

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **08.04.2002**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **10.04.2001 23.05.2001**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/01810356 2001/01810511**

(33) Země priority: **EP EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.11.2002**
(Věstník č. 11/2002)

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 1236

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 23/06

C 08 K 5/375

(71) Přihlašovatel:

**CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.,
Basel, CH;**

(72) Původce:

**Voigt Wolfgang, Lörrach, DE;
Kenny John, Reinach, CH;**

(74) Zástupce:

Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Izolační kompozice pro vysokonapěťové kabely

(57) Anotace:

Polyethylenová kompozice pro použití jako izolace pro dráty a kabely, která má zlepšenou odolnost proti předčasnému zesítnění při vytlačování a obsahuje a) polyethylen, b) inhibitor předčasného zesítnění při vytlačování mající teplotu tání při atmosférickém tlaku nižší než 50 °C a c) organický peroxid.

CZ 2002 - 1236 A3

180474/KB

Izolační kompozice pro vysokonapětové kabely

Oblast techniky

Vynález se týká polyethylenové kompozice použitelné pro izolování drátů a kabelů, která má zlepšenou odolnost proti předčasnému zesítnění při extruzní teplotě. Tato stabilizovaná kompozice je vhodná pro použití jako izolace středně- a vysokonapětových kabelů.

Dosavadní stav techniky

Uvedené izolační kompozice obvykle zahrnují polyethylen, peroxidové zesítnující činidlo a stabilizátor. Polymery obsahující peroxidy jsou náchylné k předčasnému zesítnění, ke kterému dochází v průběhu vytlačovacího procesu.

Existuje několik klíčových faktorů, které musí být vzaty v úvahu při volbě příslušného stabilizačního systému. Tyto faktory zahrnují rychlost zesítnění a míru zesítnění, odolnost proti předčasnému zesítnění při vytlačovacích teplotách, účinné zachování mechanických vlastností před a po vysokoteplotním stárnutí, žádné vypocování ve směru k polymernímu povrchu a vysoká míra čistoty.

V patentovém dokumentu US 6,191,230 se popisuje polyethylenová kompozice obsahující jako inhibitor

předčasného zesíťení při vytlačování 4,4'-thiobis(2-methyl-6-terc.butylfenol), 4,4'-thiobis(2-terc.butyl-5-methylfenol) nebo jejich směsi.

S cílem odstranit elektrovodivé nečistoty se v evropské patentové přihlášce popisuje způsob přípravy polyethylenové kompozice, při kterém se zesítující činidlo nebo/a stabilizátor zapracují do nízkohustotního polyethylenu potom, co byly podrobeny čistícímu procesu.

Uvedená čistota představuje kritický parametr a existuje proto stále potřeba poskytnout izolační materiál obsahující polyethylenovou zesítovatelnou kompozici, která by mohla být vytlačována při minimální míře předběžného zesíťení při ještě dostatečné rychlosti zesíťení.

Nyní bylo nově zjištěno, že uvedený izolační materiál může být získán za použití kapalného stabilizačního systému.

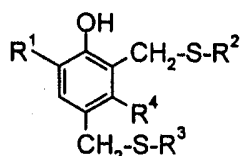
Podstata vynálezu

Vynález se takto týká kompozice obsahující

- a) polyethylen,
- b) inhibitor předčasného zesíťení při vytlačování mající teplotu tání nižší než 50 °C při atmosférickém tlaku a
- c) organický peroxid.

Inhibitory předčasného zesítnění při vytlačování majícími teplotu tání nižší než 50 °C při atmosférickém tlaku jsou například fenoly popsané v patentových dokumentech US 4,759,862 a US 4,857,572, fenoly popsané v patentovém dokumentu US 5,008,459 nebo směsi uvedených fenolů, směsi obsahující aromatický amin a fenol popsané v patentovém dokumentu US 5,091,099. Termín "inhibitor předčasného zesítnění při vytlačování" rovněž zahrnuje směsi popsané v patentovém dokumentu US 5,091,099 obsahující navíc fenol popsaný v patentových dokumentech US 4,759,862, US 4,857,572 nebo US 5,008,459.

Pokud jde o patentové dokumenty US 4,759,862 a US 4,857,572, je inhibitorem předčasného zesítnění při vytlačování sloučenina obecného vzorce I



(I)

ve kterém

R^1 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů a substituovanou fenylovou skupinou, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 20 uhlíkových atomů, alkinylovou skupinu obsahující 3 až 20 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 9 uhlíkových atomů, fenylovou skupinu nebo tolylovou skupinu,

R^2 a R^3 nezávisle jeden na druhém znamenají alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových

atomů a substituovanou substituenty zvolenými z množiny zahrnující fenylovou skupinu, jednu nebo dvě hydroxylové skupiny, kyano-skupinu, formylovou skupinu, acetylovou skupinu a skupinu $-O-COR^5$, kde R^5 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů;

alkenylovou skupinu obsahující 2 až 20 uhlíkových atomů nebo alkinylovou skupinu obsahující 3 až 20 uhlíkových atomů;

cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 7 uhlíkových atomů nebo cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 7 uhlíkových atomů, která je substituována hydroxylovou skupinou;

fenylovou skupinu, 4-chlorfenylovou skupinu, 2-methoxykarbonylfenylovou skupinu, p-tolylovou skupinu, 1,3-benzthiazol-2-yllovou skupinu nebo skupinu $-(CHR^6)_nCOOR^7$ nebo skupinu $-(CHR^6)_nCONR^8R^9$, kde n znamená 1 nebo 2,

R^6 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů,

R^7 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů, alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů, která je přerušena jedním až pěti atomy kyslíku nebo síry, cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 7 uhlíkových atomů, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo tolylovou skupinu,

R^8 a R^9 znamenají atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a

R^4 znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu.

Alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 20 uhlíkových atomů jsou například methylová skupina, ethylová skupina, n-propylová skupina, isopropylová skupina, n-butylová skupina, sek.-butylová skupina, terc.-butylová skupina, n-pentylová skupina, isopentylová skupina, n-hexylová

skupina, n-heptylová skupina, 1,1-dimethylbutylová skupina, n-oktylová skupina, 2-ethylhexylová skupina, isooktylová skupina (izomerní směs primární oktylové skupiny), n-nonylová skupina, terc.-nonylová skupina (izomerní směs), n-decylová skupina, 1,1,3,3-tetramethylbutylová skupina (t-oktylová skupina), n-dodecylová skupina, terc.-dodecylová skupina (směs obsahující jako hlavní složku 1,1,3,3,5,5-hexamethylhexylovou skupinu a 1,1,4,6,6-pentamethylhept-4-ylovou skupinu), n-tetradecylovou skupinu, n-hexadecylovou skupinu, n-oktadecylovou skupinu nebo n-eikosylovou skupinu.

Alkenylovými skupinami obsahujícími 2 až 20 uhlíkových atomů jsou například, vinylová skupina, allylová skupina (prop-2-enylová skupina), but-3-enylová skupina, pent-4-enylová skupina, hex-5-enylová skupina, okt-7-enylová skupina, dec-7-enylová skupina nebo dodec-11-enylová skupina. Výhodnou skupinou je allylová skupina.

Alkinylovými skupinami obsahujícími 3 až 20 uhlíkových atomů jsou například propargylová skupina, but-3-inylová skupina, hex-5-inylová skupina, okt-7-inylová skupina, dec-9-inylová skupina, dodec-11-inylová skupina, tetradec-13-inylová skupina, hexadec-15-inylová skupina, oktadec-17-inylová skupina nebo eikos-19-inylová skupina. Výhodnou skupinou je propargylová skupina.

Cykloalkylovými skupinami obsahujícími 5 až 9 uhlíkových atomů jsou například cyklopentylová skupina, cyklohexylová skupina, cykloheptylová skupina,

cyklooktylová skupina, cyklononylová skupina a zejména cyklohexylová skupina.

Alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 20 uhlíkových atomů a substituovanými fenylovou skupinou jsou například benzylová skupina, fenethylová skupina, alfa-methylbenzylová skupina, alfa,alfa-dimethylbenzylová skupina, fenylbutylová skupina, fenyl-alfa,alfa-dimethylpropylová skupina, fenylhexylová skupina, fenyl-alfa,alfa-dimethylbutylová skupina, fenyl-oktylová skupina nebo fenyl-alfa,alfa-dimethylhexylová skupina. Výhodnými skupinami jsou alfa-methylbenzylová skupina a alfa,alfa-dimethylbenzylová skupina.

Alkylovými skupinami substituovanými jednou nebo dvěma hydroxylovými skupinami jsou například 2-hydroxyethyllová skupina, 2-hydroxypropylová skupina, 2-hydroxybutylová skupina, 2-hydroxyhexylová skupina, 2-hydroxyoktylová skupina, 2-hydroxydecylová skupina, 2-hydroxydodecylová skupina, 2-hydroxytetradecylová skupina, 2-hydroxyhexadecylová skupina, 2-hydroxyoktadecylová skupina, 2-hydroxyeikosylová skupina nebo 2,3-dihydroxypropylová skupina. Výhodnými skupinami jsou 2-hydroxyethyllová skupina, 2-hydroxypropylová skupina a 2,3-dihydroxypropylová skupina.

Alkylovou skupinou obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů a substituovanou fenylovou a hydroxylovou skupinou, je například 1-fenyl-2-hydroxyethyllová skupina.

Alkylovou skupinou obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů a substituovanou kyano-skupinou je například 2-kyanoethyllová skupina.

Alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 20 uhlíkových atomů a přerušenu jedním až pěti atomy kyslíku nebo síry jsou například 3-oxapropyllová skupina, 3-thiapropyllová skupina, 3-oxabutyllová skupina, 3-thiabutyllová skupina, 3-oxapentyllová skupina, 3-thiapentyllová skupina, 3,6-dioxaheptylová skupina, 3,6,9-trioxadecyllová skupina nebo 3,6,9,12,15,18-hexaoxanonadecyllová skupina.

Skupinou R^1 je výhodně alkylová skupina obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů, výhodněji methyllová skupina nebo terc.butyllová skupina, nejvýhodněji methyllová skupina a skupiny R^2 a R^3 jsou výhodně stejné a jsou jimi alkylová skupina obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů nebo alkylová skupina obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů a substituovaná jednou nebo dvěma hydroxylovými skupinami, výhodně alkylová skupina obsahující 8 až 14 uhlíkových atomů a zejména n-oktylová skupina, terc.nonylová skupina, n-dodecyllová skupina nebo terc.dodecyllová skupina, 2-hydroxyethyllová skupina nebo 2,3-dihydroxypropyllová skupina.

Níže uvedené sloučeniny mohou být považovány za příklady zástupců sloučenin obecného vzorce I:

- a) sloučeniny obecného vzorce I, ve kterých
 R^1 = alkyl (methyl, terc.butyl, isopropyl, 2-ethylhexyl, 1,1-dimethylpropyl nebo 1,1-dimethylbutyl)

2,4-bis(2'-hydroxyethylthiomethyl)-6-methylfenol,
2,4-bis(2',3'-dihydroxypropylthiomethyl)-3,6-dimethylfenol,
2,4-bis(2'-acetyloxyethylthiomethyl)-3,6-dimethylfenol,
2,4-bis(2'-n-dekanoyloxyethylthiomethyl)-6-methylfenol,
2,4-bis(n-oktylthiomethyl)-6-methylfenol,
2,4-bis(n-dodecylthiomethyl)-6-methylfenol,
2,4-bis(terc.dodecylthiomethyl)-6-methylfenol,
2,4-bis(benzylthiomethyl)-6-methylfenol,
2,4-bis(2'-ethylhexyloxykarbonylmethylthiomethyl)-6-methylfenol,
2,4-bis(n-oktadecyloxykarbonylmethylthiomethyl)-3,6-dimethylfenol,

2,4-bis(methylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(ethylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(n-propylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(n-butylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(n-hexylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(n-oktylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(n-decylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(n-dodecylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(n-tetradecylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(n-hexadecylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(n-oktadecylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(n-eikosylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,

2,4-bis(isopropylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(sek.butylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(terc.butylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(2-ethylhexylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(1,1,3,3-tetramethylbutylthiomethyl)-6-terc.butyl-
fenol,
2,4-bis(1,1,3,3,5,5-hexamethylhexylthiomethyl)-6-terc.bu-
tylfenol,
2,4-bis[-(2,2,4,6,6-pentamethylheptyl)thiomethyl] -6-terc.-
butylfenol,
2,4-bis(prop-2-enylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(prop-2-inythiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(cyklohexylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(2-hydroxycyklohexylthiomethyl)-6-terc-butylfenol,
2,4-bis(fenylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(fenylthiomethyl)-3-methyl-6-terc.butylfenol,
2,4-bis(benzylthiomethyl)-6-terc-butylfenol,
2,4-bis(p-tolylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,
2,4-bis[2'-(2'-ethylhexyloxykarbonyl)ethylthiomethyl] -3-
methyl-6-terc.butylfenol,

dimethylester 2,4-bis-(3-karboxy-2-thiapropyl)-6-terc.bu-
tylfenolu,

dibutylester 2,4-bis(3-karboxy-2-thiapropyl)-6-tercbutyl-
fenolu,

dioktylester 2,4-bis(3-karboxy-2-thiapropyl)-6-terc.butyl-
fenolu,

didodecylester 2,4-bis(3-karboxy-2-thiapropyl)-6-terc.butylfenolu,

monomethylester 2,4-bis(3-karboxy-2-thiapropyl)-6-terc.butylfenolu,

dimethylester 2,4-bis(4-karboxy-2-thiabutyl)-6-terc.butylfenolu,

dioktylester 2,4-bis(4-karboxy-2-thiabutyl)-6-terc.butylfenolu,

di-(2-ethylhexyl)ester 2,4-bis(3-karboxy-2-thiapropyl)-6-terc.butylfenolu,

dimethylester 2,4-bis(3-karboxy-2-thiabutyl)-6-terc.butylfenolu,

dimethylester 2,4-bis(4-karboxy-3-methyl-2-thiapentyl)-6-terc.butylfenolu,

N,N-dimethylamid 2,4-bis(3-karboxy-2-thiapropyl)-6-terc.butylfenolu,

N,N-dihexylamid 2,4-bis(3-karboxy-2-thiapropyl)-6-terc.butylfenolu,

N,N-didodecyl 2,4-bis(3-karboxy-2-thiapropyl)-6-terc.butylfenolu,

N,N-dimethylamid 2,4-bis(4-karboxy-2-thiabutyl)-6-terc.butylfenolu,

N,N-dimethylamid 2,4-bis[3-karboxy-2-thiabutyl]-6-terc.butylfenolu,

N,N-dibutylamid 2,4-bis(4-karboxy-3-methyl-2-thiapentyl)-6-terc.butylfenolu,

dicyklohexylester 2,4-bis(3-karboxy-2-thiapropyl)-6-terc.butylfenolu,

difenylester 2,4-bis(3-karboxy-2-thiapropyl)-6-terc.butylfenolu,

dibenzylester 2,4-bis(3-karboxy-2-thiapropyl)-6-terc.butylfenolu,

di-p-tolyvester 2,4-bis(3-karboxy-2-thiapropyl)-6-terc.butylfenolu,

di-(3-thiabutyl)ester 2,4-bis(3-karboxy-2-thiapropyl)-6-terc.butylfenolu,

di-(3-oxabutyl)ester 2,4-bis(3-karboxy-2-thiapropyl)-6-terc.butylfenolu,

di-(N,N-dimethylamino-2-ethyl)ester 2,4-bis(3-karboxy-2-thiapropyl)-6-terc.butylfenolu,

diamid 2,4-bis(3-karboxy-2-thiapropyl)-6-terc.butylfenolu,

diamid 2,4-bis(4-karboxy-2-thiabutyl)-6-terc.butylfenolu,

2,4-bis(prop-2-enylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,

2,4-bis(prop-2-ynylthiomethyl)-6-terc.butylfenol,

2,4-bis[2-hydroxyethylthiomethyl]-6-terc.butylfenol,

2,4-bis[2-kyanoethylthiomethyl]-6-terc.butylfenol,

2,4-bis[(4-methoxyfenyl)thiomethyl]-6-terc.butylfenol,

2,4-bis[(4-chlorfenyl)-thiomethyl]-6-terc.butylfenol,

2,4-bis[(2-methoxykarbonylfenyl)thiomethyl]-6-terc.butylfenol,

2,4-bis[(1,3-benzthiazol-2-yl)thiomethyl]-6-terc.butylfenol,

2,4-bis[2,3-dihydroxypropylthiomethyl]-6-terc.butylfenol,

2,4-bis[(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)thiomethyl]-6-terc.butylfenol,

2,4-bis-[3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-2-thiabutyl]-6-terc.butylfenol,

2,4-bis[4-acetoxy-2-thiabutyl]-6-terc.butylfenol,

2,4-bis[3-formyl-2-thiabutyl] -6-terc.butylfenol,

2,4-bis[3-acetyl-2-thiabutyl] -6-terc.butylfenol,

2,4-bis(n-oktylthiomethyl)-6-isopropylfenol,

2,4-bis(n-dodecylthiomethyl)-6-isopropylfenol,

2,4-bis(n-oktylthiomethyl)-6-(2-ethylhexyl) fenol,

2,4-bis(n-dodecylthiomethyl)-6-(2-ethylhexyl) fenol,

2,4-bis(n-dodecylthiomethyl)-6-(1,1-dimethylpropyl) fenom,

2,4-bis((n-oktylthiomethyl)-6-(1,1-dimethylbutyl) fenol,

2,4-bis(n-dodecylthiomethyl)-6-(1,1-dimethylbutyl) fenol;

b) sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R^1 = cykloalkyl
(cyklohexyl)

2,4-bis(n-oktylthiomethyl)-6-cyklohexylfenol,

2,4-bis(n-dodecylthiomethyl)-6-cyklohexylfenol;

c) sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R^1 = fenyl nebo
tolyl

2,4-bis(n-oktylthiomethyl)-6-fenylfenol,

2,4-bis(n-dodecylthiomethyl)-6-fenylfenol,

2,4-bis(n-oktylthiomethyl)-6-p-tolylfenol,

2,4-bis(n-dodecylthiomethyl)-6-p-tolylfenol;

d) sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R^1 = alkyl substituovaný fenylem (benzyl, alfa, alfa-dimethylbenzyl)

2,4-bis(n-oktylthiomethyl)-6-benzylfenol,

2,4-bis(n-dodecylthiomethyl)-6-benzylfenol,

2,4-bis(n-dodecylthiomethyl)-6-(alfa, alfa-dimethylbenzyl)-fenol;

e) sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R^1 = alkenyl (prop-2-enyl) nebo alkynyl (prop-2-ynyl)

2,4-bis(n-oktylthiomethyl)-6-prop-2-enylfenol,

2,4-bis(n-dodecylthiomethyl)-6-prop-2-enylfenol,

2,4-bis(n-dodecylthiomethyl)-6-prop-2-ynylfenol.

Zejména vhodnými sloučeninami jsou sloučeniny obecného vzorce I popsané v patentu US 4,857,572, kde

R^1	R^2 a R^3	R^4	T.t. (°C)
methyl	n-oktyl	vodík	<20
methyl	n-oktyl	methyl	<20
methyl	n-dodecyl	vodík	28
methyl	n-dodecyl	methyl	43
t-butyl	n-dodecyl	methyl	40
methyl	benzyl	vodík	<20
methyl	$-\text{CH}_2\text{COOR}^7$, $R^7=2$ -ethylhexyl	vodík	<20

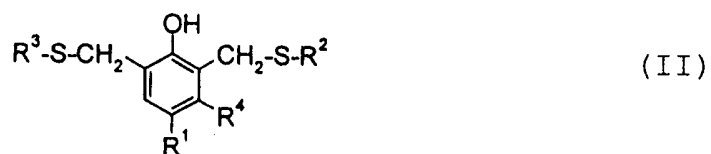
methyl	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	vodík	<20
methyl	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	vodík	<20
methyl	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	vodík	<20

nebo sloučeniny obecného vzorce I uvedené v patentu US 4,759,862, kde

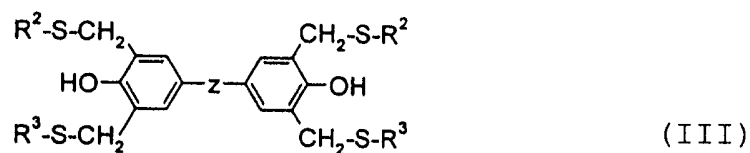
R^1	R^2 a R^3	R^4	T.t. (°C)
t-butyl	2-ethylhexyl	vodík	<20
t-butyl	n-oktyl	vodík	<20
t-butyl	n-dodecyl	vodík	<20
t-butyl	$-\text{CH}_2\text{COOR}^7$, $\text{R}^7=2\text{-ethylhexyl}$	vodík	<20
fenyl	$-\text{CH}_2\text{COOR}^7$, $\text{R}^7=2\text{-ethylhexyl}$	methyl	<20
t-butyl	terc.- C_8H_{17} -	vodík	<20
t-butyl	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	vodík	<20
t-butyl	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	vodík	<20

Nejvýhodnějšími inhibitory předčasného zesílení při vytlačování jsou 2,4-bis(n-oktylthiomethyl)-6-methylfenol a 2,4-bis(n-dodecylthiomethyl)-6-methylfenol.

Podle patentu US 5,008,459 je inhibitorem předčasného zesílení při vytlačování sloučenina obecného vzorce II



nebo sloučenina obecného vzorce III



nebo směs uvedených dvou sloučenin, přičemž v uvedených obecných vzorcích II a III R^1 , R^2 , R^3 a R^4 mají výše uvedené významy, a Z znamená -S- , $\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH(CH}_3\text{)-}$ nebo $\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-}$.

Dále uvedené sloučeniny mohou být považovány za příklady zástupců sloučenin obecného vzorce II:

2,6-bis(2'-hydroxyethylthiomethyl)-4-methylfenol,

2,6-bis(2','-dihydroxypropylthiomethyl)-4-methylfenol,

2,6-bis(2'-methylaminokarbonylethylthiomethyl)-4-fenylfenol,

2,6-bis(N,N-diethylaminokarbonylethylthiomethyl)-4-allylfenol,

2,6-bis(n-oktylthiomethyl)-4-methylfenol,
 2,6-bis(n-dodecylthiomethyl)-4-methylfenol,
 2,6-bis(n-oktylthiomethyl)-4-terc.butylfenol,
 2,6-bis(n-dodecylthiomethyl)-4-terc.butylfenol,
 2,6-bis(n-oktylthiomethyl)-4-(1',1',3',3'-tetramethylbutyl)fenol,
 2,6-bis(t-nonylthiomethyl)-4-terc.butylfenol,
 2,6-bis(t-dodecylthiomethyl)-4-terc.oktylfenol,
 2,6-bis(benzylthiomethyl)-6-methylfenol,
 2,6-bis(fenylthiomethyl)-4-terc.butylfenol,
 2,6-bis(2'-ethylhexyloxykarbonylmethylthiomethyl)-4-cyklohexylfenol,
 2,6-bis(2'-isooktyloxykarbonylmethylthiomethyl)-4-cyklohexylfenol,
 2,6-bis(n-oktadecyloxykarbonylmethylthiomethyl)-4-propargylfenol,
 2,6-bis[2'-(2'-ethylhexyloxykarbonyl)ethylthiomethyl]-4-terc.butylfenol.

Dále uvedené sloučeniny mohou být považovány za příklady zástupců sloučenin obecného vzorce III:

2,2-bis-[4',4"-dihydroxy-3',3",5',5"-tetrakis-(n-oktylthiomethyl)fenyl]propan,
 2,2-bis-[4',4"-dihydroxy-3',3",5',5"-tetrakis-(n-dodecylthiomethyl)fenyl]propan,
 bis-[4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetrakis-(n-oktylmethyl)fenylmethan,

bis-[4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetrakis-(n-dodecylthiomethyl)fenyl]methan,

2,2-bis-[4',4"-dihydroxy-3',3",5',5"-tetrakis-(2-ethylhexyloxykarbonylmethylthiomethyl)fenyl]propan,

2,2-bis-[4',4"-dihydroxy-3',3",5',5"-tetrakis-(2-isooktyloxykarbonylmethylthiomethyl)fenyl]propan.

Podle patentu US 5,091,099 je inhibitorem předčasného zesílení při vytlačování směs obsahující amin zvolený z množiny zahrnující:

difenylamin,

4-terc.butyldifenylamin,

4-terc.oktyldifenylamin,

4,4'-di-terc.butyldifenylamin,

2,4,4'-tris-terc.butyldifenylamin,

4-terc.butyl-4'-terc.oktyldifenylamin,

o,o'-, m,m'- nebo p,p'-di-terc-oktyldifenylamin,

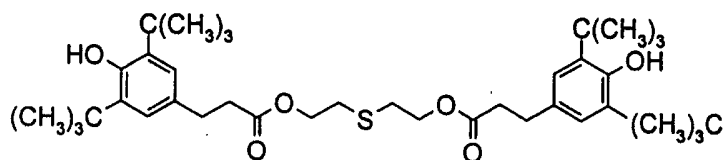
2,4-di-terc.butyl-4'-terc.oktyldifenylamin,

4,4'-di-terc.oktyldifenylamin,

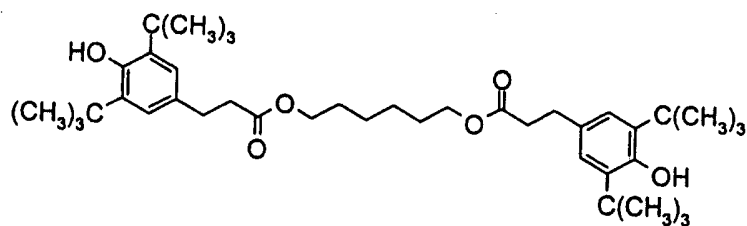
2,4-di-terc.oktyl-4'-terc.butyldifenylamin a

navíc fenol výše uvedeného obecného vzorce I, II nebo III nebo fenol z množiny zahrnující:

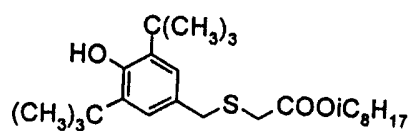
Fenol P



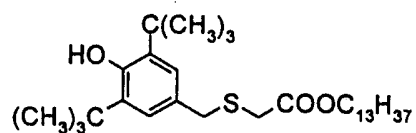
Fenol W



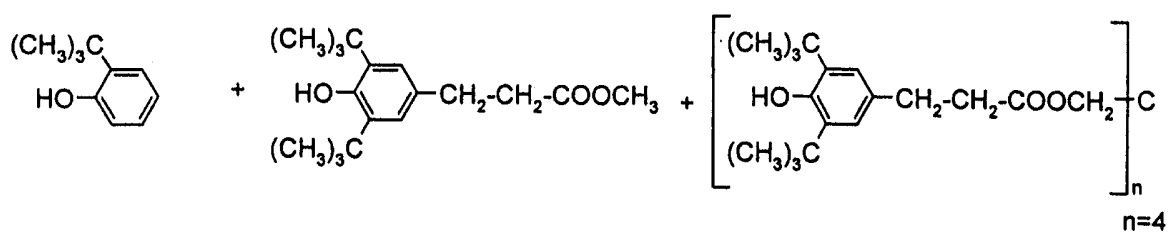
Fenol S



Fenol X



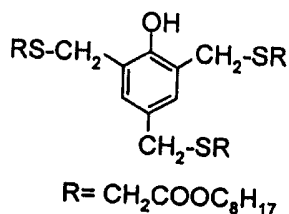
Fenol U



30 % hmotn. 30 % hmotn.

40 % hmotn.

Fenol V



Množství aromatických aminů ve směsi jsou následující:

ne vyšší než 5 % hmotn. difenylaminu (a),
 8 až 15 % hmotn. 4-terc.dibutyldifenylaminu (b),
 24 až 32 % hmotn. sloučenin zvolených z množiny (c)
 zahrnující:

- (c) (i) 4-terc.oktyldifenylamin,
- (c) (ii) 4,4'-di-terc.butyldifenylamin,
- (c) (iii) 2,4,4'-tris-terc.butyldifenylamin,

23 až 34 hmotn. sloučenin zvolených z množiny (d)
 zahrnující:

- (d) (i) 4-terc.butyl-4'-oktyldifenylamin,
- (d) (ii) o,o'-, m,m'- nebo p,p'-di-terc.oktyldifenylamin,
- (d) (iii) 2,4-di-terc.butyl-4'-terc.oktyldifenylamin, a

21 až 34 % hmotn. sloučenin zvolených z množiny (e)
 zahrnující:

- (e) (i) 4,4'-di-terc.oktyldifenylamin,
- (e) (ii) 2,4-di-terc.oktyl-4'-terc.butyldifenylamin,

vztaženo ve všech případech na celkovou hmotnost aminů.

Výhodným aminem je 4,4'-di-terc.oktyldifenylamin nebo Amin A, který je směsí 3 % hmotn. difenylaminu, 14 % hmotn. 4-terc.butyldifenylaminu, 30 % hmotn. (4-terc.oktyldifenylaminu, 4,4'-di-terc.butyldifenylaminu a 2,4,4'-tris-terc.butyldifenylaminu), 29 % hmotn. (4-terc.butyl-4'-

terc.oktyldifenylaminu, o,o'-, m,m'- nebo p,p'-di-terc.-oktyldifenylaminu a 2,4-di-terc.butyl-4'-terc.oktyldifenylaminu), 18 % hmotn. 4,4'-di-terc.oktyldifenylaminu a 6 % hmotn. 2,4-di-terc.oktyl-4'-terc.butyl-difenylaminu.

Příklady směsí vhodných jako inhibitory předčasného zesíťení při vytlačování jsou:

Amin A a Fenol P,

4,4'-di-terc.oktyldifenylamin a fenol P,

4,4'-di-terc.oktyldifenylamin a fenol S,

Amin A a Fenol U,

Amin A a Fenol V,

Amin A a fenol W a

Amin A a Fenol X.

Hmotností poměr aminu k Fenolu je roven 4 až 5 : 1.

Obzvláště vhodným kapalným inhibitorem předčasného zesíťení při vytlačování je směs 80 % hmotn. 4,4'-di-terc.-oktyldifenylaminu a 20 % hmotn. Fenolu P.

Sloučeniny obecných vzorců I, II a III se připravují o sobě známými postupy, které jsou popsány v patenech US 4,759,862 a US 4,857,572 (vzorec I) nebo v patentu US 5,008,459 (vzorce II a III).

Polyethylenem se zde rozumí homopolymer ethylenu nebo kopolymer ethylenu a minoritního podílu jednoho nebo více

alfa-olefinů obsahujících 3 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 4 až 8 uhlíkových atomů, a případně dienu, nebo směs takových homopolymerů a kopolymerů. Touto směsí může být mechanická směs nebo směs in situ. Příklady alfa-olefinů jsou propylen, 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten a 1-okten. Polyethylenem může být rovněž kopolymer ethylenu a nenasyceného esteru, jakým je vinylester, například vinylacetát, nebo ester kyseliny akrylové nebo ester kyseliny methakrylové.

Vhodnými polyethyleny jsou tak zvané vysokotlakové polyethyleny. Četné takové polymery jsou komerčně dostupné. Uvedenými vysokotlakovými polyethyleny jsou výhodně homopolymery ethylenu mající hustotu v rozmezí od 0,910 do 0,930 g/cm³. Tento homopolymer může mít rovněž index toku taveniny v rozmezí od asi 1 do asi 5 g za 10 minut, přičemž výhodně se tento index taveniny pohybuje v rozmezí od asi 0,75 do asi 3 g za 10 minut. Index toku taveniny se stanoví podle normy ASTM D-1238.

Zesítňovacím činidlem je organický peroxid zahrnující dialkylperoxydy, jako například dikumylperoxid, di-terc.butylperoxid, terc.butylkumylperoxid, 2,5-dimethyl-2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan, 2,5-dimethyl-2,5-di(t-amylperoxy)hexan, 2,5 dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan-3, 2,5-dimethyl-2,5-di(t-amylperoxy)hexin-3, alfa,alfa-di[(t-butylperoxy)isopropyl]benzen, di-terc.amylperoxid, 1,3,5-tri-[(t-butylperoxy)isopropyl]benzen, 1,3-dimethyl-3-(t-butylperoxy)butanol, 1,3-dimethyl-3-(t-butylperoxy)butanol, 1,3-dimethyl-3-(t-amylperoxy)butanol a jejich směsi. Dalšími vhodnými organickými peroxydy jsou: kyselina peroxojantarová, benzoylperoxid, terc.butylperoxy-2-ethylhexanoát, p-chlorbenzoylperoxid, terc.butylperoxyisobutoxid, terc.butylperoxyisopropylkarbonát, terc.butylperoxylaurát, 2,5-dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexan, terc.butylperoxyacetát, di-terc.diperoxy-

ftalát, kyselina terc.butylperoxymaleinová, cyklohexanon-peroxid a terc.butylperoxybenzoát. Výhodné jsou dialkylperoxydy.

Organické peroxydy mají teplotu rozkladu v rozmezí od 100 do 200 °C. Obzvláště výhodný je dikumyl peroxid mající teplotu rozkladu 150 °C.

Organický peroxid a inhibitor předčasného zesítnění při vytlačování se zapracují do polyethylenu známými postupy, například míšením v tavenině ve válcovém mlýnu, hnětacím vytlačovacím stroji nebo v mixéru při teplotě nižší než je teplota rozkladu peroxidu nebo smáčecím procesem, při kterém se kapalná směs inhibitoru předčasného zesítnění mísí s polymerem tak dlouho, až se veškerá uvedená kapalná směs vsákne do polymeru.

Inhibitor předčasného zesítnění při vytlačování může být přidán k polyethylenu buď před zpracovatelským procesem nebo v průběhu zpracovatelského procesu.

Množství inhibitoru předčasného zesítnění při vytlačování se pohybuje v rozmezí od 0,01 do 1 % hmotn., výhodně v rozmezí od 0,1 do 0,5 % hmotnosti.

Množství peroxidu se pohybuje v rozmezí od 0,5 do 5 % hmotn., výhodně v rozmezí od 1 do 3 % hmotnosti.

K polymeru může být případně přidán sojový olej v množství 1 až 3 % hmotn., výhodně v množství 2 % hmotn., za účelem stabilizace polymeru proti degradaci barvy.

V rámci výhodné formy provedení se způsob podle vynálezu provádí ve vytlačovacím stroji. Polyethylen nebo směs polyethylenu a peroxidu se zavede do vytlačovacího stroje a inhibitor předčasného zesítnění při vytlačování mající teplotu tání nižší než 50C a peroxid se například zavedou bočním vstupem do vytlačovacího stroje, výhodně potom, co byly podrobeny filtraci.

Vytlačená směs se potom zesítuje vystavením této směsi teplotě, která je vyšší než teplota, při které se rozkládá organický peroxid. Uvedené vytlačování může být provedeno tak, že vytlačená hmota obklopuje jeden nebo více elektrických vodičů, čímž se vytvoří středně- nebo vysokonapěťový kabel. Vodičem je buď tyčový vodič nebo je vodič již obklopen primární izolací nebo/a polovodičovou vrstvou. Takto povlečený vodič se potom vystaví teplotě, při které probíhá zesítování.

Uvedené zesítnění může být provedeno v libovolném vhodném konvenčním prostředku, jakým je například pec, nebo kontinuální vulkanizační trubice, přičemž se toto zesítnění provádí případně, avšak nikoliv nezbytně, pod dusíkovou atmosférou za zvýšeného tlaku.

Uvedená stabilizovaná kompozice je vhodná pro použití jako izolace středně- a vysokonapěťových kabelů. Napětí v případě středněnapěťových kabelů se pohybuje mezi 1 kV a 40 kV, zatímco napětí přicházející v úvahu v případě vysokonapěťových kabelů přesahuje uvedených 40 kV a zejména se pohybuje v rozmezí od 40 do 110 kV.

Výhodou vynálezu je překvapivě odolnost proti předčasnému zesítnění při vytlačovacích teplotách a to při zachování dostatečné rychlosti a hustoty zesítnění. Mechanické vlastnosti před a po tepelném stárnutí splňují požadavky odpovídajících průmyslových norem.

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně definován formulací patentových nároků a obsahem popisné části.

Příklady provedení vynálezu

Příprava kompozice

Nízkohustotní polyethylen ($d = 0,923 \text{ g/cm}^3$) typu Escorene LD 100 MED, komerčně dostupný u společnosti Exxon Mobil Chemical, se zahřeje na teplotu 90°C ve statické peci. Stabilizátor a peroxid se na vodní lázni zahřejí na teplotu 70°C . Čirá tavenina stabilizátoru a peroxidu se přidá k zahřátému polymernímu granulátu a získaná směs se udržuje v peci po dobu přibližně 60 minut. Každých deset minut se směs z pece vyjme a důkladně se protřepe. Tento postup se opakuje až do doby, kdy veškerá kapalná fáze vsákne do polymeru.

Příklady laboratorních výsledků

Odolnost proti předčasnému zesítnění při vytlačování

Za účelem simulování podmínek, při kterých se vytlačuje izolační plášť kabelu, dr odváží se 43 g každé z připravených kompozic a tyto navážky se potom ve formě taveniny míchají v laboratorním hnětači typu Brabender Plasticorder 814 300 při rychlosti otáčení 30 otáček za minutu a při výchozí teplotě hnětené hmoty 120 °C. Materiál se potom hněte při konstantní zátěži 2,0 kg až se dosáhne minimálního točivého momentu a kdy lze následně pozorovat pozoruhodné zvýšení točivého momentu. Doba předčasného zesítnění se určí jako časový úsek uplynulý mezi okamžikem dosažení minimálního točivého momentu a okamžikem, kdy se dosáhne zvýšení točivého momentu o 1 Nm. Čím delší je takto definovaná doba předčasného zesítnění, tím méně problému způsobí toto předčasné zesítnění v průběhu vytlačování. Získané výsledky jsou uvedeny v dále zařazené tabulce 1.

Zesíťovací process

Výroba zesíťných desek z nízkohustotního polyethylenu (tloušťka desek: 1,5 mm) se provádí ve třech kompresních formovacích strojích. V první formě se definované množství materiálu rozprostře v rámu a zahřívá až na teplotu 120 °C po dobu šesti minut. V průběhu této doby se tlak postupně zvyšuje z 0 na 15 MPa. V následujícím stupni se rám s deskami převede do druhého tvarovacího kompresního stroje, kde se ponechá po dobu 15 minut při teplotě 180 °C za účelem dokončení zesítnění. Nakonec se desky ochladí z teploty 180 °C na okolní teplotu v průběhu deseti minut.

Rychlost zesítnění v reometru

5 g každého vzorku se zahřeje na teplotu 180 °C v zařízení Moving Die Rheometer (Monsanto MDR 2000). Při testovací teplotě se vzorky vystaví periodicky se střídajícimu namáhání při konstantní amplitudě (3° torze při 1,66 Hz) až do okamžiku, kdy se dosáhne maximálního točivého momentu. Kritériem je konstantní rychlost zesíťení, která je mírou interakce mezi zesíťovacím činidlem a antioxidantem.

Tabulka 1

Product	Obsah	Doba předčasného zesíťení	Index účinnosti vytvrzení	Maximální točivý moment
Srovnávací	0,20 %	7,2 min	0,34 dNm	2,8 dNm
Vynález A	0,20 %	11,1 min	0,25 dNm	2,6 dNm
Vynález A	0,25 %	17,3 min	0,26 dNm	2,1 dNm
Vynález A	0,30 %	19,1 min	0,29 dNm	2,0 dNm
Vynález B	0,20 %	9,4 min	0,31 dNm	3,1 dNm
Vynález B	0,25 %	10,4 min	0,28 dNm	2,9 dNm
Vynález B	0,30 %	13,1 min	0,27 dNm	2,7 dNm

Srovnávací = 4,4'-thiobis(2-methyl-6-terc.butylfenol)

Vynález A = 2,4-bis(n-oktylthiomethyl)-6-methylfenol

Vynález B = směs 80 % hmotn. 4,4'-di-terc.oktyldifenyl-aminu a 20 % hmotn. Fenolu P.

Obsah gelu

Přítomné množství nerozpustného podílu obecně představuje míru dosaženého stupně zesíťení. Definovaná hmotnost zesíťených desek se vystaví působení rozpouštědla (toluen, xylen nebo dekalín) po dobu 24 hodin při teplotě 90 °C. Rozpustné podíly se odfiltrují skrze síto a vzorek se promyje toluenem a jak síto, tak i vzorek se promyje toluenem. Potom se síto a vzorek vysuší ve vakuové sušárně k dosažení konstantní hmotnosti.

Obsah gelu se stanoví podle následujícího vzorce:

$$\text{obsah gelu (\%)} = 100 (W_1 - W_2) / W_3$$

přičemž:

- W_1 = hmotnost síta a nerozpuštěného podílu po vakuovém vysušení,
- W_2 = hmotnost vyžíhaného prázdného síta před filtrací,
- W_3 = hmotnost polymerního vzorku.

Všechny získané výsledky (viz tabulka 2) jsou v typickém rozmezí, které lze očekávat při tomto typu aplikace.

Tabulka 2

Produkt	Obsah	Obsah gelu (xylen)	Obsah gelu (dekalin)
Srovnávací	0,20 %	89,3 %	90,0 %
Vynález A	0,20 %	89,8 %	91,7 %
Vynález A	0,25 %	88,5 %	90,5 %
Vynález A	0,30 %	87,6 %	89,6 %
Vynález B	0,20 %	91,0 %	92,2 %
Vynález B	0,25 %	89,8 %	91,1 %
Vynález B	0,30 %	88,8 %	90,7 %

Srovnávací = 4,4'-thiobis(2-methyl-6-terc.butylfenol)

Vynález A = 2,4-bis(n-oktylthiomethyl)-6-methylfenol

Vynález B = směs 80 % hmotn. 4,4'-di-terc.oktyldifenyl-aminu a 20 % Fenolu P.

Tepelné stárnutí a mechanické testy

Ze zesíťených desek (majících rozměry podle normy DIN 53-504-82) byla vyseknuta zkušební tělíska pro zkoušky tahem a tato zkušební tělíska byla rozdělena do čtyř skupin pro stárnutí v peci při teplotě 150 °C po dobu 0, 3, 10 a 14 dnů. Zkušební tělíska byla testována s cílem vyhodnocení zachování pevnosti v tahu a poměrného prodloužení. Všechny

získané výsledky (viz tabulky 3 a 4) jsou ve standardním rozmezí výsledků, které lze očekávat pro tuto aplikaci.

Tabulka 3

Produkt	Obsah	Pevnost v tahu po zesítní	Zachovaná pevnost v tahu po tepelném stárnutí při 150°C/10 dní	Zachovaná pevnost v tahu po tepelném stárnutí při 150°C/14 dní
Srovnávací	0,20 %	21,7 MPa	18,9 MPa	17,5 MPa
Vynález A	0,20 %	20,5 MPa	17,1 MPa	17,6 MPa
Vynález A	0,25 %	20,7 MPa	18,1 MPa	18,8 MPa
Vynález A	0,30 %	21,9 MPa	20,0 MPa	18,9 MPa
Vynález B	0,20 %	21,2 MPa	17,6 MPa	16,5 MPa
Vynález B	0,25 %	20,4 MPa	18,0 MPa	19,2 MPa
Vynález B	0,30 %	19,9 MPa	18,2 MPa	17,6 MPa

Srovnávací = 4,4'-thiobis(2-methyl-6-terc.butylfenol)

Vynález A = 2,4-bis(n-oktylthiomethyl)-6-methylfenol

Vynález B = směs 80 % hmotn. 4,4'-di-terc.oktyldifenyl-aminu a 20 % Fenolu P.

Tabulka 4

Produkt	Obsah	Relativní prodloužení po zesíťení	Zachované relativní prodloužení po tepelném stárnutí při 150°C/10 dní	Zachované relativní prodloužení po tepelném stárnutí při 150°C/14 DNí
Srovnávací	0,20 %	478 %	486 %	479 %
Vynález A	0,20 %	457 %	461 %	466 %
Vynález A	0,25 %	465 %	474 %	485 %
Vynález A	0,30 %	486 %	499 %	494 %
Vynález B	0,20 %	475 %	461 %	459 %
Vynález B	0,25 %	470 %	470 %	485 %
Vynález B	0,30 %	458 %	476 %	471 %

Srovnávací = 4,4'-thiobis(2-methyl-6-terc.butylfenol)

Vynález A = 2,4-bis(n-oktylthiomethyl)-6-methylfenol

Vynález B = směs 80 % hmotn. 4,4'-di-terc.oktyldifenyl-aminu a 20 % Fenolu P.

Snížené vypocování stabilizátorů

Zkoumá se, jak se chovají kapalně systémy ve srovnání s pevnými systémy. Skutečností je, že nadměrná tendence k

migraci stabilizátorů směrem k povrchu polymeru může způsobit četné problémy, mezi které patří úbytek aktivních radikálových skevenžrů a lepidlý povrchu způsobující slepování jednotlivých částic dohromady v průběhu skladování. O vypocování stabilizátorů a peroxidů je rovněž známo, že mají negativní dopad na vytlačovací proces a na získaný kabelový produkt a že výpotkový prach může zanášet filtry a způsobovat prokluzování odtahovaného produktu a mít takto za následek nestabilitu vytlačovacího procesu.

V rámci tohoto příkladu se porovnává vypocování nebo chování výpotků různých systémů po kondicionaci při teplotě 55 °C. Jak vzorek Vynález A, tak i vzorek Vynález B vykazují výrazné zlepšení, pokud o kompatibilitu s polymerem. To nabízí další možnost případného zvýšení obsahu přísad a zejména v případě, kdy je žádoucí vyšší odolnost proti předčasnému zesítení při vytlačování a kdy nejsou žádoucí problémy způsobené vypocováním.

Každá formulace se přechovává v peci při teplotě 55 °C za účelem simulování podmínek, za kterých dochází k vypocování antioxidantu. Po vhodném temperačním intervalu se alikvot formulace z pece vyjme, načež se vyhodnotí jeho povrch za účelem stanovení míry vypocování. Vzorky se promyjí methylenchloridem (asi 15 sekundový kontakt s polymerem) a roztok se potom převede do baňky s kulatým dnem a odpaří k suchu. Získaný zbytek se vyjme standardním roztokem a kvantitativně analyzuje za použití kapalinové chromatografie. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 5.

Tabulka 5

Produkt	Obsah	Vypocený stabilizátor v ppm po 7 dnech
Srovnávací	0,20 %	1430
Vynález A	0,20 %	30
Vynález A	0,25 %	40
Vynález A	0,30 %	50
Vynález B	0,20 %	50
Vynález B	0,25 %	60
Vynález B	0,30 %	80

Srovnávací = 4,4'-thiobis(2-methyl-6-terc.butylfenol)

Vynález A = 2,4-bis(n-oktylthiomethyl)-6-methylfenol

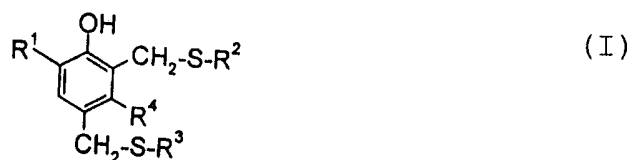
Vynález B = směs 80 % hmotn. 4,4'-di-terc.oktyldifenyl-
aminu a 20 % Fenolu P.

Další výhodné provedení vynálezu se týká použití výše popsaného inhibitoru předčasného zesíťení při vytlačování pro inhibici vykvétání (vypocování) z podkladového materiálu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kompozice, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje
 - a) polyethylen,
 - b) inhibitor předčasného zesítnění při vytlačování mající teplotu tání při atmosférickém tlaku nižší než 50 °C a
 - c) organický peroxid.

2. Kompozice podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m, že inhibitorem předčasného zesítnění při vytlačování je sloučenina obecného vzorce I



ve kterém

- R¹ znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů a substituovanou fenylovou skupinou, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 20 uhlíkových atomů, alkinylovou skupinu obsahující 3 až 20 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 9 uhlíkových atomů, fenylovou skupinu nebo tolylovou skupinu,
- R² a R³ nezávisle jeden na druhém znamenají alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů

nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů a substituovanou substituenty zvolenými z množiny zahrnující fenylovou skupinu, jednu nebo dvě hydroxylové skupiny, kyano-skupinu, formylovou skupinu, acetylovou skupinu a skupinu $-O-COR^5$, kde R^5 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů;

alkenylovou skupinu obsahující 2 až 20 uhlíkových atomů nebo alkinylovou skupinu obsahující 3 až 20 uhlíkových atomů;

cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 7 uhlíkových atomů nebo cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 7 uhlíkových atomů, která je substituována hydroxylovou skupinou;

fenylovou skupinu, 4-chlorfenylovou skupinu, 2-methoxykarbonylfenylovou skupinu, p-tolylovou skupinu,

1,3-benzthiazol-2-yllovou skupinu nebo skupinu

$-(CHR^6)_nCOOR^7$ nebo skupinu $-(CHR^6)_nCONR^8R^9$, kde

n znamená 1 nebo 2,

R^6 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů,

R^7 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů, alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů, která je přerušena jedním až pěti atomy kyslíku nebo síry, cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 7 uhlíkových atomů, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo tolylovou skupinu,

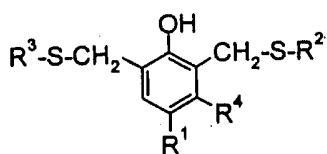
R^8 a R^9 znamenají atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a

R^4 znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu.

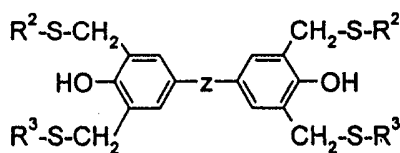
3. Kompozice podle nároku 2, v y z n a č e n á t í m, že v obecném vzorci I R^1 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů a R^2 a R^3 jsou stejné a znamenají alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů a substituovanou jednou nebo dvěma hydroxylovými skupinami.

4. Kompozice podle nároku 2 nebo 3, v y z n a č e n á t í m, že inhibitorem předčasného zesíťení při vytlačování je 2,4-bis(n-oktylthiomethyl)-6-methylfenol nebo 2,4-bis(n-dodecylthiomethyl)-6-methylfenol.

5. Kompozice podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m, že inhibitorem předčasného zesíťení při vytlačování je sloučenina obecného vzorce II nebo/a III



(II)



(III)

ve kterých

R^1 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů a substituovanou fenylovou skupinou, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 20 uhlíkových atomů, alkinylovou skupinu obsahující 3 až 20 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 9 uhlíkových atomů, fenylovou skupinu nebo tolylovou skupinu,

R^2 a R^3 nezávisle jeden na druhém znamenají alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů a substituovanou substituenty zvolenými z množiny zahrnující fenylovou skupinu, jednu nebo dvě hydroxylové skupiny, kyano-skupinu, formylovou skupinu, acetylovou skupinu a skupinu $-O-COR^5$, kde R^5 zname-

ná alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů;

alkenylovou skupinu obsahující 2 až 20 uhlíkových atomů nebo alkinylovou skupinu obsahující 3 až 20 uhlíkových atomů;

cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 7 uhlíkových atomů nebo cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 7 uhlíkových atomů, která je substituována hydroxylovou skupinou;

fenylovou skupinu, 4-chlorfenylovou skupinu, 2-methoxykarbonylfenylovou skupinu, p-tolylovou skupinu,

1,3-benzthiazol-2-ylovou skupinu nebo skupinu

$-(CHR^6)_nCOOR^7$ nebo skupinu $-(CHR^6)_nCONR^8R^9$, kde

n znamená 1 nebo 2,

R^6 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů,

R^7 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů, alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů, která je přerušena jedním až pěti atomy kyslíku nebo síry, cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 7 uhlíkových atomů, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo tolylovou skupinu,

R^8 a R^9 znamenají atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a

R^4 znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu, a

Z znamená $-S-$, $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$ nebo $-C(CH_3)_2-$.

6. Kompozice podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m, že inhibitorem předčasného zesíťení při vytlačování je směs obsahující amin zvolený z množiny zahrnující difenylamin,

4-terc.butyldifenylamin,

4-terc.oktyldifenylamin,

4,4'-di-terc.butyldifenylamin,

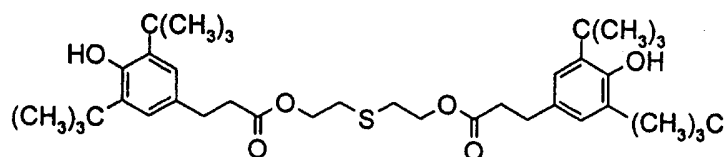
2,4,4'-tris-terc.butyldifenylamin,

4-terc.butyl-4'-terc.oktyldifenylamin,

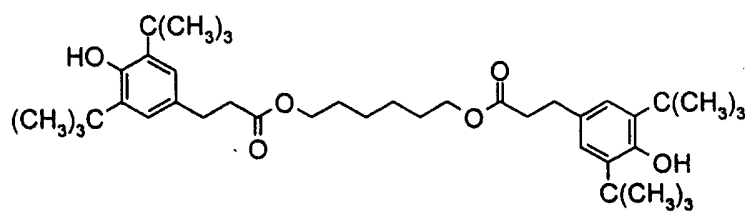
o,o'-, m,m'- nebo p,p'-di-terc-oktyldifenylamin,

2,4-di-terc.butyl-4'-terc.oktyldifenylamin,
 4,4'-di-terc.oktyldifenylamin,
 2,4-di-terc.oktyl-4'-terc.butyldifenylamin a
 navíc fenol obecného vzorce I, II nebo III podle nároků 2 a
 5 nebo fenol z množiny zahrnující:

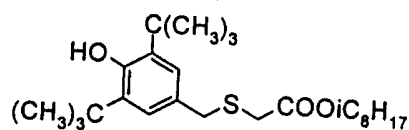
Fenol P



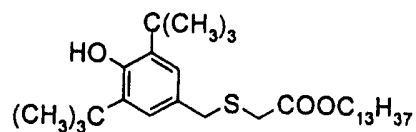
Fenol W



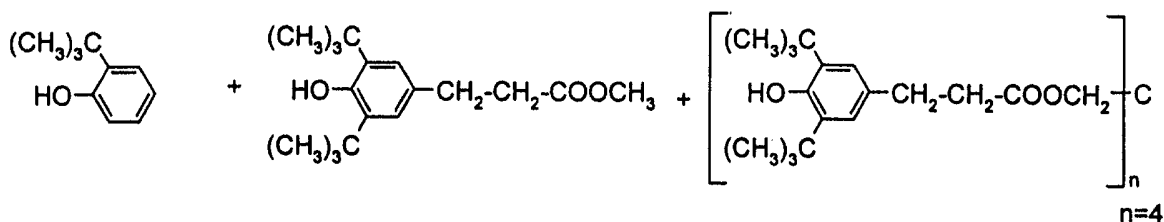
Fenol S



Fenol X



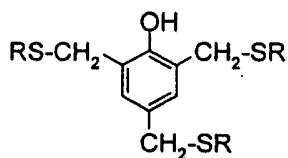
Fenol U



30 % hmotn. 30 % hmotn.

40 % hmotn.

Fenol V



7. Kompozice podle nároku V, v y z n a č e n á t í m, že aminem je 4,4'-di-terc.oktyldifenylamin neboli Amin A, který je směsí 3 % hmotn. difenylaminu, 14 % hmotn. 4-terc.butyldifenylaminu, 30 % hmotn. (4-terc.oktyldifenylaminu, 4,4'-di-terc.butyldifenylaminu a 2,4,4'-tris-terc.butyldifenylaminu), 29 % hmotn. (4-terc.butyl-4'-terc.oktyldifenylaminu, o,o'-, m,m'- nebo p,p'-di-terc.-oktyldifenylaminu a 2,4-di-terc.butyl-4'-terc.oktyldifenylaminu), 18 % hmotn. 4,4'-di-terc.oktyldifenylaminu a 6 % hmotn. 2,4-di-terc.oktyl-4'-terc.butyldifenylaminu.

8. Kompozice podle nároku 6, v y z n a č e n á t í m, že inhibitorem předčasného zesíťení při vytlačování je směs 80 % hmotn. 4,4'-di-terc.oktyldifenylaminu a 20 % hmotn. Fenolu P.

9. Kompozice podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m, že množství inhibitoru předčasného zesíťení při vytlačování činí 0,01 až 1 % hmotn. a množství peroxidu činí 0,5 až 5 % hmotnosti.

10. Způsob výroby zesíťené polyethylenové kompozice, v y - z n a č e n ý t í m, že se polyethylen nebo směs polyethylenů a peroxidu zavede do vytlačovacího stroje a inhibitor předčasného zesíťení při vytlačování mající teplotu tání nižší než 50 °C nebo tento inhibitor a peroxid se přidají do uvedeného vytlačovacího stroje a extrudát se potom zesíťuje vystavením působení teploty, která je vyšší než teplota, při které se rozkládá organický peroxid.

11. Použití kompozice podle nároku 1 jako kabelové izolace středněnapětových a vysokonapětových kabelů.

Zastupuje: