



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК  
C08K 5/00 (2006.01)  
C08K 5/13 (2006.01)  
C08K 5/1545 (2006.01)  
H01B 3/30 (2006.01)  
H01B 3/44 (2006.01)  
H01B 7/18 (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08K 5/00 (2020.02); C08K 5/13 (2020.02); C08K 5/1545 (2020.02); H01B 3/30 (2020.02); H01B 3/44 (2020.02); H01B 7/18 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2018121933, 01.11.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
01.11.2016Дата регистрации:  
08.10.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
30.11.2015 US 62/260,662

(43) Дата публикации заявки: 16.12.2019 Бюл. № 35

(45) Опубликовано: 08.10.2020 Бюл. № 28

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 15.06.2018(86) Заявка РСТ:  
US 2016/059872 (01.11.2016)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2017/095571 (08.06.2017)Адрес для переписки:  
105082, Москва, пер. Спартаковский, 2, стр. 1,  
секция 1, этаж 3, ЕВРОМАРКПАТ

(72) Автор(ы):

ЛИ Дачао (US),  
ДРАЖБА Джессика Д. (US),  
ТАЛЬРЕДЖА Маниш (US),  
КОГЕН Джеффри М. (US),  
ПЁРСОН Тимоти Дж. (US),  
КАРОНИЯ Пол Дж. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДАУ ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ, ЛЛК  
(US)

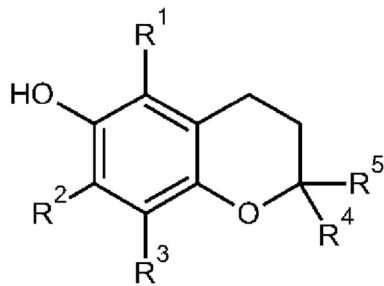
(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: WO 2010149607 A1, 29.12.2010. WO  
2010149607 A1, 29.12.2010. US 4233470 A1,  
11.11.1980. EA 20126 B1, 29.08.2014.

## (54) СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ВЛАГООТВЕРЖДАЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

(57) Реферат:

Группа изобретений относится к силан-сшиваемым полимерным композициям, содержащим полиолефин, который содержит гидролизуемые силановые группы, кислотный катализатор силанольной конденсации и фенольный антиоксидант. Описана силан-сшиваемая полимерная композиция для изоляционных покрытий, содержащая: полиолефин, содержащий гидролизуемые силановые группы, причем указанный полиолефин, содержащий гидролизуемые силановые группы, представляет собой

гомополимер этилена, содержащий гидролизуемый силан, привитый на его скелет; кислотный катализатор силанольной конденсации; и фенольный антиоксидант, имеющий следующую структуру:



где каждый из R1, R2, R3 и R4 независимо

представляет собой водород или алифатический фрагмент, содержащий от 1 до 8 атомов углерода, где R5 представляет собой алифатический фрагмент, содержащий от 10 до 20 атомов углерода; дополнительно содержащая простой тиоэфир, функционализированный сложным эфиром. Также описан проводник с покрытием. Технический результат: улучшенные эксплуатационные характеристики материала. 2 н. и 4 з.п. ф-лы, 2 табл.

R U 2 7 3 3 9 6 2 C 2

R U 2 7 3 3 9 6 2 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08K 5/00* (2006.01)  
*C08K 5/13* (2006.01)  
*C08K 5/1545* (2006.01)  
*H01B 3/30* (2006.01)  
*H01B 3/44* (2006.01)  
*H01B 7/18* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C08K 5/00* (2020.02); *C08K 5/13* (2020.02); *C08K 5/1545* (2020.02); *H01B 3/30* (2020.02); *H01B 3/44* (2020.02); *H01B 7/18* (2020.02)

(21)(22) Application: **2018121933, 01.11.2016**(24) Effective date for property rights:  
**01.11.2016**Registration date:  
**08.10.2020**

Priority:

(30) Convention priority:  
**30.11.2015 US 62/260,662**(43) Application published: **16.12.2019 Bull. № 35**(45) Date of publication: **08.10.2020 Bull. № 28**(85) Commencement of national phase: **15.06.2018**(86) PCT application:  
**US 2016/059872 (01.11.2016)**(87) PCT publication:  
**WO 2017/095571 (08.06.2017)**Mail address:  
**105082, Moskva, per. Spartakovskij, 2, str. 1,  
sektiya 1, etazh 3, EVROMARKPAT**

(72) Inventor(s):

**LI Dachao (US),  
DRAZHBA Dzhessika D. (US),  
TALREDZHA Manish (US),  
KOGEN Dzheffri M. (US),  
PERSON Timoti Dzh. (US),  
KARONIYA Pol Dzh. (US)**

(73) Proprietor(s):

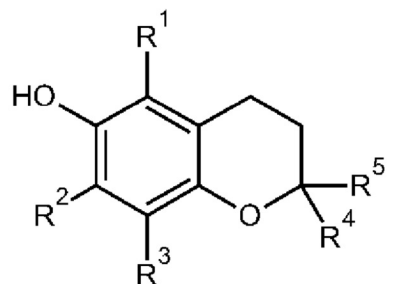
**DAU GLOUBL TEKNOLODZHIZ, LLK (US)**

(54) **STABILIZED MOISTURE-CURABLE POLYMER COMPOSITIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: group of inventions relates to silane-crosslinkable polymer compositions containing a polyolefin, which contains hydrolysable silane groups, acid catalyst of silanol condensation and phenol antioxidant. Described is a silane cross-linkable polymer composition for insulating coatings, comprising: a polyolefin containing hydrolysable silane groups, wherein said polyolefin containing hydrolysable silane groups is an ethylene homopolymer containing hydrolysable silane grafted on its skeleton; acid catalyst of silanol condensation; and a phenolic antioxidant having the following structure:



where each of R1, R2, R3 and R4 independently represents hydrogen or an aliphatic moiety containing 1 to 8 carbon atoms, where R5 is an aliphatic moiety containing 10 to 20 carbon atoms; additionally

containing thioester, functionalised with ester. Coated conductor is also described.

EFFECT: improved operational characteristics of

material.

6 cl, 2 tbl

R U 2 7 3 3 9 6 2 C 2

R U 2 7 3 3 9 6 2 C 2

## Область техники

Различные варианты реализации настоящего изобретения относятся к влагоотверждаемым полимерным композициям, стабилизированным фенольными антиоксидантами, содержащими фенольный фрагмент, конденсированный с циклическим простым эфиром.

## Введение

Силан-сшиваемые полимеры и композиции, содержащие такие полимеры, известны в данной области техники. В таких композициях в качестве полимера обычно используют полиолефины (например, полиэтилен), в которые внедряют одно или более ненасыщенных силановых соединений (например, винилтриметоксисилан, винилтриэтоксисилан, винилдиметоксиэтоксисилан и т.д.). Затем полимер подвергают сшиванию под действием влаги, как правило, в присутствии катализатора. Такие сшитые полимеры находят применение в различных областях промышленности, в частности, в качестве изоляционных покрытий в кабельно-проводниковой промышленности. Несмотря на достижения, сделанные в области силан-сшиваемых полимеров, сохраняется потребность в усовершенствованиях.

## Сущность изобретения

Один из вариантов реализации представляет собой силан-сшиваемую полимерную композицию, содержащую:

полиолефин, содержащий гидролизуемые силановые группы; кислотный катализатор силанольной конденсации; и фенольный антиоксидант, содержащий фенольный фрагмент, конденсированный с циклическим простым эфиром,

причем атом кислорода указанного циклического простого эфира находится в паре относительно гидроксильной группы указанного фенольного фрагмента.

## Подробное описание изобретения

Различные варианты реализации настоящего изобретения относятся к силан-сшиваемым полимерным композициям, содержащим полиолефин, который содержит гидролизуемые силановые группы, кислотный катализатор силанольной конденсации и фенольный антиоксидант, причем указанный фенольный антиоксидант представляет собой фенольный фрагмент, конденсированный с циклическим простым эфиром. В различных вариантах реализации силан-сшиваемая полимерная композиция может дополнительно содержать простой тиоэфир, функционализированный сложным эфиром. Дополнительные варианты реализации относятся к сшиваемым полимерным композициям, полученным из таких сшиваемых полимерных композиций, к способам получения таких сшитых полимерных композиций и к изделиям, содержащим такие сшитые полимерные композиции.

## Полиолефин

Как указано выше, силан-сшиваемые полимерные композиции, описанные в настоящем документе, содержат полиолефин, имеющий гидролизуемые силановые группы. Полиолефин, содержащий гидролизуемые силановые группы, включает силан-функционализированные олефиновые полимеры, такие как силан-функционализированный полиэтилен, полипропилен и т.д., а также различные смеси указанных полимеров. В одном или более вариантах реализации силан-функционализированные олефиновые полимеры могут быть выбраны из группы, состоящей из (i) интерполимера этилена и гидролизованного силана, (ii) интерполимера этилена, одного или более СЗ или высших  $\alpha$ -олефинов и/или ненасыщенных сложных эфиров, и гидролизованного силана, (iii) гомополимера этилена, содержащего

гидролизуемый силан, привитый к его скелету, и (iv) интерполимера этилена и одного или более C3 или высших  $\alpha$ -олефинов и/или ненасыщенных сложных эфиров, где интерполимер содержит гидролизуемый силан, привитый к его скелету. Иллюстративные  $\alpha$ -олефины включают пропилен, 1-бутен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен и 1-октен.

5 Иллюстративные ненасыщенные сложные эфиры представляют собой винилацетат или акриловый, или метакриловый сложный эфир.

В данном контексте полиэтилен представляет собой гомополимер этилена или интерполимер этилена и небольшого количества (т.е. менее 50 молярных процентов («мол. %»)) одного или более  $\alpha$ -олефинов и/или ненасыщенных сложных эфиров, содержащих от 3 до 20 атомов углерода, или от 4 до 12 атомов углерода, и необязательно диена. Полиэтилены также могут представлять собой смесь или комбинацию таких гомополимеров и интерполимеров. При использовании смеси указанная смесь может представлять собой *in situ* смесь или послереакторную (например, механическую) комбинацию.

15 Полиэтилен может быть гомогенным или гетерогенным. Гомогенные полиэтилены обычно имеют полидисперсность ( $M_w/M_n$ ) от примерно 1,5 до примерно 3,5, по существу равномерное распределение сомономера и одну, относительно низкую температуру плавления, измеренную с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Гетерогенные полиэтилены обычно имеют полидисперсность более 3,5 и неоднородное распределение сомономера.  $M_w$  представляет собой средневесовую молекулярную массу, а  $M_n$  представляет собой среднечисловую молекулярную массу.

Полиолефины (например, полиэтилены), подходящие для применения согласно настоящему изобретению, могут иметь плотность от 0,850 до 0,970 г/см<sup>3</sup> или от 0,870 до 0,930 г/см<sup>3</sup>. Плотность полимеров, представленная в настоящем документе, определена в соответствии с методом D792 Международной организации стандартов ASTM («ASTM»). В различных вариантах реализации полиолефины (например, полиэтилены) могут иметь индекс расплава (I2) в диапазоне от 0,01 до 2000, от 0,05 до 1000 или от 0,10 до 50 г/10 мин. Индексы расплава, представленные в настоящем документе, определены в соответствии с методом ASTM D1238. Если не указано иное, индексы расплава определены при 190°C и 2,16 кг (также известны как I2). При использовании гомополимера полиэтилена его I2 может составлять от 0,1 до 10 г/10 мин.

35 Полиэтилены, используемые при практическом осуществлении настоящего изобретения, могут быть получены любым известным или открытым в будущем способом (например, при высоком давлении, в растворе, в суспензии или в газовой фазе) с применением любых стандартных или открытых в будущем условий и технологий. Каталитические системы включают системы Циглера-Натта, компании Phillips и различные катализаторы с единым центром полимеризации (например, металлоценовые, с затрудненной геометрией и т.д.). Катализаторы могут быть использованы с подложками или без них.

45 Подходящие полиэтилены включают гомополимеры этилена низкой плотности, получаемые способами с высоким давлением (HP-LDPE), линейные полиэтилены низкой плотности (LLDPE), полиэтилены очень низкой плотности (VLDPE), полиэтилены ультранизкой плотности (ULDPE), полиэтилены средней плотности (MDPE), полиэтилены высокой плотности (HDPE) и сополимеры, получаемые на металлоценовых катализаторах и катализаторах с затрудненной геометрией.

Процессы с высоким давлением обычно представляют собой полимеризацию, инициируемую свободными радикалами, которую проводят в трубчатом реакторе или

автоклаве с мешалкой. В трубчатом реакторе давление может находиться в диапазоне от 25000 до 45000 psi, а температура может находиться в диапазоне от 200 до 350°C. В автоклаве с мешалкой давление может находиться в диапазоне от 10000 до 30000 psi, а температура может находиться в диапазоне от 175 до 250°C.

5 Интерполимеры, состоящие из этилена и ненасыщенных сложных эфиров, хорошо известны и могут быть получены обычными способами с применением высокого давления. В различных вариантах реализации ненасыщенные сложные эфиры могут представлять собой алкилакрилаты, алкилметилакрилаты или винилкарбоксилаты. Алкильные группы могут содержать от 1 до 8 атомов углерода или от 1 до 4 атомов  
10 углерода. Карбоксилатные группы могут содержать от 2 до 8 атомов углерода или от 2 до 5 атомов углерода. Часть интерполимера, относящаяся к сложноэфирному сомономеру, может составлять от 5 до менее 50 массовых процентов («мас. %») от массы интерполимера или от 15 до 40 мас. %.

Примеры акрилатов и метакрилатов включают, но не ограничиваются следующими,  
15 этилакрилат, метилакрилат, метилметакрилат, трет-бутилакрилат, н-бутилакрилат, н-бутилметакрилат и 2-этилгексилакрилат. Примеры винилкарбоксилатов включают, но не ограничиваются следующими, винилацетат, винилпропионат и винилбутаноат. Индекс расплава интерполимеров этилена/ненасыщенного сложного эфира может составлять от 0,5 до 50 г/10 мин. или от 2 до 25 г/10 мин.

20 VLDPE и ULDPE, как правило, представляют собой сополимеры этилена и одного или более  $\alpha$ -олефинов, содержащих от 3 до 12 атомов углерода или от 3 до 8 атомов углерода. Плотность VLDPE или ULDPE может составлять от 0,870 до 0,915 г/см<sup>3</sup>. Индекс расплава VLDPE или ULDPE может составлять от 0,1 до 20 г/10 мин. или от 0,3 до 5 г/10 мин. Часть VLDPE или ULDPE, относящаяся к сомономеру(-ам), отличному  
25 от этилена, может составлять от 1 до 49 мас. % от массы сополимера или от 15 до 40 мас. %.

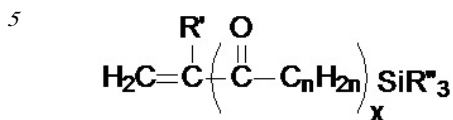
Может быть включен третий сомономер, например, другой  $\alpha$ -олефин или диен, такой как этилиденнорборнен, бутадиен, 1,4-гексадиен или дициклопентадиен. Этилен/  
30 пропиленовые сополимеры обычно называют EPR, а этилен/пропилен/диеновые терполимеры обычно называют EPDM. Третий сомономер может присутствовать в количестве от 1 до 15 мас. % от массы интерполимера или от 1 до 10 мас. %. В различных вариантах реализации интерполимер может содержать два или три типа мономеров, включая этилен.

35 LLDPE может включать VLDPE, ULDPE и MDPE, которые также являются линейными, но, в целом, имеют плотность от 0,916 до 0,925 г/см<sup>3</sup>. LLDPE может представлять собой сополимер этилена и одного или более  $\alpha$ -олефинов, содержащих от 3 до 12 атомов углерода или от 3 до 8 атомов углерода. Индекс расплава может составлять от 1 до 20 г/10 мин. или от 3 до 8 г/10 мин.

40 В силан-сшиваемых полимерных композициях можно использовать любой полипропилен. Примеры включают гомополимеры пропилена, сополимеры пропилена и других олефинов и терполимеры пропилена, этилена и диенов (например, норборнадиена и декадиена). Кроме того, полипропилены могут быть диспергированы или смешаны с другими полимерами, такими как EPR или EPDM. Подходящие  
45 полипропилены включают термопластичные эластомеры (TPE), термопластичные олефины (TPO) и термопластичные вулканизаты (TPV). Примеры полипропиленов описаны в Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications, 3-14, 113-176 (E. Moore, Jr. ред., 1996).

Гидролизуемые силановые мономеры, подходящие для применения для получения

силан-функционализированного полиолефина, могут представлять собой любой гидролизуемый силановый мономер, который эффективно сополимеризуется с олефином (например, этиленом) или прививается к олефиновому полимеру (например, полиэтилену). Иллюстративные примеры описаны следующей формулой:



где R' представляет собой атом водорода или метильную группу; x равен 0 или 1; n представляет собой целое число от 1 до 12 включительно, предпочтительно от 1 до 4, каждый R'' независимо представляет собой гидролизуемую органическую группу, такую как алкокси-группа, содержащая от 1 до 12 атомов углерода (например, метокси, этокси, бутокси), арилокси-группа (например, фенокси), арилокси-группа (например, бензилокси), алифатическая ацилокси-группа, содержащая от 1 до 12 атомов углерода (например, формилокси, ацетилокси, пропаноилокси), amino- или замещенная aminoгруппа (алкиламино, ариламино), или низшую алкильную группу, содержащую от 1 до 6 атомов углерода включительно, при условии, что не более двух из трех групп R'' представляют собой алкил. Такие силаны могут быть сополимеризованы с олефином (например, этиленом) в реакторе, например, в процессе с применением высокого давления. Такие силаны также могут быть привиты на подходящий олефиновый полимер (например, полиэтилен) с помощью подходящего количества органического пероксида.

В различных вариантах реализации подходящие силаны включают ненасыщенные силаны, которые содержат этиленненасыщенную углеводородную группу, такую как винил, аллил, изопропенил, бутенил, циклогексенил или гамма-(мет)акрилокси-аллильная группа, и гидролизуемую группу, такую как, например, (углеводородный радикал)окси, гидрокарбонилокси или (углеводородный радикал)аминогруппа. Примеры гидролизуемых групп включают метокси, этокси, формилокси, ацетокси, пропионилокси и алкил- или ариламиногруппы. В одном или более вариантах реализации силаны могут представлять собой ненасыщенные алкокси-силаны, которые могут быть привиты на полимер или сополимеризованы в реакторе с другими мономерами (такими как этилен и акрилаты). Такие силаны и способ их получения более подробно описаны в патенте США № 5266627, Meverden, et al. Конкретные примеры гидролизуемых силановых мономеров включают, но не ограничиваются ими, винилтриметоксисилан («VTMS»), винилтриэтоксисилан («VTES»), винилтриацетоксисилан и гамма-(мет)акрилоксипропил-триметоксисилан.

Внедрение гидролизуемой силановой группы в полиолефин может быть осуществлено с помощью любой известной или открытой в будущем технологии сополимеризации или прививки. Например, гидролизуемый силановый мономер может быть привит на полиолефин посредством смешивания полиолефина с ненасыщенным алкоксисиланом (например, винилтриметоксисиланом) и пероксидом (например, органическим пероксидом, таким как дикумилпероксид («DCP»)). После перемешивания в течение некоторого периода времени (например, 1-30 минут) смесь можно экструдировать при повышенных и увеличивающихся температурах (например, от 160°C до 220°C). Вне зависимости от сополимеризации или прививки, количество ненасыщенного гидролизуемого силанового мономера, используемого в реакции, может составлять от 0,5 до 10 мас. %, от 1 до 5 мас. % или от 1 до 3 мас. % от общей массы полиолефина и ненасыщенного гидролизуемого силанового мономера. В одном из вариантов реализации гидролизуемая силановая группа может быть смешана в расплаве с полиолефином, пероксидом и другими ингредиентами в одну стадию, как часть процесса



экструзии кабеля, без необходимости в первоначальном получении компаунда или привитого полиолефина перед применением при экструзии кабеля.

Пример имеющегося в продаже полиолефина, содержащего гидролизуемые силановые группы, представляет собой SI-LINK™ DFDA-5451, который является этиленом, сополимеризованным с 1,5 мас. % винилтриметоксисилана, полученным с помощью реактора высокого давления и выпускаемым компанией The Dow Chemical Co., Мидланд, штат Мичиган, США.

Полиолефин также может содержать смеси силан-функционализированного олефинового полимера с одним или более другими полиолефинами, которые не являются силан-функционализированными.

В различных вариантах реализации полиолефин, содержащий гидролизуемые силановые группы, может присутствовать в сшиваемой полимерной композиции в количестве по меньшей мере 30 мас. %, по меньшей мере 40 мас. %, по меньшей мере 50 мас. %, по меньшей мере 70 мас. %, по меньшей мере 90 мас. % или по меньшей мере 94 мас. % от общей массы силан-сшиваемой полимерной композиции. В некоторых вариантах реализации полиолефин, содержащий гидролизуемые силановые группы, может присутствовать в количестве от 40 до 99,9 мас. %, от 50 до 99,9 мас. %, от 70 до 99,9 мас. %, от 90 до 99,9 мас. % или от 94 до 99,9 мас. % от общей массы силан-сшиваемой полимерной композиции.

Катализатор силанольной конденсации

Как отмечено выше, силан-сшиваемая полимерная композиция дополнительно содержит кислотный катализатор силанольной конденсации. Катализатор силанольной конденсации может представлять собой любое известное или открытое в будущем кислотное соединение, действующее в качестве катализатора отверждения под действием влаги, включая кислоты Льюиса и Бренстеда.

Кислоты Льюиса представляют собой химические частицы (молекулы или ионы), которые могут принимать пару электронов от основания Льюиса. Основания Льюиса представляют собой химические частицы (молекулы или ионы), которые могут отдавать пару электронов кислоте Льюиса. Кислоты Льюиса, которые могут быть использованы при практическом осуществлении настоящего изобретения, включают карбоксилаты олова, такие как дилаурат дибутилолова («DBTDL»), олеат диметилгидроксиолова, малеат диоктилолова, малеат ди-н-бутилолова, диацетат дибутилолова, диоктоат дибутилолова, ацетат олова (II), октоат олова (II) и различные другие металлорганические соединения, такие как нафтенат свинца, каприлат цинка и нафтенат кобальта.

Кислоты Бренстеда представляют собой химические частицы (молекулы или ионы), которые могут отщеплять или отдавать ион водорода (протон) основанию Бренстеда. Основания Бренстеда представляют собой химические частицы (молекулы или ионы), которые могут присоединять или принимать ион водорода от кислоты Бренстеда. В различных вариантах реализации катализатор силанольной конденсации может представлять собой кислоту Бренстеда. Примеры подходящих катализаторов силанольной конденсации на основе кислот Бренстеда включают, но не ограничиваются ими, моносульфоновые кислоты и дисульфоновые кислоты. Сульфоновые кислоты представляют собой органические кислоты, которые содержат одну или более сульфоновых (т.е.  $-SO_3H$ ) групп и имеют общую формулу  $RS(=O)_2-OH$ , где R представляет собой органическую алкильную или арильную, или замещенную арильную группу, и группа  $S(=O)_2-OH$  представляет собой сульфонилгидроксид. Сульфоновые кислоты могут быть алифатическими или ароматическими и значительно отличаются

по температуре плавления. Примеры ароматических сульфоновых кислот представляют собой бензолсульфоновую кислоту, алкилбензолсульфоновую кислоту, алкилэтилбензолсульфоновую кислоту, алкилтолуолсульфоновую кислоту, додецилбензолсульфоновую кислоту, 4-метилбензолсульфоновую кислоту (также известную как п-толуолсульфоновая кислота), алкилксилолсульфоновую кислоту, нафталинсульфоновую кислоту, алкилнафталинсульфоновую кислоту и заблокированные сульфоновые кислоты. Сульфоновые кислоты включают катализаторы силанольной конденсации, описанные в патенте США № 8460770 B2.

В одном из вариантов реализации катализатор силанольной конденсации может представлять собой заблокированную сульфоновую кислоту. Заблокированные сульфоновые кислоты могут быть заблокированы амином (и являются ионными, заряженными частицами) или ковалентно заблокированным (посредством взаимодействия со спиртами, эпоксидами или функциональными полимерами). Заблокированные сульфоновые кислоты диссоциируют при повышенных температурах посредством реакций гидролиза, алкоголиза или разложения с образованием свободных кислот. Более подробная информация о заблокированных сульфоновых кислотах представлена в публикациях "Coatings Materials and Surface Coatings" (CRC Press, Nov 7, 2006; под ред. Arthur A. Tracton) и "Handbook of Coating Additives" (CRC Press, May 26, 2004; под ред. John J. Florio, Daniel J. Miller). Материалы NACURE™ (продукты компании King Industries), описанные в публикации заявки на патент США № 2011/0171570, являются примерами заблокированных сульфоновых кислот с различными температурами диссоциации. Примеры имеющихся в продаже заблокированных сульфоновых кислот включают NACURE™ 1419 (продукт компании King Industries), который представляет собой 30% раствор ковалентно заблокированной динонилнафталинсульфоновой кислоты в ксилоле/4-метил-2-пентаноне, и NACURE™ 5414 (продукт компании King Industries), который представляет собой 25% раствор ковалентно заблокированной додецилбензолсульфоновой кислоты в ксилоле.

В различных вариантах реализации можно использовать комбинацию двух или более кислотных катализаторов силанольной конденсации. В одном или более вариантах реализации кислотный катализатор силанольной конденсации может быть выбран из группы, состоящей из алкилароматических сульфоновых кислот, гидролизуемых предшественников алкилароматических сульфоновых кислот, органических фосфоновых кислот, гидролизуемых предшественников органических фосфоновых кислот, галогеноводородных кислот и смесей двух или более из них. В одном из вариантов реализации кислотный катализатор силанольной конденсации содержит алкилароматическую сульфоновую кислоту. Примеры имеющихся в продаже алкилароматических сульфоновых кислот включают NACURE™ CD-2180 и NACURE™ B201 (производства компании King Industries, Норуолк, штат Коннектикут, США), и кислоту ARISTONIC™ 9900 (производства компании Pilot Chemical Company, Цинциннати, штат Огайо, США).

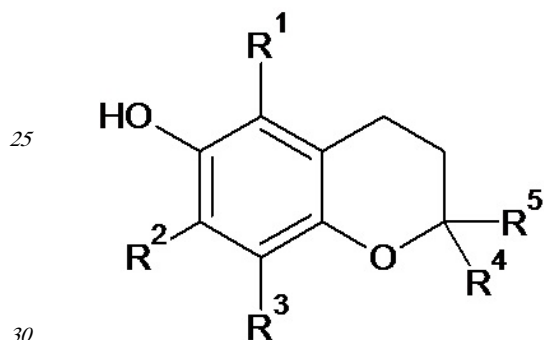
Катализатор силанольной конденсации может присутствовать в количестве по меньшей мере 0,01 мас. %, по меньшей мере 0,05 мас. % или по меньшей мере 0,1 мас. % от общей массы силан-сшиваемой полимерной композиции. В некоторых вариантах реализации катализатор силанольной конденсации может присутствовать в количестве от 0,01 до 0,5 мас. %, от 0,05 до 0,3 мас. % или от 0,1 до 0,2 мас. % от общей массы силан-сшиваемой полимерной композиции.

#### Фенольный антиоксидант

Как отмечено выше, силан-сшиваемая полимерная композиция дополнительно

содержит фенольный антиоксидант. Фенольный антиоксидант, подходящий для применения согласно настоящему изобретению, содержит фенольный фрагмент, конденсированный с циклическим простым эфиром, причем атом кислорода циклического простого эфира находится в пара-положении относительно гидроксильной группы фенольного фрагмента. В данном контексте «фенольный фрагмент» представляет собой фенольную группу, которая может содержать заместители, такие как, например, различные углеводородные заместители. В данном контексте термин «углеводородный радикал» означает одновалентную группу, образованную посредством удаления атома водорода из углеводорода (например, этил, фенил). В данном контексте «конденсированный» означает такое расположение, в котором циклический простой эфир и фенольный фрагмент имеют по меньшей мере два общих атома углерода в соответствующих кольцах. В одном из вариантов реализации фенольный фрагмент и циклический простой эфир имеют от 2 до 4 общих атомов углерода, от 2 до 3 общих атомов углерода или 2 общих атома углерода в соответствующих кольцах. В различных вариантах реализации кольцо циклического простого эфира может содержать от 1 до 8, от 2 до 6, от 2 до 4 или от 2 до 3 атомов углерода, не считая атомов углерода, которые являются общими с кольцом фенольного фрагмента. В одном из вариантов реализации кольцо циклического простого эфира содержит 3 атома углерода, не считая атомов углерода, которые являются общими с кольцом фенольного фрагмента.

В одном или более вариантах реализации фенольный антиоксидант имеет следующую структуру:



где R1, R2, R3, R4 и R5 независимо представляют собой водород или углеводородный фрагмент, необязательно содержащий один или более гетероатомов. В различных вариантах реализации каждый из R1, R2, R3 и R4 независимо может представлять собой водород или C1–C8 (т.е. может содержать от 1 до 8 атомов углерода), C1–C6, C1–C4 или C1–C2 алифатический фрагмент. В различных вариантах реализации, если R1, R2, R3 и R4 содержат более двух атомов углерода, то каждая группа независимо может необязательно не содержать третичных или четвертичных атомов углерода. В дополнительных вариантах реализации R1, R2, R3 и R4 могут независимо представлять собой водород или C1–C4 или C1–C2 неразветвленную алкильную группу. В дополнительных вариантах реализации каждый из R1, R2, R3 и R4 может представлять собой водород или метильную группу. В одном или более вариантах реализации R5 может представлять собой C10–C20, C12–C20, C14–C20 или C14–C18 алифатический фрагмент. В дополнительных вариантах реализации R5 может представлять собой C10–C20, C12–C20, C14–C20 или C14–C18 насыщенную или ненасыщенную алифатическую цепь, необязательно содержащую одно или более ветвлений. В одном из вариантов реализации R5 представляет собой C16 насыщенную или ненасыщенную алифатическую цепь, содержащую три ветвления.

В различных вариантах реализации фенольный антиоксидант выбран из группы,

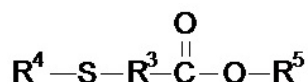
состоящей из альфа-токоферола, бета-токоферола, гамма-токоферола, дельта-токоферола, альфа-токотриенола, бета-токотриенола, гамма-токотриенола и дельта-токотриенола. В дополнительных вариантах реализации фенольный антиоксидант выбран из группы, состоящей из альфа-токоферола, бета-токоферола, гамма-токоферола и дельта-токоферола. В одном из вариантов реализации фенольный антиоксидант представляет собой альфа-токоферол.

Неограничивающий пример подходящего промышленного фенольного антиоксиданта представляет собой IRGANOXTM E 201, имеющийся в продаже у компании BASF, Людвигсхафен, Германия.

Фенольный антиоксидант может присутствовать в сшиваемой полимерной композиции в количестве по меньшей мере 0,01 мас. %, по меньшей мере 0,02 мас. % или по меньшей мере 0,04 мас. % от общей массы силан-сшиваемой полимерной композиции. В дополнительных вариантах реализации фенольный антиоксидант может присутствовать в количестве от 0,01 до 1,00 мас. %, от 0,02 до 0,75 мас. %, от 0,04 до 0,50 мас. %, от 0,05 до 0,3 мас. % или от 0,1 до 0,25 мас. % от общей массы силан-сшиваемой композиции.

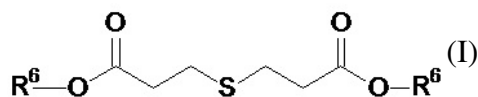
Простой тиоэфир, функционализированный сложным эфиром

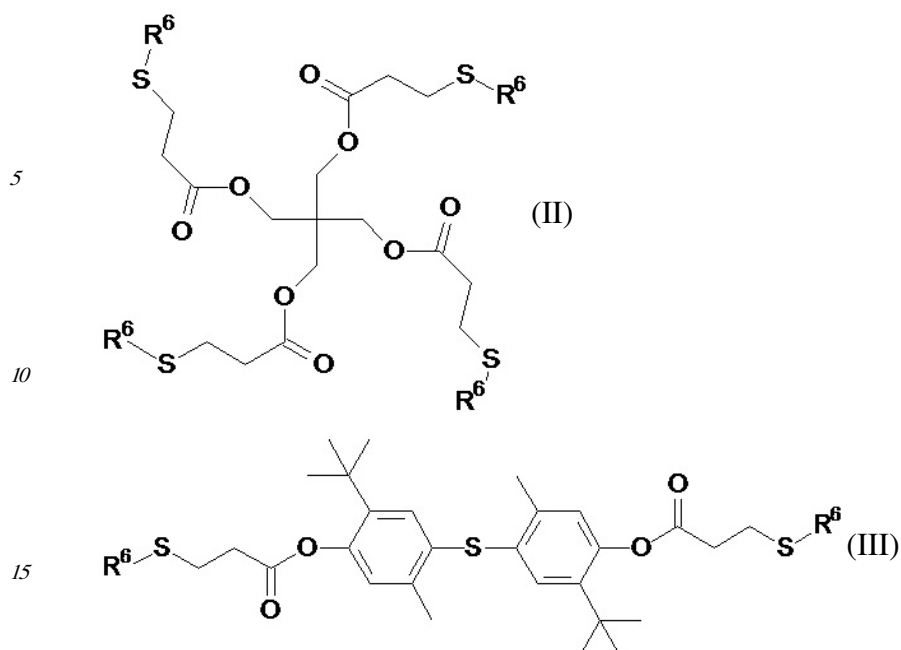
Как отмечено выше, силан-сшиваемая полимерная композиция необязательно дополнительно содержит простой тиоэфир, функционализированный сложным эфиром. В различных вариантах реализации простой тиоэфир, функционализированный сложным эфиром, может иметь следующую структуру:



где R3 представляет собой алкиленовый радикал (т.е. двухвалентную группу, образованную посредством удаления двух атомов водорода от алкана), содержащий от 1 до 10 атомов углерода, и R4 и R5 независимо представляют собой любой алифатический или ароматический радикал, необязательно содержащий один или более гетероатомов. Подходящие алкиленовые радикалы для R3 включают, но не ограничиваются ими, метилен (т.е. -CH2-), этилен (т.е. -(CH2)2-), пропилен (т.е. -(CH2)3-) и бутилен (т.е. -(CH2)4-). В одном из вариантов реализации R3 представляет собой алкиленовый радикал, содержащий от 1 до 5 атомов углерода, или представляет собой этиленовый радикал (т.е. -(CH2)2-). В различных вариантах реализации R5 может представлять собой алкильный радикал, содержащий от 4 до 20 атомов углерода или от 10 до 18 атомов углерода. В других различных вариантах реализации R5 может содержать одну или более дополнительных сложноэфирных и простых тиоэфирных групп и может содержать от 10 до 80 атомов углерода, от 20 до 70 атомов углерода или от 40 до 60 атомов углерода. В различных вариантах реализации R4 может представлять собой неразветвленный алкильный радикал, содержащий от 4 до 20 атомов углерода или от 10 до 18 атомов углерода. В одном или более вариантах реализации R4 может содержать вторую сложноэфирную группу, содержащую линкерную алкиленовую цепь из 1-10 атомов углерода, и алкильную цепь из 4-20 атомов углерода или 10-18 атомов углерода.

В одном или более вариантах реализации простой тиоэфир, функционализированный сложным эфиром, может иметь структуру, выбранную из следующих структур (I) – (III):





где R6 представляет собой алкильный радикал, содержащий от 4 до 20 атомов углерода или от 10 до 18 атомов углерода.

В одном или более вариантах реализации простой тиоэфир, функционализированный сложным эфиром, может быть выбран из группы, состоящей из дистеарилтиодипропионата, дилаурилтиодипропионата, пентаэритрит-тетраakis(β-лаурилтиопропионат), тиобис-[2-трет-бутил-5-метил-4,1-фенилен]-бис-[3-(додецилтио)пропионат] и комбинаций двух или более из них.

Необязательный простой тиоэфир, функционализированный сложным эфиром, может присутствовать в сшиваемой полимерной композиции в количестве по меньшей мере 0,01 мас. %, по меньшей мере 0,02 мас. % или по меньшей мере 0,04 мас. % от общей массы силан-сшиваемой полимерной композиции. В дополнительных вариантах реализации необязательный простой тиоэфир, функционализированный сложным эфиром, может присутствовать в количестве от 0,01 до 1,00 мас. %, от 0,02 до 0,75 мас. %, от 0,04 до 0,50 мас. %, от 0,05 до 0,4 мас. % или от 0,1 до 0,3 мас. % от общей массы силан-сшиваемой полимерной композиции.

#### Добавки

Силан-сшиваемые полимерные композиции могут содержать другие компоненты, такие как несшиваемые под действием влаги сшиваемые полимеры в качестве связующих смол для суперконцентратов (например, LDPE, сополимеры этилена, содержащие один или более C3 или высших α-олефинов или ненасыщенных сложных эфиров, такие как этилен-этилакрилатные сополимеры LLDPE или эластомеры), другие несшиваемые под действием влаги сшиваемые полимеры для разбавления или усиления свойств сшиваемой полимерной композиции (например, HDPE, LLDPE или эластомеры), дополнительные антиоксиданты (например, антиоксиданты на основе вторичных аминов, такие как NAUGARDTM 445), технический углерод, деактиваторы металлов, гидролизуемые свободные силаны в качестве поглотителей влаги (например, алкоксисиланы, такие как октилтриэтоксисилан), окрашивающие агенты, ингибиторы коррозии, смазывающие вещества, антиадгезивы, огнезащитные и технологические добавки. Указанные другие компоненты или добавки используют таким образом и в таком количестве, как известно в данной области техники. Например, указанные добавки могут независимо присутствовать в количестве от 0,01 до 10 мас. процентов от общей массы полимерной

композиции.

Подходящие дополнительные антиоксиданты включают (а) аминные антиоксиданты, (b) фенольные антиоксиданты, (с) тиосодержащие антиоксиданты и (d) фосфатные антиоксиданты. Примеры фенольных антиоксидантов включают метил-замещенные фенолы. Другие фенолы, содержащие первичные или вторичные карбонильные заместители, являются подходящими антиоксидантами. При наличии дополнительных антиоксидантов в силан-сшиваемой полимерной композиции, такие антиоксиданты могут присутствовать в количестве более 0, но менее 75%, менее 50 мас. %, менее 25 мас. %, менее 10 мас. %, менее 5 мас. %, менее 1 мас. % или менее 0,1 мас. % от общей массы всех антиоксидантов, присутствующих в силан-сшиваемой полимерной композиции.

Подходящие деактиваторы металлов включают деактиваторы металлов на основе гидразина. Подходящий деактиватор металла представляет собой оксалил-бис (бензилиденгидразид) («ОАВН»).

В различных вариантах реализации, при наличии несшиваемых под действием влаги полимеров, они могут присутствовать в количестве от 1 до 20 мас. % при использовании для суперконцентратов или в количестве от 5 до 60 мас. % или от 5 до 50 мас. % при использовании для разбавления или усиления свойств системы, относительно общей массы силан-сшиваемой полимерной композиции. Технический углерод, при его использовании, может присутствовать в количестве от 0,10 до 35 мас. % от общей массы силан-сшиваемой полимерной композиции. Дополнительные антиоксиданты и деактиваторы металлов обычно могут независимо присутствовать в количестве от 0,01 до 0,50 мас. %, от 0,01 до 0,20 мас. % или от 0,01 до 0,10 мас. % от общей массы силан-сшиваемой полимерной композиции. Поглотители влаги (например, октилтриэтоксисилан) могут присутствовать в количестве от 0,10 до 2 мас. %, от 0,10 до 1,5 мас. % или от 0,10 до 1 мас. % от общей массы силан-сшиваемой полимерной композиции. Кроме того, могут присутствовать ингибиторы коррозии в количестве от 0,00001 до 0,1 мас. %, от 0,00001 до 0,001 мас. % или от 0,00001 до 0,0001 мас. % от общей массы силан-сшиваемой полимерной композиции.

Компаундирование и производство

Компаундирование (смешивание) полиолефина, содержащего гидролизуемые силановые группы, кислотный катализатор силанольной конденсации, фенольный антиоксидант, необязательный простой тиоэфир, функционализированный сложным эфиром, и наполнитель и добавки, при их наличии, можно осуществлять с помощью стандартных средств, известных специалистам в данной области техники. Примеры оборудования для компаундирования представляют собой закрытые смесители периодического действия, такие как закрытый смеситель Banbury или Bolling. Альтернативно, можно использовать одношнековые или двухшнековые смесители непрерывного действия, такие как смеситель непрерывного действия Farrel, двухшнековый смеситель Werner and Pfleiderer или месильный экструдер непрерывного действия Buss. Тип используемого смесителя и условия эксплуатации смесителя влияют на свойства композиции, такие как вязкость, а также на гладкость экструдированной поверхности.

Компоненты композиции обычно смешивают при такой температуре и в течение такого времени, которые достаточны для полной гомогенизации смеси, но недостаточны для перехода материала в гелеобразное состояние. Катализатор обычно добавляют в полиолефиновый полимер, но его можно добавлять до, одновременно или после добавления добавок, при их использовании. Обычно компоненты смешивают друг с

другом в устройстве для смешивания расплава. Затем смесь формуют с получением готового изделия. Температура компаундирования и изготовления изделия должна быть выше температуры плавления полиолефина, содержащего гидролизуемые силановые группы, но ниже примерно 250°C.

5 В некоторых вариантах реализации катализатор и/или добавки добавляют в виде предварительно смешанного суперконцентрата. Такие суперконцентраты обычно получают посредством диспергирования катализатора и/или добавок в инертной пластичной смолистой матрице (например, полиэтилене низкой плотности, линейном полиэтилене низкой плотности и/или сополимере этиленэтилакрилата).

10 Суперконцентраты обычно получают способами компаундирования в расплаве.

В одном из вариантов реализации один или более компонентов могут быть высушены до компаундирования, или смесь компонентов может быть высушена после компаундирования для снижения или исключения возможного подгорания, которое может быть вызвано влагой, присутствующей или связанной с данным компонентом  
15 (например, наполнителем). В одном из вариантов реализации сшиваемые полимерные композиции можно получать в отсутствие кислотного катализатора силанольной конденсации для увеличения срока годности, и катализатор можно добавлять на последней стадии получения изделия посредством формования из расплава.

Сшитая полимерная композиция

20 Реакция сшивания обычно протекает после смешивания в расплаве и стадии формования, литья или экструзии. Иницируемое влагой сшивание может происходить в вулканизационной трубе или в условиях окружающей среды (необязательно при повышенных температурах), при проникновении воды в массу полимера из внешней среды (например, паровой вулканизационной трубы, влажной атмосферы или из водяной  
25 бани или «сауны»). Другие подходы к *in situ* образованию воды для иницируемого влагой сшивания включают (но не ограничиваются ими) способы, описанные в патенте США № 8541491, патенте США № 8460770, патенте США № 8324311, европейском патенте № EP 2 195 380 B1 и европейском патенте № EP 2 170 986 B1. Таким образом, иницируемое влагой сшивание может происходить даже в сухой вулканизационной  
30 трубе, которую обычно используют при получении проводников с покрытием с применением отвержденных пероксидами полиолефинов. Готовое изделие (такое как проводник с покрытием) может продолжать подвергаться сшиванию при окружающих или комнатных условиях температуры (такой как 23°C) и влажности (такой как от 50 до 70 процентов относительной влажности).

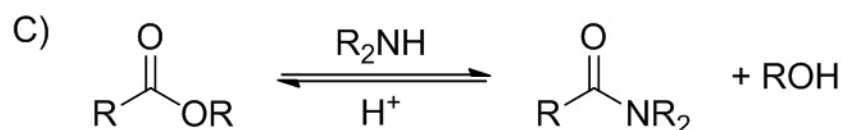
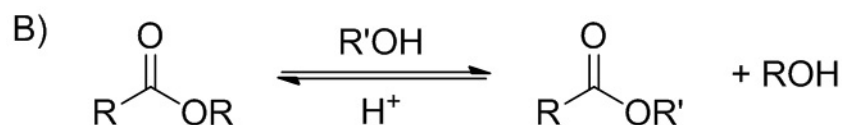
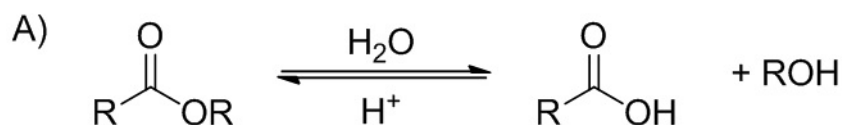
35 Не желая ограничиваться теорией, полагают, что неожиданный синергетический эффект имеет место при совместном использовании вышеописанного фенольного антиоксиданта и необязательного простого тиоэфира, функционализированного сложным эфиром, при получении силан-сшиваемой полимерной композиции в системе, содержащей кислоту. Например, было неожиданно обнаружено, что полученные сшитые  
40 полимерные композиции, содержащие фенольный антиоксидант и простой тиоэфир, функционализированный сложным эфиром, имеет значительно улучшенные свойства теплового старения по сравнению со сшитыми композициями, содержащими либо только фенольный антиоксидант, либо только простой тиоэфир, функционализированный сложным эфиром. Это подтверждается данными улучшения  
45 времени окислительной индукции («OIT»).

В различных вариантах реализации, если фенольный антиоксидант и простой тиоэфир, функционализированный сложным эфиром, присутствуют в суммарном количестве 0,35 мас. % от общей массы сшитой полимерной композиции, то сшитая полимерная

композиция может иметь ОИТ по меньшей мере 48 минут, по меньшей мере 50 минут или по меньшей мере 55 минут. Кроме того, в таком варианте реализации сшитая полимерная композиция может иметь ОИТ от 48 до 60 минут или от 55 до 60 минут. Кроме того, в таком варианте реализации сшитая полимерная композиция может иметь

5 ОИТ, которое по меньшей мере на 10%, по меньшей мере на 15% или по меньшей мере на 20% больше, чем ОИТ такой же сравнительной сшитой полимерной композиции, отличающейся лишь тем, что указанная сравнительная сшитая полимерная композиция содержит 0,35 мас. % либо только фенольного антиоксиданта, либо только простого тиоэфира, функционализированного сложным эфиром.

10 Синергия указанных добавок во влаготверждаемых системах, содержащих кислоту (например, в форме кислотного катализатора конденсации, рассмотренного выше), является неожиданной, поскольку катализируемое кислотами нуклеофильное ацильное замещение сложных эфиров хорошо известно.



Как показано выше в уравнении А), сложные эфиры взаимодействуют с водой в присутствии кислоты с образованием карбоновой кислоты и спирта (реакция деэстерификации). Сложные эфиры также легко подвергаются трансэстерификации, катализируемой кислотами, при взаимодействии со спиртами, такими как метанол

30 (уравнение В), который является побочным продуктом реакции сшивания силана. Кроме того, в силан-сшиваемые полимерные композиции в качестве дополнительного антиоксиданта может быть включен аминный антиоксидант. Сложные эфиры взаимодействуют с аминами в присутствии кислоты с образованием амидов (уравнение

35 С). Положительный эффект необязательного аминного антиоксиданта в таких системах является неожиданным. В литературных источниках, посвященных стабилизации полимеров, широко описано, что аминные антиоксиданты являются антагонистами антиоксидантов на основе серы за счет различных кислотно-основных реакций между основными промежуточными соединениями, участвующими в процессе стабилизации.

40 Несмотря на свободное протекание таких кислотно-катализируемых реакций, которые легко воздействуют на простые тиоэфиры, функционализированные сложным эфиром, существует синергетическое действие на свойства теплового старения при их использовании в комбинации с фенольными антиоксидантами в кислотно-катализируемых влаготверждаемых составах. Действительно, в европейском патенте

45 № EP 1254923 B1 приведены данные против применения антиоксидантов, содержащих сложные эфиры, во влаготверждаемых составах. В нем приведены также данные против применения аминов.

Проводник с покрытием



Кабель, содержащий изоляционный слой, который содержит сшиваемую или сшитую полимерную композицию, может быть получен с помощью различных типов экструдеров, например, одношнековых или двухшнековых типов. Описание обычного экструдера представлено в патенте США № 4857600. Пример совместной экструзии и используемого для нее экструдера приведен в патенте США № 5575965. Типичный экструдер имеет загрузочный бункер в верхней части и головку экструдера в нижней части. Загрузочный бункер обеспечивает подачу в цилиндр экструдера, который содержит шнек. В нижней части, между концом шнека и головкой, расположен набор сеток и распределительная решетка. Шнековую часть экструдера условно разделяют на три секции, загрузочную секцию, секцию прессования и секцию дозирования, и две зоны, зону обратного нагрева и переднюю зону нагрева, причем указанные секции и зоны следуют сверху вниз по направлению движения. В альтернативном варианте может быть несколько нагревательных зон (более двух) вдоль оси, расположенной сверху вниз по направлению движения. При наличии более одного цилиндра экструдера, указанные цилиндры соединены последовательно. Отношение длины к диаметру каждого цилиндра составляет от примерно 15:1 до примерно 30:1.

При получении кабельного покрытия, в котором полимерную изоляцию подвергают сшиванию после экструзии, кабель может быть помещен во влажную среду для отверждения, такую как водяная баня, сауна или даже в условия окружающей среды для обеспечения сшивания под действием влаги. Такие условия водяной бани могут включать температурные диапазоны от примерно 20°C до примерно 90°C. В условиях сауны можно использовать температуры до 100°C или даже выше. В альтернативных вариантах реализации кабель можно пропускать через нагретую зону вулканизации, расположенную после экструзионной головки. Нагретую зону отверждения можно поддерживать при температуре от 150 до 500°C или от 170 до 350°C. Нагретая зона может быть нагрета с помощью пара с избыточным давлением или индуктивно нагретого сжатого азота.

#### Определения

В данном контексте термин «и/или», используемый в списке двух или более элементов, означает, что любой из указанных элементов может быть использован отдельно или в комбинации двух или более перечисленных элементов. Например, если описано, что композиция содержит компоненты А, В и/или С, то указанная композиция может содержать только А; только В; только С; А и В в комбинации; А и С в комбинации; В и С в комбинации; или А, В и С в комбинации.

«Провод» означает одну жилу проводящего металла, например, меди или алюминия или одну жилу оптического волокна.

«Кабель» и «силовой кабель» означает по меньшей мере один провод или оптическое волокно в оболочке, например, в изоляционном покрытии или в защитной внешней оболочке. Как правило, кабель представляет собой два или более проводов или оптических волокон, связанных вместе, как правило, в общем изоляционном покрытии и/или защитной оболочке. Отдельные провода или волокна внутри оболочки могут быть неизолированными, оплетенными или изолированными. Комбинация кабелей может содержать электрические провода и оптические волокна. Кабель может быть предназначен для низковольтных, средневольтных и/или высоковольтных применений. Типичные кабельные конструкции представлены в патентах США 5246783, 6496629 и 6714707.

«Проводник» означает один или более проводов или волокон для проведения тепла, света и/или электричества. Проводник может представлять собой один провод/волокно

или несколько проводов/волокон и может быть в форме стренга или в трубчатой форме. Неограничивающие примеры подходящих проводников включают металлы, такие как серебро, золото, медь, углерод и алюминий. Проводник также может представлять собой оптическое волокно из стекла или пластика.

5 «Сшиваемый» и подобные термины означают, что полимер не является отвержденным или сшитым, и не был подвержен или обработан для инициации значительного сшивания, несмотря на то, что указанный полимер содержит добавку(-и) или функциональную группу, которая будет обеспечивать или ускорять значительное сшивание при таком воздействии или обработке (например, под действием воды).

10 «Полимер» означает макромолекулярное соединение, полученное посредством взаимодействия (т.е. полимеризации) мономеров одного или разных типов. «Полимер» включает гомополимеры и интерполимеры.

«Интерполимер» означает полимер, полученный полимеризацией по меньшей мере двух различных мономеров. Указанный общий термин включает термин «сополимеры», 15 обычно используемый для обозначения полимеров, полученных из двух различных мономеров, а также полимеры, полученные из более чем двух различных мономеров, например, терполимеры (три различных мономера), тетраполимеры (четыре различных мономера) и т.д.

«Гомополимер» означает полимер, содержащий повторяющиеся звенья, полученные 20 из одного типа мономера, но не исключает остаточные количества других компонентов, используемых при получении гомополимера, таких как агенты передачи цепи.

#### Методы испытаний

##### Плотность

Плотность определяли в соответствии с ASTM D 792.

25 Индекс расплава

Индекс расплава или I2 определяли в соответствии с ASTM D 1238, условия 190°C/2,16 кг, и записывали в граммах элюированного вещества за 10 минут.

##### Время окислительной индукции

30 Время окислительной индукции («ОИТ») измеряли при 200°C на дифференциальном сканирующем калориметре («ДСК») в соответствии с методом ASTM D 3895.

Использовали прибор ДСК Q1000 компании TA Instruments со следующей программой работы: уравнивание при 60°C в течение 5 минут в атмосфере азота, затем повышение до 200°C со скоростью 10°C/мин., выдерживание температуры при 200°C в течение 5 минут, переход на газообразный кислород, выдерживание температуры 35 при 200°C в течение 100 минут и после окисления образца возврат испытательной камеры к условиям окружающей среды.

##### Тепловое старение без проводника

40 Проводники удаляли из сшитых образцов и помещали образцы в печь при 135°C на 168 часов в соответствии со стандартом Международной электротехнической комиссии («IEC») 60502. По окончании периода старения образцы вынимали из печи и оставляли остывать в условиях окружающей среды в течение минимум 16 часов. Затем сравнивали прочность и удлинение при растяжении состаренных образцов с аналогичными параметрами не подвергнутых состариванию образцов. В соответствии с IEC-60502, образцы проходили испытание, если разность между прочностью и удлинением при 45 растяжении состаренных и не подвергнутых состариванию образцов составляла менее 25%. Следует отметить, что степень отверждения образцов до состаривания играет важную роль в данном испытании. Если образец отвержден не полностью, он подвергается одновременному отверждению и состариванию, в результате чего значения

удлинения после состаривания значительно отличаются от образца, не подвергнутого состариванию. Вследствие такого эффекта сшивания, испытания ОИТ обычно являются более подходящими показателями характеристик теплового старения образца. Поэтому результаты данного испытания отображали в следующих примерах как

5 «выдерживающие» или «не выдерживающие».

#### Горячая ползучесть

Горячую ползучесть измеряли в соответствии с методом IEC-60502. Проводник извлекали из провода с толщиной стенки 30 мил, и вырезали образец изоляции размером 4 дюйма. В середине отмечали исследуемую область размером один дюйм и помещали

10 образец в печь при 200°C на 15 минут под нагрузкой 20 Н/см<sup>2</sup>. Процентное изменение длины исследуемой области через 15 минут записывали как горячую ползучесть образца.

#### Прочность и удлинение при растяжении

Измеряли механические свойства полностью сшитых образцов провода на приборе Instron. Проводник удаляли из образцов размером 5 дюймов. Образцы испытывали при

15 скорости 10 дюймов/мин. в соответствии с IEC-60502.

#### Материалы

В представленных ниже примерах использовали следующие материалы.

Использовали реакторный сополимер этилена и винилтриметоксисилана («VTMS»), Dow SI-LINK™ AC DFDA-5451, имеющий содержание VTMS 1,5 мас. %, индекс расплава

20 1,5 г/10 мин. и плотность 0,92 г/мл. В сополимер этилена/VTMS вводили октилтриэтоксисилан (OTES), выпускаемый под названием PROSIL™ 9202 компанией SiVance LLC (в настоящее время входит в состав Milliken), в концентрации 0,5 мас. %, используя смеситель Henschel.

Этиленэтилакрилат («ЕЕА») имел содержание этилакрилата 15 мас. %, плотность

25 0,926 г/см<sup>3</sup> и индекс расплава 1,3 г/10 мин. Такой ЕЕА имеется в продаже под торговым названием функционального полимера AMPLIFY™ EA 100 у компании The Dow Chemical Company.

Линейный полиэтилен низкой плотности («LLDPE») имел плотность 0,92 г/см<sup>3</sup> и

30 индекс расплава 0,65 г/10 мин.

Сульфоновая кислота представляла собой запатентованную сульфоновую кислоту на основе нафталина. Такая сульфоновая кислота имеется в продаже под торговым названием NACURE™ CD-2180 у компании King Industries, Норуолк, штат Коннектикут, США.

35 Оксалил-бис(бензилиденгидразид) («OABH») имеется в продаже у компании FutureFuel Chemical Company.

NAUGARD™ 445 представляет собой аминный антиоксидант, имеющий состав 4,4'-ди(диметилбензил)дифениламин (CAS 10081-67-1), выпускаемый компанией Addivant, Миддлбери, штат Коннектикут, США.

40 LOWINOX™ 22IB46 представляет собой фенольный антиоксидант, имеющий состав 2,2'-изобутилиден-бис(4,6-диметилфенол), который имеется в продаже у компании Addivant, Миддлбери, штат Коннектикут, США.

IRGANOX™ E 201 представляет собой фенольный антиоксидант, имеющий состав 3,4-дигидро-2,5,7,8-тетраметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-2Н-1-бензопиран-6-ол

45 (также известный как альфа-токоферол), который имеется в продаже у компании BASF, Людвигсхафен, Германия.

Дистеарилтиодипропионат («DSTDП») имеется в продаже под названием ARENOX™ DS у компании Reagens U.S.A. Inc.

### Примеры

Получали четыре образца (S1-S4) и четыре сравнительных образца (CS1-CS4) в соответствии с составами, представленными ниже в таблице 1. Для каждого образца и сравнительного образца смешивали 95 мас. % VTMS-содержащего сополимера, смешанного с OTES, с 5 мас. % суперконцентрата, содержащего остальные добавки, с помощью проволочного экструдера с получением проводов с толщиной стенки 30 мил с проводником 14 AWG. Суперконцентрат добавок получали посредством смешивания в расплаве смол EEA и LLDPE с антиоксидантом(-ами), сульфоновой кислотой и другими добавками в лабораторном смесителе Brabender® при 135°C в течение трех минут при 40 об./мин. Смешивание VTMS-содержащего сополимера с суперконцентратом добавки проводили посредством сухого смешивания гранул и экструзии на 0,75" одношнековом проволочном экструдере с L/D 25 с температурой головки 180°C. Затем провода помещали в водяную баню при 90°C на три часа для обеспечения полного сшивания.

Таблица 1. Композиции CS1-CS4 и S1-S4

15

Компонент (мас. %)	CS1	CS2	CS3	CS4	S1	S2	S3	S4
Сополимер этилена/VTMS	94,53	94,53	94,53	94,53	94,53	94,53	94,53	94,53
Октилтриэтоксисилан	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
EEA	2,38	2,27	2,27	2,21	2,27	2,21	2,27	2,21
LLDPE	2,38	2,27	2,27	2,21	2,27	2,21	2,27	2,21
NACURETM CD-2180	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
OABH	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
NAUGARDTM 445	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
LOWINOXTM 22IB46	-	0,22	-	-	-	-	-	-
IRGANOXTM E 201	-	-	-	-	0,22	0,35	0,11	0,175
DSTDP	-	-	0,22	0,35	-	-	0,11	0,175
ВСЕГО:	100	100	100	100	100	100	100	100

20

25

Затем анализировали свойства CS1-CS4 и S1-S4 в соответствии с методами испытаний, представленными выше. Результаты приведены ниже в таблице 2:

Таблица 2. Свойства CS1-CS4 и S1-S4

30

Свойство	CS1	CS2	CS3	CS4	S1	S2	S3	S4
Горячая ползучесть (%)	25,6	24,0	22,7	20,9	23,8	20,9	22,3	22,1
ОИТ на проводе (мин.)	8,2	19,0	19,8	31,5	42,8	46,5	39,3	57
Прочность при растяжении (psi)	1811	2360	2758	2516	2276	2291	2676	2388
Предельное удлинение (%)	219	258	330	278	238	267	292	254
Сохранение прочности и удлинения	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает

35

Как показано в таблице 2, все образцы были хорошо отверждены, демонстрируя горячую ползучесть менее 30 %. Все образцы также соответствовали требованиям прочности и удлинения после теплового старения. Однако при одинаковом содержании IRGANOXTM E 201 и LOWINOXTM 22IB46 образцы с IRGANOXTM E 201 демонстрировали гораздо более высокие характеристики теплового старения, чем с LOWINOXTM 22IB46, по данным ОИТ. Несмотря на то, что IRGANOXTM E 201 и LOWINOXTM 22IB46 относятся к одному фенольному семейству, IRGANOXTM E 201 в данном применении неожиданно является более эффективным антиоксидантом, чем LOWINOXTM 22IB46. Также неожиданно, что добавление антиоксиданта на основе сложного эфира (DSTDP) дополнительно улучшает свойства теплового старения для влаготверждаемых низковольтных проводов. Это особенно неожиданно с учетом предполагаемого отрицательного взаимодействия между кислотным катализатором конденсации и антиоксидантом, содержащим сложным эфир. При содержании

40

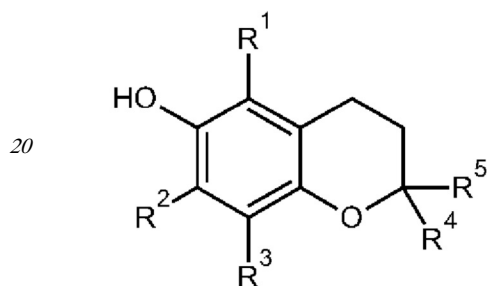
45

IRGANOX™ E 201 0,11 мас. % и содержания DSTDP 0,11 мас. %, образец S3 имел гораздо более высокое значение ОИТ, чем можно ожидать на основании данных ОИТ, полученных для составов с содержанием отдельных антиоксидантов 0,22 мас. %. Указанная синергия более явно заметна в образце S4, в котором общее содержание антиоксидантов составляет 0,35 мас. %. S4 демонстрирует ОИТ 57 минут, что гораздо больше, чем для S2 (0,35 мас. % только IRGANOX™ E 201) или CS4 (0,35 мас. % только DSTDP).

## (57) Формула изобретения

1. Силан-сшиваемая полимерная композиция для изоляционных покрытий, содержащая:

полиолефин, содержащий гидролизуемые силановые группы, причем указанный полиолефин, содержащий гидролизуемые силановые группы, представляет собой гомополимер этилена, содержащий гидролизуемый силан, привитый на его скелет; кислотный катализатор силанольной конденсации; и фенольный антиоксидант, имеющий следующую структуру:

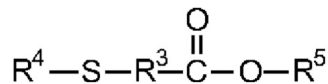


где каждый из R1, R2, R3 и R4 независимо представляет собой водород или алифатический фрагмент, содержащий от 1 до 8 атомов углерода, где R5 представляет собой алифатический фрагмент, содержащий от 10 до 20 атомов углерода;

дополнительно содержащая простой тиоэфир, функционализированный сложным эфиром.

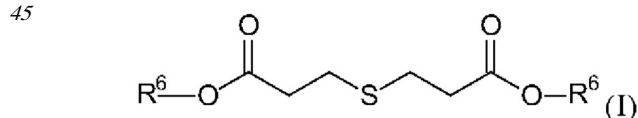
2. Силан-сшиваемая полимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что каждый из R1, R2, R3 и R4 независимо представляет собой водород или C1-C4 неразветвленную алкильную группу, где R5 представляет собой C14-C18 насыщенную или ненасыщенную алифатическую цепь, содержащую одно или более ветвлений.

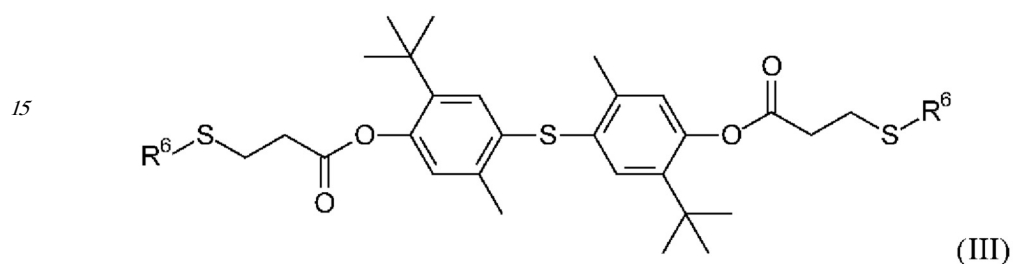
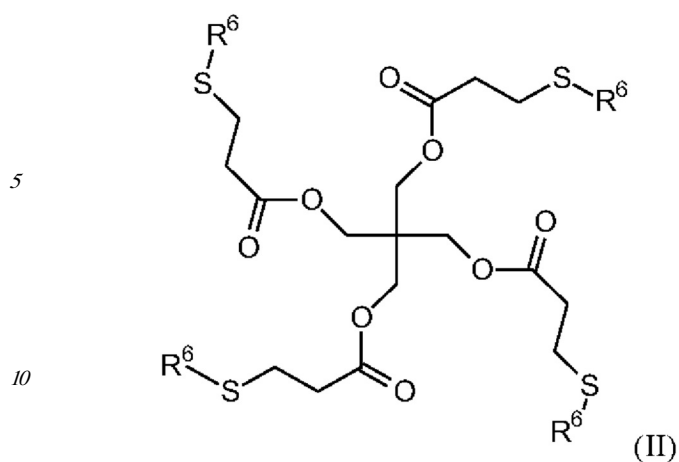
3. Силан-сшиваемая полимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что указанный простой тиоэфир, функционализированный сложным эфиром, имеет следующую структуру:



где R3 представляет собой алкиленовый радикал, содержащий от 1 до 10 атомов углерода, R4 и R5 независимо представляют собой любой алифатический или ароматический радикал, необязательно содержащий один или более гетероатомов.

4. Силан-сшиваемая полимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что указанный простой тиоэфир, функционализированный сложным эфиром, имеет структуру, выбранную из следующих структур (I)-(III):





20 где R6 представляет собой алкильный радикал, содержащий от 4 до 20 атомов углерода.

5. Силан-сшиваемая полимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что  
указанный простой тиоэфир, функционализированный сложным эфиром, выбран из  
группы, состоящей из дистеарилтиодипропионата, дилаурилтиодипропионата,  
25 пентаэритрит-тетраakis(β-лаурилтио)пропионат), тиобис-[2-трет-бутил-5-метил-4,1-  
фенилен]-бис-[3-(додецилтио)пропионат] и комбинаций двух или более из них.

6. Проводник с покрытием, содержащий:

(а) проводник; и

(б) сшитую полимерную композицию, полученную из силан-сшиваемой полимерной  
30 композиции по любому из предшествующих пунктов,

где указанная сшитая полимерная композиция окружает по меньшей мере часть  
указанного проводника.

35

40

45