

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201800307** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2018.11.30

(51) Int. Cl. *C08L 23/08* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2016.11.21

(54) **КОМПОЗИЦИЯ ПОЛУПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

(31) **15196731.2**

(32) **2015.11.27**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2016/078229**

(87) **WO 2017/089250 2017.06.01**

(71) Заявитель:
БОРЕАЛИС АГ (AT)

(72) Изобретатель:
**Сванберг Христер, Скогман Фредрик,
Смедберг Анника, Хагстранд Пер-
Ола, Торн Никлас (SE)**

(74) Представитель:
Шилан К.А. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к композиции полупроводящего полиэтилена для применения в силовых кабелях с улучшенной гладкостью по сравнению с другими доступными композициями полупроводящих полимеров. Также настоящее изобретение относится к кабелю со слоем, содержащим композицию полупроводящего полиэтилена.

201800307
A1

201800307

A1

КОМПОЗИЦИЯ ПОЛУПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИЭТИЛЕНА

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к композиции полупроводящего полиэтилена для применения в силовых кабелях с улучшенной гладкостью по сравнению с другими аналогичными композициями полупроводящего полимера. Настоящее изобретение относится к кабелю со слоем, содержащим композицию полупроводящего полиэтилена.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ

В области производства и применения проводов и кабелей типичный кабель содержит по меньшей мере один проводник, окруженный одним или более слоев полимерного материала. В силовых кабелях, включая средневольтные (MV), высоковольтные (HV) и сверхвысоковольтные (EHV), указанный проводник окружен несколькими слоями, включая в таком порядке слой внутреннего полупроводника, слой изоляции и слой внешнего полупроводника. Кабели, как правило, получают экструдированием слоев на проводник. Такие слои полимерного полупроводника хорошо известны и широко используются в диэлектрических силовых кабелях, рассчитанных для напряжений более чем 1 киловольт. Эти слои используют для обеспечения промежуточного сопротивления между проводником и изоляцией, и между изоляцией и нулевым или нейтральным потенциалом.

Целью полупроводящего слоя является продление срока эксплуатационной службы, то есть, длительной сохранности силового кабеля, например, предотвращением частичной разрядки на границе проводящего и диэлектрического слоев. Гладкость поверхности на экструдированном полупроводящем слое является свойством, которое играет важную роль в пролонгировании срока эксплуатационной службы кабеля. На гладкость оказывает влияние, например сажа, наряду с композицией полимера. Хорошо известно, что сажу в комбинации с полимерами необходимо выбирать очень осторожно.

Для полупроводящих кабелей известно применение пластомеров во фракции полимера. Пластомер добавляют для улучшения различных свойств, и он может рассматриваться как добавка, если его добавляют в количестве менее чем 10 масс.% композиции полупроводящего полиэтилена.

Гели представляют высокомолекулярные фракции, образованные в полимере во время полимеризации. В большинстве случаев гели не плавятся во время компаундирования.

Традиционные композиции полупроводящего полиэтилена, как правило, содержат сополимер этилена с полярным мономером и нитриловые смолы. Как правило, эти смолы на практике не содержат гелей.

Важнейшим требованием является дисперсия проводящей добавки, предпочтительно сажи, в полимерном компоненте. Плохая дисперсия сажи или присутствие посторонних частиц может оказать негативное влияние на электрические свойства. Следовательно, крайне важно, чтобы достигалась надлежащая дисперсия сажи во время компаундирования для

обеспечения хороших электрических характеристик.

В области производства и применения проводов и кабелей хорошо известен тот факт, что важнейшую роль в расчетном сроке эксплуатационной службы силовых кабелей играет гладкость экструдированных слоев композиций полупроводящего полиэтилена. Параметр гладкости становится особенно важным на границе внутренней композиции полупроводящего полиэтилена и изоляции, поскольку выступающий полупроводник, простирающийся в толщину изоляции будет генерировать усиления локального электрического поля, которые могут в конечном итоге привести к преждевременному повреждению кабеля, например, электрическим пробоем.

С учетом выше сказанного требования и спецификация частоты и распределения по размеру выступов становятся жестче с повышением класса напряжения. Для композиций полупроводящего полиэтилена, предназначенных для класса сверх высокого напряжения, в частности DC (постоянный ток), желательно дополнительное улучшение гладкости полупроводящего слоя, в частности, слоя внутреннего полупроводника, в котором самое высокое электрическое напряжение.

Традиционные полупроводящие материалы основываются на этилен-акрилатных и этилен-ацетатных полимерах. Не многие полупроводящие материалы основываются на пластомерных смолах. Пластомер представляет интерес для полупроводящих композиций для постоянного тока (DC), как правило, HVDC (высоковольтный постоянный ток).

Известно, что на характеристики пространственных зарядов кабеля может влиять выбор компонентов полупроводящего материала. Пространственный заряд представляет накопление электрических зарядов (электроны, отверстия и ионы) внутри изоляции и приводит к искажению электрического поля. Они исходят из компонентов внутри изоляции или из инъекции электронов из полупроводящих слоев. Пространственные заряды улавливаются системами высоковольтной изоляции (то есть, полимерные силовые кабели) и могут значительно изменить распределение внутреннего электрического поля, что может привести к преждевременному повреждению системы при напряжениях значительно ниже ожидаемых или расчетных значений. Известно, что полупроводящие композиции на основе пластомера придают хорошие свойства пространственного заряда в кабеле.

В EP1634913 и EP1978040 описывается мультимодальный гомо- или сополимер этилена, полученный в процессе полимеризации, включающем использование катализатора с единым центром полимеризации на металле. Описанные полимеры представляют Engage от DOW и один пример, производимый по технологии Vorstar. Настоящее изобретение относится к полупроводящему полимеру, который дает превосходные свойства пространственного заряда в кабеле и хорошую технологическую обрабатываемость.

В US5556697 описывается композиция гладкого полупроводящего полиэтилена.

Термин гладкий относится к аналитическому показателю гладкости поверхности в

пределах ~ 10 для $SSA > 0,150$ мм.

В EP2532011 описывается полупроводящая защитная композиция с линейным полимером, катализированным катализатором с единым центром полимеризации на металле и LDPE (ПЭНП). Примеры линейного полимера, катализированного катализатором с единым центром полимеризации на металле, включают материалы Engage.

В WO02/059909 описывается система изоляции, в частности для электрических силовых кабелей. Система изоляции имеет по меньшей мере три граничащих слоя, образованных первым слоем первой полупроводящей композиции, вторым слоем изолирующей композиции и третьим слоем второй полупроводящей композиции. Полупроводящие композиции получают из материалов, содержащих по меньшей мере 50 % по массе от общего количества полимера из полиэтилена низкой плотности, катализированного металлоценовым катализатором с плотностью менее $0,920$ г/см³, и предпочтительно сажей в количестве от 15 до 55 % по массе.

Объект настоящего изобретения улучшает гладкость поверхности полупроводящего слоя. Другой объект настоящего изобретения относится к получению композиции полупроводящего полиэтилена, который дает превосходные характеристики пространственного заряда для обеспечения хороших свойств DC (постоянный ток) в кабеле. Другой аспект относится к улучшению технологической обрабатываемости композиции полупроводящего полиэтилена.

В одном аспекте настоящее изобретение относится к композиции полупроводящего полиэтилена, которая основывается на пластомере, то есть, основным компонентом является пластомер.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ

Настоящее изобретение относится к композиции полупроводящего полиэтилена для кабеля, содержащей:

- a. пластомер
- b. количество сажи по меньшей мере 20 масс.%,

где количество геля в пластомере, как указано ниже в части Методы, для выше 1000 $\mu\text{м}$ составляет менее 100 гелей/кг.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «пластомер» означает полиолефин очень низкой плотности, более предпочтительно полиолефин очень низкой плотности, полимеризован при использовании катализатора с единым центром полимеризации на металле, соответственно, металлоценовый катализ. Как правило, полиолефин в пластомере представляет сополимеры этилена, соответственно альфа-олефин, чаще всего соответственно наиболее предпочтительно 1-октен. Эти пластомеры имеют плотность менее чем или равную 910 кг/м³, более предпочтительно менее чем или равную

905 кг/м³. Плотность, как правило, составляет выше 860 кг/м³, более предпочтительно выше 880 кг/м³. Существенной частью настоящего изобретения является то, что плотность составляет менее чем или равную 910 кг/м³, поскольку повышенная плотность ухудшит распределение сажи. Плохое распределение ухудшит гладкость.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «полупроводящий» означает, что композиция полупроводящего полиэтилена может быть использована в полупроводящем слое в силовом кабеле, следовательно, сажу добавляют в количестве по меньшей мере 20 масс.% от общей массы композиции полупроводящего полиэтилена.

Неожиданно авторы настоящего изобретения обнаружили, что пластомеры обычно содержат большое количество гелей. Это противоречит природе пластомеров, которые по определению имеют очень низкое количество кристаллической части. При выборе пластомера, исходя из этих критериев, может быть экструдирован еще более гладкий полупроводящий слой.

Другой объект настоящего изобретения относится к более лучшей дисперсии сажи. Отсутствие гелей позволяет улучшить однородность дисперсии сажи и улучшить технологическую обрабатываемость.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

Согласно настоящему изобретению количество геля в пластомере, как указано ниже в части Методы в части определения содержания геля, для гелей выше 1000 $\mu\text{м}$ составляет менее 100 гелей/кг, предпочтительно количество геля для гелей выше 1000 $\mu\text{м}$ составляет менее 50 гелей/кг. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «выше 1000 $\mu\text{м}$ » означает, что все гели выше этого размера складывают вместе.

В более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения количество геля в пластомере, как указано ниже в части Методы, для гелей выше 600 $\mu\text{м}$ составляет менее 500 гелей/кг, предпочтительно количество геля для гелей выше 600 $\mu\text{м}$ составляет менее 200 гелей/кг. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «выше 600 $\mu\text{м}$ » означает, что все гели выше этого размера складывают вместе.

В более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения количество геля в пластомере, как указано ниже в части Методы, для гелей выше 300 $\mu\text{м}$ составляет менее 2000 гелей/кг, предпочтительно количество геля для гелей выше 300 $\mu\text{м}$ составляет менее 1000 гелей/кг. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «выше 300 $\mu\text{м}$ » означает, что все гели выше этого размера складывают вместе.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения пластомер получают при использовании по меньшей мере одного катализатора с единым центром полимеризации на металле. Пластомер также может быть получен при использовании более чем одного катализатора с единым центром полимеризации на металле или может представлять смесь

комплексного пластомера, полученного при использовании различных катализаторов с единым центром полимеризации на металле. В одном варианте осуществления настоящего изобретения пластомер представляет собой по существу линейный этиленовый полимер (SLEP). SLEP и другие, прошедшие металлоценовый катализ пластомеры известны из предшествующего уровня техники, например, в US 5,272,236. Эти смолы также коммерчески доступны, например, как пластомеры Queo™, доступные от Borealis, пластомерные смолы Engage, доступные от Dow Chemical Co.

При проведении полимеризации в присутствии катализатора с единым центром полимеризации на металле получают указанный, прошедший полимеризацию при использовании катализатора с единым центром полимеризации на металле пластомер. Катализатор с единым центром полимеризации на металле предпочтительно может представлять металлоценовый катализатор. Такие катализаторы содержат соединение переходного металла, которое содержит циклопентадиенил, инденильный или флуоренильный лиганд. Катализатор содержит, например, два циклопентадиенила, инденильные или флуоренильные лиганды, которые могут быть соединены мостиковой связью группой, предпочтительно содержащей атом(ы) кремния и/или углерода. Дополнительно, лиганды могут иметь заместители, такие как алкильные группы, арильные группы, арилалкильные группы, алкиларильные группы, силильные группы, силоксильные группы, алкоксильные группы и аналогичное им. Подходящие металлоценовые соединения известны из предшествующего уровня техники и описаны, среди прочего в WO-A-97/28170, WO-A-98/32776, WO-A-99/61489, WO-A-03/010208, WO-A-03/051934, WO-A-03/051514, WO-A-2004/085499, EP-A-1752462 и EP-A-1739103.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения MFR₂ пластомера предпочтительно составляет от 1 до 30 г/10 минут, более предпочтительно от 5 до 25 г/10 минут. Пластомер предпочтительно представляет смесь по меньшей мере двух фракций пластомера. Смесь пластомера может быть получена, как механическая смесь или смесь *in situ*, как в WO 92/12182. Смесь пластомера предпочтительно представляет механическую смесь. Существенной частью настоящего изобретения является то, что плотность смеси пластомера составляет менее 910 кг/м³.

В более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения пластомер содержит:

a. первую фракцию пластомера с плотностью от 885 до 920 кг/м³ и MFR₂ от 15 до 50 г/10 минут,

b. вторую фракцию пластомера с плотностью от 840 до 880 кг/м³ и MFR₂ от 0,5 до 10 г/10 минут,

и первая и вторая фракция пластомера присутствуют в количестве по меньшей мере 10 масс.% пластомера.

Неожиданно авторы настоящего изобретения обнаружили, что технологическая обрабатываемость композиции полупроводящего полиэтилена улучшается, когда пластомер с высокой плотностью и высокой MFR_2 смешивают вместе с пластомером с низкой плотностью и низкой MFR_2 по сравнению с тем, когда пластомер с низкой плотностью и высокой MFR_2 смешивают вместе с пластомером с высокой плотностью и низкой MFR_2 . Это приведено в Таблицах 3 и 4, как снижение давления в экструдере.

В виду узкой MWD пластомеров и высоким вводом сажи очень важное значение имеет технологическая обрабатываемость. Один из аспектов настоящего изобретения относится к улучшению технологической обрабатываемости композиции полупроводящего полиэтилена тщательной разработкой смеси пластомера.

В еще более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения пластомер содержит:

а. первую фракцию пластомера с плотностью от 890 до 910 $кг/м^3$ и MFR_2 в пределах от 20 до 40 г/10 минут,

б. вторую фракцию пластомера с плотностью от 860 до 875 $кг/м^3$ и MFR_2 в пределах от 0,5 до 5 г/10 минут,

и первая и вторая фракция пластомера присутствуют в количестве по меньшей мере 10 масс.% пластомера.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «пластомер» означает пластомер, состоящий из единственной фракции пластомера, механической смеси по меньшей мере из двух фракций пластомера или смеси пластомера *in situ*.

Первая и вторая фракция пластомера присутствуют в количестве по меньшей мере 10 масс.% пластомера. Количество первой фракции пластомера с высокой плотностью и высокой MFR_2 предпочтительно присутствует в количестве от 50 до 90 масс.% пластомера, более предпочтительно от 70 до 90 масс.%. Количество второй фракции пластомера с низкой плотностью и низкой MFR_2 предпочтительно присутствует в количестве от 10 до 50 масс.% пластомера, более предпочтительно от 10 до 30 масс.%. MFR_2 пластомера предпочтительно составляет от 1 до 30 г/10 минут, более предпочтительно от 5 до 25 г/10 минут.

При расчете MFR_2 смеси пластомера используют правило логарифмической аддитивности.

$$\log F = \sum w_i \log F_i$$

где w_i представляет массовый процент фракции i , и F_i представляет MFR_2 фракции i .

В одном варианте осуществления настоящего изобретения количество пластомера в композиции полупроводящего полиэтилена составляет от 40 до 75 масс.% композиции полупроводящего полиэтилена, предпочтительно от 50 до 70 масс.% и наиболее предпочтительно от 55 до 70 масс.%. В EP01634913 описан пластомер, который придает очень

хорошие свойства пространственного заряда в кабеле, и увеличение количества пластомера будет улучшать свойства пространственного заряда кабеля. Это улучшение DC свойств композиции полупроводящего полиэтилена.

Количество гелей/кг измеряют либо непосредственно на пластомере, либо оно представляет количество гелей, измеренное в каждой фракции и суммированное на основе массы каждой фракции.

Плотность измеряют либо непосредственно на пластомере, либо она представляет плотность, измеренную в каждой фракции и суммированную на основе массы каждой фракции.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полупроводящего полиэтилена содержит сополимер этилена с полярным мономером.

Сополимер этилена с полярным мономером вносит свой вклад в улучшение дисперсии сажи, повышает адгезию и улучшает технологическую обрабатываемость. Это также оказывает незначительное воздействие на улучшение характеристик пространственного заряда кабеля.

Сополимер этилена с полярным мономером имеет сомономеры с полярными группами. Примерами полярных сомономеров являются: (a) сложные эфиры винилкарбоксилата, такие как винилацетат и винилпивалат, (b) (мет)акрилаты, такие как метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат и гидроксиэтил(мет)акрилат, (c) 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 (e) простые виниловые эфиры, такие как простой винилметилловый эфир и простой винилфениловый эфир. Сополимер этилена с полярным мономером получают при использовании полимеризации под высоким давлением с инициатором свободно-радикальной полимеризации.

Подходящими сомономерами являются сложные виниловые эфиры монокарбоновых кислот с от 1 до 4 атомами углерода, такие как винилацетат (EVA), и (мет)акрилаты спиртов с от 1 до 4 атомами углерода, такие как метил(мет)акрилат (EMA & EMMA). По существу подходящими сомономерами являются бутилакрилат (EBA), этилакрилат (EEA) и метилакрилат (EMA). Два или более таких олефинненасыщенных соединения могут быть использованы в комбинации. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «(мет)акриловая кислота» включает в объем понятия обе, и акриловую кислоту, и метакриловую кислоту.

Количество полярной группы, содержащей сомономерные единицы, в сополимере этилена с полярным мономером составляет от 5 до 40 масс.%, предпочтительно от 10 до 30 масс.%, и еще более предпочтительно от 10 до 25 масс.%.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения общее

количество полярных сомономеров в сополимере этилена с полярным мономером составляет от 1 масс.% до 20 масс.%, предпочтительно от 5 масс.% до 15 масс.%.

Сополимер этилена с полярным мономером предпочтительно имеет MFR_2 в пределах от 5 до 50 г/10 минут, более предпочтительно в пределах от 5 до 30 г/10 минут и еще более предпочтительно в пределах от 5 до 20 г/10 минут.

Композиция полупроводящего полиэтилена содержит пластомер и сополимер этилена с полярным мономером. В одном варианте осуществления настоящего изобретения соотношение MFR_2 пластомера и сополимера этилена с полярным мономером составляет от 0,5 до 4, предпочтительно от 1 до 4. В более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения MFR_2 пластомера и сополимера этилена с полярным мономером отличается менее чем на 15 г/10 минут, предпочтительно менее чем на 10 г/10 минут.

Композиция полупроводящего полиэтилена содержит по меньшей мере 20 масс.% сажи. Количество сажи должно быть достаточным для того, чтобы композиция полупроводящего полиэтилена могла быть использована в полупроводящем слое в силовом кабеле. Количество сажи в композиции полупроводящего полиэтилена предпочтительно составляет от 20 до 45 масс.%, еще более предпочтительно от 25 до 40 масс.%, и наиболее предпочтительно от 30 до 35 масс.%. Одним из преимуществ настоящего изобретения является то, что количество сажи может быть снижено по сравнению с традиционной композицией полупроводящего полиэтилена.

Выбор количества сажи очень важен, поскольку свойства пространственного заряда и технологическая обрабатываемость улучшаются при снижении количества сажи.

Следовательно, предпочтительно использование сажи, содержащей золу в количестве 100 чнм (частей на миллион) или менее, и серы в количестве 100 чнм или менее. Более предпочтительно использование ацетиленовой сажи, поскольку она придает не только лучшую гладкость поверхности, но также лучшие свойства пространственного заряда по сравнению с печной сажой.

Ацетиленовую сажу получают в процессе получения ацетиленовой сажи реакцией ацетилена и ненасыщенных углеводородов, например как описано в US 4,340,577. Подходящие ацетиленовые сажи имеют размер частиц более чем 20 нм, более предпочтительно от 20 до 80 нм. Средний размер первичных частиц определяют, как среднечисловой диаметр частиц согласно ASTM D3849-95 а. Как правило, ацетиленовые сажи этой категории имеют йодное число от 30 до 300 мг/г, предпочтительно от 30 до 150 мг/г согласно ASTM D1510. Дополнительно, предпочтительно число абсорбции масла составляет от 80 до 300 мл/100 г, более предпочтительно от 100 до 280 мл/100 г, и оно измерено согласно ASTM D2414. Ацетиленовая сажа является общепринятым термином и очень хорошо известна. g. как приведено Denka.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция

полупроводящего полиэтилена согласно любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения предпочтительно имеет менее чем 5 rip (далее авторы настоящей патентной заявки разъясняют, что термин « rip » означает маленький выступ с высотой по меньшей мере на один порядок выше, чем окружающая фоновая шершавость(примечание переводчика))/ m^2 , что составляет $> 0,150$ мм, как указано ниже в части Методы, более предпочтительно менее чем 4 rip/m^2 что составляет $> 0,150$ мм, и наиболее предпочтительно менее чем 3 rip/m^2 , что составляет $> 0,150$ мм. Это позволяет композиции полупроводящего полиэтилена выдерживать более высокие электрические поля, то есть, она может быть использована в кабельных конструкциях с высоким напряжением. Дополнительно, это позволяет использовать композиции полупроводящего полиэтилена в DC кабелях с высоким напряжением.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полупроводящего полиэтилена перекрестно сшита проведением сшивания, инициированного радикальной реакцией. Композиция полупроводящего полиэтилена содержит сшивающий агент, предпочтительно перекись, в количестве от 0,1 до 8 масс.% композиции полупроводящего полиэтилена, более предпочтительно от 0,1 до 5 масс.%. Подходящими для перекрестного сшивания перекисями являются ди-трет-амилперекись, 2,5-ди(трет-бутилперокси)-2,5-диметил-3-гексин, 2,5-ди(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексан, трет-бутилкумилперекись, ди(трет-бутил)перекись, дикумилперекись, ди(трет-бутилперокси-изопропил)бензол, бутил-4,4-бис(трет-бутилперокси)валерат, 1,1-бис(трет-бутилперокси)-3,3,5-триметилциклогексан, трет-бутилпероксибензоат, дибензоилперекись.

Указанная композиция полупроводящего полиэтилена может содержать дополнительные компоненты, как правило, добавки, такие как антиоксиданты, усилители сшивания, ингибиторы преждевременной вулканизации, технологические агенты, наполнители, связывающие агенты, поглотители ультрафиолетовых лучей, стабилизаторы, антистатические агенты, нуклеирующие агенты, агенты, понижающие трение, пластификаторы, лубриканты, агенты контроля вязкости, агенты, придающие липкость, агенты против слипания, поверхностно-активные вещества, масла-наполнители, поглотители кислот и/или деактиваторы металлов. Содержание указанных добавок может предпочтительно составлять в пределах от 0 до 8 масс.% от общей массы композиции полупроводящего полиэтилена.

Примерами таких антиоксидантов являются следующие без ограничения: стерически затрудненные фенолы, такие как тетракис[метилен(3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-гидроциннамат)]метан; бис[(бета-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензил)-метилкарбокситетил)]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 тиодизтилен бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси) гидроциннамат; фосфиты и фосфониты, такие как трис(2,4-ди-

трет-бутил-фенил)фосфит и ди-трет-бутилфенил-фосфонит; тиосоединения, такие как дилаурилтиодипропионат, димиристилтиодипропионат, и дистеаарилтиодипропионат; различные силоксаны; полимеризованный 2,2,4-триметил-1,2-дигидроквинолин, п,п'-бис(1,4-диметилпентил-р-фенилендиамин), алкилированные дифениламины, 4,4'-бис(альфа,альфа-диметилбензил)дифениламин, дифенил-р-фенилендиамин, смешенные диарил-р-фенилендиамины, и другие стерически затрудненные аминовые антидеграданты или стабилизаторы. Антиоксиданты могут быть использованы в количествах от около 0,1 до около 5 процентов по массе от общей массы композиции полупроводящего полиэтилена.

Примерами других наполнителей в качестве добавок являются следующие: глины, осажденный диоксид кремния и силикаты, пирогенный диоксид кремния, карбонат кальция, измельченные минералы и другие сажи. Наполнители могут быть использованы в количествах от около менее чем 0,01 до более чем около 50 масс.% от общей массы композиции.

Дополнительно, настоящее изобретение относится к кабелю, содержащему по меньшей мере один полупроводящий слой, содержащий композицию полупроводящего полиэтилена по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения. Кабель предпочтительно содержит в таком порядке слой внутреннего полупроводника, слой изоляции и слой внешнего полупроводника. Кабели предпочтительно получают экструдированием слоев на проводник с последующим покрытием по меньшей мере одним оболочечным слоем. В более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере внутренний полупроводящий слой содержит композицию полупроводящего полиэтилена или более предпочтительно оба, и внутренний, и внешний полупроводящий слои содержат композицию полупроводящего полиэтилена. В еще более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения кабель представляет DC кабель, предпочтительно HVDC кабель.

МЕТОДЫ ТЕСТИРОВАНИЯ

Скорость течения расплава

Скорость течения расплава (MFR) измерили согласно 1133 и указали в г/10 минут. MFR указывает на текучесть и, следовательно, технологическую обрабатываемость полимера. Чем выше скорость течения расплава, тем ниже вязкость полимера. Если не указано иное, MFR полиэтилена определяли при температуре 190 °C. MFR может быть измерен при различных нагрузках, таких как 2,16 кг (MFR₂) или 21,6 кг (MFR₂₁).

Плотность

Плотность полимеров может быть измерена согласно ISO 1183. Образцы получили согласно ISO 1872-2 Таблица 3 Q (литье в формах под давлением).

Определение содержания геля - Измерение количества геля в прозрачных лентах

Количество геля измерили при использовании аппарата для измерения количества геля, состоящего из измерительного экструдера, Dr Collin E25, 25*25D, с пятью температурными зонами кондиционирования, отрегулированными до профиля температуры 130/140/160/160/160°C), адаптера и щелевой головки (с отверстием 0,3 * 100 мм). К нему прикреплен блок охлаждающего вала (с диаметром 22 см и показателем температуры 50 °С), камера линейного сканирования (TDI 2048 * 96 pixel для динамической цифровой обработки изображений в серых тонах) и вращением для ее настройки.

Для измерений содержания количества геля материалы экструдировали при скорости шнека 30 оборотов в минуту, скорости вытяжения 70 мм в секунду и температуре охлаждающего вала 50 °С с получением тонкой поливной пенки толщиной 70 мкм и шириной 60 мм.

Для каждого материала среднее число точек геля (gel dots) на поверхности пленки 0,3 кг определили при использовании камеры линейного сканирования. На камере линейного сканирования сделали следующие установки для различения размера точек геля:

Размер геля

100 мкм - 300 мкм

300 мкм - 600 мкм

600 мкм - 1000 мкм

выше 1000 мкм

Метод анализа гладкости поверхности (SSA)

Общие определения свойств гладкости поверхности композиции полупроводящего полимера по настоящему изобретению, как указано выше и приведено ниже в формуле изобретения, наряду с приведенными ниже примерами проведено при использовании образца и метода определения, как указано ниже.

Для целей иллюстрации схематичный вид тестового устройства приведен на Фигуре 1, в US6594015. Для настоящей патентной заявки ленту 1, состоящую из композиции полупроводящего полимера, пропускают над стержнем 2 на заданной скорости, и луч света 3, исходящий из источника света 4, проходит над лентой 1, и этот луч света 3 улавливается камерой 5. В случае, когда присутствует частица 7, выступающая на поверхности ленты 1, луч света 3 будет изменяться, и это изменение будет записано камерой 5. Из этой записи камерой 5 можно рассчитать высоту и ширину частицы, выступающей на поверхности ленты. Таким образом, может быть измерено количество, высота и ширина частиц, присутствующих в ленте.

Этот метод используют для определения гладкости поверхности, то есть, частиц, выступающих наружу на поверхности и, следовательно, и таким образом, приводящих к шероховатости поверхности ленты. Это указывает на гладкость слоя полимера, образованного на кабеле (со)экструзией. Этот метод позволяет определить и измерить

ширину выступающей частицы на половине высоты указанного выступа на поверхности, в US6594015.

(i) Получение образца ленты

Около 4 кг гранул композиций полупроводящего полиэтилена экструдировали с получением образца ленты при использовании 20 мм одношнекового экструдера Collin 25D (поставщик Collin) и следующих показателей температуры в различных секциях, начиная от входного отверстия экструдера: 95/120/120/125 °C с достижением температуры 125 °C плавления полимера. Давление перед экструзионной пластиной, как правило, составляет 260 бар, время пребывания составляет от 1 до 3 минут, и типичная скорость вращения шнека составляет 50 об/мин (оборотов в минуту), в зависимости от полимерного материала, как известно специалисту в области техники, к которой относится настоящая патентная заявка. Отверстие экструзионной головки: 50 мм * 1 мм, Толщина ленты: 0,5 мм +/- 10 мкм, Ширина ленты: 20 мм +/- 2 мм.

Ленту охладили воздухом до ее полного отверждения перед обработкой ее в зоне камера-сканирование (детектирование) устройства SSA, которое расположено на расстоянии 50 см от выходного отверстия головки. Область измерения: Камера устройства SSA сканирует поверхность ленты, пока лента движется с заданной скоростью. Ширина сканирования установлена, таким образом, чтобы исключить края ленты. Сканирование осуществляют вдоль ленты для того, чтобы соответствовать области измерения 1 м². Дополнительные детали приведены ниже.

(ii) SSA определение образца ленты

Тест основан на оптическом осмотре полученной экструдированной ленты, которая проходит перед оптическим сканером, способным сканировать даже большую поверхность на высокой скорости и с хорошим разрешением. Устройство SSA полностью компьютеризировано и во время работы автоматически сохраняет информацию о расположении и размерах *rip*, обнаруженных при статистической оценке. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «*Rip*» означает маленький выступ с высотой по меньшей мере на один порядок выше, чем окружающая фоновая шершавость. Он стоит один и количество на площадь поверхности ограничено.

Высота представляет расстояние между базовой линией (=поверхность ленты) и наивысшей точкой *rip*. Половину высоты определяют, как ширину *rip* при 50 % его высоты (W_{50}), как измерено от базовой линии. Для измерения половину высоты поверхности образца ленты принимают за базовую линию. *Rip*s, указаны выше и ниже, как «частица, выступающая на поверхности ленты». И, следовательно, термин, используемый в описании настоящей патентной заявки и формуле изобретения «половина высоты указанной частицы, выступающая на поверхности образца ленты» представляет указанную ширину половины высоты (W_{50}). Устройство представляет устройство для анализа SSA от OCS GmbH Germany.

Аппаратное обеспечение: PC via Image Pre Processor

Программное обеспечение: NOPINIT

Тип камеры: спектрографическая камера от Dalsa с 2048 пикселями, он-лайн камера линейного сканирования с частотой сканирования 5000,

Источник света: красная LED лампа с регуляцией интенсивности,

Ширина разрешения ρ_{ip} (частица): 10 μm ,

Высота разрешения ρ_{ip} (частица): 1,5 μm .

Скорость ленты в устройстве SSA: 50 мм/с. Горизонт поверхности ленты создается вращающимся металлическим валом. Источник света и камера выровнены по прямой линии без ложно отраженного сигнала с фокальной точкой на горизонте.

Результаты сканирования приведены для 1 м² ленты и выражены, как количество частиц на м² с шириной более чем 150 μm при половине высоты указанного выступа, выступающего на поверхности ленты (=базовая линия),

Приведенные показатели представляют среднее частиц, полученное на 10 образцах ленты, полученных и проанализированных для указанной выше полупроводящей композиции.

Считается, что при использовании указанных выше принципов, метод SSA может быть выполнен при использовании другой камеры и настроек системы при условии, что размеры частиц, приведенные в описании и формуле изобретения могут быть определены и высота половины ширины определена с соответствующей точностью, что позволит получить те же результаты, как при указанном выше эталонном методе SSA.

Содержание сомомера:

Содержание (масс.% и мол.%) полярного сомомера, присутствующего в полимере, и содержание (масс.% и мол.%) силановых групп, содержащих единицы (предпочтительно сомомер), присутствующие в композиции полимера (предпочтительно в полимере):

Для оценки содержания сомомера в полимере полимерной композиции использовали количественную спектроскопию ядерно-магнитного резонанса (ЯМР).

Количественный анализ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектра записывают в состоянии раствора при использовании ЯМР спектрометра Bruker Advance III 400, работающего на частотах в пределах от 400,15 до 100,62 МГц для ^1H и ^{13}C , соответственно. Весь спектр записывают при использовании ^{13}C оптимизированного 5 мм датчика измерения линейных величин при расширенном диапазоне температур при 100°C при использовании во всей пневматике газообразного азота. Около 200 мг материала растворяют в 1,2-тетрахлорэтана- d_2 (TCE- d_2) при использовании в качестве стабилизатора дитретиарибутилгидрокситолуола (BHT) (CAS 128-37-0). Создали стандартное одноимпульсное возбуждение при использовании 30 градусного импульса с задержкой релаксации 3 секунды и без вращения образца. Всего потребовалось 16 коротких одиночных импульсов на спектр при 2 «белых» сканах. Всего на

FID собрали 32к точек данных измерений по времени между точками при сборе 60 мксекунд, что соответствует спектральному окну около 20 частей на миллион. Затем FID дополнили нулем до 64к точек данных измерений и применили функцию экспоненциального окна с 0,3 Гц уширением линии. Такая схема была выбрана главным образом в виду ее возможности различения количественных сигналов, получаемых при сополимеризации метилакрилата и винилтриметилсилоксана, в случае присутствия в том же полимере.

Обработали количественные ^1H ЯМР спектры, интегрирование и определение количественных свойств провели при использовании пользовательских программ автоматизации спектрального анализа. Все химические сдвиги были внутренне соотнесены с сигналами остаточных протонов в растворителе при 5,95 частей на миллион.

При встраивании винилацетата (VA), метилакрилата (MA), бутилакрилата (BA) и винилтриметилсилоксана (VTMS) в различные сомономерные последовательности наблюдали характерные сигналы (Randell89). Содержание всех сомономеров рассчитывают относительно всех других мономеров, присутствующих в полимере.

Количественный расчет встроенного винилацетата (VA) провели при использовании интеграла сигнала при 4,84 частей на миллион, относящегося к *VA сайтам, с учетом количества указанных ядер в сомономере и с корректировкой перекрытия ОН протонов из ВНТ:

$$VA = (I_{*VA} - (I_{\text{OHВНТ}})/2) / 1$$

Количественный расчет встроенного метилакрилата (MA) провели при использовании интеграла сигнала 3,65 частей на миллион, относящегося к 1MA сайтам, с учетом количества указанных ядер в сомономере:

$$MA = I_{1MA} / 3$$

Количественный расчет встроенного бутилакрилата (BA) провели при использовании интеграла сигнала 4,08 частей на миллион, относящегося к 4BA сайтам, с учетом количества указанных ядер в сомономере:

$$BA = I_{4BA} / 2$$

Количественный расчет встроенного винилтриметилсилоксана провели при использовании интеграла сигнала 3,56 частей на миллион, относящегося к 1VTMS сайтам, с учетом количества указанных ядер в сомономере:

$$VTMS = I_{1VTMS} / 9$$

Наблюдали характерные сигналы, возникающие в результате дополнительного использования ВНТ в качестве стабилизатора. Количественный расчет содержания ВНТ провели при использовании интеграла сигнала 6,93 частей на миллион, относящегося к ArВНТ сайтам, с учетом количества указанных ядер в молекуле:

$$\text{ВНТ} = I_{\text{ArВНТ}} / 2$$

Количественный расчет содержания сомономера этилена провели при использовании интеграла объемного (bulk) алифатического сигнала 0,00 – 3,00 частей на миллион. Этот интеграл может включать 1VA (3) и α VA (2) сайты встраивания соединенного в блоки винилацетата, *MA и α MA сайты встраивания соединенного в блоки метилакрилата, 1BA (3), 2BA (2), 3BA (2), *BA (1) и α BA (2) сайты встраивания соединенного в блоки бутилакрилата, *VTMS и α VTMS сайты встраивания соединенного в блоки винилсилана и алифатические сайты ВНТ наряду с сайтами последовательностей полиэтилена. Общее содержание сомономера этилена, исходя из объемного интеграла и компенсируя наблюдаемые последовательности сомономера и ВНТ:

$$E = (1/4) * [I_{\text{bulk}} - 5 * VA - 3 * MA - 10 * BA - 3 * VTMS - 21 * \text{ВНТ}]$$

Следует отметить, что половина α сигналов в объемном сигнале представляет этилен, а не сомономер, и что незначительная ошибка возникает из-за невозможности компенсировать два ненасыщенных конца цепи(ей) без связи с сайтами разветвления.

Общие молярные фракции данного мономера (M) в полимере рассчитывают, как:

$$fM = M / (E + VA + MA + BA + VTMS)$$

Общее встраивание сомономера данного мономера (M) в молярном проценте рассчитывают по молярным фракциям стандартным образом:

$$M [\text{мол.}\%] = 100 * fM$$

Общее встраивание сомономера данного мономера (M) в массовых процентах рассчитывают по молярным фракциям и молекулярной массе мономера (MW) стандартным образом:

$$M [\text{масс.}\%] = 100 * (fM * MW) / ((fVA * 86,09) + (fMA * 86,09) + (fBA * 128,17) + (fVTMS * 148,23) + ((1-fVA-fMA-fBA-fVTMS) * 28,05))$$

randall89: J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201.

Специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение, понятно,

что указанные выше принципы могут быть аналогично адаптированы к количественному содержанию любого другого полярного сомомера(ов), который представляет иной, чем МА ВА и VA, если полярный сомомер определен, как указано в описании настоящей патентной заявки, и к количественной оценке содержания любой другой силановой группы, содержащей единицы, иные, чем VTMS, если определение силановой группы, содержащей единицы, такое, как приведено в описании настоящей патентной заявки, при использовании интеграла соответствующих t_{ic} сигналов.

материалы

Engage 8402 - - полиэтиленовый пластомер, полимеризованный при использовании раствора катализатора с единым центром полимеризации на металле, коммерчески доступный от DOW. Engage 8402 представляет полиэтилен с очень низкой плотностью (сомомеры 1-октена) с MFR_2 30 г/10 минут ($190^{\circ}C/2,16$ кг) и плотностью 902 кг/м^3 .

Engage 8100 - - полиэтиленовый пластомер, полимеризованный при использовании раствора катализатора с единым центром полимеризации на металле, коммерчески доступный от DOW. Engage 8100 представляет полиэтилен с очень низкой плотностью (сомомеры 1-октена) с MFR_2 1 г/10 минут ($190^{\circ}C/2,16$ кг) и плотностью 870 кг/м^3 .

Queo 0210 - - полиэтиленовый пластомер, полимеризованный при использовании раствора катализатора с единым центром полимеризации на металле, коммерчески доступный от Borealis AG. QUEO 0210 представляет полиэтилен с очень низкой плотностью (сомомеры 1-октена) с MFR_2 10 г/10 минут ($190^{\circ}C/2,16$ кг) и плотностью 902 кг/м^3 .

Queo 0230 - - полиэтиленовый пластомер, полимеризованный при использовании раствора катализатора с единым центром полимеризации на металле, коммерчески доступный от Borealis AG. QUEO 0230 представляет полиэтилен с очень низкой плотностью (сомомеры 1-октена) с MFR_2 30 г/10 минут ($190^{\circ}C/2,16$ кг) и плотностью 902 кг/м^3 .

QUEO 8230 - полиэтиленовый пластомер, полимеризованный при использовании раствора катализатора с единым центром полимеризации на металле, коммерчески доступный от Borealis AG. QUEO 8230 представляет полиэтилен с очень низкой плотностью (сомомеры 1-октена) с MFR_2 30 г/10 минут ($190^{\circ}C/2,16$ кг) и плотностью 882 кг/м^3 .

Queo 2M137 - - полиэтиленовый пластомер, полимеризованный при использовании раствора катализатора с единым центром полимеризации на металле, коммерчески доступный от Borealis AG. QUE O 2M137 представляет полиэтилен с очень низкой плотностью (сомомеры 1-октена) с MFR_2 1 г/10 минут ($190^{\circ}C/2,16$ кг) и плотностью 870 кг/м^3 .

Не полярный сополимер этилена-бутена (технология Borstar) полученный при использовании технологии Borstar technology, как описано в EP1634913. Материал представляет бимодальный полимер, полученный в двойном реакторе в процессе с низким давлением. MFR_2 составляет 2,6 г/10 минут, и плотность составляет 912 кг/м^3 .

ЕВА 17 масс.% - сополимер этилена с 17 масс.% сомономера бутилакрилата, полученный при использовании процесса под высоким давлением с инициатором свободно-радикальной полимеризации. MFR₂ составляет 7 г/10 минут, и плотность составляет 926 кг/м³.

ЕВА 14 масс.% - сополимер этилена с 14 масс.% сомономера бутилакрилата, полученный при использовании процесса под высоким давлением с инициатором свободно-радикальной полимеризации. MFR₂ составляет 18 г/10 минут, и плотность составляет 924 кг/м³.

Denka black – ацетиленовая сажа для получения проводящих соединений, коммерчески доступная от Denka, со свойствами высокой чистоты и очень хорошей проводимостью.

TMQ - полимер 2,2,4-триметил-1,2-дигидроквинолина, коммерчески доступный от Lanxess.

ПРИМЕРЫ

Получили образцы различных базовых смол и измерили согласно измерению содержания количества геля.

	Определение содержания геля	Определение содержания геля	Определение содержания геля	Определение содержания геля
Базовая смола	100-300 мкм	300-600 мкм	600-1000 мкм	1000 мкм
Engage 8100	35925	7902	352	160
Engage 8402	38391	3925	757	368
Queo 0210	103	50	7	0
Queo 2M137	1527	305	96	27
Queo 8201	432	220	89	46
Queo 0230	440	157	13	0
Не полярный сополимер этилена- бутена (технология Borstar)	338454	69110	5893	621

Таблица 1- Количество геля в базовой смоле/кг

Как видно из Таблицы, наблюдается большая вариативность количества гелей в различных материалах.

Компаундирование полупроводящих примеров

Все примеры композиций полупроводящего полиэтилена компаундировали при использовании Busskneader МК. Компаундирование провели согласно стадиям:

- i) введение базовых смол и ТМQ в миксер и смешивание полимерного компонента и добавок при повышенной температуре, с получением, таким образом, расплавленного полимера;
- ii) добавление сажи в расплав полимера и дополнительное перемешивание расплава полимера.

		Сравнительный пример 1	Пример по настоящему изобретению 1	Пример по настоящему изобретению 2
Компонент	Функция	масс.%		
Engage 8402	Пластомер	51		
Engage 8100	Пластомер	12		
Queo 0230	Пластомер			50,7
Queo 2M137	Пластомер			12,4
Queo 0210	Пластомер		63	
ЕВА 17 масс.%	сополимер этилена с полярным мономером	5	5	5,25
ТМQ	Антиоксидант	0,65	0,65	0,65
Denka Black	Проводящий наполнитель	30,9	31	31
MFR ₂₁ , измеренная при 125°C		3,1		3,6
SSA				
SSA > 0,150 мм		5,46	1,91	4,3

Таблица 2- Анализ гладкости поверхности (SSA) полупроводящего соединения, приведенный в μm на m^2

Как видно из Таблицы 2, Примеры по настоящему изобретению, полученные при использовании базовой смолы с более низким содержанием геля, в результате продемонстрировали более гладкий полупроводящий материал.

Композиции Примера по настоящему изобретению 2 и Сравнительного примера 1

выпускают из трехголовочного экструдера 60 мм Maillefer. Для удаления возможных загрязнений в расплаве использовали сетчатый фильтр с размером ячеек 80. Выпуск означает, что не используют проводник и экструдируют только расплав из экструдера для получения кабеля.

Материал	Экструдат	Температура расплава	Давление расплава		Выход
		(об/мин)	(°C)	p1 (бар)	p2 (бар)
Пример по настоящему изобретению 2	15	126,4	313	226	16,93
	20	127,8	339	246	22,49
	25	129,1	362	263	28,69
	40	136,7	407	298	48,35
Сравнительный пример 1	15	126,3	323	228	1718
	20	128,0	346	248	22,34
	25	129,3	382	275	29,22
	40	137,9	426	311	48,44

Таблица 3. Технологическая обрабатываемость композиций полупроводящего полиэтилена.

Показатели об/мин имеют значение для размера используемого экструдера, и можно видеть, что давление расплава повышается на 4-5% для композиций с более высоким содержанием геля. Это происходит из-за того, что гели фильтруются через сетчатый фильтр для фильтрации расплава. P1 и P2 в Таблице 3 означает давление перед и после головки матрицы.

Давление внутреннего полупроводника во время экструзии кабеля

Конструкция кабеля состоит из 50 мм² многожильного витого Al-проводника и изоляции толщиной 5,5 мм. Внутренний и внешний слои полупроводников имеют толщину 0,9 и 0,8 мм, соответственно. Кабельная линия представляет систему 1+2, следовательно, одна экструзионная головка для внутреннего полупроводника (используемый в описании настоящей патентной заявки термин полупроводник является сокращением от полупроводящего слоя в кабеле), и другая для изоляции + внешний полупроводник. Регистрируют давление расплавленной композиции полупроводника перед сетчатым

фильтром в экструдере во время получения кабелей. Материалы экструдируют при использовании 45 мм экструдера Maillefer с профилем температуры 75/105/110/120/130/130/130 °С при скорости линии 1,6 м/минуту.

	Единицы	Сравнительный пример 2	Пример по настоящему изобретению 1
Не полярный сополимер этилена-октена с плотностью 897 кг/м ³ и MFR ₂ 1,6 г/10 минут, Engage 8440, доступный от DOW	масс.%	24,54	
Не полярный сополимер этилена-октена с плотностью 885 кг/м ³ и MFR ₂ 30 г/10 минут, Engage 8401, доступный от DOW	масс.%	36,81	
Queo 0230	масс.%	50,7	
Queo 2M137	масс.%		12,4
EVA 17 масс.%	масс.%		5,25
EVA 14 масс.%		5	
TMQ	масс.%	0,65	0,65
Denka Black	масс.%	33	31
Давление расплава внутреннего полупроводника во время Экструзии кабеля	Бар	165	150

Таблица 4- Технологическая обрабатываемость композиций полупроводящего полиэтилена.

Образец Примера по настоящему изобретению демонстрирует более низкое давление расплава по сравнению со Сравнительным примером. Давление расплава перед сетчатым

фильтром указано, как P_1 , и давление расплава после сетчатого фильтра указано, как p_2 . Как было видно из Таблицы 1, базовая смола, используемая в Сравнительном примере, имеет значительно более высокое содержание геля по сравнению с базовыми смолами в Примере по настоящему изобретению.

При увеличении количества гелей более высокий процент композиции Сравнительного примера будет взаимодействовать с сетчатым фильтром экструдера, что приведет к более высокому значению давления по сравнению с Примером по настоящему изобретению.

ПЕРВОНАЧАЛЬНАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция полупроводящего полиэтилена для кабеля, содержащая:

- а. пластимер
- б. количество сажи по меньшей мере 20 масс.%,

где количество геля в пластимере, как указано ниже в части Методы для выше 1000 $\mu\text{м}$, составляет менее 100 гелей/кг.

2. Композиция полупроводящего полиэтилена по п. 1, содержащая пластимер, где количество геля в пластимере, как указано в части методов для гелей выше 600 $\mu\text{м}$, составляет менее 500 гелей/кг.

3. Композиция полупроводящего полиэтилена по п. 1 или 2 содержащая пластимер, где количество геля в пластимере, как указано в части методов для гелей выше 300 $\mu\text{м}$, составляет менее 2000 гелей/кг.

4. Композиция полупроводящего полиэтилена по любому из предшествующих пунктов, где пластимер имеет MFR_2 в пределах от 5 до 25 г/10 минут.

5. Композиция полупроводящего полиэтилена по любому из предшествующих пунктов, где пластимер содержит по меньшей мере две фракции.

6. Композиция полупроводящего полиэтилена по п. 5, где пластимер содержит:

а. первую фракцию пластимера с плотностью от 885 до 920 кг/м^3 и MFR_2 от 15 до 50 г/10 минут,

б. вторую фракцию пластимера с плотностью от 840 до 880 кг/м^3 и MFR_2 от 0,5 до 10 г/10 минут,

и первая и вторая фракция пластимера присутствуют в количестве по меньшей мере 10 масс.% пластимера.

7. Композиция полупроводящего полиэтилена по любому из предшествующих пунктов, где композиция полупроводящего полиэтилена содержит сополимер этилена с полярным мономером.

8. Композиция полупроводящего полиэтилена по любому из предшествующих пунктов, где соотношение MFR_2 пластимера и сополимера этилена с полярным мономером составляет от 0,5 до 4.

9. Композиция полупроводящего полиэтилена по любому из предшествующих пунктов, где MFR_2 пластомера и сополимера этилена с полярным мономером отличается на менее чем 15 г/10 минут.

10. Композиция полупроводящего полиэтилена по любому из предшествующих пунктов, где сополимер этилена с полярным мономером имеет MFR_2 в пределах от 5 до 50 г/10 минут.

11. Композиция полупроводящего полиэтилена по любому из предшествующих пунктов, где композиция полиэтилена содержит от 30 до 45 масс.% сажи.

12. Композиция полупроводящего полиэтилена по любому из предшествующих пунктов, где композиция полупроводящего полиэтилена имеет менее чем 5 ρ_{ip} / m^2 , что составляет $> 0,150$ мм, как указано в части методов.

13. Кабель, содержащий по меньшей мере один полупроводящий слой, содержащий композицию полупроводящего полиэтилена по любому из предшествующих пунктов.

14. Кабель по п. 13, где по меньшей мере один полупроводящий слой представляет внутренний полупроводящий слой.