число, по меньшей мере, 30 мг/г в соответствии с ASTM D1510, в) число абсорбции масла по меньшей мере 30 мл/100 г, при измерении в соответствии с ASTM D2414. Неограничительные примеры подходящего технического углерода включают печные сажи и ацетиленовые сажи. Одна группа подходящих печных саж имеет размер первичных частиц 28 нм или менее. Средний размер первичных частиц определяется как среднечисленный диаметр частиц, измеренный в соответствии с ASTM D3849-95a. Особенно подходящие печные сажи этой категории могут иметь йодное число от 60 до 300 мг/г согласно ASTM D1510. Кроме того, целесообразно, чтобы число абсорбции масла (этой категории) составляло от 50 до 225 мл/100 г, например, от 50 до 200 мл/100 г, при измерении в соответствии с ASTM D2414.

Другая группа одинаково подходящих печных саж имеет размер первичных частиц больше 28 нм. Средний размер первичных частиц определяется как среднечисленный диаметр частиц согласно ASTM D3849-95a. Подходящие печные сажи этой категории имеют йодное число от 30 до 200 мг/г согласно ASTM D1510. Кроме того, число абсорбции масла (этой категории) составляет, например, от 80 до 300 мл/100 г, при измерении в соответствии с ASTM D2414.

Другие подходящие виды технического углерода могут быть получены любым другим способом или могут быть дополнительно обработаны. Подходящий технический углерод для полупроводниковых кабельных слоев соответственно характеризуется чистотой. Следовательно, подходящий технический углерод имеет зольность менее 0,2 мас.%, при измерении в соответствии с ASTM D1506, остаток на сите с размером ячеек 325 меш менее 30 ч/млн согласно ASTM D1514, и имеет общее содержание серы менее

1 мас.% согласно ASTM D1619.

Печная сажа - общепризнанный термин для хорошо известного технического углерода того типа, который получают в реакторе печного типа. В качестве примеров технического углерода, способа его получения и реакторов можно сослаться, например, на EP 629222 на имя Cabot, US 4391789, 3922335 и 3401020. В качестве примера коммерческих марок печной сажи, описанной в ASTM D 1765-98b, можно упомянуть, в числе прочих, N351, N293 и N550. Печные сажи обычно отличаются от ацетиленовых саж, которые представляют собой другой тип технического углерода, подходящий для композиции полупроводниковых полимеров. Ацетиленовые сажи получают в ацетиленовом сажевом процессе при реакции ацетилена и ненасыщенных углеводородов, например, как описано в патенте США № 4340577. В частности, ацетиленовые сажи могут иметь размер частиц более 20 нм, например от 20 до 80 нм. Средний размер первичных частиц определяется как среднечисленный диаметр частиц в соответствии с ASTM D3849-95a. Подходящие ацетиленовые сажи этой категории имеют йодное число от 30 до 300 мг/г, например от 30 до 150 мг/г согласно ASTM D1510. Кроме того, число абсорбции масла (этой категории) составляет, например, от 80 до 300 мл/100 г, например, от 100 до 280 мл/100 г, при измерении в соответствии с ASTM D2414. Ацетиленовая сажа является общепризнанным термином, очень хорошо известна и выпускается, например, Denka.

В другом варианте реализации согласно настоящему изобретению описана полупроводниковая полимерная композиция, в которой проводящий компонент содержит или выбран из проводящего технического углерода, например, технического углерода с одним или несколькими, например, всеми из следующих свойств: размер первичных частиц по меньшей мере 5 нм, который определяется как среднечисленный диаметр частиц в соответствии с ASTM D3849-95a, процедура D; число адсорбции йода (йодное число), по меньшей мере, 10 мг/г, например, от 10 до 300 мг/г, при определении в соответствии с ASTM D-1510-07; или число абсорбции ДБФ (дибутилфталата) (= число абсорбции масла) по меньшей мере 30 см³/100 г, например, от 60 до 300 см³/100 г, при измерении в соответствии с ASTM D 2414-06a.

Полимерный компонент содержит полярный полиэтилен, например, сополимер полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), содержащий по меньшей мере полярный сомономер.

Под "полярным" сомономером подразумевают сомономер, содержащий по меньшей мере одну полярную связь и имеющий суммарный электрический диполь, то есть область суммарного положительного заряда и область суммарного отрицательного заряда.

В качестве полярного сомономера можно применять соединение (соединения), содержащее гидроксильную группу (группы), алкоксигруппу (группы), карбонильную группу (группы), карбоксильную группу (группы), простую эфирную группу (группы) или сложноэфирную группу (группы) или смесь указанных соединений.

Кроме того, если полярный полиэтилен, кроме полярного сомономера, содержит неполярный сомономер, неполярный сомономер представляет собой соединение (соединения), не содержащее гидроксильную группу (группы), алкоксигруппу (группы), карбонильную группу (группы) карбоксильную группу (группы), простую эфирную группу (группы) или сложноэфирную группу (группы).

Полярный полиэтилен способствует лучшему диспергированию проводящего компонента, например, технического углерода, повышению адгезии и улучшению технологичности.

Количество указанного полимерного компонента в указанной полупроводниковой полимерной композиции согласно настоящему изобретению предпочтительно составляет от 40 до 75 мас.%, более предпочтительно от 50 до 70 мас.%.

Полимерный компонент согласно настоящему изобретению может, необязательно, содержать ненасыщенность, которая предпочтительно может быть обеспечена сополимеризацией этилена с по меньшей мере одним полиненасыщенным сомономером, как определено выше, и/или применением агента передачи цепи, такого как пропилен. Такие полимеры хорошо известны и описаны, например, в WO 93/08222, EP 1695996 или WO 2006/131266. Обычно указанные ненасыщенные полиолефины имеют содержание двойных связей более 0,1 двойных связей/1000 С-атомов.

То, что полиэтилен является "ненасыщенным", означает в настоящем описании, что полиэтилен содержит углерод-углеродные двойные связи. Углерод-углеродные двойные связи в настоящем описании означают ненасыщенности. Полиэтилен, как описано в настоящем документе, может содержать винильные группы, например, аллильные группы. Винильные группы представляют собой функциональные группы, которые содержат углерод-углеродные двойные связи. Используемый здесь термин "винильная группа" имеет общепринятое значение, то есть фрагмент "-CH=CH₂". Кроме того, полиэтилен может дополнительно содержать другие функциональные группы, также содержащими углерод-углеродные двойные связи. Другими функциональными группами, также содержащими углерод-углеродные двойные связи, могут быть, например, винилиденные группы и/или виниленовые группы. Виниленовая группа имеет цис- или транс-конфигурацию. Во избежание сомнений, согласно терминам, применяемым в настоящем документе, винилиденные группы и виниленовые группы не являются винильными группами.

Если полимерный компонент указанной полупроводниковой полимерной композиции содержит полярный полиэтилен, который представляет собой ненасыщенный сополимер, содержащий по меньшей мере один полиненасыщенный сомономер, то указанный полиненасыщенный сомономер представляет

собой прямую углеродную цепь с по меньшей мере 8 атомами углерода и по меньшей мере 4 атомами углерода между несопряженными двойными связями, из которых по меньшей мере одна является концевой.

Хорошо известно, что, например, пропилен можно использовать в качестве сомономера или в качестве агента передачи цепи (АПЦ), или в обоих случаях, благодаря чему он может вносить вклад в ненасыщенность, например, в количество винильных групп в полиэтилене. Здесь при использовании сополимеризуемого АПЦ, такого как пропилен, сополимеризованный АПЦ не рассчитывается на содержание исходного сомономера.

В другом варианте реализации согласно настоящему изобретению описана полупроводниковая полимерная композиция, в которой указанный полимерный компонент представляет собой полярный полиэтиленовый сополимер, где сомономер выбран из одного или нескольких полярных сомономеров, а полярный полиэтиленовый сополимер может, необязательно, содержать ненасыщенность, которую обеспечивают, например, сополимеризацией этилена по меньшей мере с одним полиненасыщенным сомономером и/или, например, применением агента передачи цепи, например, пропилена.

Кроме того, указанный полиненасыщенный сомономер может представлять собой диен, например, диен, который содержит по меньшей мере 8 атомов углерода, причем первая углерод-углеродная двойная связь является концевой, а вторая углерод-углеродная двойная связь не сопряжена с первой (диены группы 1). Примеры диенов могут быть выбраны из несопряженных диенов $C_8-C=$ или их смесей, например, выбраны из 1,7-октадиена, 1,9-декадиена, 1,11-додекадиена, 1,13-тетрадекадиена, 7-метил-1,6-октадиена, 9-метил-1,8-декадиена или смесей указанных соединений. В другом варианте реализации диен выбран из 1,7-октадиена, 1,9-декадиена, 1,11-додекадиена, 1,13-тетрадекадиена или любой смеси указанных соединений.

Подходящим ПЭНП-сополимером этилена с по меньшей мере полярным сомономером (сомономерами) является сополимер этилена и:

виниловых сложных эфиров монокарбоновых кислот, содержащих от 1 до 4 атомов углерода, таких как винилацетат (ЭВА),

(мет)акрилатов спиртов, содержащих от 1 до 4 атомов углерода, таких как метил(мет)акрилат (ЭМА & ЭММА),

бутилакрилата (ЭБА),

этилакрилата (ЭЭА) и

метилакрилата (ЭМА).

Термины "(мет)акриловая кислота" и "(мет)акрилат" предназначены для охвата как акриловой кислоты, так и метакриловой кислоты и, соответственно, "метакрилата" и "акрилата".

В другом варианте реализации согласно настоящему изобретению описана полупроводниковая полимерная композиция, в которой указанный полимерный компонент представляет собой полярный полиэтиленовый сополимер, в котором сомономер выбран из одного или нескольких полярных сомономеров и выбран/выбраны из:

сложных эфиров винилкарбоксилатов, таких как винилацетат и винилпивалат, (мет)акрилатов, таких как метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат и гидроксипивалат(мет)акрилат, олефинненасыщенных карбоновых кислот, таких как (мет)акриловая кислота, малеиновая кислота и фумаровая кислота, производных (мет)акриловой кислоты, таких как (мет)акрилонитрил и (мет)акриламид, виниловых простых эфиров, таких как винилметилэфир и винилфениловый эфир; или

полярный полиэтиленовый сополимер, представляющий собой сополимер этилена с одним или несколькими виниловыми сложными эфирами монокарбоновых кислот, содержащих от 1 до 4 атомов углерода, например винилацетатом, или с (мет)акрилатами спиртов, содержащих от 1 до 4 атомов углерода, или со смесями указанных соединений, например, метил(мет)акрилатом, этил(мет)акрилатом или бутил(мет)акрилатом, причем представленной в качестве примера подгруппой указанного полярного полиэтиленового сополимера этилена с по меньшей мере полярным сомономером(ами) является полярный полиэтиленовый сополимер этилена с по меньшей мере винилацетатом, полярный полиэтиленовый сополимер этилена с по меньшей мере метилакрилатом, полярный полиэтиленовый сополимер этилена с по меньшей мере этилакрилатом или полярный полиэтиленовый сополимер этилена с по меньшей мере бутилакрилатом; или любая смесь указанных соединений.

В другом варианте реализации согласно настоящему изобретению описана полупроводниковая полимерная композиция, в которой указанный полимерный компонент представляет собой полярный полиэтиленовый сополимер, в котором сомономер выбран из одного или нескольких полярных сомономеров и выбран из: сложных эфиров винилкарбоксилатов, таких как винилацетат и винилпивалат, (мет)акрилатов, таких как метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат и гидроксипивалат(мет)акрилат, олефинненасыщенных карбоновых кислот, таких как (мет)акриловая кислота, малеиновая кислота и фумаровая кислота, производных (мет)акриловой кислоты, таких как (мет)акрилонитрил и (мет)акриламид, виниловых простых эфиров, таких как винилметилэфир и винилфениловый эфир.

В другом варианте реализации согласно настоящему изобретению описана полупроводниковая по-

лимерная композиция, в которой указанный полимерный компонент представляет собой полярный полиэтиленовый сополимер, представляющий собой сополимер этилена с одним или несколькими виниловыми эфирами монокарбоновых кислот, содержащих от 1 до 4 атомов углерода, например винилацетатом, или с (мет)акрилатами спиртов, содержащих от 1 до 4 атомов углерода, или со смесями указанных соединений, например, метил(мет)акрилатом, этил(мет)акрилатом или бутил(мет)акрилатом, где приведенная в качестве примера подгруппа указанного полярного полиэтиленового сополимера этилена с по меньшей мере полярным сомономером (сомономерами) представляет собой полярный полиэтиленовый сополимер этилена с по меньшей мере винилацетатом, полярный полиэтиленовый сополимер этилена с по меньшей мере метилакрилатом, полярный полиэтиленовый сополимер этилена с по меньшей мере этилакрилатом или полярный полиэтиленовый сополимер этилена с по меньшей мере бутилакрилатом, или любую смесь указанных соединений.

Более предпочтительно, указанный ПЭНП-сополимер этилена с по меньшей мере полярным сомономером (сомономерами) представляет собой ПЭНП-сополимер этилена с одним или несколькими виниловыми эфирами монокарбоновых кислот, содержащих от 1 до 4 атомов углерода, такими как винилацетат, или с (мет)акрилатами спиртов, содержащих от 1 до 4 атомов углерода, или со смесями указанных соединений, предпочтительно с метил(мет)акрилатом, этил(мет)акрилатом или бутил(мет)акрилатом. Предпочтительной подгруппой указанного ПЭНП-сополимера этилена с по меньшей мере полярным сомономером (сомономерами) является ПЭНП-сополимер этилена с по меньшей мере винилацетатом, ПЭНП-сополимер этилена с по меньшей мере метилакрилатом, ПЭНП-сополимер этилена с по меньшей мере этилакрилатом или ПЭНП-сополимер этилена с по меньшей мере бутилакрилатом, или любые смеси указанных соединений.

Содержание полярного сомономера в указанном ПЭНП-сополимере этилена с по меньшей мере полярным сомономером (сомономерами), как определено выше, в качестве указанного полимерного компонента, наиболее предпочтительно, не ограничено и может составлять до 70 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 35 мас.%, более предпочтительно от 1,0 до 35 мас.% от общего количества указанного сополимера ПЭНП.

Количество сомономерных звеньев, содержащих полярную группу, в полярном полиэтилене составляет от 5 до 40 мас.%, предпочтительно, от 10 до 30 мас.% и еще более предпочтительно, от 10 до 25 мас.%.

В подходящем варианте реализации общее количество полярных сомономеров в полярном полиэтилене составляет от 1 до 20 мас.%, предпочтительно, от 5 до 20 мас.%.

В другом варианте реализации согласно настоящему изобретению описана полупроводниковая полимерная композиция, в которой содержание полярного сомономера в указанном полярном полиэтиленовом сополимере этилена с по меньшей мере полярным сомономером (сомономерами), например, в качестве указанного полимерного компонента, не ограничено и может составлять до 70 мас.%, например, от 0,5 до 35 мас.%, например, от 1,0 до 35 мас.%, от общего количества указанного полярного полиэтиленового сополимера.

Кроме того, содержание полярного сомономера в указанном полярном полиэтиленовом сополимере этилена с по меньшей мере полярным сомономером (сомономерами), например, в качестве указанного полимерного компонента, в других вариантах реализации может составлять до 60 мас.%, до 55 мас.%, до 50 мас.%, до 45 мас.% или до 40 мас.%.

Кроме того, содержание полярного сомономера в указанном полярном полиэтиленовом сополимере этилена с, по меньшей мере, полярным сомономером (сомономерами), например, в качестве указанного полимерного компонента, может в других вариантах реализации составлять, например, от 0,5 до 40 мас.%, например, от 1,0 до 40 мас.%, например, от 2 до 40 мас.%, например, от 3 до 40 мас.%, например, от 4 до 40 мас.%, например, от 5 до 40 мас.%, например, от 2 до 35 мас.%, например, от 3 до 35 мас.%, например, от 4 до 35 мас.%, например, от 5 до 35 мас.%, например, от 0,5 до 30 мас.%, например, от 1,0 до 30 мас.%, например, от 2 до 30 мас.%, например, от 3 до 30 мас.%, или, например, 4 до 30 мас.%, например от 5 до 30 мас.% от общего количества указанного полярного полиэтиленового сополимера.

Кроме того, особенно подходящими сомономерами являются бутилакрилат, этилакрилат и метилакрилат.

Полимеризация под высоким давлением для получения упомянутого гомо- или сополимера ПЭНП и подгрупп, как определено в настоящем документе, является хорошо известной технологией в области полимеров и ее можно проводить в трубчатом или автоклавном реакторе, предпочтительно, в трубчатом реакторе. Полимеризацию под высоким давлением проводят подходящим образом известным способом, например, при температуре от 80 до 350°C и давлении от 100 до 400 МПа, обычно в присутствии инициатора реакции свободнорадикальной полимеризации. Дополнительные подробности о радикальной полимеризации под высоким давлением приведены в WO 93/08222. Полимеризацию способом высокого давления обычно проводят при давлениях от 1200 до 3500 бар и температуре от 150 до 350°C.

ПТР₂₁ указанной полупроводниковой полимерной композиции обычно может составлять, по меньшей мере, 1,0 г/10 мин, подходяще, по меньшей мере, 3,0 г/10 мин, предпочтительно, по меньшей мере,

5,0 г/10 мин, более предпочтительно, по меньшей мере, 6,0 г/10 мин, еще более предпочтительно по меньшей мере 8,0 г/10 мин, при измерении в соответствии с ISO1133, с нагрузкой 21,6 кг, при 190°C. ПТР₂₁ измеряют для указанного полупроводникового состава (составов) в отсутствие сшивающего агента. Верхний предел ПТР₂₁ указанной полупроводниковой полимерной композиции не ограничен и может составлять, например, до 100 г/10 мин, например до 80 г/10 мин, предпочтительно до 60 г/10 мин, более предпочтительно до 50 г/10 мин, при определении, как указано выше.

Согласно настоящему изобретению указанная полупроводниковая полимерная композиция находится в форме гранул. Термин "гранулы" включает здесь гранулы и пеллеты любой формы и типа, они очень хорошо известны и могут быть получены известным способом с использованием обычного оборудования для гранулирования.

Указанная полупроводниковая полимерная композиция может содержать дополнительные компоненты, обычно добавки, такие как антиоксиданты, усилители сшивания, замедлители подвулканизации, технологические добавки, наполнители, агенты сочетания, поглотители ультрафиолета, стабилизаторы, антистатические агенты, агенты зародышеобразования, агенты скольжения, пластификаторы, смазывающие вещества, агенты контроля вязкости, повышающие клейкость агенты, антиблокирующие агенты, поверхностно-активные вещества, масла-наполнители, поглотители кислот и/или деактиваторы металлов.

Примерами таких антиоксидантов, без ограничения являются следующие: затрудненные фенолы, такие как тетракис-[метилен-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксигидроциннамат)]-метан; бис-[(бета-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксibenзил)-метилкарбоксиэтил)]-сульфид, 4,4'-тиобис-(2-метил-6-трет-бутилфенол), 4,4'-тиобис-(2-трет-бутил-5-метилфенол), 2,2'-тиобис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) и тиодизэтилен-бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси)-гидроциннамат; фосфиты и фосфониты, такие как трис-(2,4-ди-трет-бутилфенил)-фосфит и ди-трет-бутилфенилфосфонит; тиосоединения, такие как дилаурилтиодипропионат, димиристилтиодипропионат и дистеарилтиодипропионат; различные силоксаны; полимеризованный 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохиолин, n,n'-бис-(1,4-диметилпентил-п-фенилендиамин), алкилированные дифениламины, 4,4'-бис-(альфа,альфа-диметилбензил)-дифениламин, дифенил-п-фенилендиамин, смешанные диарил-п-фенилендиамины, 2,2'-оксамидо-бис-(этил-3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-пропионат) и другие затрудненные аминные препятствующие разложению агенты или стабилизаторы. Антиоксиданты можно применять в количестве от примерно 0,1 до примерно 5 процентов по массе в расчете на массу композиции.

Полупроводниковая полимерная композиция согласно настоящему изобретению может содержать дополнительные компоненты, например добавки и/или дополнительные полимерные компоненты. Примерами наполнителей в качестве добавок являются: глины, осажденный диоксид кремния и силикаты, коллоидный диоксид кремния, карбонат кальция, измельченные минералы и дополнительный технический углерод. Наполнители можно применять в количествах в диапазоне от менее чем около 0,01 до более чем около 50 процентов по массе в расчете на массу композиции.

Смешивание после введения полимерного компонента и необязательных добавок в процесс приготовления осуществляют при повышенной температуре, и это обычно приводит к смешиванию в расплаве, обычно более чем на 10°C выше, предпочтительно более чем на 25°C, выше температуры плавления полимерного компонента (компонентов), и ниже нежелательной температуры разложения компонентов, предпочтительно ниже 250°C, более предпочтительно, ниже 220°C, более предпочтительно, от 155 до 210°C, в зависимости от применяемого полимерного материала.

Предпочтительно указанный способ получения согласно настоящему изобретению дополнительно включает стадию гранулирования полученной полимерной смеси. Гранулирование можно осуществлять общеизвестным образом, используя обычное оборудование для гранулирования, такое как, предпочтительно, обычный экструдер для гранулирования, интегрированный с указанным смесительным устройством. Способ согласно настоящему изобретению можно осуществлять в периодическом или непрерывном режиме.

Устройства, применяемые для осуществления способа согласно настоящему изобретению, представляют собой, например, одношнековый или двухшнековый смеситель или месильный экструдер или их комбинацию, которые предпочтительно интегрированы с устройством для гранулирования. Аппарат (аппараты) может работать в периодическом или, предпочтительно, в непрерывном режиме. Способ может включать дополнительную последующую стадию просеивания перед предпочтительной стадией гранулирования, которую также обычно применяют в существующем уровне техники при получении полупроводниковых полимерных композиций для ограничения количества крупных частиц.

Изобретение, кроме того, относится к применению полупроводниковой полимерной композиции в форме гранул для производства полупроводникового слоя силового кабеля. Другой аспект настоящего изобретения относится к кабелю электропитания, содержащему по меньшей мере один полупроводниковый слой, причем указанный слой получают путем экструзии или совместной экструзии полупроводниковой полимерной композиции, как описано выше.

Предпочтительно силовой кабель может содержать проводник, внутренний полупроводниковый слой (а), изоляционный слой (б) и внешний полупроводниковый слой (с), каждый из которых нанесен на

проводник в указанном порядке, причем по меньшей мере один из внутреннего и внешнего полупроводникового слоя (слоев) (а; с) содержит полупроводниковую полимерную композицию согласно настоящему изобретению, как описано выше.

В дополнительном предпочтительном варианте реализации силового кабеля согласно настоящему изобретению как внутренний (а), так и внешний (с) полупроводниковые слои содержат, более предпочтительно, состоят из полупроводниковой полимерной композиции согласно настоящему изобретению.

В дополнительном предпочтительном варианте реализации, по меньшей мере, один из внутреннего и внешнего полупроводниковых слоев (а; с) является сшиваемым, предпочтительно, чтобы как внутренний (а), так и внешний (с) полупроводниковые слои являлись сшиваемыми.

Изоляционный слой (b) хорошо известен в области силовых кабелей и может содержать любой полимерный материал, подходящий и/или обычно применяемый для указанного изоляционного слоя. Также изоляционный слой (b) предпочтительно является сшиваемым.

Соответственно, согласно настоящему изобретению предложен способ производства силового кабеля, включающий смешивание полупроводниковой полимерной композиции согласно настоящему изобретению, как определено выше, включая любые ее подгруппы, необязательно, с другими полимерными компонентами и, необязательно, с добавками, при температуре выше температуры плавления, по меньшей мере, основного полимерного компонента (компонентов) полученной смеси, и экструдирование полученной расплавленной смеси на проводнике для формирования по меньшей мере одного полупроводникового полимерного слоя на проводнике для силового кабеля. Температуры обработки и устройства хорошо известны в данной области техники. Предпочтительно указанную полупроводниковую полимерную композицию согласно настоящему изобретению применяют в форме гранул, которые вводят на стадию смешивания и смешивают в расплаве.

Предпочтительно, полупроводниковую полимерную композицию совместно экструдировать на проводнике вместе с одной или несколькими дополнительными полимерными композициями, образующими слой (слои) кабелей, обеспечивая таким образом многослойный силовой кабель, предпочтительно многослойный силовой кабель, как определено выше. После создания многослойной структуры силового кабеля, предпочтительно многослойного силового кабеля, как определено выше, полученный кабель затем сшивают на последующем этапе сшивания, т.е. указанный процесс подготовки кабеля включает дополнительный этап сшивания полученного силового кабеля, как определено выше, путем реакции указанного по меньшей мере одного полупроводникового слоя, содержащего указанную композицию полупроводникового полимера, как определено выше, причем указанный слой является сшиваемым под действием указанного сшивающего агента посредством радикальной реакции.

Предпочтительно, указанный, по меньшей мере, один полупроводниковый кабельный слой сшивают во время способа получения указанного кабеля посредством радикальной реакции с использованием сшивающего агента.

Этап сшивания соответствующим образом рассматривают как интегрированный последующий этап способа получения кабеля в зоне сшивания. Как известно, сшивание можно осуществлять при температуре, по меньшей мере, 160°C и выше, например, выше 170°C, например, выше 180°C. Сшитый кабель затем извлекают и при необходимости дополнительно обрабатывают.

Подходящим образом сшивание кабеля представляет собой сшивание посредством радикальной реакции с использованием сшивающего агента, как определено в настоящем документе.

Таким образом, также предложены указанные сшитые кабели, полученные способом сшивания посредством радикальной реакции с использованием сшивающего агента, как определено в настоящем документе.

В другом варианте реализации согласно настоящему изобретению описан способ получения полупроводниковой полимерной композиции, как описано в настоящем документе, причем указанный способ включает смешивание полимерного компонента с проводящим компонентом и сшивающим агентом.

Конечные применения

В одном из вариантов реализации согласно настоящему изобретению предложено изделие, полученное способом, включающим применение полупроводниковой полимерной композиции, как описано в настоящем документе, причем изделие представляет собой, например, кабель, например, силовой кабель.

В другом варианте реализации настоящего изобретения предложено изделие, полученное из полупроводниковой полимерной композиции, как описано в настоящем документе.

В другом варианте реализации настоящего изобретения предложено изделие, содержащее полупроводниковый слой (слои), который получен/получены из полупроводниковой полимерной композиции, как описано в данном документе, причем изделие представляет собой, например, кабель, например, силовой кабель.

Согласно другому варианту реализации силового кабеля внешний полупроводниковый слой может быть зачищаемым или незачищаемым, предпочтительно незачищаемым, то есть связанным. Эти термины известны и описывают свойство отслаивания слоя, которое может быть желательным или нежелательным, в зависимости от конечного применения.

В дополнительном варианте реализации силового кабеля внешний полупроводниковый слой явля-

ется незачищаемым, т.е. связанным.

В случае зачищаемого полупроводящего слоя полимерный компонент обычно является более полярным и имеет содержание полярного сомономера (сомономеров), по меньшей мере, 20,0 мас.%, например, по меньшей мере, 25,0 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 26,0 мас.%, более предпочтительно, от 27,0 до 35,0 мас.%, в расчете на общее количество полимерного компонента, и может содержать дополнительные полярные компоненты, способствующие зачищаемости.

В дополнительном варианте реализации силового кабеля внешний полупроводящий слой является незачищаемым и имеет содержание полярных сомономеров менее 25,0 мас.%, предпочтительно, менее 20,0 мас.%, более предпочтительно, от 10,0 до 18,0 мас.%, в расчете на общее количество полимерного компонента. В некоторых вариантах может быть желательным содержание полярного сомономера от 6,0 до 15,0 мас.% в расчете на общее количество полимерного компонента.

В случае как зачищаемых, так и незачищаемых полупроводниковых слоев, соответственно, слои предпочтительно являются сшиваемыми.

В другом варианте реализации настоящего изобретения предложено изделие, причем указанное изделие является сшиваемым и получено из полупроводниковой полимерной композиции, как описано в настоящем документе.

В другом варианте реализации настоящего изобретения предложено изделие, причем указанное изделие содержит полупроводниковую полимерную композицию, как описано в настоящем документе.

В другом варианте реализации настоящего изобретения предложено изделие, причем указанное изделие является сшиваемым и получено из полупроводниковой полимерной композиции, как описано в настоящем документе.

В другом варианте реализации настоящего изобретения предложено изделие, которое представляет собой кабель, например, силовой кабель.

Кроме того, настоящее изобретение очень подходит для применений W&C, в которых изделие представляет собой, например, кабель, который является сшиваемым и содержит один или несколько слоев, причем по меньшей мере один слой получен из полупроводниковой полимерной композиции, как описано в настоящем документе.

Кроме того, предложен еще один вариант реализации настоящего изобретения, в котором указанный по меньшей мере один слой содержит полупроводниковую полимерную композицию, как описано в настоящем документе.

В другом варианте реализации настоящего изобретения предложен силовой кабель, полученный из полупроводниковой полимерной композиции, как описано в настоящем документе.

Предложен еще один вариант реализации настоящего изобретения, в котором указанное изделие представляет собой силовой кабель переменного тока (AC).

Предложен еще один вариант реализации настоящего изобретения, в котором указанное изделие представляет собой силовой кабель постоянного тока (DC).

Кроме того по меньшей мере один слой кабеля, полученный из полупроводниковой полимерной композиции, может быть, например, полупроводниковым слоем.

Кроме того, по меньшей мере, один слой кабеля, содержащий полупроводниковую полимерную композицию, может, например, быть полупроводниковым слоем.

Кроме того, кабель согласно настоящему изобретению может представлять собой, например, силовой кабель, который содержит, по меньшей мере, внутренний полупроводниковый слой, изоляционный слой и внешний полупроводниковый слой в указанном порядке, причем полупроводниковый слой (слои) получен из полупроводниковой полимерной композиции, как описано в настоящем документе.

В другом варианте реализации полупроводниковый слой (слои) содержит полупроводниковую полимерную композицию, как описано в настоящем документе.

Под силовым кабелем в настоящем документе понимают кабель, передающий энергию, работающий при любом напряжении. Напряжение, подаваемое на кабель питания, может быть переменным (AC), постоянным (DC) или переходным (импульсным). В одном из вариантов реализации многослойное изделие представляет собой силовой кабель, работающий при напряжениях выше 6 кВ.

В другом варианте реализации настоящего изобретения предложен способ изготовления изделия, как описано в настоящем документе, причем указанный способ включает применение полупроводниковой полимерной композиции, как описано в настоящем документе.

Методы определения

Если в описании или экспериментальной части не указано иное, для определения свойств использовались следующие методы.

Мас.% = весовой процент.

Содержание сомономера:

Содержание (мас.% и мол.%) полярного сомономера, присутствующего в полимере, и содержание (мас.% и мол.%) силиановых групп, содержащих звенья (предпочтительно сомономер), присутствующих в полимерной композиции, здесь означает также в полупроводниковой полимерной композиции (предпочтительно в полимере):

Количественную спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР) применяли для количественной оценки содержания сомономера в полимере полимерной композиции.

Количественные ¹H ЯМР-спектры регистрировали в состоянии раствора с использованием ЯМР-спектрометра Bruker Advance III 400, работающего при 400,15 МГц. Все спектры были записаны с использованием стандартной широкополосной обратной 5 мм головки при 100°C с использованием газообразного азота для всех пневматических систем. Приблизительно 200 мг материала растворяли в 1,2-тетрахлорэтано-d₂ (ТХЭ-d₂), используя ди-трет-бутилгидрокситолуол (ВНТ) (CAS 128-37-0) в качестве стабилизатора. Применяли стандартное одноимпульсное возбуждение с использованием 30-градусного импульса, задержкой релаксации 3 с и отсутствием вращения образца. В целом, для одного спектра записывали 16 накоплений, используя 2 холостых сканирования. В общей сложности собирали 32 тыс. точек данных на FID с временем задержки 60 мкс, что соответствует спектральному окну ок. 20 м.д. Затем заполняли FID нулями до 64 тыс. точек данных и применяли экспоненциальную оконную функцию с линейным уширением 0,3 Гц. Эта настройка была выбрана в первую очередь для возможности разрешения количественных сигналов, возникающих в результате сополимеризации метилакрилата и винилтриметилсилоксана, когда оба указанных мономера присутствуют в одном и том же полимере.

Количественные ¹H ЯМР спектры были обработаны, интегрированы и количественные свойства определяли с помощью пользовательских программ автоматизации спектрального анализа. Для всех химических сдвигов осуществляли внутреннюю привязку к сигналу остаточного протонированного растворителя при 5,95 м.д. При наличии, наблюдали характерные сигналы, возникающие в результате включения винилацетата (ВА), метилакрилата (МА), бутилакрилата (БА) и винилтриметилсилоксана (ВТМС), в различные последовательности сомономеров (см. J. Randall, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201). Все содержания сомономеров рассчитывали относительно всех других мономеров, присутствующих в полимере.

Включение винилацетата (ВА) определяли количественно с использованием интеграла сигнала при 4,84 м.д., отнесенного к центрам *ВА, с учетом числа излучающих ядер в сомономере и поправки на перекрытие протонов ОН от ВНТ, при наличии:

$$VA = (I*VA - (IArVNT)/2)/1.$$

Включение метилакрилата (МА) определяли количественно с использованием интеграла сигнала при 3,65 м.д., отнесенного к центрам 1МА, с учетом количества излучающих ядер в сомономере:

$$MA = I1MA/3.$$

Включение бутилакрилата (БА) определяли количественно с использованием интеграла сигнала при 4,08 м.д., отнесенного к центрам 4БА, с учетом количества излучающих ядер в сомономере:

$$BA = I4BA/2.$$

Включение винилтриметилсилоксана определяли количественно с использованием интеграла сигнала при 3,56 м.д., отнесенного к центрам 1ВТМС, с учетом количества излучающих ядер в сомономере:

$$VTMS = I1VTMS/9.$$

Наблюдали характеристические сигналы, полученные в результате дополнительного использования ВНТ в качестве стабилизатора. Содержание ВНТ определяли количественно с использованием интеграла сигнала при 6,93 м.д. отнесенного к центрам ArVNT с учетом количества излучающих ядер на молекулу:

$$VNT = IArVNT/2.$$

Содержание этиленового сомономера определяли количественно с использованием интеграла суммарного алифатического (сумм) сигнала от 0,00 до 3,00 м.д. Этот интеграл может включать центры 1ВА (3) и αВА (2) из изолированного включения винилацетата, центры *МА и αМА из изолированного включения метилакрилата, центры 1БА (3), 2БА (2), 3БА (2), *БА (1) и αБА (2) из изолированного включения бутилакрилата, центры *ВТМС и αВТМС из изолированного включения винилсилана и алифатические центры от ВНТ, а также центры от полиэтиленовых последовательностей. Общее содержание этиленового сомономера рассчитывали на основе суммарного интеграла и компенсации наблюдаемых сомономерных последовательностей и ВНТ:

$$\Sigma = (1/4)*[I \text{ сумм} - 5*VA - 3*MA - 10*BA - 3*VTMS - 21*VNT].$$

Следует отметить, что половина α-сигналов в суммарном сигнале представляет собой этилен, а не сомономер, и что вносится незначительная ошибка из-за невозможности компенсировать два насыщенных конца цепи (S) без связанных участков разветвления. Общие мольные доли данного мономера (M) в полимере рассчитывали как:

$$dM = M/(\Sigma + VA + MA + BA + VTMS).$$

Общее включение сомономера данного мономера (M) в мольных процентах рассчитывали на основе мольных долей стандартным способом:

$$M[\text{мол.}\%] = 100*dM.$$

Общее включение сомономера данного мономера (M) в массовых процентах (мас.%) рассчитывали на основе мольных долей и молекулярной массы мономера (MM) стандартным способом:

$$M[\text{мас.}\%] = 100*(dM*MM)/((dVA*86,09)+(dMA*86,09)+(dBA*128,17)+(dVTMS*148,23)+((1-dVA-dMA-dBA-dVTMS)*28,05)),$$

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

Специалисту очевидно, что вышеуказанный принцип можно адаптировать аналогично для количественного определения содержания любого другого полярного сомономера (сомономеров), отличного от МА, БА и ВА, если он входит в пределы определения полярного сомономера, приведенные в настоящей заявке, и количественного определения содержания любых других силановых групп, содержащих звенья, отличные от VTMS, если они входят в пределы определения силановых групп, содержащих звенья, указанные в настоящей заявке, путем использования интеграла соответствующего характеристического сигнала.

Настоящее изобретение будет дополнительно проиллюстрировано с помощью следующих примеров:

Способ 1 - получение сшитой пластины с использованием 1,3 1,4-бис-(трет-бутилпероксиизопротил)-бензола (CAS: 25155-25-3) в качестве пероксида.

Сшитую пластину получали из гранул испытываемой полупроводниковой полимерной композиции, т.е. в данном случае из сравнительной полупроводниковой полимерной композиции, которые подвергали литью под давлением с использованием следующих условий: сначала гранулы расплавляли при 120°C в течение 1 мин при давлении 61 Н/см². Затем температуру повышали до 180°C со скоростью 18 К/мин и одновременно повышали давление до 614 Н/см². Температуру поддерживали на уровне 180°C в течение 26 мин. При этом пластины подвергались сшиванию под действием пероксида, содержащегося в полупроводниковой полимерной композиции. Общее время сшивания включало время повышения температуры от 120 до 180°C. После завершения сшивания сшитые пластины, то есть в данном случае сшитую сравнительную полупроводниковую полимерную композицию, охлаждали до комнатной температуры со скоростью охлаждения 15 К/мин, с сохранением давления. Толщина пластин составляла 1,5 мм.

Способ 2 - получение сшитой пластины с использованием трет-бутилкумилпероксида (CAS: 3457-61-2) в качестве пероксида.

Сшитую пластину получали из гранул испытываемой полупроводниковой полимерной композиции, т.е. полупроводниковой полимерной композиции согласно настоящему изобретению и сравнительной полупроводниковой полимерной композиции, которые подвергали литью под давлением с использованием следующих условий: сначала гранулы расплавляли при 120°C в течение 1 мин при давлении 61 Н/см². Затем температуру повышали до 180°C со скоростью 18 К/мин и одновременно повышали давление до 614 Н/см². Температуру поддерживали на уровне 180°C в течение 24 мин. При этом пластины подвергались сшиванию под действием пероксида, содержащегося в полупроводниковой полимерной композиции. Общее время сшивания включало время повышения температуры от 120 до 180°C. После завершения сшивания сшитые пластины, то есть сшитую полупроводниковую полимерную композицию согласно настоящему изобретению и сшитую сравнительную полупроводниковую полимерную композицию, охлаждали до комнатной температуры со скоростью охлаждения 15 К/мин, с сохранением давления. Толщина пластин составляла 1,5 мм.

Способ 3 - получение сшитой пластины с использованием 2,5-диметил-2,5-ди-(трет-бутилперокси)-гексина-3 (CAS: 1068-27-5) в качестве пероксида.

Сшитую пластину получали из гранул испытываемой полупроводниковой полимерной композиции, т.е. полупроводниковой полимерной композиции согласно настоящему изобретению и сравнительной полупроводниковой полимерной композиции, которые подвергали литью под давлением с использованием следующих условий: сначала гранулы расплавляли при 120°C в течение 1 мин при давлении 61 Н/см². Затем температуру повышали до 190°C со скоростью 18 К/мин и одновременно повышали давление до 614 Н/см². Температуру поддерживали на уровне 190°C в течение 20 мин. При этом пластины подвергались сшиванию под действием пероксида, содержащегося в полупроводниковой полимерной композиции. Общее время сшивания включало время повышения температуры от 120 до 180°C. После завершения сшивания сшитые пластины, то есть сшитую полупроводниковую полимерную композицию согласно настоящему изобретению и сшитую сравнительную полупроводниковую полимерную композицию, охлаждали до комнатной температуры со скоростью охлаждения 15 К/мин, с сохранением давления. Толщина пластин составляла 1,5 мм.

Способ 4 - газовая хроматография (ГХ) - протокол анализа.

Содержание продуктов разложения летучего пероксида, например метана (СН₄), указывают в частях на миллион (мас.) и определяют при помощи газовой хроматографии (ГХ) из сшитого образца полупроводниковой полимерной композиции согласно настоящему изобретению и сравнительной полупроводниковой полимерной композиции. Упомянутое сшивание было выполнено, как описано в способе 1, способе 2 и способе 3 соответственно.

Образец толщиной 1,5 мм и массой 1 г вырезали из середины сшитой пластины, то есть сшитой полупроводниковой полимерной композиции согласно настоящему изобретению и сшитой сравнительной полупроводниковой полимерной композиции, непосредственно после завершения стадии сшивания. Полученный образец помещали в бутылку со свободным пространством объемом 120 мл с алюминиевой обжимной крышкой с тефлоновым уплотнением и подвергали термообработке при 60°C в течение 1,5 ч для уравнивания любых газообразных летучих веществ, присутствующих в указанном образце. За-

тем 0,2 мл газа, захваченного во флаконе для образца, вводили в газовый хроматограф, где анализировали наличие и содержание летучих веществ, например метана, которые желали измерить. Образцы анализировали в двух повторениях. Используемый прибор представлял собой Agilent GC 7890A с колонкой Al_2O_3/Na_2SO_4 с размерами 0,53 мм×50 м и толщиной пленки 10 мкм, поставляемой Plot Ultimetel. В качестве газа-носителя использовали гелий, и использовали детектор ПИД.

Способ 5 - горячая усадка.

Удлинение при горячей усадке, а также постоянную деформацию определяли на образцах, взятых из сшитых пластин, т.е. сшитой полупроводниковой полимерной композиции согласно настоящему изобретению и сшитой сравнительной полупроводниковой полимерной композиции. Указанные свойства определяли в соответствии с ИЕС 60811-507:2012. В испытании на горячую усадку образец гантелеобразной формы из испытуемого материала снабжали грузом, соответствующим 20 Н/см². Указанный образец помещали в печь при 200°C и через 15 мин измеряли удлинение в горячем состоянии. Затем вес снимали и образцу давали возможность релаксации в течение 5 мин. Затем образец вынимали из печи и охлаждали до комнатной температуры. Определяли постоянную деформацию.

Сшитые пластины готовили, как описано в разделе "Получение сшитой пластины", то есть способ 1, способ 2 и способ 3, соответственно, а образцы гантелеобразной формы готовили из сшитой пластины толщиной 1,5 мм в соответствии с ISO 527-2/5A:2012.

Способ 6 - способ определения характеристик подвулканизации.

Образец для испытаний готовили путем прессования пластины диаметром 40 мм и толщиной 3,05 мм из гранул испытуемой полупроводниковой полимерной композиции, т.е. полупроводниковой полимерной композиции согласно настоящему изобретению и сравнительной полупроводниковой полимерной композиции. Образец нагревали в течение 2 мин при 120°C и прессовали при давлении 0,4 бар в течение 2 мин при 120°C. Затем пластину образца охлаждали до температуры окружающей среды в течение 6 минут. Используемый реометр представлял собой MDR 2000, пластину образца оценивали при 150°C, получая кривую зависимости крутящего момента от времени для испытуемой композиции. Время подвулканизации определяли как время от минимального крутящего момента до увеличения крутящего момента на 1,00 дНм.

Экспериментальная часть. Примеры

Примеры 1-2 согласно изобретению и сравнительный пример 1: полупроводниковая полимерная композиция согласно изобретению и сравнительная полупроводниковая полимерная композиция.

ЭБА 17 мас.% представляет собой сополимер этилена с 17 мас.% сомономера бутилакрилата и получен в радикальном процессе высокого давления. ПТР₂ составляет 7 г/10 мин, а плотность 926 кг/м³. 60,2 мас.% обычного сополимера этилена-бутилакрилата (ЭБА), получен в процессе под высоким давлением с помощью радикальной полимеризации, и обладает следующими свойствами: ПТР₂ от 7 г/10 мин (ISO 1133, нагрузка 2,16, 190°C), бутилакрилат (БА) содержание сомономера от 17 мас.%, плотность 926 кг/м³ (ASTM D792), подавали вместе с 0,8 мас.% коммерчески доступного антиоксиданта (полимеризованный 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин) ТМQ и 39 мас.% коммерчески доступной печной сажи, то есть также вводили проводящий компонент.

Полупроводниковую полимерную композицию компаундировали при помощи известных специалистам в данной области техники средств. Подходящее оборудование для компаундирования включает внутренние смесители, такие как Banbury или Boiling, непрерывные одиночные шнеки, такие как смеситель BUSS, или непрерывные двойные шнеки, такие как Farel, или непрерывные смесители, такие как Werner & Pfleiderer. Тип смесителя, а также выбранные рабочие условия будут влиять на такие свойства, как текучесть расплава, удельное объемное сопротивление и гладкость поверхности.

Технический углерод, используемый для приготовления полупроводниковых полимерных композиций из примеров, представлял собой коммерчески доступную печную сажу, имеющую число адсорбции йода 150-170 г/кг (ASTM D-1510), число адсорбции масла 106-116 мл/100 г (ASTM D-2414), средний размер первичных частиц 11-20 нм (ASTM D-3849), и поставляемую в форме гранул.

Сшивающий агент добавляли к композициям полупроводниковых полимеров путем распределения сшивающего агента (сшивающий агент в жидкой форме) при 70°C на гранулы. Влажные гранулы выдерживали при 60°C до тех пор, пока гранулы не станут сухими.

Композиция сравнительного полупроводникового полимера, т.е. сравнительный пример 1, содержала 0,5% 1,3 1,4-бис-(трет-бутилпероксиизопрропил)-бензола (CAS 25155-25-3) в качестве сшивающего агента, первая композиция полупроводникового полимера согласно настоящему изобретению, т.е. пример 1 согласно настоящему изобретению, содержала 0,5% 2,5-диметил-2,5-ди-(трет-бутилперокси)-гексина-3 (CAS 1068-27-5) в качестве сшивающего агента и вторая композиция полупроводникового полимера согласно настоящему изобретению, т.е. пример 2 согласно настоящему изобретению, содержала 0,5 % трет-бутилкумилпероксида (CAS 3457-61-2) в качестве сшивающего агента, как показано в табл. 1.

Таблица 1

Полупроводниковая полимерная композиция

Пример	Сшивающий агент	Концентрация в композиции (%)
Сравнительный пример 1	1,3 1,4-бис-(<i>трет</i> -бутилпероксиизопропил)-бензол	0,5
Пример 1 согласно настоящему изобретению	2,5-диметил-2,5-ди-(<i>трет</i> -бутилперокси)-гексин-3	0,5
Пример 2 согласно настоящему изобретению	<i>трет</i> -бутилкумилпероксид	0,5

Композиции полупроводниковых полимеров анализировали для определения горячей усадки (способ 5), характеристик подвулканизации (способ 6) и образования метана (способ 4). Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты

Пример	Горячая усадка (%)	Подвулканизация (мин)	Метан (частей на миллион)
Сравнительный пример 1	38	17	141
Пример 1 согласно настоящему изобретению	34	72	82
Пример 2 согласно настоящему изобретению	58	24	111

Можно видеть, что примеры согласно настоящему изобретению обладают превосходными характеристиками подвулканизации по сравнению со сравнительным примером. Кроме того, содержание образованного метана ниже для примеров согласно настоящему изобретению по сравнению со сравнительным примером. Это позволило бы сократить время дегазации.

Кроме того, в приведенной выше таблице видно, что при одинаковой пероксидной нагрузке традиционного 1,3 1,4-бис-(*трет*-бутилпероксиизопропил)-бензола (сравнительный пример) и 2,5-диметил-2,5-ди-(*трет*-бутилперокси)-гексина-3 (пример согласно настоящему изобретению), достигается та же температура горячей усадки и плотность сшивания, в то время как эффективность подвулканизации значительно улучшается, одновременно с уменьшением образования метана примерно на 50%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полупроводниковая полимерная композиция, содержащая полимерный компонент, проводящий компонент и сшивающий агент, где полимерный компонент содержит полярный полиэтилен, где полярный полиэтилен представляет собой полиэтиленовый сополимер с одним или более полярными сомономерами, выбранными из олефинненасыщенных карбоновых кислот; производных (мет)акриловой кислоты; и виниловых простых эфиров,

и сшивающий агент содержит 2,5-диметил-2,5-ди-(трет-бутилперокси)-гексан и/или трет-бутилпероксид,

и сшивающий агент присутствует в количестве, которое составляет от 0,01 до 5,0 мас.% в расчете на общее количество (100 мас.%) полимерной композиции.

2. Полупроводниковая полимерная композиция по п.1, отличающаяся тем, что производные (мет)акриловой кислоты представляют собой (мет)акрилаты.

3. Полупроводниковая полимерная композиция по п.1, отличающаяся тем, что один или более полярных сомономеров выбраны из метил(мет)акрилата, этил(мет)акрилата, бутил(мет)акрилата, гидроксипропил(мет)акрилат, (мет)акриловой кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, (мет)акрилонитрила, (мет)акриламида, винилметилового эфира и винилфенилового эфира.

4. Полупроводниковая полимерная композиция по п.1, отличающаяся тем, что полупроводниковая полимерная композиция содержит от 35 до 75 мас.% полярного полиэтилена, от 10 до 60 мас.% проводящего компонента, содержащего технический углерод, и дополнительно от 0 до 8 мас.% добавок, причем все мас.% рассчитаны от общего количества полупроводниковой полимерной композиции.

5. Полупроводниковая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что содержит от 10 до 60 мас.%, например, от 10 до 50 мас.%, например, от 20 до 45, например, от 30 до 40 мас.%, например, от 35 до 40 мас.% технического углерода.

6. Полупроводниковая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что сшивающий агент присутствует в количестве, которое составляет от 0,2 до 1,5 мас.% в расчете на общее количество (100 мас.%) полимерной композиции, предпочтительно, от 0,3 до 1,0 мас.%.

7. Полупроводниковая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что полярный полиэтилен представляет собой сополимер полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с по меньшей мере одним полярным сомономером.

8. Полупроводниковая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что полярный полиэтиленовый сополимер содержит ненасыщенность, обеспечиваемую, например, путем сополимеризации этилена с по меньшей мере одним полиненасыщенным сомономером и/или, например, путем применения агента передачи цепи, например пропилена.

9. Полупроводниковая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что содержание полярного сомономера в указанном полярном полиэтиленовом сополимере не ограничено и может составлять до 70 мас.%, например, от 0,5 до 35 мас.%, например, от 1,0 до 35 мас.%, от общего количества указанного полярного полиэтиленового сополимера.

10. Полупроводниковая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что проводящий компонент содержит или выбран из проводящего технического углерода, например, технического углерода, обладающего одним или несколькими, например, всеми из следующих свойств: размер первичных частиц по меньшей мере 5 нм, который определяется как среднечисленный диаметр частиц в соответствии с ASTM D3849-95a, процедура D; число адсорбции йода (йодное число) по меньшей мере 10 мг/г, например, от 10 до 300 мг/г, при определении в соответствии с ASTM D-1510-07; или число адсорбции ДБФ (дибутилфталата) (= масляное число) по меньшей мере 30 см³/100 г, например от 60 до 300 см³/100 г, при измерении в соответствии с ASTM D 2414-06a.

11. Полупроводниковая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что указанная полупроводниковая полимерная композиция обладает временем подвулканизации по меньшей мере 20 мин, при определении в соответствии со способом 6.

12. Изделие, содержащее полупроводниковый слой (слои), полученный/полученные из полупроводниковой полимерной композиции по любому из пп.1-11, причем указанное изделие представляет собой кабель.

13. Изделие по п.12, где указанное изделие представляет собой силовую кабель.

14. Способ получения полупроводниковой полимерной композиции по любому из пп.1-11, причем указанный способ включает смешивание полимерного компонента с проводящим компонентом и сшивающим агентом.

15. Применение полупроводниковой полимерной композиции по любому из пп.1-11 для получения изделия по п.12 или 13.

