(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 07 914 T2** 2004.12.23

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 052 654 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 07 914.7**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 303 933.6**
(96) Europäischer Anmeldetag: **10.05.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.11.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **28.01.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.12.2004**

(51) Int Cl.[7]: **H01B 3/44**
C08K 7/06, C08K 3/04, H01B 7/18

(30) Unionspriorität:
311480 **13.05.1999** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corp., Danbury, Conn., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
Lee, Wei-kuo, Bridgewater, New Jersey 07080, US; Avgousti, Marios, Plainsboro, New Jersey 08536, US

(54) Bezeichnung: **Halbleitfähiger Kabelschirm**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Diese Erfindung bezieht sich hauptsächlich auf ein Stromkabel, das eine halbleitende Abschirmung besitzt.

Hintergrundinformation

[0002] Ein typisches elektrisches Stromkabel umfaßt im allgemeinen einen oder mehrere Leiter in einem Kabelkern, der von mehreren Schichten aus polymeren Materialien, einschließlich einer ersten halbleitenden Abschirmungsschicht (Leiter- oder Strangabschirmung), einer isolierenden Schicht, einer zweiten halbleitenden Abschirmungsschicht (Isolierungsabschirmung), einer Abschirmung aus metallischem Band oder Draht und einem Schutzmantel umgeben ist. Die äußere halbleitende Abschirmung kann entweder an der Isolierung gebunden oder abstreifbar sein, wobei die meisten Anwendungen abstreifbare Abschirmungen verwenden. Zusätzliche Schichten innerhalb dieser Konstruktion wie feuchtigkeitsundurchlässige Materialien werden oft eingebaut.

[0003] Polymere halbleitende Abschirmungen wurden bei der Konstruktion von mehrschichtigen Stromkabeln seit vielen Dekaden verwendet. Im allgemeinen werden sie verwendet, um feste dielektrische Starkstromkabel, welche für Spannungen größer als 1 Kilovolt (kV) ausgelegt sind, herzustellen. Diese Abschirmungen werden verwendet, um Schichten von zwischenliegender Leitfähigkeit zwischen dem Leiter mit hohem Potential und der Primärisolierung und zwischen der Primärisolierung und dem Erd- oder Neutralpotential zu liefern. Der spezifische Volumenwiderstand dieser halbleitenden Materialien liegt typischerweise in dem Bereich von 10^{-1} bis 10^{8} Ohm-cm, gemessen an einer vervollständigten Starkstromkabelkonstruktion unter Anwendung der in der ICEA S-66-524, Sektion 6.12, oder der IEC 60502-2 (1997), Anhang C, beschriebenen Verfahren. Typische abstreifbare Abschirmungszusammensetzungen enthalten ein Polyolefin, wie Ethylen/Vinylacetatcopolymeres mit einem hohen Vinylacetatgehalt, leitfähigen Ruß, ein organisches Peroxidvernetzungsmittel und andere konventionelle Zusatzstoffe wie einen Nitrilkautschuk, der als Hilfe für die Reduzierung der Abstreifkraft wirkt, Verarbeitungshilfsstoffe und Antioxidantien. Diese Zusammensetzungen werden üblicherweise in Granulat- oder Pelletform hergestellt. Polyolefinformulierungen wie diese sind in dem US-Patent 4 286 023 und der europäischen Patentanmeldung 420 271 beschrieben. Die Abschirmungszusammensetzung wird typischerweise in einen Extruder eingeführt, wo sie rings um einen elektrischen Leiter bei einer niedrigeren Temperatur als der Zersetzungstemperatur des organischen Peroxids zur Bildung eines Kabels co-extrudiert wird. Das Kabel wird dann höheren Temperaturen ausgesetzt, bei denen sich das organische Peroxid zersetzt, um freie Radikale zu bilden, welche das Polymere vernetzen.

[0004] Um eine halbleitende Abschirmung zu liefern, ist es erforderlich, leitfähige Teilchen in die Zusammensetzung einzubauen. Diese leitfähigen Teilchen wurden im allgemeinen durch teilchenförmigen Ruß geliefert. Brauchbare Rußsorten haben eine Oberfläche von 50 bis 1000 Quadratmeter pro Gramm. Die Oberfläche wird gemäß ASTM D 4820-93a (Multipunkt-B.E.T.-Stickstoffadsorption) bestimmt. Die Rußsorten wurden in der halbleitenden Abschirmungszusammensetzung in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, eingesetzt, und bevorzugt werden sie in einer Menge von 25 bis 45 Gew.-% verwendet. Sowohl Rußsorten mit Standardleitfähigkeit und hoher Leitfähigkeit werden verwendet, wobei Ruße mit Standardleitfähigkeit bevorzugt sind. Beispiele von leitfähigen Rußsorten sind die Sorten, welche durch die ASTM N550, N472, N351, N110 beschrieben sind, Ketjen-Ruße und Acetylenruße.

[0005] Die Industrie sucht konstant Rußsorten auszuwählen, welche bei moderaten Kosten die Kabelfestigkeit verbessern und eine effizientere Leitfähigkeit liefern.

Beschreibung der Erfindung

[0006] Eine Aufgabe dieser Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Kabels mit verbesserter halbleitender Abschirmung in Werten der Struktur und der Leitfähigkeit. Andere Aufgaben und Vorteile werden später offensichtlich.

[0007] Gemäß der Erfindung wurde ein solches Kabel gefunden. Das Kabel umfaßt einen oder mehrere elektrische Leiter oder Kommunikationsmedien oder einen Kern von zwei oder mehr elektrischen Leitern oder Kommunikationsmedien, wobei jeder elektrische Leiter, jedes Kommunikationsmedium oder jeder Kern von einer Schicht umgeben ist, die umfaßt:

(a) Polyethylen, Polypropylen oder Mischungen hiervon;
(b) Kohlenstoffnanoröhrchen;
(c) wahlweise einen leitfähigen Ruß, der anders ist als Kohlenstoffnanoröhrchen; und
(d) wahlweise ein Copolymeres von Acrylnitril und Butadien, worin das Acrylnitril in einer Menge von 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, vorhanden ist, oder einen Silikonkautschuk.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform/en

[0008] Polyethylen, wie dieser Ausdruck hier verwendet wird, ist ein Homopolymeres von Ethylen oder ein Copolymeres von Ethylen und einem kleineren Anteil von einem oder mehreren alpha-Olefinen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, und, wahlweise, einem Dien, oder einer Mischung oder einem Gemisch (Blend) von solchen Homopolymeren und Copolymeren. Die Mischung kann ein mechanisches Gemisch oder ein in situ Gemisch von zwei oder mehr Polymeren sein. Beispiele der alpha-Olefine sind Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten und 1-Octen. Das Polyethylen kann ebenfalls ein Copolymeres von Ethylen und einem ungesättigten Ester wie einem Vinylester, z. B. Vinylacetat, oder einem Acryl- oder Methacrylsäureester sein, welche bevorzugt in halbleitenden Abschirmungen verwendet werden.

[0009] Das Polyethylen kann homogen oder heterogen sein. Die homogenen Polyethylene haben üblicherweise eine Polydispersität (Mw/Mn) in dem Bereich von 1,5 bis 3,5 und eine im wesentlichen gleichförmige Comonomerenverteilung, und sie sind durch einzelne und relativ niedrige DSC-Schmelzpunkte gekennzeichnet. Die heterogenen Polyethylene haben andererseits eine Polydispersität (Mw/Mn) größer als 3,5 und sie haben keine gleichförmige Comonomerenverteilung. Mw ist als Gewichtsdurchschnittsmolekulargewicht definiert und Mn ist als Zahlendurchschnittsmolekulargewicht definiert. Die Polyethylene können eine Dichte in dem Bereich von 0,860 bis 0,950 Gramm pro Kubikzentimeter haben und bevorzugt haben sie eine Dichte in dem Bereich von 0,870 bis 0,930 Gramm pro Kubikzentimeter. Sie können ebenfalls einen Schmelzindex in dem Bereich von 0,1 bis 50 Gramm pro 10 Minuten haben.

[0010] Die Polyethylene können mittels Niederdruck- oder Hochdruckverfahren hergestellt werden. Sie werden bevorzugt in der Gasphase hergestellt, jedoch können sie ebenfalls in der Flüssigkeitsphase in Lösungen oder Aufschlämmungen nach konventionellen Techniken hergestellt werden. Niederdruckverfahren werden typischerweise bei Drücken unterhalb 7 MPa (1000 psi (pounds per square inch)) durchgeführt, während Hochdruckverfahren typischerweise bei Drücken oberhalb 105 MPa (15.000 psi) durchgeführt werden.

[0011] Typische Katalysatorsysteme, welche zur Herstellung dieser Polyethylene verwendet werden können, sind Katalysatorsysteme auf Basis von Magnesium/Titan, welche beispielhaft durch das Katalysatorsystem gezeigt sind, das im US-Patent 4 302 565 (heterogene Polyethylene), beschrieben ist; Katalysatorsysteme auf Vanadiumbasis, wie diejenigen, die in den US-Patenten 4 508 842 (heterogene Polyethylene) und 5 332 793, 5 342 907 und 5 410 003 (homogene Polyethylene) beschrieben sind; ein Katalysatorsystem auf Chrombasis, wie das im US-Patent 4 101 445 beschriebene System, ein Metallocen-Katalysatorsystem, wie das in den US-Patenten 4 937 299, 5 272 236, 5 278 272 und 5 317 036 (homogene Polyethylene) beschriebene System, oder andere Übergangsmetall-Katalysatorsysteme. Zahlreiche dieser Katalysatorsysteme werden oftmals auch als Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme oder Phillips-Katalysatorsysteme bezeichnet. Katalysatorsysteme, welche Chrom- oder Molybdänoxide auf Siliziumdioxid-Aluminiumoxidträgern verwenden, können hier eingeschlossen werden. Typische Verfahren zur Herstellung der Polyethylene sind ebenfalls in den zuvor genannten Patenten beschrieben. Typische in situ Mischungen von Polyethylen und Verfahren und Katalysatorsysteme zur Lieferung hiervon sind in den US-Patenten 5 371 145 und 5 405 901 beschrieben. Die verschiedenen Polyethylene können Homopolymere von Ethylen mit niedriger Dichte, hergestellt nach dem Hochdruckverfahren (HP-LDPEs), lineare Polyethylene niedriger Dichte (LLDPEs), Polyethylene mit sehr niedriger Dichte (VLDPEs), Polyethylene mit mittlerer Dichte (MDPEs), Polyethylene hoher Dichte (HDPE), die eine Dichte größer als 0,940 Gramm pro Kubikzentimeter besitzen, und Metallocen-Copolymere mit Dichten geringer als 0,900 Gramm pro Kubikzentimeter einschließen. Die letztgenannten fünf Polyethylene werden im allgemeinen durch Niederdruckverfahren hergestellt. Ein konventionelles Hochdruckverfahren ist in Introduction to Polymer Chemistry, Stille, Wiley and Sons, New York, 1962, S. 149–151, beschrieben. Die Hochdruckverfahren sind typischerweise durch freie Radikale initiierte Polymerisationen, durchgeführt in einem Röhrenreaktor oder einem Rührautoklaven. In dem Rührautoklaven liegt der Druck in dem Bereich von 70 bis 210 MPa (10.000 bis 30.000 psi), und die Temperatur liegt in dem Bereich von 175 bis 250°C, und in dem Röhrenreaktor liegt der Druck in dem Bereich von 175 bis 315 MPa (25.000 bis 45.000 psi), und die Temperatur liegt in dem Bereich von 200 bis 350°C.

[0012] HP-LDPE und die Copolymere von Ethylen und ungesättigten Estern werden im allgemeinen nach die-

sen Hochdruckverfahren hergestellt. Gemische von Hochdruckpolyethylen und Metallocenharzen können ebenfalls verwendet werden, die erstgenannte Komponente wegen ihrer ausgezeichneten Verarbeitbarkeit und die letztgenannte wegen ihrer Flexibilität.

[0013] Wie angegeben, können die aus Ethylen und ungesättigten Estern bestehenden Copolymere nach den oben beschriebenen, konventionellen Hochdrucktechniken hergestellt werden, und sie sind für halbleitende Abschirmungen bevorzugt. Die ungesättigten Ester können Alkylacrylate, Alkylmethacrylate und Vinylcarboxylate sein. Die Alkylgruppe kann 1 bis 8 Kohlenstoffatome besitzen, und hat bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Die Carboxylatgruppe kann 2 bis 8 Kohlenstoffatome haben, und bevorzugt hat sie 2 bis 5 Kohlenstoffatome. In halbleitenden Abschirmungen kann der Anteil des Copolymeren, der dem Estercomonomeren zuzuschreiben ist, in dem Bereich von 20 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, liegen, und bevorzugt liegt er in dem Bereich von 35 bis 55 Gew.-%. Der Ester kann 4 bis 20 Kohlenstoffatome haben, und bevorzugt hat er 4 bis 7 Kohlenstoffatome. Beispiele von Vinylestern (oder Carboxylaten) sind: Vinylacetat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylneononanoat, Vinylneodecanoat und Vinyl-2-ethylhexanoat. Vinylacetat ist bevorzugt. Beispiele von Acryl- und Methacrylsäureestern sind: Laurylmethacrylat, Myristylmethacrylat, Palmitylmethacrylat, Stearylmethacrylat, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, Cyclohexylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Octylmethascrylat, 2-Phenoxyethylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Isooctylmethacrylat, Octylmethacrylat, Isooctylmethacrylat, Oleylmethacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, t-Butylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Methylacrylat, Ethylacrylat und n- oder t-Butylacrylat sind bevorzugt. Die Alkylgruppe kann beispielsweise mit einem Oxyalkyltrialkoxysilan substituiert sein. Die Copolymere können eine Dichte in dem Bereich von 0,900 bis 0,990 Gramm pro Kubikzentimeter haben, und bevorzugt haben sie eine Dichte in dem Bereich von 0,920 bis 0,970 Gramm pro Kubikzentimeter. Die Copolymere können ebenfalls einen Schmelzindex in dem Bereich von 0,1 bis 100 Gramm pro 10 Minuten haben, und bevorzugt haben sie einen Schmelzindex in dem Bereich von 1 bis 50 Gramm pro 10 Minuten. Ein Verfahren zur Herstellung eines Copolymeren von Ethylen und einem ungesättigten Ester ist im US-Patent 3 334 081 beschrieben.

[0014] Das VLDPE kann ein Copolymeres von Ethylen und einem oder mehreren alpha-Olefinen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und bevorzugt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen sein. Die Dichte des VLDPE kann im Bereich von 0,870 bis 0,915 Gramm pro Kubikzentimeter sein. Es kann beispielsweise hergestellt werden in Anwesenheit von: (i) einem Chrom und Titan enthaltenden Katalysator, (ii) einem Magnesium, Titan, ein Halogen und einem Elektronendonor enthaltenden Katalysator oder (iii) einem Vanadium, einem Elektronendonor, einem Alkylaluminiumhalogenidmodifikator und einem Halogenkohlenstoffpromotor enthaltenden Katalysator. Katalysatoren und Verfahren zur Herstellung des VLDPE sind beschrieben in den US-Patenten 4 101 445, 4 302 565 bzw. 4 508 842. Der Schmelzindex des VLDPE kann in dem Bereich von 0,1 bis 100 Gramm pro 10 Minuten liegen, und bevorzugt liegt er in dem Bereich von 1 bis 50 Gramm pro 10 Minuten. Der Anteil des dem/den Comonomerem/n zuzuordnendem VLDPE, das von Ethylen verschieden ist, kann in dem Bereich von 1 bis 49 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, betragen, und bevorzugt liegt er in dem Bereich von 15 bis 40 Gew.-%. Ein drittes Comonomeres kann eingeschlossen sein, z. B. ein anderes alpha-Olefin oder ein Dien wie Ethylidennorbornen, Butadien, 1,4-Hexadien oder Dicyclopentadien. Ethylen/Propylencopolymere und Ethylen/Propylen/Dienterpolymere werden allgemein als EPRs bezeichnet, und das Terpolymere wird im allgemeinen als ein EPDM bezeichnet. Das dritte Comonomere kann in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, vorhanden sein, und bevorzugt ist es in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% vorhanden. Es wird bevorzugt, daß das Copolymere zwei oder drei Comonomere einschließlich Ethylen enthält.

[0015] Das LLDPE kann das VLDPE und das MDPE einschließen, welche ebenfalls linear sind, jedoch hat es im allgemeinen eine Dichte in dem Bereich von 0,916 bis 0,925 Gramm pro Kubikzentimeter. Es kann ein Copolymeres von Ethylen und einem oder mehreren alpha-Olefinen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und bevorzugt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen sein. Der Schmelzindex kann in dem Bereich von 0,1 bis 100 Gramm pro 10 Minuten liegen, und bevorzugt liegt er in dem Bereich von 1 bis 50 Gramm pro 10 Minuten. Die alpha-Olefine können dieselben wie oben erwähnt sein, und die Katalysatoren und die Verfahren sind ebenfalls dieselben, ausgenommen die Variationen, welche zum Erhalt der gewünschten Dichten und Schmelzindizes erforderlich sind.

[0016] Wie angegeben, sind in der Definition von Polyethylen Homopolymere von Ethylen, hergestellt mittels eines konventionellen Hochdruckverfahrens, eingeschlossen. Das Homopolymere hat bevorzugt eine Dichte in dem Bereich von 0,910 bis 0,930 Gramm pro Kubikzentimeter. Das Homopolymere kann ebenfalls einen Schmelzindex in dem Bereich von 1 bis 5 Gramm pro 10 Minuten haben, und bevorzugt hat es einen Schmelzindex in dem Bereich von 0,75 bis 3 Gramm pro 10 Minuten.

[0017] Der Schmelzindex wird in Übereinstimmung mit ASTM D-1238, Bedingung E, gemessen bei 190°C, bestimmt.

[0018] Die Polyethylene können ebenfalls durch Feuchtigkeit aushärtbar gemacht werden, indem das Harz hydrolysierbar gemacht wird, wobei dies durch Zugabe von hydrolysierbaren Gruppen, wie -Si(OR)$_3$, worin R ein Hydrocarbylrest ist, zu der Harzstruktur durch Copolymerisation oder Pfropfen zugefügt wird. Geeignete Vernetzungsmittel sind organische Peroxide wie Dicumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan, t-Butylcumylperoxid und 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan-3. Dicumylperoxid ist bevorzugt. Hydrolysierbare Gruppen können zugefügt werden, beispielsweise durch Copolymerisieren von Ethylen mit einer ethylenartig ungesättigten Verbindung, die eine oder mehrere Gruppen -Si(OR)$_3$ hat, wie Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan und gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, oder durch Pfropfen dieser Silanverbindungen auf das Harz in Anwesenheit der zuvor genannten organischen Peroxide. Die hydrolysierbaren Harze werden dann durch Feuchtigkeit in Anwesenheit eines Katalysators für die Silanolkondensation, wie Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinnmaleat, Dibutylzinndiacetat, Zinn(II)-acetat, Bleinaphthenat und Zinkcaprylat, vernetzt. Dibutylzinndilaurat ist bevorzugt. Beispiele von hydrolysierbaren Copolymeren und hydrolysierbaren gepfropften Copolymeren sind Ethylen/Vinyltrimethoxysilancopolymeres, Ethylen/gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilancopolymeres, mit Vinyltrimethoxysilan gepfropftes Ethylen/Ethylacrylatcopolymeres, mit Vinyltrimethoxysilan gepfropftes lineares Copolymeres von Ethylen niederer Dichte/1-Buten und mit Vinyltrimethoxysilan gepfropftes Polyethylen niedriger Dichte.

[0019] Bei Anwendungen, bei denen eine durch Feuchtigkeit ausgehärtete Isolierung verwendet wird, ist es wünschenswert, eine durch Feuchtigkeit ausgehärtete, abstreifbare halbleitende Abschirmung zum Schutz der Isolierung vorzusehen. Die Abschirmungszusammensetzung wäre dann in derselben Weise wie die durch Feuchtigkeit ausgehärtete Isolierung, wie oben angegeben, hergestellt.

[0020] Mit Bezug auf Polypropylen: Homopolymere und Copolymere von Propylen und einem oder mehreren anderen alpha-Olefinen, worin der Anteil des auf Propylen basierenden Copolymeren wenigstens 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, beträgt, können als solche oder in Zusammenmischung mit Polyethylen verwendet werden. Das Polypropylen kann nach konventionellen Verfahren hergestellt werden, wie nach dem im US-patent 4 414 132 beschriebenen Verfahren. Die alpha-Olefine in dem Copolymeren sind bevorzugt solche mit 2 oder 4 bis 12 Kohlenstoffatomen.

[0021] Komponente (b) besteht im wesentlichen aus Kohlenstoffnanoröhrchen. Kohlenstoffnanoröhrchen werden aus Kohlenstoff hergestellt, und sie sind Fibrillenteilchen von Submikrongröße mit hoher Festigkeit, die eine graphitische morphologische Struktur und Konfiguration besitzen (ein vernetztes dreidimensionales Netzwerk). Sie wurden als Kohlenstofffibrillen und Graphitfibrillen bezeichnet, und sie können entsprechend der Beschreibung im US-Patent 5 707 916 hergestellt werden.

[0022] Ein typisches Kohlenstoffnanoröhrchen kann als ein Röhrchen beschrieben werden, aufgebaut aus 8 Schichten von aufgewickelten Graphitfolien mit einem hohlen Kern von 0,005 µm (Mikron) im Durchmesser und einem äußeren Durchmesser von 0,01 µm (Mikron) 10 nm (100 Angström). Die Länge des Röhrchens beträgt 1 bis 10 µm (Mikron). Jede der Graphitschichten ist aus Kohlenstoffatomen aufgebaut. Das Röhrchen ist nicht gerade, sondern es kann nadelförmig oder serpentinenförmig sein. Sie erscheinen üblicherweise als eine Vielzahl von verschlungenen oder untereinander verwirrten Fasern, haben hohe Festigkeit und haben einen hohen Wert der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit. Graphitfibrillen sind im Vakuum gewachsene graphitische Kohlenstoffnanoröhrchen. Sie werden als Agglomerate ähnlich etwa Stahlwollekissen hergestellt, selbstverständlich in einem sehr viel kleineren Maßstab. Die Kohlenstoffnanoröhrchen haben eine schwarze Farbe, und ihre Zusammensetzung ist im wesentlichen reiner Kohlenstoff mit einer Spur von rückständigem Metalloxidkatalysator, was bedeutet, daß sie als sauber mit einer niedrigen Konzentration von Metallionen angesehen werden können. Wegen ihrer porösen Struktur haben sie eine sehr niedrige Massendichte, d. h. etwa 0,10 Gramm pro Kubikzentimeter (oder 6,24 pounds per cubic foot), die BET-Oberfläche beträgt etwa 250 Quadratmeter pro Gramm und die DBP-Absorption ist 450 Kubikzentimeter pro 100 Gramm.

[0023] Wenn die Kohlenstoffnanoröhrchen im wesentlichen der einzige Kohlenstoff in der Zusammensetzung der halbleitenden Schicht sind, können sie in Mengen von 1 bis 35 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile von Komponente (a) verwendet werden, und sie werden bevorzugt in Mengen von 2 bis 20 Gew.-Teilen eingesetzt. Wenn sie zusammen mit anderem leitfähigen Ruß verwendet werden, kann das Gewichtsverhältnis von Kohlenstoffnanoröhrchen zu leitfähigem Ruß 0,1 : 1 bis 10 : 1 betragen, und die Gesamtmenge von Kohlenstoffnanoröhrchen und anderem leitfähigen Ruß kann in dem Bereich von 5 bis 80 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile von Komponente (a) liegen.

[0024] Komponente (c) ist wahlweise, und sie kann ein konventioneller leitfähiger Ruß sein, der üblicherweise in halbleitenden Abschirmungen verwendet wird. Diese Rußsorten sind oben beschrieben. Bezüglich der oben genannten Gewichtsverhältnisse und Gew.-Teile kann der leitfähige Ruß, der von den Kohlenstoffnanoröhrchen verschieden ist, in Mengen von 13 bis 100 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile von Komponente (a) verwendet werden.

[0025] Komponente (d) ist ebenfalls wahlweise. Es kann ein Copolymeres von Acrylnitril und Butadien sein, in welchem das Acrylnitril in einer Menge von 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, vorhanden ist, und bevorzugt ist es in einer Menge von 40 bis 50 Gew.-% vorhanden. Dieses Copolymere ist ebenfalls als ein Nitrilkautschuk oder ein Acrylnitril/Butadiencopolymerkautschuk bekannt. Die Dichte kann beispielsweise 0,98 Gramm pro Kubikzentimeter betragen, und die Mooney-Viskosität kann (ML 1 + 4) 50 sein. Komponente (d) kann ebenfalls ein Silikonkautschuk sein. Die Komponenten werden üblicherweise in halbleitenden Abschirmungen eingesetzt.

[0026] Auf jede 100 Gew.-Teile von Komponente (a), d. h. Polyethylen, Polypropylen oder Mischungen hiervon, können die anderen Komponenten in etwa den folgenden Beträgen (in Gew.-Teilen) vorhanden sein:

Komponente	breiter Bereich	bevorzugter Bereich
(b) Kohlenstoffnanoröhrchen	1 bis 35	2 bis 20
(c) leitfähiger Ruß (wahlweise)	13 bis 100	15 bis 80
(d) Nitrilkautschuk*	10 bis 60	15 bis 45
oder Silikonkautschuk (wahlweise)	1 bis 10	3 bis 8
Gewichtsverhältnis von (b) zu (c)	0,1:1 bis 10:1	0,2:1 bis 3:1

* Nitrilkautschuk ist ein Copolymeres von Acrylnitril und Butadien.

[0027] Komponente (a) kann vernetzt werden. Dies wird in einer konventionellen Weise mit einem organischen Peroxid oder durch Bestrahlung, wobei das erstgenannte bevorzugt ist, herbeigeführt. Die verwendete Menge an organischem Peroxid kann in dem Bereich von 0,15 bis 0,8 Gew.-Teile organisches Peroxid auf jede 100 Gew.-Teile von Komponente (a) betragen, und sie liegt bevorzugt in dem Bereich von 0,3 bis 0,6 Gew.-Teilen. Temperaturen für das Vernetzen mit organischem Peroxid können in dem Bereich von 130 bis 250°C liegen, und bevorzugt liegen sie in dem Bereich von 140 bis 210°C.

[0028] Beispiele von bei der Vernetzung brauchbaren organischen Peroxiden sind Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Lauroylperoxid, Benzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, Di(tert.-butyl)peroxid, Cumolhydroperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexin-3, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan, tert.-Butylhydroperoxid, Isopropylpercarbonat und alpha,alpha'-Bis(tert.-butylperoxy)diisopropylbenzol.

[0029] Eine andere Form der Vernetzung ist mittels Bestrahlung, typischerweise mittels Elektronenstrahl. Die Zusammensetzung in Pelletform wird einem Elektronenstrahl bei einer vorgegebenen Dosisrate ausgesetzt oder einer Gamma-Quelle von spezifischer Stärke für eine vorgegebene Zeitspanne ausgesetzt, um eine spezifische Dosisrate der Strahlung bereitzustellen.

[0030] Konventionelle Zusatzstoffe, welche in die Zusammensetzung eingeführt werden können, sind beispielhaft Antioxidantien, Kupplungsmittel, UV-Absorber oder -Stabilisatoren, antistatische Mittel, Pigmente, Farbstoffe, Keimbildner, verstärkende Füllstoffe oder Polymerzusätze, Gleitmittel, Weichmacher, Verarbeitungshilfsstoffe, Gleitmittel, Viskositätsregler, klebrigmachende Mittel, Antiblockmittel, Tenside, Strecköle, Metalldeaktivatoren, Spannungsstabilisatoren, flammhemmende Füllstoffe und Zusätze, Vernetzungsmittel, Verstärker und Katalysator und Rauchunterdrückungsmittel. Zusatzstoffe und Füllstoffe können in Mengen im Bereich von weniger als 0,1 bis mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, zugegeben werden.

[0031] Beispiele von Antioxidantien sind: gehinderte Phenole wie Tetrakis[methylen(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)]methan, Bis[(beta-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-methylcarboxyethyl)]sulfid, 4,4'-Thiobis(2-methyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-Thiobis(2-tert-butyl-5-methylphenol), 2,2'-Thiobis(4-methyl-6-tert-butylphenol) und Thiodiethylenbis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy)hydrocinnamat, Phosphite und Phosphonite wie Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit und Ditert-butylphenylphosphonit; Thioverbindungen wie Dilaurylthiodipropionat, Dimyristylthiodipropionat und Distearylthiodipropionat; verschiedene Siloxane und verschiedene Amine wie polymerisiertes 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin, 4,4'-Bis(alpha,alpha-dimethylbenzyl)diphenylamin und alkylierte Diphenylamine. Antioxidantien können in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, verwendet werden.

[0032] Das Kompoundieren kann in einer konventionellen Schmelz/Mischvorrichtung oder in einem konventionellen Extruder herbeigeführt werden, und diese Ausdrücke werden in der Beschreibung untereinander auswechselbar benutzt. Im allgemeinen wird die leitfähige Abschirmungszusammensetzung in einer Schmelz/Mischvorrichtung hergestellt und dann unter Verwendung eines Pelletisierzusatzes oder eines für das Pelletisieren ausgelegten Extruders in Pellets überführt. Sowohl die Schmelz/Mischvorrichtung, wie der Name sagt, und der Extruder haben tatsächlich Schmelz- und Mischzonen, obwohl die verschiedenen Abschnitte hiervon dem Fachmann auf dem Gebiet unter unterschiedlichen Bezeichnungen bekannt sind. Die halbleitende Abschirmungszusammensetzung der Erfindung kann in verschiedenen Typen von Schmelz/Mischvorrichtungen und Extrudern hergestellt werden, wie einem Brabender™-Mischer, einem Banbury™-Mischer, einem Walzenmischer, einer Buss™-Co-Kneteinrichtung, einem biaxialen Schraubenknetextruder und Einzel- oder Zwillingsschneckenextruder. Eine Beschreibung eines konventionellen Extruders findet sich im US-Patent 4 857 600. Zusätzlich zu dem Schmelzen/Mischen kann der Extruder einen Draht oder einen Kern aus Drähten überziehen. Ein Beispiel von Co-Extrusion und eines Extruders hierfür findet sich im US-Patent 5 575 965. Ein typischer Extruder hat einen Einfülltrichter an seinem strömungsaufwärtigen Ende und eine Düse an seinem strömungsabwärtigen Ende. Der Einspeistrichter speist in einen Zylinder ein, der eine Schnecke enthält. An dem strömungsabwärtigen Ende zwischen dem Ende der Schnecke und der Düse ist eine Siebpackung und eine Brecherplatte. Der Schneckenabschnitt des Extruders wird so angesehen, daß er in drei Abschnitte unterteilt ist, den Einspeisabschnitt, den Kompressionsabschnitt und den Dosierabschnitt, sowie zwei Zonen, die hintere Heizzone und die vordere Heizzone, wobei die Abschnitte von strömungsaufwärts nach strömungsabwärts verlaufen. Bei der Alternative können mehrfache Heizzonen (mehr als zwei) längs der Achse, die von strömungsaufwärts bis strömungsabwärts verläuft, vorhanden sein. Falls mehr als ein Zylinder vorhanden ist, sind die Zylinder in Reihe miteinander verbunden. Das Verhältnis von Länge zu Durchmesser eines jeden Zylinders liegt in dem Bereich von 15 : 1 bis 30 : 1. Bei dem Überziehen von Drähten, bei welchem das Material nach der Extrusion vernetzt wird, speist die Düse des Kreuzkopfes direkt in eine Heizzone ein, und diese Zone kann auf einer Temperatur in dem Bereich von 120°C bis 260°C und bevorzugt in dem Bereich von 140°C bis 220°C gehalten werden.

[0033] Die Vorteile der Erfindung sind wie folgt: Wenn der Kohlenstoff im wesentlichen Kohlenstoffnanoröhrchen ist, wird die Grenzflächenrauhigkeit zwischen der Isolierung und der halbleitenden Abschirmung ausgeschaltet, und die Sauberkeit der halbleitenden Abschirmung wird erhöht. Wenn eine Kombination von Kohlenstoffnanoröhrchen und anderem leitfähigen Ruß verwendet wird, ergibt dies niedrigere Gesamtkosten; eine sauberere Zusammensetzung, geringere Füllstoffbeladung, höhere Produktionsgeschwindigkeiten, einfachere Herstellung und Endanwendungskompoundierung und bessere mechanische und elektrische Eigenschaften. Die Grundlage für die Vorteile der Kombination ist, daß 1 Gew.-Teil von Kohlenstoffnanoröhrchen spezifische elektrische Leitfähigkeit grob gleich wie etwa 7,5 Gew.-Teile von leitfähigem Ruß ergeben. Weiterhin kann ein synergistischer Effekt zwischen den Kohlenstoffnanoröhrchen und den leitfähigen Rußsorten im Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften, insbesondere die spezifische Leitfähigkeit, vorhanden sein, wobei gefunden wird, daß diese sich weniger mit der Zeit verändert als bei Systemen, welche nur leitfähige Rußsorten enthalten, und es scheint so zu sein, daß die Mischungen von Kohlenstoffnanoröhrchen stabiler sind. Ebenfalls ist ein Vorteil hinsichtlich der rheologischen Eigenschaften in Werten einer niedrigeren Scherviskosität gegeben, was die Leistungsanforderungen beim Kompoundieren erniedrigt, die Verarbeitbarkeit verbessert und die Extrusionstemperaturen erniedrigt, was bessere Wärmestabilität ergibt. In dem Mischsystem ist der spezifische Volumenwiderstand bei niedrigeren Viskositäten angemessen und zeigt sehr geringe Veränderung mit der Temperatur, wobei dies für einen niedrigeren Verlustfaktor vorteilhaft ist. Es wird angenommen, daß die Kohlenstoffnanoröhrchen sich besser dispergieren als die Ketjen-Rußsorten.

[0034] Kohlenstoffnanoröhrchen können ebenfalls in der Isolierschicht in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile von Komponente (a), d. h. Polyethylen, Polypropylen oder Mischungen hiervon, verwendet werden, und sie werden bevorzugt in der Isolierschicht in Mengen von 0,05 bis 0,3 Gew.-Teilen verwendet. Die Vorteile der Verwendung von Kohlenstoffnanoröhrchen in der Isolierschicht sind Reduzierung oder Verhinde-

rung der Bildung von Wasserpfaden und die Erhöhung der Durchschlagfestigkeit durch Ableitung der elektrischen Energie oder Reduzierung der elektrischen Spannung.

[0035] Der Ausdruck "umgeben", wie er sich auf ein Substrat bezieht, das von einer Isolierzusammensetzung, einem Mantelmaterial, einer halbleitenden Abschirmung oder einer anderen Kabelschicht umgeben ist, soll das Extrudieren rings um das Substrat, das Überziehen des Substrates oder das Umwickeln des Substrates einschließen, wie dies dem Fachmann auf dem Gebiet wohlbekannt ist. Das Substrat kann beispielsweise einen Kern einschließlich eines Leiters oder ein Bündel von Leitern oder verschiedene darunter liegende Kabelschichten, wie oben angegeben, einschließen. Die Leiter können elektrische Leiter wie Kupfer oder Kommunikationsmedien wie Faseroptiken, die aus Glasfasern hergestellt sind, sein.

[0036] Alle in dieser Beschreibung erwähnten Molekulargewichte sind Gewichtsdurchschnittsmolekulargewichte, falls nichts anderes angegeben ist.

[0037] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert:

Beispiele 1 bis 4

[0038] Für halbleitende Abschirmung und für elektrische Starkstromkabel geeignete Produkte werden bei verschiedenen Verhältnissen von leitfähigem Ruß und Kohlenstoffnanoröhrchen hergestellt. Die Viskosität und die elektrischen Eigenschaften dieser Zusammensetzungen werden dann gemessen.

[0039] Beispiel 1 ist ein Material, das auf dem Fachgebiet als brauchbar für halbleitende Abschirmung von elektrischen Starkstromkabeln bekannt ist. Dieses Material ist aus 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, von Ethylen/Ethylacrylat hergestellt, wobei dies ein Copolymeres von Ethylen und Ethylacrylat ist, das 18 Gew.-% Ethylenacrylatgehalt besitzt und einen Schmelzindex von 20 Gramm pro 10 Minuten hat. Beispiel 1 enthält ebenfalls 38 Gew.-% von kommerziell erhältlichem leitfähigem Ruß, Denka-Granules, wobei dies ein Acetylenruß mit einer Oberfläche von 60 Quadratmeter pro Gramm, bestimmt unter ASTM D 4820-93a (Vielpunkt-B.E.T.-Stickstoffadsorption) ist. Polymerisiertes 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin ist ein mit 1 Gew.-% zugesetztes Antioxidans, und der Verarbeitungszusatz, Polyethylenglykol, wird ebenfalls mit 1 Gew.-% zugesetzt. Die Zusammensetzung von Beispiel 1 ist in Tabelle 1 gezeigt.

[0040] Beispiel 2 ist eine kommerziell erhältliche Mischung von Kohlenstoffnanoröhrchen mit Polyethylen. Die Zusammensetzung enthält 78 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, von einem linearen Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) mit einer Dichte von 0,92 Gramm pro Kubikzentimeter und einem Schmelzindex von 20 Gramm pro 10 Minuten. Beispiel 2 enthält ebenfalls 20 Gew.-% Kohlenstoffnanoröhrchen. Diese Zusammensetzung enthält weiter annähernd 1 Gew.-% Antioxidans. Die Zusammensetzung von Beispiel 2 ist in Tabelle 1 gezeigt.

[0041] Beispiele 3 und 4 werden durch Zusammenmischen der Zusammensetzungen von Beispielen 1 und 2 mittels einer 30 Millimeter Zwillingsschneckenmischvorrichtung vom Labormaßstab hergestellt. Beispiel 3 ist eine Mischung von Beispielen 1 und 2 in einem Verhältnis von 75 : 25. Beispiel 4 ist eine Mischung von Beispielen 1 und 2 in einem Verhältnis von 50 : 50. Die Zusammensetzungen von Beispielen 3 und 4 sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0042] Die scheinbaren Scherviskositäten von Beispielen 1 bis 4 werden mittels eines durch Kolben angetriebenen Kapillarrheometers, Göttfert Rheograph™ Modell 2001, gemessen. Die Kapillardüse ist 1 Millimeter im Durchmesser und 20 Millimeter in der Länge. Die Testtemperatur ist 125°C, wobei dies der Temperatur vergleichbar ist, bei welcher kommerzielle durch Peroxid vernetzbare halbleitende Materialien für die Abschirmung von elektrischen Stromkabeln extrudiert werden. Die Kolbengeschwindigkeit wird variiert, um eine scheinbare Scherrate von 90 bis 900 sec^{-1} zu erhalten, d. h. einen repräsentativen Bereich für kommerzielle Extrusionsverfahren, die für halbleitende Abschirmprodukte verwendet werden. Der Druckabfall über die Kapillardüse wird mit einem Einzeldruckumwandler gemessen. Die Viskosität wird aus den Düsenabmessungen, dem Kolbenquerschnitt, der Kolbengeschwindigkeit und dem Druckabfall über die Düse berechnet. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1

Beispiel Nr.	1	2	3	4
Zusammensetzung, Gew.-%				
Ethylen/Ethylacrylat	60,0	0,0	45,0	30,0
LLDPE	0,0	79,0	19,8	39,5
Ruß	38,0	0,0	28,5	19,0
Kohlenstoffnanoröhrchen	0,0	20,0	5,0	10,0
Antioxidans	1,0	1,0	1,0	1,0
Verarbeitungshilfsstoff	1,0	0,0	0,8	0,5
Gesamt:	100,0	100,0	100,0	100,0

Viskosität, Pascal*Sekunden				
bei 90 sec^{-1} Scherrate	3470	4480	1770	2520
bei 180 sec^{-1} Scherrate	2360	2940	1170	1560
bei 360 sec^{-1} Scherrate	1570	1810	840	1000
bei 900 sec^{-1} Scherrate	858	875	506	557

[0043] Die Viskosität von Beispiel 1 bei 360 sec^{-1} Scherrate von 1570 Pascalsekunden ist sehr typisch für kommerzielle Produkte, die als halbleitende Abschirmung für Starkstromkabel brauchbar sind. Diese Viskosität wird durch die doppelten Anforderungen von hohem Molekulargewicht zum Beibehalten von angemessenen mechanischen Eigenschaften und ausreichend Ruß zur Sicherstellung von angemessenem niedrigem spezifischen Volumenwiderstand diktiert. Die Viskositäten von Beispiel 3 und Beispiel 4 sind signifikant niedriger als Beispiel 1, wobei dies vorteilhaft für die Herstellung von isolierten Starkstromkabeln ist.

Beispiele 5 bis 8

[0044] Die Beispiele 5 bis 8 werden dadurch hergestellt, daß 1,1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, von Dicumylperoxid zugesetzt werden. Die Materialien werden dann zu Platten bei 170 Megapascal angelegtem Druck preßgeformt und dann für 14 Minuten bei 175°C ausgehärtet. Die geformten Platten werden zu rechteckigen Proben mit Abmessungen von annähernd 3 mm Dicke, 25 mm Breite und 70 mm Länge geschnitten. Farbe aus leitfähigem Silber (DuPont™ Sorte 4817N) wird zum Anbringen von Elektroden auf diesen Proben quer zur Breite und Dicke verwendet, getrennt um einen Abstand von 50 Millimeter. Nach dem Aushärten werden elektrische Leitungen an die Silberelektroden mit Klemmen verbunden. Der Widerstand der Proben wird mit einem Zweidrahtwiderstandsmeßgerät gemessen. Der spezifische Volumenwiderstand wird aus dem gemessenen Widerstand, der Länge zwischen den Elektroden (50 mm) und der Querschnittsfläche der Probe (75 mm^2) berechnet. Der Widerstand wird bei hohen Temperaturen durch Anordnung der Probe innerhalb eines Laborofens gemessen.

[0045] Der Volumenwiderstand der Beispiele 5 bis 8 wird bei Zimmertemperatur und bei 90 und 130°C nach Exposition in dem Ofen für 1 und 15 Tage gemessen. Nach 15 Tagen werden die Proben aus dem Ofen entnommen und für 1 Tag bei Zimmertemperatur abkühlen gelassen, zu diesem Zeitpunkt wird der Widerstand erneut gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen an den Beispielen 5 bis 8 sind in Tabelle 2 gezeigt. Der Koeffizient der Variation (d. h. Standardabweichung, dividiert durch mittleres Ergebnis) für diese Testmethode beträgt annähernd 10%. Die relativen Unterschiede von weniger als 20% sind nicht signifikant.

TABELLE 2

Beispiel Nr.	5	6	7	8
Zusammensetzung, Gew.-%				
Beispiel 1	98,9			
Beispiel 2		98,9		
Beispiel 3			98,9	
Beispiel 4				98,9
Dicumylperoxid	1,1	1,1	1,1	1,1
Gesamt:	100,0	100,0	100,0	100,0

Spezifischer Volumenwider-stand (Ohm-Zentimeter)				
bei 23°C	13	4,0	67	14
bei 90°C, 1 Tag Exposition	50	4,2	150	19
bei 90°C, 15 Tage Exposition	47		150	20
bei 23°C, nach 15 Tagen bei 90°C	13		82	17
bei 130°C, 1 Tag Exposition	260	5,6	220	18
bei 130°C, 15 Tage Exposition	250		200	18
bei 23°C, nach 15 Tagen bei 130°C	28		110	17

[0046] Der spezifische Volumenwiderstand der halbleitenden Abschirmung bei isoliertem Starkstromkabel sollte so niedrig wie möglich sein. Der dielektrische Verlustfaktor des Kabels, bei der Verwendung von elektrische Drehstarkstromübertragung bei Spannungen größer als 5 kV steht in Beziehung mit dem spezifischen Volumenwiderstand der Abschirmungsschichten. Wenn der spezifische Widerstand erhöht ist, nimmt der Verlustfaktor ebenfalls zu. Es ist erwünscht, den dielektrischen Verlust des Starkstromkabels zu minimieren, und daher ist es erwünscht, den spezifischen Volumenwiderstand zu minimieren.

[0047] Beispiel 5 zeigt den spezifischen Volumenwiderstand für Materialien, welche kommerziell zur Abschirmung von Starkstromkabeln verwendet werden. Der spezifische Volumenwiderstand des vernetzten halbleitenden Materials nimmt mit der Temperatur zu und bleibt nach Exposition bei hohen Temperaturen für eine ausgedehnte Zeitspanne stabil. Nach Exposition bei 130°C und Abkühlen auf Zimmertemperatur zeigt dieses Material eine signifikante Zunahme des spezifischen Volumenwiderstandes, welches nicht erwünscht ist.

[0048] Beispiel 7 zeigt ein Verhalten vergleichbar zu Beispiel 5 mit der Ausnahme, daß ein geringerer Betrag einer relativen Steigerung des spezifischen Volumenwiderstandes mit der Temperatur und eine geringere relative dauerhafte Zunahme des spezifischen Volumenwiderstandes bei Zimmertemperatur nach dem Temperaturzyklus gegeben ist. Obwohl der absolute Wert des spezifischen Volumenwiderstandes für Beispiel 7 höher als für Beispiel 5 ist, ist die Stabilität des spezifischen Volumenwiderstandes mit dem Temperaturzyklus und der Zeit sehr erwünscht.

[0049] Beispiel 8 zeigt bessere Eigenschaften des spezifischen Volumenwiderstandes relativ zu Beispiel 5. Diese halbleitende Zusammensetzung zeigt eine sehr niedrige Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumenwiderstandes und im wesentlichen keine Veränderung des spezifischen Volumenwiderstandes nach dem Temperaturzyklus. Der niedrigere absolute spezifische Volumenwiderstand und die verbesserte Wärmestabilität des spezifischen Volumenwiderstandes von Beispiel 8 sind hoch erwünschtes Verhalten und uner-

wartet, insbesondere im Hinblick auf die an dieser Zusammensetzung in Beispiel 4 gemessenen niedrigeren Viskosität.

Patentansprüche

1. Kabel, umfassend einen oder mehrere elektrische Leiter oder Kommunikationsmedien oder einen Kern von zwei oder mehr elektrischen Leitern oder Kommunikationsmedien, wobei jeder elektrische Leiter, jedes Kommunikationsmedium oder jeder Kern von einer Schicht umgeben ist, die umfaßt:
(a) Polyethylen, Polypropylen oder Mischungen hiervon;
(b) Kohlenstoffnanoröhrchen;
(c) wahlweise einen leitfähigen Ruß der anders ist als Kohlenstoffnanoröhrchen; und
(d) wahlweise ein Copolymeres von Acrylnitril und Butadien, worin das Acrylnitril in einer Menge von 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, vorhanden ist, oder einen Silikonkautschuk.

2. Kabel, wie in Anspruch 1 definiert, in welchem die Komponente (a) ein Copolymeres von Ethylen und einem ungesättigten Ester ist.

3. Kabel, wie in Anspruch 2 definiert, in welchem das Copolymere aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Vinylestern, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern besteht, worin der Ester in dem Copolymeren in einer Menge von 20 bis 55 Gew.-% vorhanden ist.

4. Kabel, wie in irgendeinem der vorhergehenden Ansprüchen definiert, in welchem die Schicht eine halbleitende Abschirmung ist, und Komponente (b) in einer Menge von 13 bis 100 Gew.-% pro 100 Gew.-Teile von Komponente (a) vorhanden ist.

5. Kabel, wie in irgendeinem der vorhergehenden Ansprüchen definiert, in welchem die Schicht eine halbleitende Abschirmung ist, und für jede 100 Gew.-Teile von Komponente (a) Komponente (b) in einer Menge von 1 bis 35 Gew.-Teilen vorhanden ist, Komponente (c) in einer Menge von 13 bis 100 Gew.-Teilen vorhanden ist, und das Gewichtsverhältnis von Komponente (b) zu Komponente (c) 0,1 : 1 bis 10 : 1 ist.

6. Kabel, wie in irgendeinem der Ansprüchen 1 bis 3 definiert, in welchem die Schicht eine Isolierschicht ist, und Komponente (b) in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile von Komponente (a) vorhanden ist.

7. Kabel, umfassend einen oder mehrere elektrische Leiter oder Kommunikationsmedien oder einen Kern von zwei oder mehr elektrischen Leitern oder Kommunikationsmedien, wobei jeder elektrische Leiter, jedes Kommunikationsmedium oder jeder Kern von einer halbleitenden Abschirmungsschicht umgeben ist, die umfaßt:
(a) einem Copolymeren, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Vinylestern, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern besteht, worin der Ester in dem Copolymeren in einer Menge von 20 bis 55 Gew.-% vorhanden ist;
(b) Kohlenstoffnanoröhrchen;
(c) einen leitfähigen Ruß der anders ist als Kohlenstoffnanoröhrchen; und
(d) wahlweise ein Copolymeres von Acrylnitril und Butadien, worin das Acrylnitril in einer Menge von 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, vorhanden ist, oder einen Silikonkautschuk,
mit der Maßgabe, daß für jede 100 Gew.-Teile von Komponente (a) Komponente (b) in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-Teilen vorhanden ist; Komponente (c) in einer Menge von 15 bis 80 Gew.-Teilen vorhanden ist; und das Gewichtsverhältnis von Komponente (b) zu Komponente (c) 0,2 : 1 bis 8 : 1 ist.

8. Kabel, umfassend einen oder mehrere elektrische Leiter oder Kommunikationsmedien oder einen Kern von zwei oder mehr elektrischen Leitern oder Kommunikationsmedien, wobei jeder elektrische Leiter, jedes Kommunikationsmedium oder jeder Kern von einer Schicht umgeben ist, die umfaßt:
(a) Polyethylen, Polypropylen oder Mischungen hiervon; und
(b) Kohlenstoffnanoröhrchen;
mit der Maßgabe, daß für jede 100 Gew.-Teile von Komponente (a) Komponente (b) in einer Menge von 0,05 bis 0,3 Gew.-Teilen vorhanden ist.

9. Zusammensetzung, umfassend:
(a) ein Copolymeres, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Vinylestern, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern besteht, worin der Ester in dem Copolymeren in einer Menge von 20 bis 55 Gew.-% vorhanden ist;

(b) Kohlenstoffnanoröhrchen;
(c) einen leitfähigen Ruß der anders ist als Kohlenstoffnanoröhrchen; und
(d) wahlweise ein Copolymeres von Acrylnitril und Butadien, worin das Acrylnitril in einer Menge von 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, vorhanden ist, oder einen Silikonkautschuk,
mit der Maßgabe, daß für jede 100 Gew.-Teile von Komponente (a) Komponente (b) in einer Menge von 1 bis 35 Gew.-Teilen vorhanden ist; Komponente (c) in einer Menge von 13 bis 100 Gew.-Teilen vorhanden ist; und das Gewichtsverhältnis von Komponente (b) zu Komponente (c) 0,1 : 1 bis 10 : 1 ist.

10. Zusammensetzung, umfassend ein Copolymeres, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Polyethylen, Polypropylen oder Mischungen hiervon besteht, und 0,01 bis 1 Gew.-Teile von Kohlenstoffnanoröhrchen pro 100 Gew.-Teile von Polymerem.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen