

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 018317

(13) B1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
2013.07.30

(21) Номер заявки  
201070576

(22) Дата подачи заявки  
2008.10.07

(51) Int. Cl. C08K 5/098 (2006.01)  
C08J 3/22 (2006.01)  
C08L 43/04 (2006.01)  
H01B 3/44 (2006.01)

(54) КАБЕЛЬ НИЗКОГО, СРЕДНЕГО ИЛИ ВЫСОКОГО НАПРЯЖЕНИЯ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ СШИВАЕМУЮ ПОЛИОЛЕФИНОВУЮ КОМПОЗИЦИЮ, СОДЕРЖАЩУЮ ДИКАРБОКСИЛАТ ДИГИДРОКАРБИЛОЛОВА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА СИЛАНЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

(31) 07021727.8

(32) 2007.11.08

(33) EP

(43) 2010.12.30

(86) PCT/EP2008/008451

(87) WO 2009/059670 2009.05.14

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
БОРЕАЛИС ТЕКНОЛОДЖИ ОЙ (FI)

(72) Изобретатель:  
Фагрель Ола (SE), Даммерт Рутх (FI)

(74) Представитель:  
Медведев В.Н. (RU)

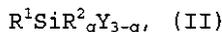
(56) DE-A1-102004061983  
DATABASE CA [Online], CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 8 July 1999 (1999-07-08), NAGASE, SADAŌ ET AL.: "Manufacture of crosslinkable olefin polymer

compositions and crosslinked tubes", XP002464009, retrieved from STN, Database accession no. 1999:421037, abstract -& JP 11 181164 A (MITSUBISHI KAGAKU SANSHI K.K., JAPAN), 6 July 1999 (1999-07-06)

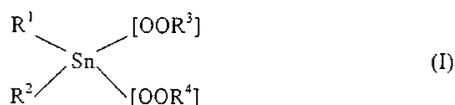
DATABASE CA [Online], CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 27 January 2006 (2006-01-27), MU, XIAOBIN ET AL.: "Silane-crosslinked polyethylene composites and production thereof", XP002464010, retrieved from STN, Database accession no. 2006:76984, Abstract - & CN 1 624 038 A (SHANGHAI INSTITUTE OF FUNCTIONAL MACROMOLECULE MATERIAL, PEOP. REP. CH), 8 June 2005 (2005-06-08)

US-A-4574133  
DATABASE WPI Week 200062, Thomson Scientific, London, GB; AN 2000-641188, XP002464012 -& JP 2000 219785 A (SUMITOMO BAKELITE CO LTD), 8 August 2000 (2000-08-08), abstract, tables 1-3  
US-A-5430091

(57) Настоящее изобретение относится к кабелю низкого, среднего или высокого напряжения, в котором изолирующий слой выполнен из полиолефиновой композиции, содержащей (i) сшиваемый полиолефин, имеющий гидролизуемые силановые группы, (A), полученный сополимеризацией с ненасыщенным силановым соединением, представленным формулой (II)



где R<sup>1</sup> представляет собой этиленненасыщенную гидрокарбильную, гидрокарбильную или (мет)акрилоксигидрокарбильную группу, R<sup>2</sup> представляет собой алифатическую насыщенную гидрокарбильную группу, Y, которые могут быть идентичными или различными, представляют собой гидролизуемую органическую группу, q равен 0, 1 или 2, и (ii) дикарбоксилат дигидрокарбилолова (B) в качестве катализатора силанольной конденсации, описывающийся следующей формулой (I):



где R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> независимо представляют собой гидрокарбильные группы, содержащие по меньшей мере 6 атомов углерода, и R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> независимо представляют собой гидрокарбильные группы, содержащие по меньшей мере 8 атомов углерода, где кабель показывает улучшенную стойкость на электрической пробой.

018317 B1

018317 B1

Изобретение относится к кабелю низкого, среднего или высокого напряжения, включающему полиолефиновую композицию, содержащую сшиваемый полиолефин, имеющий гидролизуемые силановые группы, и дикарбоксилат дигидрокарбилолова в качестве катализатора силанольной конденсации.

Как известно, полиолефины сшивают при использовании добавок, поскольку это улучшает некоторые свойства полиолефина, такие как механическая прочность и химическая термостойкость. Сшивание может быть проведено в результате конденсирования силанольных групп, имеющихся в полиолефине, которые могут быть получены в результате гидролиза силановых групп. Силановое соединение в полиолефин может быть введено в виде сшиваемой группы, например, в результате прививки силанового соединения на полиолефин или в результате сополимеризации олефиновых мономеров и мономеров, имеющих силановую группу. Такие методики известны, например, из документов US 4413066, US 4297310, US 4351876, US 4397981, US 4446283 и US 4456704.

В настоящем изобретении полиолефиновая композиция является в особенности подходящей для использования при получении провода или кабеля, в частности кабеля низкого, среднего или высокого напряжения. Электрические силовые кабели для низких напряжений, т.е. напряжений, меньших чем 3 кВ, обычно включают электрический проводник, на который наносят изоляционный слой. Такие кабели низкого напряжения также называют однопроводными кабелями. Необязательно два и более таких однопроводных кабеля окружают слоем общей внешней оболочки - облицовкой.

Обычный силовой кабель среднего напряжения, обычно использующийся для напряжений в диапазоне от 3 до 36 кВ, и обычный кабель высокого напряжения, использующийся для напряжений, больших чем 36 кВ, включают один или несколько проводников в сердечнике кабеля, который окружен несколькими слоями полимерных материалов, включающими внутренний полупроводящий слой с последующим изолирующим слоем, а затем внешним полупроводящим слоем. Данные слои обычно сшивают. К данным слоям могут быть добавлены дополнительные слои, такие как экран из металлических ленты или оплетки, и, в заключение, внешний облицовывающий слой. Основой слоев кабеля являются различные типы полимерных композиций. В качестве изолирующих материалов на сегодняшний день преимущественно используют сшитые полиолефины, подобные сшитому полиэтилену низкой плотности.

Для сшивания полиолефинов, имеющих гидролизуемые силановые группы, должен быть использован катализатор силанольной конденсации. Обычные катализаторы представляют собой, например, олово-, цинк-, железо-, свинец- или кобальторганические соединения, такие как дилауринат дибутилолова (ДЛДБО).

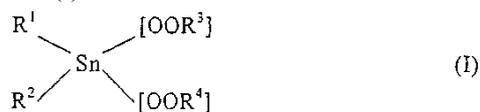
Однако, как известно, ДЛДБО оказывает негативное воздействие на природную среду в случае прокладки сшитых продуктов, таких как кабели, в почве. Кроме того, это также материал опасный в работе.

Таким образом, цель настоящего изобретения заключается в предложении катализатора силанольной конденсации для композиции, содержащей полиолефин, имеющий гидролизуемые силановые группы, который избегает появления недостатков ДЛДБО, т.е. который является более экологически безопасным и менее опасным в работе. Однако в то же самое время композиция должна приводить к получению хороших или даже улучшенных результатов по сшиванию, так чтобы свойства конечных продуктов, содержащих сшитую композицию, были бы подобными или даже улучшенными в сопоставлении с тем, что имеет место для продуктов, в которых в качестве катализатора силанольной конденсации использовали ДЛДБО. В частности, одна цель заключается в предложении кабеля низкого, среднего или высокого напряжения, в котором по меньшей мере один слой, обычно изолирующий слой, сшили в присутствии катализатора силанольной конденсации, и где данный кабель демонстрирует улучшенную электрическую прочность диэлектрика.

Как, к удивлению, было обнаружено в настоящее время, достижения вышеупомянутых целей можно добиться в результате использования катализатора силанольной конденсации, которым является дикарбоксилат дигидрокарбилолова, содержащий повышенное количество атомов углерода в гидрокарбильных группах.

Поэтому настоящее изобретение предлагает полиолефиновую композицию для получения кабеля низкого, среднего и высокого напряжения, содержащую:

- (i) сшиваемый полиолефин, имеющий гидролизуемые силановые группы, (A);
- (ii) дикарбоксилат дигидрокарбилолова (B) в качестве катализатора силанольной конденсации, описываемый следующей формулой (I):



где  $R^1$  и  $R^2$  независимо представляют собой гидрокарбильные группы, содержащие по меньшей мере 6 атомов углерода;

$R^3$  и  $R^4$  независимо представляют собой гидрокарбильные группы, содержащие по меньшей мере 8 атомов углерода.

Как было установлено, в композиции изобретения добиваются сшивания, которое является подобным или даже улучшенным в сопоставлении со сшиванием, полученным при использовании ДЛДБО.

Одновременно продукты, содержащие композицию, являются более экологически безопасными, и при получении композиции и работе с ней действует меньше ограничений вследствие менее опасного катализатора силанольной конденсации.

Кроме того, в случае использования при получении кабеля низкого, среднего или высокого напряжения получают улучшенную электрическую прочность диэлектрика.

В одном предпочтительном варианте реализации катализатора силанольной конденсации (B) в формуле (I)  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  независимо представляют собой алкильные группы, более предпочтительно прямоцепные алкильные группы.

Кроме того, в формуле (I) предпочтительно  $R^1$  и  $R^2$  независимо содержат по меньшей мере 7 атомов углерода, более предпочтительно  $R^1$  и  $R^2$  независимо содержат по меньшей мере 8 атомов углерода.

Кроме того, в формуле (I) предпочтительно  $R^1$  и  $R^2$  независимо содержат самое большее 20 атомов углерода, более предпочтительно содержат самое большее 15 атомов углерода, а еще более предпочтительно содержат самое большее 12 атомов углерода.

В формуле (I) предпочтительно  $R^3$  и  $R^4$  независимо содержат по меньшей мере 9 атомов углерода, более предпочтительно  $R^3$  и  $R^4$  независимо содержат по меньшей мере 10 атомов углерода.

Кроме того, в формуле (I) предпочтительно  $R^3$  и  $R^4$  независимо содержат самое большее 25 атомов углерода, более предпочтительно содержат самое большее 20 атомов углерода, а еще более предпочтительно содержат самое большее 15 атомов углерода.

В наиболее предпочтительном варианте реализации дикарбоксилат дигидрокарбиллола (B) представляет собой дилауринат диоктилолола.

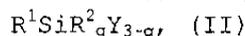
Предпочтительно в полиолефиновой композиции, соответствующей изобретению, катализатор силанольной конденсации (B) присутствует в количестве в диапазоне от 0,0001 до 6 мас.%, более предпочтительно от 0,001 до 2 мас.%, а наиболее предпочтительно от 0,02 до 0,5 мас.%

Композиция настоящего изобретения содержит сшиваемый полиолефин, имеющий гидролизуемые силановые группы, (A).

Более предпочтительно сшиваемый полиолефин включает полиэтилен, имеющий гидролизуемые силановые группы, еще более предпочтительно состоит из него.

Гидролизуемые силановые группы в полиолефин могут быть введены в результате сополимеризации, например, этиленовых мономеров и сомономеров, имеющих силановую группу, или в результате прививки, т.е. в результате химического модифицирования полимера за счет присоединения силановых групп главным образом по радикальной реакции. Обе методики на современном уровне техники хорошо известны.

Предпочтительно полиолефин, имеющий силановые группы, получали в результате сополимеризации. В случае полиолефинов, предпочтительно полиэтилена, сополимеризацию предпочтительно проводят при использовании ненасыщенного силанового соединения, описывающегося формулой



где  $R^1$  представляет собой этиленненасыщенную гидрокарбильную, гидрокарбилокси- или (мет)акрилоксигидрокарбильную группу;

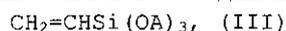
$R^2$  представляет собой алифатическую насыщенную гидрокарбильную группу;

Y, которые могут быть идентичными или различными, представляют собой гидролизуемую органическую группу;

q равен 0, 1 или 2.

Конкретными примерами ненасыщенного силанового соединения являются те, у которых  $R^1$  представляет собой винил, аллил, изопропенил, бутенил, циклогексанил или гамма-(мет)акрилоксипропил; Y представляет собой метокси-, этокси-, формилокси-, ацетокси-, пропионилокси- или алкил- или ариламиногруппу; а  $R^2$  в случае присутствия такого представляет собой метильную, этильную, пропильную, децильную или фенильную группу.

Одно предпочтительное ненасыщенное силановое соединение описывается формулой



где A представляет собой гидрокарбильную группу, содержащую 1-8 атомов углерода, предпочтительно 1-4 атомов углерода.

Наиболее предпочтительные соединения представляют собой винилтриметоксисилан, винилбисметоксиэтоксисилан, винилтриэтоксисилан, гамма-(мет)акрилоксипропилтриметоксисилан, гамма-(мет)акрилоксипропилтриэтоксисилан и винилтриацетоксисилан или комбинации из двух и более данных соединений.

Сополимеризация олефина, например этилена, и ненасыщенного силанового соединения может быть проведена в любых подходящих условиях, приводящих в результате к сополимеризации двух мономеров.

Полиолефин, имеющий силановые группы, (A) предпочтительно содержит от 0,001 до 15 мас.% мономеров, имеющих силановую группу, более предпочтительно от 0,01 до 5 мас.%, а наиболее предпочтительно от 0,1 до 3 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,1 до 2 мас.%.

Кроме того, предпочитается содержание в композиции полиолефина, содержащего мономерные звенья, имеющие полярные группы.

Предпочтительно полярные группы выбирают из силоксановой, амидной, ангидридной, карбоксильной, карбонильной, гидроксильной, сложноэфирной и эпоксидной групп.

Полярные группы, например, в полимер могут быть введены в результате прививки на этиленовый полимер соединения, имеющего полярные группы, т.е. в результате химического модифицирования полиолефина за счет присоединения соединения, имеющего полярные группы, главным образом по радикальной реакции. Прививка описывается, например, в документах US 3646155 и US 4117195.

Однако упомянутые полярные группы в полимер предпочитается вводить в результате сополимеризации олефиновых, в том числе этиленовых, мономеров и сомономеров, имеющих полярные группы.

В качестве примеров сомономеров, имеющих полярные группы, может быть упомянуто следующее: (а) сложные виниловые эфиры карбоновых кислот, такие как винилацетат и винилпивалинат, (b) (мет)акрилаты, такие как метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат и гидроксипропил(мет)акрилат, (с) олефинненасыщенные карбоновые кислоты, такие как (мет)акриловая кислота, малеиновая кислота и фумаровая кислота, (d) производные (мет)акриловой кислоты, такие как (мет)акрилонитрил и (мет)акриламид, и (е) простые виниловые эфиры, такие как винилметилэфир и винилфениловый эфир.

В числе данных сомономеров предпочтительными являются сложные виниловые эфиры монокарбоновых кислот, содержащих от 1 до 4 атомов углерода, такие как винилацетат, и (мет)акрилаты спиртов, содержащих от 1 до 4 атомов углерода, такие как метил(мет)акрилат. В особенности предпочтительные сомомеры представляют собой бутилакрилат, этилакрилат и метилакрилат. Два и более таких олефинненасыщенных соединения могут быть использованы в комбинации. Термин "(мет)акриловая кислота" предполагает включение как акриловой кислоты, так и метакриловой кислоты.

Предпочтительно мономерные звенья, имеющие полярные группы, выбирают из группы акрилатов.

Количество мономерных звеньев, имеющих полярные группы, в полиолефине предпочтительно составляет 40 мас.% и менее, более предпочтительно 35 мас.% и менее, а еще более предпочтительно находится в диапазоне от 1 до 20 мас.%.

Кроме того, предпочтительно мономерные звенья, имеющие полярные группы, в полиолефине присутствуют в количестве в диапазоне от 1 до 15 мол.%, более предпочтительно от 3 до 10 мол.%, а наиболее предпочтительно от 3,5 до 6 мол.%.

В одном в особенности предпочтительном варианте реализации сшиваемый полиолефин, имеющий гидролизуемые силановые группы, (А) в то же самое время также имеет и полярные группы любого из вариантов реализации, описанных в настоящем документе ранее, т.е. полиолефин представляет собой терполимер, имеющий как силановые группы, так и полярные группы.

Кроме того, к терполимеру также применимы и описанные ранее предпочтительные количества мономеров, имеющих силановые группы и полярные группы.

Такие терполимеры могут быть получены в результате прививки или предпочтительно в результате сополимеризации олефиновых мономеров и ненасыщенных мономеров, имеющих силановые группы и полярные группы.

В случае использования в композиции изобретения такого терполимера, имеющего как силановые группы, так и полярные группы, предпочитается, чтобы он составлял бы по меньшей мере 80 мас.% от совокупной композиции, более предпочтительно по меньшей мере 85 мас.%, а наиболее предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%.

Кроме того, полимерная композиция, соответствующая изобретению, может содержать различные добавки, такие как смешиваемые термопласты, антиоксиданты, дополнительные стабилизаторы, например, замедлители водно-древовидного разложения, замедлители подвулканизации, смазки, наполнители, красители и пенообразователи.

Совокупное количество добавок в общем случае находится в диапазоне от 0,3 до 10 мас.%, предпочтительно от 1 до 7 мас.%, более предпочтительно от 1 до 5 мас.%.

В качестве антиоксиданта предпочтительно используют соединение или смесь таких соединений, которые являются нейтральными или кислотными, должны иметь пространственно затрудненную фенольную группу или алифатическую серосодержащую группу. Такие соединения, как это описывается в документе EP 1254923, представляют собой антиоксиданты, в особенности подходящие для использования при стабилизации полиолефинов, имеющих гидролизуемые силановые группы, которые сшивают при использовании катализатора силанольной конденсации, в частности, кислотного катализатора силанольной конденсации. Другие предпочтительные антиоксиданты описываются в документе WO 2005003199 A1.

Предпочтительно антиоксидант в композиции присутствует в количестве в диапазоне от 0,01 до 3 мас.%, более предпочтительно от 0,05 до 2 мас.%, а наиболее предпочтительно от 0,08 до 1,5 мас.%.

Катализатор силанольной конденсации (В) к полиолефину, имеющему силановые группы, обычно добавляют в результате примешивания к полимеру так называемой маточной смеси, в которой катализатор и необязательно дополнительные добавки содержатся в полимерной, например полиолефиновой,

матрице в концентрированной форме.

В соответствии с этим настоящее изобретение также относится к маточной смеси для сшиваемой полиолефиновой композиции, содержащей матричный полимер и катализатор силанольной конденсации (В) любого из описанных ранее вариантов реализации.

Матричный полимер предпочтительно представляет собой полиолефин, более предпочтительно полиэтилен, который может представлять собой гомо- или сополимер этилена, например полиэтилен низкой плотности, или полиэтилен-метил-, -этил- или -бутилакрилатный сополимер, содержащий от 1 до 50 мас.% акрилата и их смеси.

Как утверждалось, в маточной смеси соединения, добавляемые к полиолефину, имеющему силановые группы, содержатся в концентрированной форме, т.е. в намного большем количестве, чем в конечной композиции.

Маточная смесь предпочтительно содержит компонент (В) в количестве в диапазоне от 0,3 до 15 мас.%, более предпочтительно от 0,7 до 10 мас.%.

Кроме того, предпочтительно маточная смесь также содержит некоторые или все добавки, например стабилизаторы.

Предпочитается, чтобы количество стабилизаторов, содержащихся в маточной смеси, доходило бы вплоть до 10 мас.%.

Маточную смесь предпочтительно примешивают к полимеру, имеющему силановые группы, в количестве в диапазоне от 1 до 10 мас.%, более предпочтительно от 2 до 8 мас.%.

Примешивание может быть проведено по любому известному способу примешивания, включающему экструдирование конечного продукта при использовании червячного экструдера или замесочной машины.

Кроме того, настоящее изобретение относится к проводу или кабелю, в частности кабелю низкого, среднего или высокого напряжения, содержащему полиолефиновую композицию любого из описанных ранее вариантов реализации.

В одном предпочтительном варианте реализации изобретение относится к кабелю среднего или высокого напряжения, включающему один или несколько проводников в сердечнике кабеля, внутренний полупроводящий слой с последующим изолирующим слоем, а после этого внешний полупроводящий слой, где по меньшей мере один из данных слоев, предпочтительно изолирующий слой, содержит описанную ранее полиолефиновую композицию.

Изолирующие слои силовых кабелей среднего или высокого напряжения в общем случае имеют толщину, равную по меньшей мере 2 мм, обычно по меньшей мере 2,3 мм, и толщина увеличивается при увеличении напряжения, для которого кабель разрабатывают.

В дополнение к полупроводниковым и изолирующим слоям в кабелях среднего или высокого напряжения могут присутствовать и дополнительные слои, такие как экран из металлических ленты или оплетки, и, в заключение, внешний облицовывающий слой.

Обычно кабель получают в результате совместного экструдирования различных слоев на проводящий сердечник. После этого проводят сшивание в результате отверждения во влажной среде, когда в присутствии катализатора силанольной конденсации силановые группы гидролизуют под воздействием воды или водяного пара, что в результате приводит к отщеплению спирта и образованию силанольных групп, которые после этого сшивают по реакции конденсации, когда отщепляется вода.

Обычно отверждение во влажной среде проводят в сауне или водяной бане при температурах в диапазоне от 70 до 100°C.

Кроме того, изобретение относится к использованию полиолефиновой композиции любого из описанных ранее вариантов реализации для получения слоя провода или кабеля, предпочтительно слоя, более предпочтительно изолирующего слоя, кабеля среднего или высокого напряжения.

Следующие далее примеры служат для дополнительного иллюстрирования настоящего изобретения.

### Примеры

#### 1. Методы измерения.

##### а) Скорость течения расплава.

Скорость течения расплава (СТР) определяют в соответствии с документом ISO 1133 и указывают в г/10 мин. Значение СТР представляет собой показатель текучести и, таким образом, перерабатываемости, полимера. Чем большей будет скорость течения расплава, тем меньшей будет вязкость полимера. Значение СТР для полиэтиленов определяют при 190°C, и оно может быть определено при различных нагрузках, таких как 2,16 кг (СТР<sub>2</sub>) или 21,6 кг (СТР<sub>21</sub>). Значение СТР для полипропиленов определяют при 230°C.

##### б) Относительное удлинение при тепловой деформации.

Степень сшивания определяют в соответствии с документом IEC-811-2-1-9 (метод испытания на тепловую деформацию и необратимая деформация) в результате измерения тепловой деформации при 200°C и нагрузке 20 н/см<sup>2</sup> по истечении различных времен сшивания при 23°C и 50% относительной влажности.

с) Испытание на кипячение шайбы.

Испытание на кипячение шайбы проводили в соответствии с документом АЕІС СS5-94.

Любое внешнее покрытие и проводник удаляли. От кабеля отрезали представительное поперечное сечение, включающее экструдированные экран проводника и изоляционный экран. Получающаяся в результате шайба имела толщину, составляющую по меньшей мере 25 миллов (0,64 мм), и ее на 5 ч погружали в кипящий декагидронафталин, содержащий 1 мас.% антиоксиданта 2246, при использовании оборудования, указанного в документе ASTM D2765. После этого шайбу (шайбы) из растворителя удаляли и рассматривали на предмет неразрывности межфазной поверхности экран/изоляция как минимум при 15-кратном увеличении. Для удовлетворения требованиям изоляционный экран после вышеупомянутой обработки должен не иметь трещин и неразрывно на 360° приставать к изоляции.

d) Скорость сшивания.

Сшивание силановых сшиваемых кабелей проводят в результате сгибания кабеля среднего напряжения длиной в диапазоне от 70 до 80 см на 180° в форме буквы U. Концы кабелей предохраняют от попадания влаги, например, при использовании концевых колпачков. Нижнюю часть U-образного образца кабеля размещают в водяной бане таким образом, чтобы конец кабеля находился бы выше поверхности воды. Водяная баня имела температуру 90°C. После этого вода начнет мигрировать с поверхности кабеля в направлении проводника. При прохождении фронта воды через изоляцию кабеля будет происходить сшивание и сформируется фронт сшивания.

Образцы вынимают из водяной бани в различные моменты времени и на удалении от конца кабеля в диапазоне приблизительно от 35 до 40 см делают срез поперечного сечения толщиной в 1 см. Для придания фронту сшивания видимости невооруженным глазом срез на 15 мин помещают в печь, имеющую температуру 200°C (несшитая часть будет плавиться отличным образом), а после этого охлаждают до комнатной температуры. Фронт сшивания является отчетливо видимым, и при использовании микроскопа в 4 местах, отстоящих друг от друга по окружности кабеля на 90°, измеряют расстояние в мм от межфазной поверхности между наружным полупроводником и изоляцией. Приводится среднее значение для 3 срезов/образец кабеля.

e) Электрическая прочность диэлектрика после старения во влажной среде.

В основе испытания на старение во влажной среде находится методика, описанная в статье Land H.G. and Schadlich H., "Model Cable Test for Evaluating the Ageing Behaviour under Water Influence of Compounds for Medium Voltage Cables", Conference Proceedings of Jicable 91, June 24 to 28, 1991, Versailles, France и в статье U.H. Nilsson, "The Use of Model Cables for Evaluation of the Electrical Performance of Polymeric Power Cable Materials", Conference Proceedings of NORD-IS, June 13 to 15, 2005, Trondheim, Norway.

Характеристики старения во влажной среде оценивали на модельных кабелях. Данные кабели состоят из проволоки из Cu диаметром 1,38 мм, на которую наносят внутренний полупроводниковый слой, изоляционный слой и внешний полупроводниковый слой. Модельный кабель имеет следующую структуру: внутренний полупроводниковый слой в 0,7 мм, изоляционный слой в 1,5 мм и внешний полупроводниковый слой в 0,15 мм. Кабели экструдированы в конфигурации экструдера 1+2 и вулканизуют в канале системы наклонной непрерывной вулканизации при отверждении в сухой среде, т.е. материал сшивают. После этого модельные кабели в течение 72 ч подвергают предварительному кондиционированию при 80°C.

Проволоку из Cu удаляют, а после этого заменяют на более тонкую проволоку из Cu. Кабели размещают в водяной бане для реализации старения в течение 1000 ч в условиях воздействия напряженности электрического поля и при температуре 70°C окружающей воды и при температуре воды в области проводника 85°C. Определяют начальную электрическую прочность диэлектрика, а также электрическую прочность диэлектрика по истечении 1000 ч старения во влажных условиях. Кабели получают и подвергают старению так, как это описывается далее.

Предварительное кондиционирование: 80°C, 72 ч.

Приложенное напряжение: 9 кВ/50 Гц.

Напряженность электрического поля (максимальная): 9 кВ/мм.

Напряженность электрического поля (средняя): 6 кВ/мм.

Температура проводника: 85°C.

Температура водяной бани: 70°C.

Время старения: 1000 ч.

Деионизованная вода в области проводника и снаружи.

Старению подвергают пять образцов при активной длине в 0,50 м от каждого кабеля.

Образцы подвергают испытаниям на электрическую прочность диэлектрика при использовании переменного тока (линейное изменение напряжения: 100 кВ/мин) и до и после старения определяют значения распределения Вейбулла при 63,2% (напряженность поля на внутреннем полупроводниковом слое).

## 2. Полученные композиции.

## а) Маточные смеси.

Получали маточные смеси, содержащие

матричную смолу: этилен-бутилакрилатный сополимер, содержащий 17 мас.% бутилакрилата и характеризующийся плотностью 924 кг/м<sup>3</sup> и значением СТР<sub>2</sub> 17 г/10 мин;

катализатор силанольной конденсации: дилауринат диоктилолова (ДЛДОО), соответствующий изобретению; или дилауринат дибутилолова (ДЛДБО) в качестве обычно используемого катализатора силанольной конденсации;

силаносодержащее соединение [силан 2, Dynasilane Degussa];

стабилизатор 1: пентаэритритил-тетраakis-(3-(3',5'-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил))пропионат (CAS-но. 6683-19-8);

стабилизатор 2: 4,4'-тио-бис-(2-трет-бутил-5-метилфенол) (CAS-но. 96-69-5).

Компоненты использовали в маточных смесях в количествах, указанных в табл.1 (данные приведены в мас.%). Примешивание маточных смесей проводили при использовании замесочной машины Wgambender (небольшая камера, 47 см<sup>3</sup>) и по способу прямого прессования при 180°C получали пластины толщиной 3 мм.

Таблица 1

	МС1	МС2 (сравнительная)
Матрица	90,9	91,3
ДЛДОО	2,4	
ДЛДБО		2
Стабилизатор 1	1,7	1,7
Стабилизатор 2	2	2
Силан 2	2	2
Стеарат Zn	1	1

## б) Композиции.

Из гранул маточных смесей из табл. 1 в количестве 5 мас.% получали сухие смеси с 95 мас.% гранул имеющего силановые группы полиэтилена, характеризующегося плотностью 923 кг/м<sup>3</sup>, значением СТР<sub>2</sub> 0,9 г/10 мин и уровнем содержания силанового сополимера 1,3 мас.%, создавая композиции для изолирующего слоя силового кабеля (изолирующая композиция 1 (ИК1) при использовании маточной смеси МС1 и сравнительная изолирующая композиция 2 (ИК2, сравнительная) при использовании маточной смеси МС2 (сравнительная)) (при получении кабелей смесь данных гранул сплавляли друг с другом и гомогенизировали в экструдере для изготовления изоляции в технологической линии по производству кабелей, получая конечную изоляцию).

Кроме того, композицию, указанную в табл.2 (данные приведены в мас.%), получали для изготовления полупроводникового слоя при использовании следующих соединений:

ЭБА-силановый терполимер: этилен-бутилакрилат-винилтриметилсилановый терполимер, содержащий 17 мас.% бутилакрилата, 1,8 мас.% винилтриметилсилана и характеризующийся значением СТР<sub>2</sub> 7 г/10 мин;

ПЭНП: полиэтилен низкой плотности, характеризующийся значением СТР<sub>2</sub> г/10 мин;

ЭВА: этилен-винилакрилатный сополимер, содержащий 28 мас.% винилакрилата и характеризующийся значением СТР<sub>2</sub> 7 г/10 мин;

ПП: пропилен/этиленовый статистический сополимер, характеризующийся уровнем содержания этилена 8 мас.% и значением СТР (2,16 кг, 230°C) 20;

ТУ1: технический углерод: EnsacoMS210;

ТУ2: технический углерод: EnsacoMS250;

Стабилизатор 3: полимер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (CAS-но. 26780-96-1);

Пероксид:

Силан 1: [Siquest A-151, Degussa].

Таблица 2

	Полупроводниковая композиция 1 (неснимаемое полупроводниковое покрытие)	Полупроводниковая композиция 2 (снимаемое полупроводниковое покрытие)
ЭБА-силановый терполимер	47	
ПЭНП	24	
ЭВА		47,6
ПП		15
ТУ1	28	

TV2		35
Стабилизатор 3	1	1
Пероксид		0,2
Силан 1		1,2

Для проведения испытаний на характер сшивания кабеля получали при использовании изолирующих композиций ИК1 и ИК2 (сравнительная) для получения изолирующих слоев и полупроводниковой композиции ПК2 для получения других полупроводниковых слоев.

с) Получение кабелей.

Кабели - модельные кабели, а также силовые кабели получали при использовании так называемой экструдерной установки 1 плюс 2. Это значит то, что сначала на проводник экструдировали внутренний полупроводниковый слой в собственной экструзионной головке, а после этого на внутренний полупроводник совместно друг с другом экструдировали изоляционный и внешний полупроводниковый слой в двойной экструзионной головке. Внутренний и внешний полупроводниковые слои соответствовали экструдеру на 45 мм, а изоляция соответствовала экструдеру на 60 мм.

При получении модельного кабеля скорость технологической линии составляла 8 м/мин, а для силового кабеля использовали 1,6 м/мин.

Полученные кабели обладали следующими свойствами:

	Структура силового кабеля	Модельный кабель
Диаметр проводника	50 мм <sup>2</sup> Al	1,5 мм <sup>2</sup> Al
Толщина внутреннего полупроводникового слоя	0,85 мм	0,7 мм
Толщина изоляционного слоя плюс МС	5,5 мм	1,7 мм
Толщина внешнего полупроводникового слоя	1 мм	0,4 мм

МС добавляли только в изоляционный слой. После этого во время сшивания катализатор мигрирует из изоляционного слоя наружу к полупроводниковому слою и катализирует реакцию сшивания.

Сшивание кабелей проводили в водяной бане, имеющей температуру 90°.

Результаты испытаний продемонстрированы в табл. 3 в отношении конечных характеристик сшивания и в табл.4 в отношении скорости сшивания.

Таблица 3

	Кабель 1		Кабель 2 (сравнительный)	
	Изолирующий слой (ИК1)	Внешний полупроводниковый слой (ПК2)	Изолирующий слой (ИК2)	Внешний полупроводниковый слой (ПК2)
Относительное удлинение при тепловой деформации (%)	57	53	47	46
Необратимая деформация (%)	2,9	4	3,5	2,3
Испытание на кипячение шайбы	Успешно	Успешно	Успешно	Успешно

Таблица 4

Время сшивания/час	Кабель 1 *	Кабель 2 (сравнительный) *
3	2,56	2,73
8	3,68	3,9
16	4,82	4,94
20	5,4	4,48
24	5,47	5,48

\* Сшивание в мм от поверхности.

Кроме того, для проведения испытания на электрическую прочность диэлектрика получали кабели 3 и 4 (сравнительный) при использовании изолирующих композиций ИК1 и ИК2 (сравнительная) для получения изолирующих слоев и полупроводниковой композиции ПК1 для получения внутреннего и внешнего полупроводниковых слоев. Таким образом, кабель 3 имел внутренний полупроводниковый слой, полученный из ПК1, изолирующий слой, полученный из ИК1, и внешний полупроводниковый слой, полученный из ПК1, в то время как кабель 4 (сравнительный) имел внутренний полупроводниковый слой, полученный из ПК1, изолирующий слой, полученный из ИК2 (сравнительная), и внешний полупроводниковый слой, полученный из ПК1.

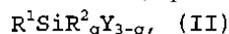
Процентное относительное удлинение при тепловой деформации для кабеля 3, содержащего изолирующую композицию, соответствующую изобретению, составляло приблизительно 45, 38 и 28% по истечении 2, 3 и 4 дней сшивания соответственно.

Оба кабеля подвергали старению в течение 1000 ч. Кабель 3 после старения продемонстрировал электрическую прочность диэлектрика 49,7 кВ, в то время как кабель 4 характеризовался электрической прочностью диэлектрика 49,1 кВ.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Кабель низкого, среднего или высокого напряжения, в котором изолирующий слой выполнен из полиолефиновой композиции, содержащей:

(i) сшиваемый полиолефин, имеющий гидролизуемые силановые группы, (A), полученный сополимеризацией с ненасыщенным силановым соединением, представленным формулой (II)



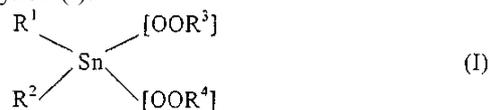
где  $R^1$  представляет собой винил, аллил, изопропенил, бутенил, циклогексанил или гамма-(мет)акрилоксипропил;

$R^2$  представляет собой метильную, этильную, пропильную, децильную или фенильную группу;

Y, которые могут быть идентичными или различными, представляют собой метокси-, этокси-, формилокси-, ацетокси-, пропилокси- или алкил- или ариламиногруппу;

q равен 0, 1 или 2; и

(ii) дикарбоксилат дигидрокарбилолова (B) в качестве катализатора силанольной конденсации, описываемый следующей формулой (I):



где  $R^1$  и  $R^2$  независимо представляют собой прямоцепные алкильные группы, содержащие по меньшей мере 6 атомов углерода;

$R^3$  и  $R^4$  независимо представляют собой прямоцепные алкильные группы, содержащие по меньшей мере 8 атомов углерода.

2. Кабель по п.1, где в формуле (I) предпочтительно  $R^1$  и  $R^2$  независимо содержат самое большее 20 атомов углерода.

3. Кабель по любому одному из предшествующих пунктов, где в формуле (I)  $R^3$  и  $R^4$  независимо содержат самое большее 25 атомов углерода.

4. Кабель по любому одному из предшествующих пунктов, где дикарбоксилат дигидрокарбилолова (B) представляет собой дилауринат диоктилолова.

5. Кабель по любому одному из предшествующих пунктов, где катализатор силанольной конденсации (B) присутствует в количестве от 0,0001 до 6 мас.%.

6. Кабель по любому одному из предшествующих пунктов, где сшиваемый полиолефин (A), имеющий гидролизуемые силановые группы, включает полиэтилен, имеющий гидролизуемые силановые группы.

7. Кабель по любому одному из предшествующих пунктов, где в сшиваемом полиолефине (A), имеющем гидролизуемые силановые группы, силановые группы присутствуют в количестве от 0,001 до 15 мас.% от компонента (A).

8. Кабель по любому одному из предшествующих пунктов, где полиолефиновая композиция содержит полиолефин, имеющий полярные группы.

9. Кабель по п.8, где в полиолефине полярные группы присутствуют в количестве, равном 40 мас.% и менее.

10. Кабель по п.8 или 9, где сшиваемый полиолефин (А), имеющий гидролизуемые силановые группы, представляет собой терполимер, имеющий также и полярные группы.

11. Кабель по любому одному из предшествующих пунктов, где кабелем является кабель среднего или высокого напряжения, включающий внутренний полупроводниковый слой, изолирующий слой и внешний полупроводниковый слой.

