



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.09.1969 (P. 135 795)

Pierwszeństwo: 13.09.1968 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.04.1976

MKP C08c 11/40

Int. CL.² C08L 7/00
C08L 9/00

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika
Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania wyrobów gumowych odpornych na działanie ozonu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wyrobów gumowych odpornych na działanie ozonu.

Jak wiadomo na wyrobach otrzymanych przez wulkanizację kauczuku naturalnego lub syntetycznego powstają pęknięcia przy działaniu na ich powierzchnię naprężeń mechanicznych i atmosfery. Naprężenia mechaniczne mogą mieć charakter zarówno statyczny, jak też dynamiczny. Wiadomo również, że pęknięcia powoduje ozon zawarty w nieznacznych ilościach w atmosferze, a w związku z tym przy wytwarzaniu wyrobów odpornych na pęknięcia ważny jest dobór odpowiedniego elastomeru. Przykładowo odporność na pęknięcia wykazują elastomery nasycone całkowicie lub nasycone w znacznym stopniu, np. kauczuk silikonowy lub butylowy. Natomiast elastomery o szerokim zastosowaniu w przemyśle gumowym, jak kauczuk naturalny i syntetyczny, kauczuk nienasycony, np. butadienostyrenowy są bardzo podatne na pęknięcia.

Sposób wytwarzania wyrobów gumowych odpornych na działanie ozonu według wynalazku polega na tym, że wprowadza się związki o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, R_2 i R_3 oznaczają rodniki węglowodorowe zawierające do 4 atomów węgla, które razem mogą tworzyć nasycony pierścień karbocykliczny, lub nasycony pierścień karbocykliczny podstawiony rodnikiem metylowym, R_4 i R_5 oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe o 1—12 ato-

2

mach węgla, ewentualnie podstawione lub grupy metoksyłowe lub etoksyłowe, przy czym gdy R_4 lub R_5 oznacza atom wodoru to R_5 lub R_4 oznacza rodnik alkilowy o 2—12 atomach węgla lub grupę metoksyłową lub etoksyłową, stanowiące doskonały środek przeciwozonowy, zwłaszcza dla kauczuku naturalnego lub nienasyconego kauczuku syntetycznego.

Wyroby gumowe uodpornione wymienionymi związkami sposobem według wynalazku, wykazują przy badaniu statycznym znaczną przewagę nad wyrobami uodpornionymi za pomocą związków podanych we francuskim opisie patentowym nr 1420036, a mianowicie opóźnione powstawanie pęknięć i zwolnione powiększanie się pęknięć. Ponadto uodporniają one wyroby gumowe na działanie tlenu.

Związki o wzorze 1 łatwo wprowadza się do kauczuku, np. w ilości 0,1—5,0 części wagowych, korzystnie 0,5—3,0 części wagowych w stosunku do elastomeru.

Związki o wzorze 1, stanowiące środek przeciwozonowy, można wprowadzić do polimeru razem ze znanymi dodatkami, a także z innymi znanymi środkami przeciwozonowymi.

Środek przeciwozonowy o wzorze 1 można stosować do kauczuku naturalnego i nienasyconych kauczuków syntetycznych, zawierających wiązania podwójne, np. do polimerów butadienu, izoprenu, dwumetylobutadienu i ich homologów, następnie

kopolimerów sprzężonych dwuolefin i polimeryzujących związków winylowych, np. styrenu, metylo-styrenu, dwuwinylobenzenu, akrylonitrylu, metakrylonitrylu, akrylanów i metakrylanów oraz do kopolimerów otrzymanych z izoolefin, np. izobutyleny lub ich homologów i nieznacznych ilości sprzężonych dwuolefin. Ponadto chroni on polimery chlorobutadienu oraz kopolimery chlorobutadienu i jedno- i/lub dwuolefin lub polimeryzujących związków winylowych.

W sposobie według wynalazku stosuje się przykładowo następujące związki:

3,3-dwumetylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalina, 3,3,6-lub -7-trójmetylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalina (wzór 12), 2,3,3-trójmetylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalina, 2,3,3,6-lub -7-czterometylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalina, 2,3,3,5-czterometylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalina, 2,3,3,5,7-pięciometylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalina, 3-etylo-3-n-butylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalina, 3-etylo-3-n-butylo-6-lub -7-metylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalina, 3-spiro-cykloheksylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalina, 3-spiro-cykloheksylo-6-lub -7-metylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalina, 2-metylo-3-spirocycloheksylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalina, 3,3-dwumetylo-6-lub -7-III-rzęd.-butylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalina, 3,3-dwumetylo-6-lub -7-i-nonylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalina, 3,3-dwumetylo-6-lub -7-III-rzęd.-dodecylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalina, 3,3-dwumetylo-6-lub -7-metoksy-1,2,3,4-czterowodorochinoksalina, 3,3-dwumetylo-6-lub -7-etoksy-1,2,3,4-czterowodorochinoksalina, 2-metylo-3,3-dwumetylo-6-lub -7-metoksy-1,2,3,4-czterowodorochinoksalina (wzór 13).

Stosowane w sposobie według wynalazku związki o wzorze 1, można wytworzyć przez kondensację o-fenylenodwuamin z odpowiednimi α -chlorowco-ketonami i następnie redukcję katalityczną otrzymanych dwuwodorochinoksalin.

Przebieg reakcji przedstawia schemat 1.

Stwierdzono ponadto, że 3,3-dwualkilo-czterowodorochinoksaliny ewentualnie podstawione o wzorze 1 można wytworzyć przez redukcję dwu-N-tlenków 2-alkiloamino-3,3-dwualkilochinoksalin w temperaturze zbliżonej do pokojowej, np. 20–30°C i następnie uwodornienie w temperaturze około 60–200°C z odszczepieniem grupy aminowej. Otrzymuje się w ten sposób 3,3-dwualkilo-czterowodorochinoksaliny, których nie można otrzymać lub otrzymuje się z trudnością innymi sposobami. Przebieg reakcji przedstawia schemat 2, przy czym redukcji poddaje się związek o wzorze 14, w którym symbole R_1 , R_2 , R_3 , R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie, a R_6 oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy, R_7 oznacza rodnik alkilowy lub cykloalkilowy, przy czym R_6 i R_7 mogą być połączone w postaci pierścienia zawierającego dalszy heteroatom, np. N, S lub O. Rodniki R_6 i R_7 mogą zawierać np. 1–12 atomów węgla, natomiast rodnik R_1 korzystnie stanowi niższy rodnik alkilowy zawierający do 4 atomów węgla. Rodniki R_4 i R_5 mogą zawierać 1–12 atomów węgla i mogą być podstawione, np. niższymi grupami alkoksylowymi, jak grupa metoksylowa, etoksylowa lub propoksy-

lowa lub atomami chlorowca, np. atomem chloru.

Redukcję można przeprowadzić w znany sposób w środowisku rozpuszczalników, np. alkoholi i eterów, zwłaszcza metanolu i czterowodorofuranu.

W pierwszym etapie redukcji ulegają w temperaturze od 20°C do 40°C, korzystnie od 10°C do 30°C grupy N-tlenkowe, następnie w temperaturze 60–200°C, korzystnie 70–150°C reakcję doprowadza się do końca z jednoczesnym odszczepieniem grupy aminowej w postaci aminy o wzorze 15.

Kończącą obróbkę przeprowadza się przez wytrącenie wodą lub destylację otrzymanych związków.

Jako katalizatory reakcji redukcji stosuje się metale szlachetne, np. platynę i pallad oraz nikiel Raneya, kobalt Raneya i Ni na nośnikach.

Jako związki wyjściowe w procesie stosuje się przykładowo następujące dwu-N-tlenki 2-alkiloamino-2,3-dwuodoro-3,3-dwualkilochinoksalin: dwu-N-tlenek 2-metyloamino-3,3-dwumetylo-2,3-dwuodorochinoksaliny, 2-etyloamino-3,3-dwumetylo-2,3-dwuodorochinoksaliny, 2-cykloheksyloamino-3,3-dwumetylo-2,3-dwumetylo-6-lub -7-metylo-2,3-dwuodorochinoksaliny, 2-cykloheksyloamino-3,3-dwumetylo-6-lub -7-metoksy-2,3-dwuodorochinoksaliny, 2-cykloheksyloamino-3,3-dwumetylo-6-lub -7-etoksy-2,3-dwuodorochinoksaliny, 2-cykloheksylo-3,3-dwumetylo-6-lub -7-chloro-2,3-dwuodorochinoksaliny, 2-morfolino-3,3-dwumetylo-2,3-dwuodorochinoksaliny, 2-piperydino-3,3-dwumetylo-2,3-dwuodorochinoksaliny, 2-pirolidino-3,3-dwumetylo-2,3-dwuodorochinoksaliny, 2-cykloheksyloamino-3,3-dwumetylo-2,3-dwuodorochinoksaliny, 2-cykloheksyloamino-3,3-dwumetylo-6-lub -7-metylo-2,3-dwuodorochinoksaliny, 2-cykloheksyloamino-3,3-dwumetylo-6-lub -7-metoksy-2,3-dwuodorochinoksaliny, 2-cykloheksyloamino-3,3-dwumetylo-6-lub -7-etoksy-2,3-dwuodorochinoksaliny, 2-cykloheksyloamino-3-spiro-cykloheksenylo-2,3-dwuodorochinoksaliny, 2-cykloheksyloamino-3-spiro-metylocykloheksenylo-6-lub -7-metylo-2,3-dwuodorochinoksaliny, 2-morfolino-3,3-dwumetylo-6-lub -7-metylo-2,3-dwuodorochinoksaliny, 2-cykloheksyloamino-2-metylo-3,3-dwumetylo-2,3-dwuodorochinoksaliny, 2-piperydino-2-metylo-3,3-dwumetylo-6-lub -7-metoksy-2,3-dwuodorochinoksaliny.

Podanym sposobem wytwarza się przykładowo następujące związki: 3,3-dwumetylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalinę, 3,3-dwumetylo-6-lub -7-metylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalinę, 3,3-dwumetylo-6-lub -7-metoksy-1,2,3,4-czterowodorochinoksalinę, 3,3-dwumetylo-6-lub -7-etoksy-1,2,3,4-czterowodorochinoksalinę, 2-metylo-3,3-dwumetylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalinę, 2-metylo-3,3-dwumetylo-6-lub -7-metylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalinę, 3-spiro-cykloheksylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalinę, 3-spiro-cykloheksylo-6-lub -7-metylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalinę, 3-spiro-metylocykloheksylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalinę, 3-spiro-metylocykloheksylo-6-lub -7-metylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksalinę. Stosowane jako związki wyjściowe dwu-N-tlenki 2-alkiloamino-3,3-dwu-alkilo-2,3-dwuodorochinoksalin można wytworzyć

przez reakcję benzofuroksanów z zasadami Schiffa (ketoiminy) lub enaminami, których beta atomy węgla są podwójnie alkilowane. Reakcję na przykładzie reakcji metylobenzofenoksanu z N-cykloheksylo-1-metylo-2,2-dwumetyloketoiną przedstawia schemat 3. Końcowy produkt otrzymany z podanych substratów jest mieszaniną dwóch związków różniących się położeniem łożnika metylowego w pierścieniu benzofuroksanu, a mianowicie dwu-N-tlenku 2-cykloheksyloamino-2-metylo-3,3-dwumetylo-6-i-7-metylo-2,3-dwuwodorochinoksaliny.

Izomer z podstawnikiem w położeniu 6 jest z reguły produktem głównym w przypadkach, w których benzofuroksan zawiera podstawnik.

Przykład I. W walczarce laboratoryjnej wykonano mieszaniny typu mieszanin stosowanych do bieżników opon samochodowych z następujących składników: 100,0 części wagowych modyfikowanego olejem kauczuku styrenowo-butadienowego (37,5 części wagowych oleju na 100 części wagowych elastomeru), 5,0 części wagowych tlenku cynku, 55,0 części wagowych sadzy ISAF, 4,0 części wagowe oleju mineralnego jako zmniejszacza, 0,6 części wagowej parafiny, 2,0 części wagowe kwasu stearynowego, 1,3 części wagowej 2-benzotiazylu-N-cykloheksylosulfonamidu, 1,6 części wagowej siar-

ki, 0 lub 2,0 części wagowe środka przeciwozonowego niżej wymienionego. Z otrzymanych mieszanin zwulkanizowano próbki o wymiarach 0,4×4,5×4,5 cm lub 0,4×4,5×5,5 cm (wulkanizacja w prasie w temperaturze 151°C w ciągu 30 minut). Próbki napięto w ramach z tworzywa sztucznego używając dla poszczególnych próbek wydłużenia wynoszące 10, 20, 35 i 60.

Próbki bez zasłony poddano działaniu atmosfery z kierunku południowego. W określonych odstępach czasu podanych w tablicy określono pęknięcia, zarówno pod względem ilości pęknięć widocznych okiem, jak ich przeciętnej długości i oznaczono wynik oceny następującymi liczbami umownymi dla ilości pęknięć.

0 oznacza brak pęknięć, 1 oznacza 1—3 pęknięcia, 2 oznacza 4—9 pęknięć, 3 oznacza 10—27 pęknięć, 4 oznacza 28—81 pęknięć, 5 oznacza 82—243 pęknięć, 6 oznacza ponad 244 pęknięć, natomiast dla przeciętnej długości 0 oznacza brak pęknięć, 1 oznacza pęknięcie ledwo widoczne, 2 oznacza pęknięcie do 1 mm, 3 oznacza pęknięcie 1—3 mm, 4 oznacza pęknięcie 3—8 mm, 5 oznacza pęknięcie ponad 8 mm.

W podanej tablicy oba pomiary oddzielone są skośną linią, przy czym pierwsza liczba oznacza liczbę pęknięć.

Tablica I

Środek przeciwozonowy	Wydłużenie %	Pomiary po czasie w dniach					
		0	7	14	21	28	42
Bez dodatku	10 20 35 60	0/0 0/0 0/0 0/0	0/0 3/1 4/1 5/1	5/1 6/1 6/1 6/1	5/1 6/1 6/1 6/1	5/2 6/2 6/2 6/2	5/2 6/2 6/2 6/2
2,0 części wagowe 2,3,6- lub 7-trójmetylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksaliny według francuskiego opisu patentowego nr 1420036 /dla porównania	10 20 35 60	0/0 0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0 3/1	0/0 2/1 3/1 5/1	0/0 2/1 3/1 5/1	4/1,5 5/2 5/2 5/2	5/2 6/2 6/2 6/2
2,0 części wagowe 3,3,6- lub 7-trójmetylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksaliny	10 20 35 60	0/0 0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0 2/1	0/0 0/0 0/0 3/1	0/0 0/0 0/0 3/2
2,0 części wagowe 3,3-dwumetylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksaliny	10 20 35 60	0/0 0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0 3/1	0/0 0/0 0/0 3/2	0/0 0/0 2/1 3/2
2,0 części wagowe 3-spiro-cykloheksylo-6- lub 7-metylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksaliny	10 20 35 60	0/0 0/0 0/0 0/0	0/0 3/2 4/2 5/2	0/0 3/2 5/2 5/2	0/0 4/2 5/2 6/2	0/0 4/2 5/2 6/2	0/0 4/2 5/2 6/2
2,0 części wagowe 2,3,3,6- lub 7-czterometylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksaliny	10 20 35 60	0/0 0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 2/1 3/1	0/0 3/1 3/1,5 4/2	0/0 3/1
2,0 części wagowe 2,3,3-trójmetylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksaliny	10 20 35 60	0/0 0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0 0/0	0/0 0/0 0/0 3/1	0/0 0/0 2/1 3/2	

Przykład II. W walcierce laboratoryjnej otrzymano mieszaniny z następujących składników: 100,0 części wagowych Smoked Sheets, 48,0 części wagowych sadzy ISAF, 5,0 części wagowych tlenku cynku, 4,0 części wagowej oleju mineralnego jako

gowych siarki, 0,6 części wagowej 2-benzotiazylu-N-cykloheksylosulfonamidu, 0 lub 2 części wagowe środka przeciwozonowego podanego niżej.

Z mieszanin wykonano przez wulkanizację próbki (wulkanizacja w prasie w temperaturze 143°C w ciągu 25 minut). Próby oraz ocenę wyników przeprowadzono według przykładu I.

Tablica II

Środek przeciwozonowy	Wydłużenie w %	Pomiary po czasie w dniach					
		0	7	14	21	28	42
Bez dodatku	10	0/0	0/0	5/1	6/2	6/2	6/2
	20	0/0	0/0	6/1	6/2	6/2	6/2
	35	0/0	0/0	6/1	6/2	6/2	6/2
	60	0/0	0/0	6/1	6/2	6/2	6/2
2,0 części wagowe 3,3-dwumetylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksaliny	10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	35	0/0	0/0	0/0	3/1	3/1	3/1
	60	0/0	0/0	3/1	4/1	4/1,5	4/1,5
2,0 części wagowe 3,3,6- lub 7-trójmetylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksaliny	10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	60	0/0	0/0	0/0	4/1	4/1,5	4/1,5

Przykład III. 630 g (2,08 mola) mieszaniny składającej się z dwu-N-tlenku 2-cykloheksyloamino-3,3-dwumetylo-6-metylodwuwodorochinoksaliny i 2-cykloheksyloamino-3,3-dwumetylo-7-metylo-dwu-wodorochinoksaliny oraz 120 g niklu Raneya wprowadzono do 2,5 litra metanolu i uwodorniono w autoklawie w temperaturze 25°C. Po zakończeniu poboru wodoru podwyższono temperaturę do 100°C i doprowadzono uwodornianie do końca w temperaturze 150°C. Po odsączeniu katalizatora, odpędzeniu rozpuszczalnika i powstałej cykloheksyloaminy pozostałość przedestylowano. Otrzymano 270 g produktu o temperaturze wrzenia 115–125°C pod ciśnieniem 0,3 mmHg. Destylat po rozpuszczeniu i wytrąceniu z benzyny została się i topi w temperaturze 59–60°C.

Analiza. Dla wzoru $C_{11}H_{16}N_2(176)$ obliczono: 15,92 N; otrzymano 15,9% N.

Otrzymany produkt jest mieszaniną składającą się z 3,3-dwumetylo-6-metyloczterowodorochinoksaliny i 3,3-dwumetylo-7-metylo-czterowodorochinoksaliny. Mieszaninę rozdzielono na składniki na drodze chromatograficznej.

W sposób analogiczny otrzymano z odpowiednich substancji wyjściowych związki zestawione w tablicy III.

Tablica III

Przykład nr	Produkt	Temp. wrzenia pod ciśn. w mm Hg w °C	Analiza	Wydajność w % teorii
IV	związek o wzorze 2	44–45	Obliczono: 74,0% C, 8,64% H, 17,26% N; otrzymano: 73,9% C, 8,7% H, 17,1% N	49,0
V	związek o wzorze 3	—	Obliczono: 68,7% C, 8,33% H, 14,56% N; otrzymano: 68,7% C, 8,9% H, 14,4% N	64,5
VI	związek o wzorze 4	58–60	Obliczono: 74,9% C, 9,1% H, 15,9% N; otrzymano: 75,1% C, 9,2% H, 15,9% N	43
VII	Mieszanina składająca się z 80% związku o wzorze 5 i 20% związku o wzorze 6	37–38	Obliczono: 75,8% C, 9,48% H, 14,73% N; otrzymano: 76,0% C, 9,5% H, 15,0% N	70,5

VIII	związek o wzorze 7	132—137 0,5 mm Hg	Obliczono: 70,8% _C , 9,0% _H , 12,73% _N ; otrzymano: 71,0% _C , 9,3% _H , 12,5% _N	30
IX	związek o wzorze 8	155—165°C 0,5 mm Hg	Obliczono: 77,4% _C , 9,67% _H , 12,91% _N ; otrzymano: 77,4% _C , 9,7% _H , 13,4% _N	70

Związek wyjściowy użyty do otrzymywania związku o wzorze 4 otrzymano w sposób następujący: 85,5 g benzofuroksanu i 105 g N-cykloheksylo-1-metylo-2,2-dwumetyloketoininy (zasada Schiffa otrzymana z cykloheksyloaminy i metyloizopropylketonu (wprowadzono przy mieszaniu do 400 ml metanolu. Temperatura wzrosła do 25°C i jednocześnie wytworzył się roztwór. Po 12 godzinach wykrystalizowało 100 g dwu-N-tlenku 2-cykloheksylo-2-metylo-3,3-dwumetylodwuodorochinoksaliny. Czerwone kryształy po rozpuszczeniu i ponownym wytrąceniu z metanolu topią się w temperaturze 129—131°C. Dla związku o wzorze 9, wzór sumaryczny $C_{17}H_{25}N_3O_2$ (301)

obliczono: 67,2%_C, 8,31%_H, 13,95%_N; otrzymano: 67,2%_C, 8,60%_H, 13,95%_N.

W sposób analogiczny otrzymano z odpowiednio podstawionych benzofuroksanów związek o wzorze 10 w postaci czerwonych kryształów o temperaturze topnienia 147—148°C, związek o wzorze 11 w postaci czerwonych kryształów w temperaturze topnienia 128—130°C, które służą jako związki wyjściowe do otrzymania produktów według przykładów VII i VIII.

Przykład X. Do zawiesiny 33 g (0,3 mola) o-fenilenodwuaminy w 150 ml metanolu wprowadzono 36 g (0,3 mola) 2-chloro-2-metylo-butanonu-3 i utrzymano przy wrzeniu w ciągu 4 godzin, następnie ochłodzono, dodano 20 ml 45% wodnego roztworu NaOH i 150 ml wody, wytrącony osad odsączono i przemyto mieszaniną metanol—woda w stosunku objętościowym 1:1.

Otrzymano 39 g (75% wydajności teoretycznej) 2,3,3-trójmetylo-3,4-dwuodorochinoksaliny w postaci beżowo zabarwionych kryształów topiących się w temperaturze 143—148°C po rozpuszczeniu i wytrąceniu z mieszaniny benzen—lekka benzyna. Analiza: Dla wzoru $C_{11}H_{14}N_2$ (174,2) obliczono: 75,8%_C, 8,1%_H, 16,1%_N; otrzymano: 75,7%_C, 8,2%_H, 16,1%_N.

Do roztworu 61 g 2,3,3-trójmetylo-3,4-dwuodorochinoksaliny w 300 ml czterowodorofuranu wprowadzono 20 g niklu Raneya „B” i zredukowano w autoklawie za pomocą wodoru w temperaturze 110°C, następnie katalizator odsączono, rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem a oleistą pozostałość rozpuszczono w lekkiej benzynie. Po krótkim staniu wytrąciły się kryształy, które odsączono, przemyto lekką benzyną. Otrzy-

mano: 30 g 2,3,3-trójmetylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksaliny w postaci żółtawych kryształów topiących się w temperaturze 65—67°C. Produkt jest identyczny z 2,3,3-trójmetylo-1,2,3,4-czterowodorochinoksaliną otrzymaną według przykładu V.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wyrobów gumowych odpornych na działanie ozonu, **znamienny tym**, że jako środek przeciwozonowy, zwłaszcza do kauczuku naturalnego lub nienasyconego kauczuku syntetycznego stosuje się związki o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, R_2 i R_4 oznaczają rodniki węglowodorowe zawierające do 4 atomów węgla, które razem mogą tworzyć nasycony pierścień karbocykliczny lub nasycony pierścień karbocykliczny podstawiony rodnikiem metylowym, R_4 i R_5 oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe o 1—12 atomach węgla, ewentualnie podstawione lub grupy metoksyłowe lub etoksyłowe, przy czym w przypadku gdy R_4 lub R_5 oznacza atom wodoru, to R_5 lub R_4 oznacza rodnik alkilowy o 2—12 atomach węgla lub grupę metoksyłową, lub etoksyłową.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają znaczenie podane w zastrz. 1, w ilości 0,1—5,0 części wagowych w stosunku do wyrobu gumowego.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 2.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 5.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 6.

6. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę składającą się z 80% związku o wzorze 5 i 20% związku o wzorze 6.

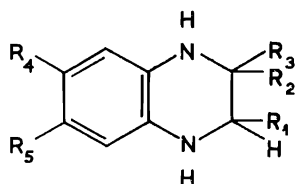
7. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 4.

8. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 7.

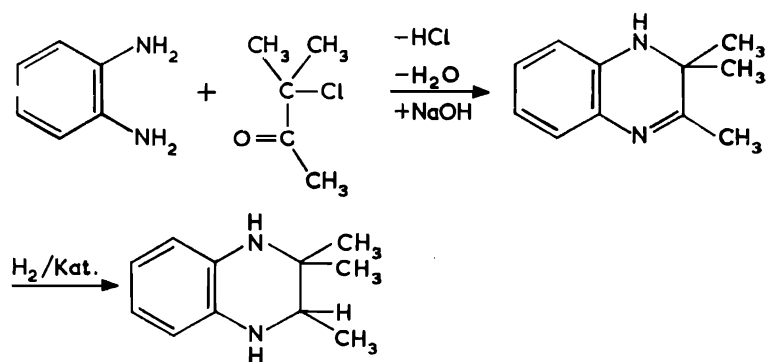
9. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 12.

10. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 13.

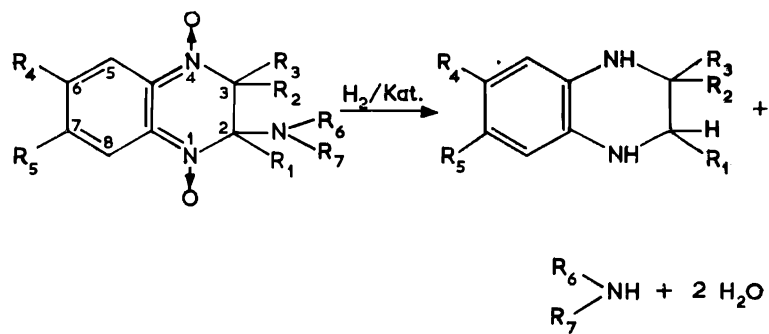
11. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 8.



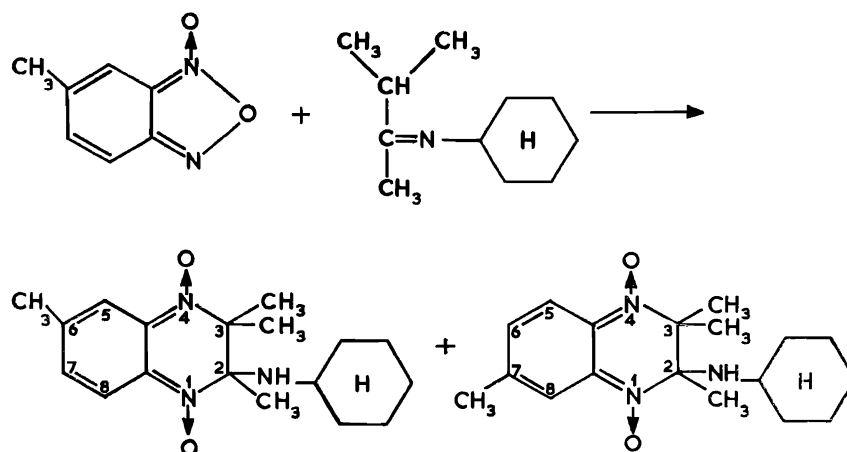
WZÓR 1



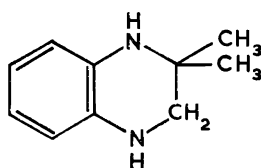
SCHEMAT 1



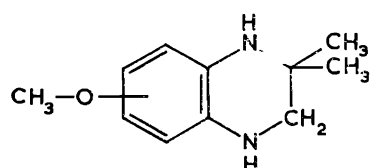
SCHEMAT 2



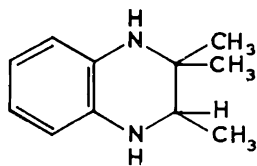
SCHEMAT 3



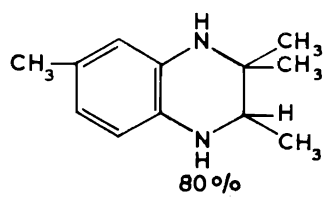
WZÓR 2



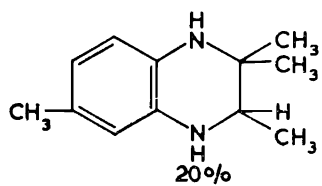
WZÓR 3



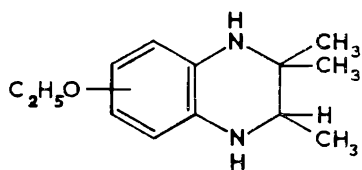
WZÓR 4



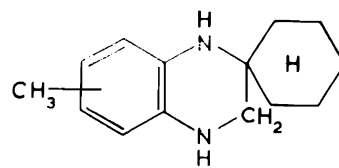
WZÓR 5



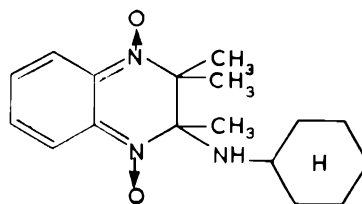
WZÓR 6



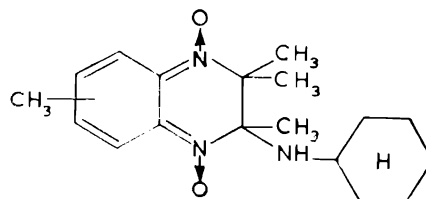
WZÓR 7



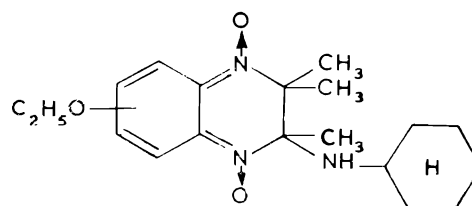
WZÓR 8



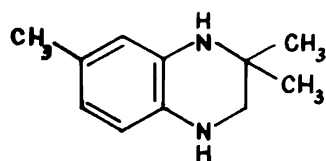
WZÓR 9



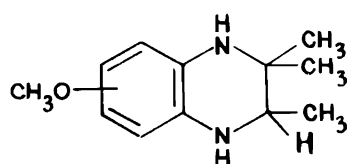
WZÓR 10



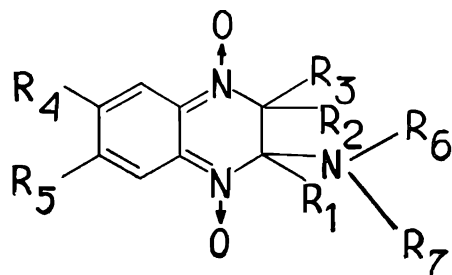
WZÓR 11



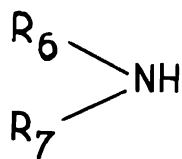
WZÓR 12



WZÓR 13



Wzór 14



Wzór 15