

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

64192

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39 b³, 9/00

Zgłoszono: 26.VII.1968 (P 128 338)

Pierwszeństwo: 27.VII.1967 dla zastrz. 2-11
09.V.1968 dla zastrz. 12, 13
05.II.1968 dla zastrz. 14

MKP C 08 d, 9/00

Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 30. I. 1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Roland Nast, Kurt Ley, Wolfgang Redetzky,
Theo Kempermann

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania wyrobów kauczukowych odpornych na działanie ozonu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wyrobów kauczukowych odpornych na działanie ozonu, zawierających co najmniej 20% wagowych polichloroprenu w przeliczeniu na ogólną ilość polimerów.

Wiadomo, że na wyrobach użytkowych otrzymanych przez wulkanizację polichloroprenu powstają pęknięcia, jeśli ich powierzchnia poddana jest mechanicznemu naprężeniu, jak wydłużanie, zgniatanie lub ścinanie oraz jednoczesnemu działaniu ozonu. Chociaż odporność na ozon tych wyrobów jest znacznie wyższa niż wyrobów otrzymanych np. z naturalnego kauczuku lub kauczuku styrenobutadienowego, to jednak przy wielu zastosowaniach jest ona niewystarczająca. Wyraźne podwyższenie żywotności wyrobów z polichloroprenu można uzyskać przez dodanie do kauczuku stosunkowo niewielkiej ilości pochodnych p-fenyleneodwuaminy, np. N-fenilo-N'-izopropyllo-p-fenyleneodwuaminy.

Jednakże wszystkie znane tego rodzaju czynne związki zmieniają na świetle zabarwienie i w związku z tym mogą być stosowane tylko w wyrobach zawierających sadzę, a ponadto tylko w takich, przy stosowaniu których nie istnieje niebezpieczeństwo zabarwienia sąsiadujących materiałów przez zetknięcie. Znane jest również stosowanie określonych zestawów woskowatych w celu poprawienia odporności jasnych wyrobów na działanie ozonu. Jednak woski wywierają określone działanie ochronne tylko wtedy, gdy wytworzona na

2

wyrobach woskowa błona ochronna jest całkowicie nienaruszona. Przy naprężeniach dynamicznych błona łatwo pęka, a rysa ozonowa wytworzona w miejscach uszkodzeń rozszerza się głębiej i szerzej, niż w przypadkach braku błony woskowej. Ponadto również przy nienaruszonej błonie woskowej ochrona jest niewystarczająca, gdyż niewielka ilość ozonu przenika przez błonę i powoduje pęknięcia.

Stwierdzono, że odporne na działanie ozonu wyroby otrzymane na drodze wulkanizacji polichloroprenu lub mieszaniny chloroprenu i wulkanizującego się łącznie z nim kauczuku, przy zawartości chloroprenu co najmniej 20% wagowych, korzystnie 30%, można wytworzyć przez dodatek do mieszanek kauczukowej związku o podanym wzorze, w którym R₁ oznacza rodnik węglowodorowy, ewentualnie zawierający atomy tlenu lub siarki, X oznacza atom tlenu lub siarki, R₂ lub R₃ oznacza atom wodoru lub metyl, m oznacza liczbę 1 lub 0.

Przy zastosowaniu sposobu według wynalazku otrzymuje się wulkanizowane wyroby bez zmiany ich zabarwienia odporne na działanie ozonu.

Odpowiednimi kauczukami zdolnymi do łącznej wulkanizacji jest na przykład kauczuk naturalny lub syntetyczne kauczukopodobne polimery zawierające wiązania podwójne, otrzymane na przykład ze sprzężonych dwuolefin jak butadien, dwumetylobutadien, izopren i jego homologi albo polimery

mieszane takich sprzężonych dwuolefin ze zdolnymi do polimeryzacji związkami winylu, jak na przykład styren, alfa-metylostyren, akrylonitryl, metakrylonitryl, akrylany i metakrylany.

W stosowanych według wynalazku związkach o podanym wzorze będących eterami enoli lub tienoli rodnik węglowodorowy R_1 jest korzystnie prostolanicowym lub rozgałęzionym rodnikiem alkilowym o 3—18 atomach węgla, korzystnie 4—12 atomach węgla, które ewentualnie mogą zawierać między atomami węgla atomy tlenu lub siarki, rodnikiem arylowym, korzystnie fenylem i naftylem oraz rodnikiem aryloalkilowym, który zawiera jako układ aromatyczny korzystnie fenyl i łańcuch alifatyczny o 1—3 atomach węgla, przy czym łańcuch rodnika aryloalkilowego może zawierać między atomami węgla atomy tlenu lub siarki.

Związki o podanym wzorze stosowane jako dodatki do mieszanek kauczukowych wytwarza się na drodze znanej katalizowanej kwasem reakcji aldehydów z alkoholami lub merkaptanami do acetalu lub tioacetalu, które przeprowadza się następnie przez termiczne traktowanie z odszczepieniem alkoholu lub merkaptanu w odpowiednie etery enoli lub tienoli. Etery tienoli powstają również bezpośrednio z merkaptanu i aldehydu przy prowadzeniu reakcji w stosunku molowym 1:1.

Przeważnie proces prowadzi się sposobem polegającym na tym, że z mieszaniny 1 mola aldehydu i najmniej 2 moli alkoholu w obecności katalitycznych ilości mocnych kwasów, jak np. kwas toluenosulfonowy, oddestylowuje się azeotropowo wodę tworzącą się przy powstaniu acetalu, przy czym przy destylacji azeotropowej stosuje się rozpuszczalnik nie mieszący się z wodą jak chloroform, benzen, toluen, ksylen, benzyna pralnicza albo ewentualnie nadmiar wprowadzonego alkoholu. Po zakończeniu odszczepiania wody mieszaninę reakcyjną frakcjonuje się na kolumnie pod zmniejszonym ciśnieniem, przy czym pierwotnie utworzony acetal rozszczepia się na alkohol i eter enolu.

Przy wytwarzaniu eterów tienoli mieszaninę składającą się z 1 mola aldehydu i 1 mola merkaptanu w obecności katalitycznych ilości mocnych kwasów, jak np. kwas p-toluenosulfonowy, odwadnia się przez azeotropową destylację z rozpuszczalnikami organicznymi, jak np. chloroform, benzen, toluen, ksylen lub benzyna pralnicza, przy czym bezpośrednio powstaje eter tienolu. Przy wytwarzaniu eterów enoli mogą być stosowane oprócz kwasu p-toluenosulfonowego inne mocne kwasy w ilościach katalitycznych, jak kwas alfa- lub beta-naftalenosulfonowy, kwas ortofosforowy, kwasy polifosforowe, można stosować też kwaśne wymieniacze jonowe.

Jako surowce do wytwarzania eterów enoli stosowanych w sposobie według wynalazku mogą być użyte następujące związki: aldehydy, jak $\Delta 3$ -czterohydrobenzaldehyd, $\Delta 3-3$ lub 4-metyloczterohydrobenzaldehyd, $\Delta 3-2$ -metylo-czterohydrobenzaldehyd, $\Delta 3-3,4$ -dwumetylo-czterohydrobenzaldehyd, $\Delta 3-4$ -chloroczterohydrobenzaldehyd, $\Delta 3-3,4$ -dwuchloro-czterohydrobenzaldehyd, $\Delta 3-4$ -cyjanoczterohydrobenzaldehyd, $\Delta 3-2,5$ -endometylenocztero-

hydrobenzaldehyd, alkohole, jak na przykład n-butanol, izobutanol, n-heksanol, n-oktanol, izooktanol, alkohol i-nonylowy, n-dodekanol, alkohol benzylowy, cykloheksanol, 4-III-rzęd-butylcykloheksanol, 2-fenylloetanol, 3-fenylpropanol, eter monopropylowy glikolu etylenowego, eter monobutylowy glikolu etylenowego, eter monoheksylowy glikolu etylenowego, eter monometylowy glikolu dwuetylenowego, eter monoetylowy glikolu dwuetylenowego, eter monobutylowy glikolu dwuetylenowego, etery hydroksyalkilowofenyłowe, jak przykładowo 2-fenoksy-etanol, 2-(4-metylofenoksy)-etanol, siarczki hydroksyetylowoalkilowe lub aryłowe, jak np. siarczek 1-hydroksyetylowometylowy, siarczek n-butylowy, siarczek n-dodecylowy, siarczek benzylowy, siarczek fenylowy, siarczek 4-metylofenylowy, siarczek 4-III-rzęd-butylfenylowy lub merkaptany, jak np. merkaptan n-dodecylowy, 4-III-rzęd-butylotiofenol.

Szczególnie skutecznymi środkami przeciwozonowymi okazały się etery enoli należące do następujących trzech grup:

— etery o podanym wzorze, w którym R_1 oznacza rodnik węglowodorowy, X oznacza atom tlenu albo siarki, R_2 lub R_3 oznacza atom wodoru lub metyl i $m = 0$, np. eter (cykloksen-(3)-ylideno-metylowo)-n-butylowy, eter (3-) lub -4 (-metylocykloheksen-(3)-ylideno-metylowo)-n-butylowy, eter (cykloheksen-(3)-ylideno-metylowo)-n-heksylowy, eter (3-) lub -4(-metylocykloheksen-(3)-ylideno-metylowo)-n-heksylowy, eter (cykloheksen-(3)-ylideno-metylowo)-izooktylowy, eter (3-) lub -4 (-metylocykloheksen-(3)-ylideno-metylowo)-n-oktylowy, eter (3-) lub -4 (-metylocykloheksen-) 3(-ylideno-metylowo)-benzylowy, eter (cykloheksen-(3)-ylideno-metylowo)-izononylowy, eter (cykloheksen-(3)-ylideno-metylowo) -n-dodecylowy, tioeter (3-) lub -4 (-metylocykloheksen-(3)-ylideno-metylowo)-n-dodecylowy, tioeter (3-) lub -4(-metylocykloheksen-(3)-ylideno-metylowo)-4-III-rzęd-butylfenylowy.

— etery o podanym wzorze, w którym R_1 oznacza rodnik węglowodorowy, ewentualnie zawierający atomy tlenu lub siarki, X oznacza atom tlenu, R_2 lub R_3 oznaczają atom wodoru lub metyl i $m = 1$ lub 0, np. eter (cykloheksen-)3(-ylideno-metylowo)-n-butylowy glikolu etylenowego i eter (cykloheksen-)3(-ylideno-metylowo-etylowy glikolu dwuetylenowego.

— etery o podanym wzorze w którym R_1 oznacza rodnik węglowodorowy ewentualnie zawierający atom tlenu lub siarki, X oznacza atom tlenu lub siarki, R_2 i R_3 oznaczają atom wodoru i $m = 1$, np. eter (2,5-endometylenocykloheksen-)3(-ylideno-metylowo)-n-heksylowy, eter (2,5-endometylenocykloheksen-)3(-ylideno-metylowo)-izooktylowy i eter (2,5-endometylenocykloheksen-) 3(-ylideno-metylowo)-n-dodecylowy.

Stosowane według wynalazku związki dają się łatwo wprowadzić do mieszanek kauczukowych i mogą być dodawane łącznie ze zwykle stosowanymi chemikaliami przy przerobie kauczuku, np. przyspieszaczami wulkanizacji, środkami wulkanizującymi, środkami przeciwstarzeniowymi, zmiękczacami, wypełniaczami, woskami, barwnikami itp., bez szkodliwego wpływu na ich specyficzne dzia-

łanie. Dodaje się ich do kauczuku w ilości 0,1—6% wagowych, korzystnie 0,3—3,0% wagowych w stosunku do ilości polimeru.

W poniższych przykładach ilości składników podane są w częściach wagowych.

Przykład I. Na walcach zmieszano następujące składniki: polichloropren 100,0 części, tlenek magnezu 4,0 części, kwas stearynowy 0,5 części, strącony kwas krzemowy (wartość BET: 180 m²/g) 20,0 części, miękki kaolin 170,0 części, dwutlenek tytanu 5,0 części, tlenek antymonu 5,0 części, chloroparafina 10,0 części, zmiękczacz naftenowy z ropy 20,0 części, parafina 4 części, tlenek cynku 5,0 części, etylenotiomocznik 1,0 część, środek przeciwozonowy (według tablicy I) albo 0, albo 1,0 część.

Z mieszanek tych wytworzono próbki do badań o wymiarach 0,4 x 4,5 x 4,5 cm (wulkanizacja w prasie w ciągu 30 minut w temperaturze 151°C). Po cztery próbki napięto w ramach z tworzywa sztucznego, otrzymując wydłużenie powierzchni wynoszące 10, 20, 35 i 60%. Napięte próbki poddano w temperaturze pokojowej działaniu strumienia powietrza zawierającego 1000 części ozonu na 100 milionów części powietrza. Wyniki badań przeprowadzonych w podanych odstępach czasu odnośnie do ogólnej liczby wytworzonych pęknięć widocznych gołym okiem oraz ich przeciętnej długości podano w tablicy I. Przy ocenie ilości i długości pęknięć stosowano następujące oznaczenia:

Liczba pęknięć		Średnia długość pęknięcia	
brak pęknięć	0	brak pęknięć	0
1—2 pęknięcia	1	ledwo widoczne	1
3—9 pęknięć	2	1—3 mm	2
10—24 pęknięć	3	3—8 mm	3
25—79 pęknięć	4	ponad 8 mm	4
80—249 pęknięć	5		
ponad 250 pęknięć	6		

W poniższych tablicach obie wartości oddzielono pionową kreską podając jako pierwszą oznaczenie liczby pęknięć. Znak „+” oznacza, że próbka uległa przełamaniu.

Tablica I

a) bez środka przeciwozonowego

godziny	2	10	33	66	168
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	3/2	3/2	3/4
20	0/0	5/1	5/2	5/2	4/4
35	0/0	5/1	5/2	5/2	+
60	5/1	5/2	4/4	+	+

b) eter (cykloheksan-3(-ylideno-metylowo)-n-butylo-

godziny	2	10	33	66	168
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	1/0	0/0
60	0/0	0/2	0/0	1/3	1/4

c) eter (3-) lub 4(-metylocykloheksen-3(-ylideno-metylowo)-n-butylo-

godziny	2	10	35	66	168
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	1/2	1/4	1/4
60	0/0	4/2	4/4	+	+

d) eter (cykloheksen-3(-ylideno-metylowo)-n-heksylo-

godziny	2	10	35	66	168
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
60	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

e) eter (3-) lub 4(-metylocykloheksen-3(-ylideno-metylowo)-n-heksylo-

godziny	2	10	35	66	168
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
60	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

f) eter (cykloheksen-3(-ylideno-metylowo)-izooktylo-

godziny	2	10	35	66	168
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
60	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

g) eter (3-) lub 4(-metylocykloheksen-3(-ylideno-metylowo)-n-oktylo-

godziny	2	10	35	66	168
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
60	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

7

h) eter (3-) lub 4 (-metylocykloheksen-)3(-ylideno-metylowo)-izooktylowy

godziny	2	10	35	66	168
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
60	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

i) eter (cykloheksen-)3(-ylideno-metylowo)-izononylowy

godziny	2	10	35	66	168
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
60	0/0	1/1	1/3	1/4	+

k) eter (cykloheksen-)3(-ylideno-metylowo)-n-dodecylowy

godziny	2	10	35	66	168
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
60	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

l) tioeter (3-) lub 4 (-metylocykloheksen-)3(-ylideno-metylowo)-n-dodecylowy

godziny	2	10	35	66	168
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
60	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

m) tioeter (3-) lub 4(-metylocykloheksen-)3(-ylideno-metylowo)-4-III-rzęd.-butylofenylowy

godziny	2	10	35	66	168
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
60	0/0	0/0	2/4	2/4	+

n) eter (2,5-endometylenocykloheksen-)3(-ylideno-metylowo)-n-heksylowy

godziny	2	10	35	66	153
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

8

35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
60	0/0	2/1	3/3	+	+

Przykład II. Na walcach zmieszano następujące składniki: polichloropren 30,00 części, jasna krepka 70,00 części, dwutlenek tytanu 50,00 części, tlenek cynku 70,00 części, kwas stearynowy 1,00 część, siarka 1,00 część, dwusiarczek dwubenzotiazylu 0,70 części, monosiarczek czterometylotiuranu 0,30 części, etylenotiomocznik 0,20 części, tlenek magnezu 2,00 części, błękit ultramarynowy 0,02 części, oraz środek przeciwozonowy (tablica II) albo 0, albo 1,00 część.

Z mieszanek tych wytworzono próbki o wymiarach 0,4 x 4,5 x 4,5 cm (wulkanizacja w prasie w ciągu 30 minut w temperaturze 151°C). Badanie przeprowadzono według przykładu I z tą różnicą, że zamiast 1000 części ozonu stosowano 200 części ozonu na 100 milionów części powietrza. Otrzymane wyniki zestawiono w tablicy II.

Tablica II

a) bez środka przeciwozonowego

godziny	2	6	18	33	57
wydłużenie w %					
10	0/0	3/2	3/4	3/4	3/4
20	3/1	4/2	4/4	4/4	4/4
35	6/1	6/2	5/3	5/3	4/4
60	6/1	6/2	5/3	5/3	4/4

b) eter (3-) lub 4(-metylocykloheksen-)3(-ylideno-metylowo)-n-oktylowy

godziny	2	6	18	33	67
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	1/2	1/3	1/4
35	6/1	6/2	5/3	5/3	4/4
60	6/1	6/1	6/2	5/3	4/4

Przykład III. Na walcach zmieszano następujące składniki: polichloropren 35,00 części, kopolimer styren-butadien 65,00 części, dwutlenek tytanu 10,00 części, przesiewany kaolin twardy 30,00 części, strącony kwas krzemowy (wartość BET 180 m²/g) 20,00 części, zmiekcacz naftenowy zropy naftowej 5,00 części, kwas stearynowy 1,00 część, tlenek magnezu 2,00 części, tlenek cynku 5,00 części, etylenotiomocznik 0,25 części, dwucykloheksyloamina 1,00 część, dwusiarczek dwubenzotiazylu 1,00 część, monosiarczek czterometylotiuranu 0,20 części, siarka 1,40 części, środek przeciwozonowy (tablica III) albo 0, albo 2,00 części wagowe.

Z mieszanek tych wytworzono próbki do badań o wymiarach 0,4 x 4,5 x 4,5 cm (wulkanizacja w prasie w ciągu 40 minut w temperaturze 151°C).

Badanie przeprowadzono według przykładu II. Wyniki zestawiono w tablicy III.

Tablica III

a) bez środka przeciwozonowego

godziny	2	6	18	33	57
wydłużenie w %					
10	0/0	2/1	4/2	4/3	4/4
20	0/0	4/2	5/2	5/3	4/4
35	6/1	6/2	5/3	4/4	4/4
60	6/1	6/2	5/3	4/4	4/4

b) tioeter (3-)lub 4-(metylocykloheksen-)3(-yliden-metylowo-n-dodecyłowy

godziny	2	6	18	33	57
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	1/2	1/3
35	6/1	6/2	6/2	5/3	4/4
60	6/1	6/2	6/2	5/3	4/4

c) eter (3-)lub 4-(metylocykloheksen-)3(-ylidenometylowo)-n-oktyłowy

godziny	2	6	18	33	57
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	1/2	1/3
60	0/0	2/1	4/2	4/3	4/4

Przykład IV. Na walcach zmieszano następujące składniki: polichloropren 30,00 części, kopolimer styren-butadien 70,00 części, dwutlenek tytanu 10,00 części, przesiewany twardy kaolin 30,00 części, strącony kwas krzemowy (wartość BET = 180 m²/g) 20,00 części, zmiekcacz naftenowy z ropy naftowej 5,00 części, kwas stearynowy 1,00 część, tlenek magnezu 2,00 części, tlenek cynku 5,00 części, etylenomocznik 0,20 części, dwucykloheksyloamina 1,00 część, dwusiarczek dwubenzotiazylu 1,20 części, siarká 1,60 części, monosiarczek czterometylootioranu 1,20 części, środek przeciwozonowy, tabela 4, 0, lub 2,50 części. Z mieszanin tych wytworzono próbki do badań o wymiarach 0,4 x 4,5 x 4,5 cm (wulkanizacja w prasie w ciągu 30 minut w temperaturze 151°C).

Badanie przeprowadzono według przykładu I z tą różnicą, że zamiast 1000 części stosowano 400 części ozonu na 100 milionów części powietrza. Otrzymane wyniki zestawiono w tablicy IV

Tablica IV

a) bez środka przeciwozonowego

godziny	2	6	18	33	57
wydłużenie w %					
10	0/0	3/2	4/3	4/4	4/4
20	3/1	4/2	5/3	4/4	4/4
35	5/1	6/2	4/4	4/4	+
60	6/1	6/2	4/4	4/4	4/4

b) eter (cykloheksen-)3(-ylidenometylowo)-benzylowy

godziny	2	6	18	33	57
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
60	0/0	1/2	2/3	2/4	2/4

c) eter cykloheksen-(3)-ylidenometylowo-n-butyłowy glikolu etylenowego

godziny	2	6	18	33	57
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
60	0/0	2/1	3/3	3/4	3/4

d) eter cykloheksen-(3)-ylidenometylowo-etyłowy glikolu dwuetylenowego

godziny	2	6	18	33	57
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	1/1	1/3	1/4
60	0/0	1/2	2/3	2/4	2/4

e) eter cykloheksen-(3)-ylidenometylowo-fenylowy glikolu etylenowego

godziny	2	6	18	33	57
wydłużenie w %					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	1/1	1/4
60	3/1	3/2	4/4	4/4	4/4

Przykład V. Sposób wytwarzania eterów enoli stosowanych w sposobie według wynalazku. Mieszaninę składającą się z 204 g (2 mole) n-heksanolu-(1) 110 g (1 mol) czterohydrobenzaldehydu i 200 ml toluenu, zawierającą 1 g kwasu p-toluenosulfonowego, ogrzewano do wrzenia w ciągu 3,5 godzin przy zastosowaniu oddzielacza wody. Po zakończonym odszczepianiu wody mieszaninę reakcyjną przedestylowano na kolumnie przy czym pierwotnie wytworzony acetal rozszczeplił się na alkohol i eter enolu.

Otrzymano 134 g eteru (cykloheksen-)3(-ylidenometylowo)-n-heksylowego w postaci rzadkiego bezbarwnego oleju o temperaturze wrzenia 123—126°C/12 mm Hg.

Podanym sposobem otrzymano etery enoli zestawione w tablicy V.

Alkohol	Aldehyd	Eter enolu	Temperatura wrzenia °C
1	2	3	4
butanol-(1)	czterohydrobenzaldehyd	eter-(cykloheksen-(3)-ylideno-metylowo)-n-butyłowy	96—97/ 12 mm Hg
2-etyloheksanol-(1)-izooktanol	czterohydrobenzaldehyd	eter-(cykloheksen-(3)-ylideno-metylowo)-izooktyłowy	141—142/ 12 mm Hg
3, 5, 5, -trójmetyloheksanol (1) + izomery (alkohol izononyłowy)	czterohydrobenzaldehyd	eter-(cykloheksen-(3)-ylideno-metylowo)-izononyłowy	151—152/ 12 mm Hg
dodekanol-(1)	czterohydrobenzaldehyd	eter(cykloheksen-(3)-ylideno-metylowo)-n-dodecylowy	197—202/ 12 mm Hg
butanol-(1)	czterohydrobenzaldehyd	eter(3-lub 4)-metylocykloheksen-(3)-ylideno-metylowo)-n-butyłowy	111—112/ 12 mm Hg
heksanol-(1)	aldehyd czterohydrotolilowy	eter(3-(lub 4)-metylocykloheksen-(3)-ylideno-metylowo)-n-heksylowy	137—138/ 12 mm Hg
2-etyloheksanol-(1)-(1-oktanol)	aldehyd czterohydrotolilowy	eter(3-(lub 4)-metylocykloheksen-(3)-ylideno-metylowo)-izooktyłowy	153—154/ 12 mm Hg
oktanol-(1)	aldehyd czterohydrotolilowy	eter (3-(lub 4)-metylocykloheksen-(3)-ylideno-metylowo)-n-oktyłowy	163—168/ 12 mm Hg
alkohol benzylowy	czterohydrobenzaldehyd	eter(cykloheksen-3)-ylideno-metylowo)-benzylowy	155—156/ 12 mm Hg
eter monobutyłowy glikolu etylenowego	czterohydrobenzaldehyd	eter cykloheksen-(3)-ylideno-metylowo-n-butyłowy glikolu etylenowego	140/12 mm Hg
eter monoetyłowy glikolu dwuetylenowego	czterohydrobenzaldehyd	eter cykloheksen-(3)-ylideno-metylowo-etyłowy glikolu dwuetylenowego	134—135/4,5 mm Hg
2-fenoksyetanol	czterohydrobenzaldehyd	eter cykloheksen-(3)-ylideno-metylowo-fenyłowy glikolu etylenowego	161/3,5 mm Hg

Sposób wytwarzania eterów tienoli stosowanych w sposobie według wynalazku. Mieszaninę składającą się z 125 g (0,75 mola) 4-III-rzęd.-butylotiofenolu, 93 g (0,75 mola) aldehydu czterohydrotolilowego i 150 ml ksylenu, zawierającą około 0,5 g kwasu p-toluenosulfonowego, ogrzewano do wrzenia w ciągu 4 godzin przy zastosowaniu oddzielacza wody. Po zakończonym oddzieleniu wody mieszaninę reakcyjną frakcjonowano dwukrotnie pod wysoką próżnią. Otrzymano 58 g tioeteru (3-)lub 4(-metylocykloheksen-3)-ylideno-metylowo)-4-III-rzęd.-butylofenylowego w postaci żółtego oleju o temperaturze wrzenia 157—168°C/0,2 mm Hg.

Mieszaninę składającą się z 202 g (1 mol) n-dodecylomerkaptanu 124 g (1 mol) aldehydu czterohydrotolilowego i 200 ml ksylenu, zawierającą około 0,5 g kwasu p-toluenosulfonowego, ogrzewano do wrzenia w ciągu 4 godzin przy zastosowaniu oddzielacza wody. Po zakończonym odszczepianiu wody mieszaninę reakcyjną destylowano pod wysoką próżnią. Otrzymano 213 g tioeteru (3-)lub 4(-metylocykloheksen-3)-ylideno-metylowo)-n-

-dodecylowego w postaci żółtego oleju o temperaturze wrzenia 182—188°C/0,15 mm Hg.

Wytwarzanie eterów 2,5-endometylenocykloheksen-(3)-ylidenometyłowych.

Mieszaninę składającą się z 306 g (3 mole) n-heksanolu-1, 124 g (1 mol) 2,5-endometylenoczet-rohydrobenzaldehydu i 250 ml toluenu, zawierającą 1 g kwasu p-toluenosulfonowego i 1 ml pirydyny, ogrzewano do wrzenia w ciągu godziny przy zastosowaniu oddzielacza wody. Po zakończonym odszczepianiu wody mieszaninę reakcyjną przdestylowano na kolumnie, przy czym pierwotnie otrzymany acetal rozszedł się na alkohol i eter enolu. Frakcję otrzymaną w temperaturze 121—130°C/12 mm Hg frakcjonowano następnie w kolumnie i otrzymano 133 g eteru (2,5-endometylenocykloheksen-3)-ylideno-metylowo)-n-heksylowego w postaci bezbarwnego rzadkiego oleju o temperaturze wrzenia 130—133°C/13 mm Hg. Inne etery lub tioetery 2,5-endometylenocykloheksen-(3)-ylideno-metylowe otrzymuje się przez reakcję odpowiednim sposobem 2,5-endomety-

lenoczerohydrobenzaldehydu z butanolem-(1), 2-etyloheksanolem-(1), 3, 5, 5-trójmetyloheksanolem-(1) i izomerami, n-oktanolem-(1), n-dodekanolem-(1) lub alkoholem benzylovym, lub z alkiłowymi alkoholami benzylovymi, jak na przykład alkohol 3-metylobenzylovym, lub z eterami hydroksyalkilowofenylowymi jak 2-fenoksyetanolem-(1) lub 1-fenoksypropanolem-(2) lub eterami hydroksyalkilowoalkilowymi, jak na przykład eter monobutylovym glikolu etylenowego lub eter monoetylovym glikolu dwuetylenowego lub merkaptanami jak 4-III-rzęd-butylotiofenol lub merkaptan n-dodecylovym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wyrobów kauczukowych odpornych na działanie ozonu, zawierających co najmniej 20% wagowych polichloroprenu w stosunku do ogólnej ilości polimerów, **znamienny tym**, że do mieszanki kauczukowej dodaje się w ilości 0,1—6% wagowych, korzystnie 0,3—3%, w stosunku do zawartych w niej polimerów, związek o podanym wzorze, w którym R_1 oznacza rodnik węglowodorowy, ewentualnie zawierający między atomami węgla atomy tlenu lub siarki, X oznacza atom tlenu lub siarki, R_2 lub R_3 oznacza wodór lub rodnik metylovym, m oznacza liczbę 1 lub 0.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszanki kauczukowej dodaje się eter (cykloheksen-(3)-ylideno-metylovym)-n-butylovym.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszanki kauczukowej dodaje się eter (3-) lub 4 (-metylocykloheksen-)-3(-ylideno-metylovym)-n-butylovym.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszanki kauczukowej dodaje się eter (cykloheksen-)-3(-ylideno-metylovym)-n-heksylovym.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszanki kauczukowej dodaje się eter (3-) lub 4 (-metylocykloheksen-)-3(-ylideno-metylovym)-n-heksylovym.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszanki kauczukowej dodaje się eter (cykloheksen-)-3(-ylideno-metylovym)-izooktylovym.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszanki kauczukowej dodaje się eter (3-) lub 4 (-metylocykloheksen-)-3(-ylideno-metylovym)-n-oktylovym.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszanki kauczukowej dodaje się eter (cykloheksen-)-3(-ylideno-metylovym)-izononylovym.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszanki kauczukowej dodaje się eter (cykloheksen-)-3(-ylideno-metylovym)-n-dodecylovym.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszanki kauczukowej dodaje się tioeter (3-) lub 4(-metylocykloheksen-)-3(-ylideno-metylovym)-n-dodecylovym.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszanki kauczukowej dodaje się tioeter (3-) lub 4(-metylocykloheksen-)-3(-ylideno-metylovym)-4-III-rzęd-butylufenylovym.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszanki kauczukowej dodaje się eter cykloheksen-(3)-ylideno-metylovym)-n-butylovym glikolu etylenowego.

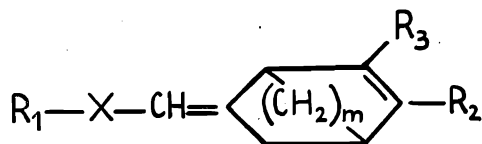
13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszanki kauczukowej dodaje się eter cykloheksen-(3)-ylideno-metylovym)-etylovym glikolu dwuetylenowego.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszanki kauczukowej dodaje się eter (2,5-endometyleno-cykloheksen-)-3 (-ylideno-metylovym)-n-heksylovym.

15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszanki kauczukowej dodaje się eter (3-) lub 4 (-metylocykloheksen-)-3 (-ylideno-metylovym)-izooktylovym.

16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodaje się do mieszanki kauczukowej eter (cykloheksen-)-3(-ylideno-metylovym)-benzylovym.

17. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszanki kauczukowej dodaje się eter (cykloheksen-)-3(-ylideno-metylovym)-fenylovym glikolu etylenowego.



WZÓR