

(12) Ausschließungspatent

(19) DD (11) 273 272 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

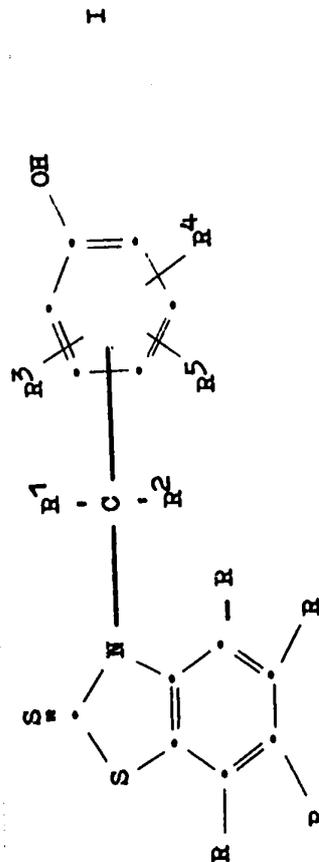
4(51) C 09 D 5/00
C 09 K 1E/30
C 07 D 277/70

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

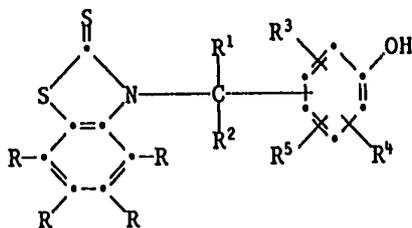
(21)	AP C 09 D / 306 326 5	(22)	25. 08. 87	(44)	08. 11. 89
(31)	8620668	(32)	27. 08. 86	(33)	GB
(71)	siehe (73)				
(72)	Braig, Adalbert, Dr., DE; Meier, Hans-Rudolf, Dr., CH; Leppard, David G., Dr., GB; Wasson, Robert C., Dr., GB; Phillips, Emyr, Dr., GB				
(73)	Ciba-Geigy AG, Basel, CH				
(74)	Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße, 23/24, Berlin, 1020, DD				
(54)	Zusammensetzung aus einem Anstrichstoff und einem Korrosionsinhibitor				

(55) neue Verbindungen, hydrophole Gruppen, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Lichtschutzmittel
 (57) Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung aus einem Anstrichstoff und einem Korrosionsinhibitor. Erfindungsgemäß enthalten die neuen Zusammensetzungen mindestens eine Verbindung der Formel I, worin beispielsweise bedeuten: R unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen -NO₂, -CN, -COOH, -OH, -NH₂ u. a.; R¹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, ggf. substituiertes Phenyl; R² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl; R³ und R⁴ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, Cyano, Nitro, C₁-C₂₀-Alkyl, -C(CH₂)_m-COOR⁷, -(CH₂)_m-CONHR⁸, Phenyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl u. a.; R⁵ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₂₀-Alkenyl oder Hydroxy u. a.; R⁶ C₁-C₁₂-Alkyl, Benzyl, Phenyl, Pyrrolidino-, Piperidino-Morpholinogruppe u. a.; R⁷ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl u. a.; m 0, 1 oder 2. Formel I

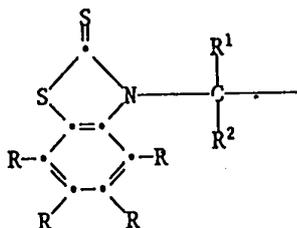


Patentansprüche:

1. Zusammensetzung aus einem Anstrichstoff und einem Korrosionsinhibitor, dadurch gekennzeichnet, daß der Korrosionsinhibitor eine Verbindung der Formel I ist,



worin jedes R unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylthio, Phenylthio, Benzylthio, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenyl, C₇-C₁₆-Alkylphenyl, C₇-C₁₀-Phenylalkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Halogen, -NO₂, -CN, -COOH, -COO(C₁-C₄-Alkyl), -OH, -NH₂, -NHR⁶, -N(R⁶)₂, -CONH₂, -CONHR⁶ oder -CON(R⁶)₂ bedeutet, R¹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder -NO₂ substituiertes Phenyl, Pyridyl, Thienyl oder Furyl bedeutet, R² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet, R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, Cyano, Nitro, C₁-C₂₀-Alkyl, -C(CH₂)_m-COOR⁷, -(CH₂)_m-CONHR⁶, -(CH₂)_m-CON(R⁶)₂, C₃-C₂₀-Alkenyl, C₇-C₁₀-Phenylalkyl, Phenyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl oder eine Gruppe der Formel II



bedeuten,

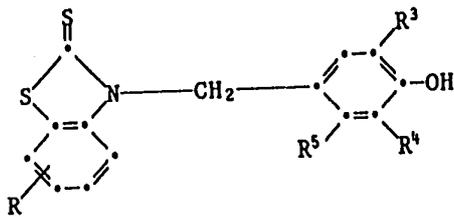
R⁵ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₂₀-Alkenyl oder Hydroxy bedeutet, oder R³ und R⁵ zusammen oder R⁴ und R⁵ zusammen einen Ring bilden, der am Phenolring anelliert ist und der ein carbocyclischer oder heterocyclischer Ring sein kann, welcher als Heteroatome Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel enthalten kann und welcher durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann,

R⁶ C₁-C₁₂-Alkyl, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₃-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Benzyl, Phenyl oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl bedeutet oder -N(R⁶)₂ eine Pyrrolidino-, Piperidino- oder Morpholinogruppe bedeutet,

R⁷ Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Alkyl bedeutet, das durch Halogen oder Hydroxyl substituiert sein kann, oder C₃-C₂₀-Alkyl bedeutet, das durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist und durch Hydroxyl substituiert sein kann, und m 0, 1 oder 2 bedeutet, wobei der Korrosionsinhibitor in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Anstrichstoffes, vorliegt.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I und II ein R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl oder Nitro bedeutet und die anderen drei R Wasserstoff sind.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I R¹ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Phenyl oder Furyl bedeutet und R² Wasserstoff ist.
4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I R¹ und R² Wasserstoff sind.
5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Allyl, C₇-C₁₀-Phenylalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Phenyl, Cyclohexyl oder eine Gruppe -CH₂CH₂COOR⁷ bedeutet, R⁴ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₇-C₁₀-Phenylalkyl, Phenyl oder Cyclohexyl bedeutet, R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Alkyl oder OH bedeutet und R⁷ C₁-C₁₈-Alkyl ist oder C₃-C₂₀-Alkyl, das durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist.

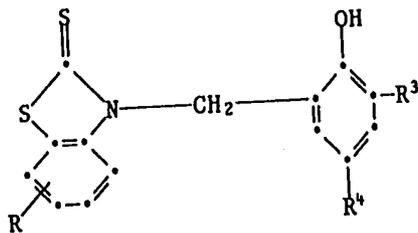
6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Korrosionsinhibitor eine Verbindung der Formel III ist,



III

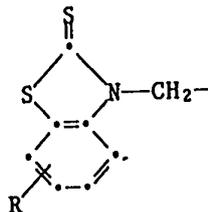
worin R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Trifluormethyl oder Nitro ist, R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Allyl, Chlor, Methoxy, C₇-C₁₀-Phenylalkyl, Phenyl oder Cyclohexyl sind und R⁵ Wasserstoff, Methyl oder OH ist.

7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Korrosionsinhibitor eine Verbindung der Formel IV ist,



IV

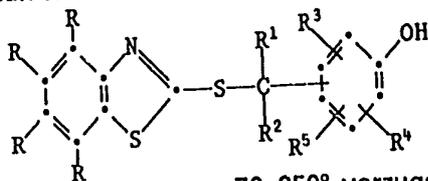
worin R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Trifluormethyl oder Nitro ist, R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₇-C₁₀-Phenylalkyl, Phenyl, Cyclohexyl oder eine Gruppe der Formel II a sind



IIa

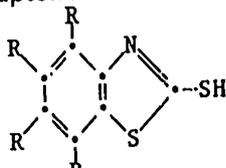
und R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl oder C₃-C₁₈-Alkylaryl ist, oder R³ und R⁵ zusammen einen anellierten Benzolring, Pyridinring oder Benzofuranring bilden.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder a) eine Verbindung der Formel V



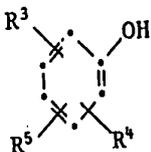
V

auf eine Temperatur von 70-250°, vorzugsweise 100-200° erhitzt, oder b) daß man ein 2-Mercaptobenzthiazol der Formel VI



VI

und eine Carbonylverbindung R¹-C(=O)-R² mit einem Phenol der Formel VIII



VIII

in Gegenwart eines basischen Katalysators umsetzt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren a) in einem polaren Lösungsmittel ausführt.
10. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren a) in Gegenwart eines basischen Katalysators ausführt.
11. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren b) in einem polaren Lösungsmittel ausführt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung aus einem Anstrichstoff und einem Korrosionsinhibitor. Insbesondere betrifft die Erfindung phenolische Derivate des Benzthiazols und ihre Verwendung als Korrosionsinhibitoren in organischen Materialien, insbesondere in Anstrichstoffen und in Schmiermitteln.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Mercaptobenzthiazol und seine Salze sind als Korrosionsinhibitoren bekannt, z.B. aus der EP-A-3817. Es wurden auch bereits verschiedene Derivate des Mercaptobenzthiazols als Korrosionsinhibitoren vorgeschlagen, z.B. die von der EP-A-129.508 beschriebenen Benzthiazol-2-ylthiocarbonsäuren und deren Salze. Hierbei handelt es sich vorwiegend um Derivate mit hydrophilen Gruppen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Zusammensetzungen aus einem Anstrichstoff oder einem Schmiermittel, die als Korrosionsinhibitoren wirken und sich durch geringe Wasseraufnahmen, chemische Inertheit sowie durch hohe thermische Stabilität auszeichnen.

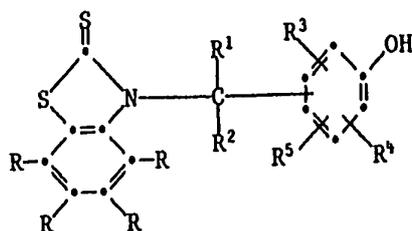
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit hydrophoben Gruppen aufzufinden, die als Zusatz zu Zusammensetzungen aus Anstrichstoffen oder Schmiermitteln geeignet sind und diesen die gewünschten Eigenschaften verleihen.

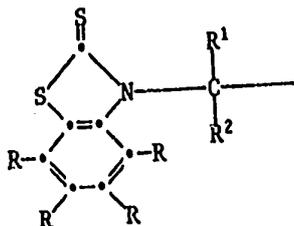
Es wurde nunmehr gefunden, daß auch bestimmte Benzthiazolderivate mit hydrophoben Gruppen ausgezeichnete Korrosionsinhibitoren sein können. Diese Verbindungen wirken außerdem als Antioxidantien und Lichtschutzmittel. Sie sind daher als Zusätze für solche organische Materialien verwendbar, bei denen eine Korrosionsinhibierung und/oder eine antioxidative Stabilisierung oder UV-Stabilisierung gewünscht wird. Dies ist insbesondere der Fall bei Anstrichstoffen und bei Schmiermitteln.

Die Verbindungen zeichnen sich gegenüber bekannten Korrosionsinhibitoren auf Basis von Benzthiazolderivaten durch geringere Wasseraufnahme, durch chemische Inertheit und durch eine hohe thermische Stabilität aus.

Die Erfindung betrifft vor allem Zusammensetzungen aus einem Anstrichstoff oder einem Schmiermittel, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I,



worin jedes R unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylthio, Phenylthio, Benzylthio, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenyl, C₇-C₁₅-Alkylphenyl, C₇-C₁₀-Phenylalkyl, C₆-C₈-Cycloalkyl, Halogen, -NO₂, -CN, -COOH, -COO(C₁-C₄-Alkyl), -OH, -NH₂, -NHR⁶, -N(R⁶)₂, -CONH₂, -CONHR⁶ oder -CON(R⁶)₂ bedeutet, R¹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder -NO₂ substituiertes Phenyl, Pyridyl, Thienyl oder Furyl bedeutet, R² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet, R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, Cyano, Nitro, C₁-C₂₀-Alkyl, -C(CH₂)_m-COOR⁷, -(CH₂)_m-CONHR⁶, -(CH₂)_m-CON(R⁶)₂, C₃-C₂₀-Alkyl, C₇-C₁₀-Phenylalkyl, Phenyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl oder eine Gruppe der Formel II



II

bedeuten,
 R^6 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Alkenyl oder Hydroxy bedeutet, oder R^3 und R^6 zusammen oder R^4 und R^6 zusammen einen Ring bilden, der am Phenolring anelliert ist und der ein carbocyclischer oder heterocyclischer Ring sein kann, welcher als Heteroatome Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel enthalten kann und welcher durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann,

R^6 C_1 - C_{12} -Alkyl, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C_3 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, Benzyl, Phenyl oder durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl bedeutet oder $-N(R^6)_2$ eine Pyrrolidino-, Piperidino- oder Morpholinogruppe bedeutet,

R^7 Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Alkyl bedeutet, das durch Halogen oder Hydroxyl substituiert sein kann, oder C_3 - C_{20} -Alkyl bedeutet, das durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist und durch Hydroxyl substituiert sein kann, und m 0, 1 oder 2 bedeutet.

In Formel I können R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 oder R^7 als Alkyl unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl sein. Soweit dies C_1 - C_4 -Alkyl ist, können dies z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec. Butyl, Isobutyl oder tert. Butyl sein. R , R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 können auch C_5 - C_{12} -Alkyl sein, wie z. B. Pentyl, Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, n-Decyl, Isodecyl oder n-Dodecyl. R^3 , R^4 , R^5 und R^7 können auch C_{13} - C_{20} -Alkyl sein, wie z. B. Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Octadecyl oder Eikosyl.

R^3 , R^4 und R^5 als C_3 - C_{20} -Alkenyl können z. B. Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Hexenyl, Decenyl, Undecenyl, Pentadecenyl oder Octadecenyl (Oleyl) sein.

R als Halogenalkyl kann z. B. Chlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, 2-Chlorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Trifluormethyl oder 2,3-Dichlorpropyl sein.

R als Alkoxy, Alkylthio oder Alkylsulfonyl kann z. B. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Butoxy, Hexyloxy, Octyloxy, Dodecyloxy, Methylthio, tert. Butylthio, Dodecylthio, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Hexylsulfonyl oder Dodecylsulfonyl sein.

R als Alkylphenyl kann z. B. Toly, Xylyl, 4-Ethylphenyl, 4-tert. Butylphenyl, 4-Octylphenyl oder 4-Nonylphenyl sein.

R , R^3 und R^4 als Phenylalkyl können z. B. Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, α , α -Dimethylbenzyl oder 2-Phenylpropyl sein.

R und R^6 als Cycloalkyl können z. B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Methylcyclohexyl oder Cyclooctyl sein.

R^1 und R^6 als durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl können z. B. 4-Chlorphenyl, 3-Bromphenyl, 2-Fluorphenyl, p-Tolyl, 3,5-Dimethylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Nitrophenyl oder 4-Nitro-2-methylphenyl sein.

R^6 und R^7 als durch O unterbrochenes Alkyl kann z. B. 2-Methoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 3,6-Dioxaheptyl oder 3,6-Dioxadecyl sein.

R^7 kann auch ein Polyethylenglykolrest mit bis zu 20 C-Atomen und bis zu 10 O-Atomen sein.

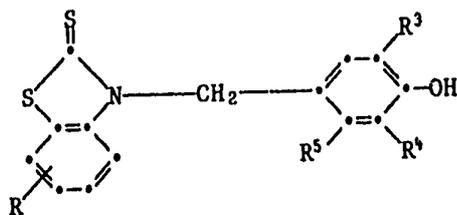
Wenn R^3 und R^5 zusammen oder R^4 und R^6 zusammen einen annelierten Ring bilden, so kann dies insbesondere ein Benzolring, ein Pyridinring oder ein Benzofuranring sein. Unter Einschluß des Phenolringes entstehen dann ein Naphtholrest, ein Hydroxychinolinrest oder ein Hydroxydibenzofuranrest.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen enthaltend eine Verbindung der Formel I, worin ein R Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Trifluormethyl, Halogen oder Nitro bedeutet und die anderen drei R Wasserstoff sind.

Bevorzugt sind weiterhin Zusammensetzungen enthaltend eine Verbindung der Formel I, worin R^1 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, Phenyl oder Furyl bedeutet und R^2 Wasserstoff ist, insbesondere eine Verbindung der Formel I, worin R^1 und R^2 Wasserstoff sind.

Bevorzugt sind weiterhin Zusammensetzungen enthaltend eine Verbindung der Formel I, worin R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, Allyl, C_7 - C_{10} -Phenylalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Phenyl, Cyclohexyl oder eine Gruppe $-CH_2CH_2COOR^7$ bedeuten, R^5 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl oder OH ist und R^7 C_1 - C_{18} -Alkyl oder durch ein oder mehreren Sauerstoffatome unterbrochenes C_3 - C_{20} -Alkyl bedeutet.

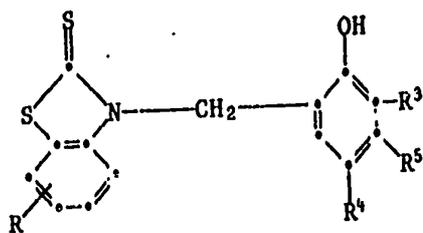
In Formel I steht die phenolische OH-Gruppe bevorzugt in Para- oder Orthoposition zur Gruppe $\text{C}(R^1)(R^2)$. Wenn sie in Paraposition steht, so sind Verbindungen der Formel III bevorzugt,



III

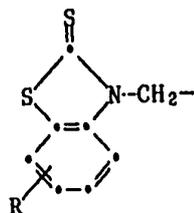
worin R Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor, Trifluormethyl oder Nitro ist, R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, Allyl, Chlor, Methoxy, C_7 - C_{10} -Phenylalkyl, Phenyl oder Cyclohexyl sind, und R^5 H, CH_3 oder OH ist.

Wenn in Formel I die phenolische OH-Gruppe in Orthoposition steht, so sind Verbindungen der Formel IV bevorzugt,



IV

worin R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Chlor, Trifluormethyl oder Nitro ist, R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₇-C₁₀-Phenylalkyl, Phenyl, Cyclohexyl oder eine Gruppe der Formel IIa sind

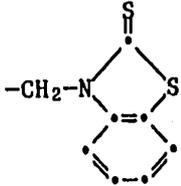
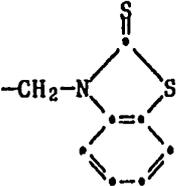
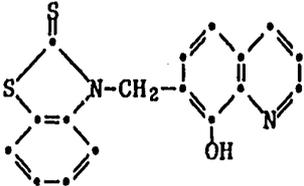
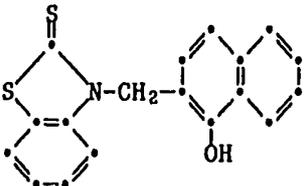


IIa

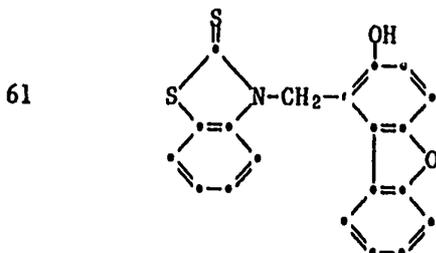
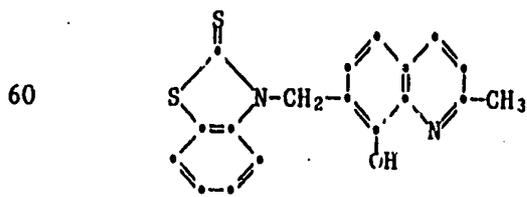
und R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl oder C₃-C₁₈-Alkenyl ist oder R³ und R⁵ zusammen einen anellierten Benzolring, Pyridinring oder Benzofuranring bilden.
Beispiele für einzelne Verbindungen der Formel III sind solche mit den im folgenden angegebenen Substituenten:

Verbin- dung Nr.	R	R ³	R ⁴	R ⁵
1	H	t-Butyl	t-Butyl	H
2	H	t-Butyl	Methyl	H
3	H	Phenyl	Phenyl	H
4	H	Methyl	Methyl	H
5	H	Methyl	Cyclohexyl	H
6	H	Cyclohexyl	Cyclohexyl	H
7	H	Phenyl	t-Butyl	H
8	H	Methoxy	Methoxy	H
9	H	Chlor	Chlor	H
10	H	Isopropyl	Isopropyl	H
11	H	1-Methylpropyl (sec. Butyl)	1-Methylpropyl	H
12	H	Methyl	Ethyl	H
13	H	1-Phenylethyl	1-Phenylethyl	H
14	H	α, α-Dimethylbenzyl	α, α-Dimethylbenzyl	H
15	H	1-Methylheptyl (sec. Octyl)	1-Methylheptyl	H
16	H	Methyl	tert. Butyl	Methyl
17	H	Methyl	Tetramethylbutyl	Methyl
18	4-Cl	1,1-Dimethylpropyl (tert. Amyl)	1,1-Dimethylpropyl	H
19	5-NO ₂	2-Methylpropyl (Isobutyl)	2-Methylpropyl	H
20	5-CF ₃	t-Butyl	t-Butyl	H
21	H	Methyl	Methyl	Methyl
22	5-NO ₂	t-Butyl	t-Butyl	H
23	H	Cyclohexyl	t-Butyl	H
24	H	Phenyl	Methyl	H
25	5-Cl	t-Butyl	t-Butyl	H
26	6-C ₂ H ₅ O	t-Butyl	t-Butyl	H
27	H	H	H	H
28	H	Methyl	Allyl	H
29	H	Isopropyl	Isopropyl	OH

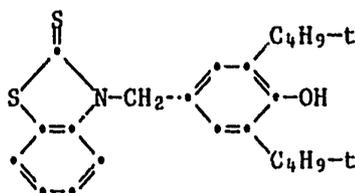
Beispiele für einzelne Verbindungen der Formel IV sind solche mit den folgenden Substituenten:

Verbin- dung Nr.	R	R ³	R ⁴	R ⁵
30	H	t-Butyl	Methyl	H
31	H	t-Butyl	t-Butyl	H
32	H	1,1,3,3-Tetramethylbutyl	1,1,3,3-Tetramethylbutyl	H
33	H	1-Methylpropyl	t-Butyl	H
34	H	1,1-Dimethylbutyl (t-Hexyl)	1,1-Dimethylbutyl	H
35	H	H	Methyl	H
36	H	Methyl	Methyl	H
37	H	Isopropyl	Isopropyl	H
38	H	Isopropyl	Methyl	H
39	5-Cl	t-Hexyl	Methyl	H
40	H	Methyl	t-Hexyl	H
41	4-CH ₃	t-Butyl	Isopropyl	H
42	H	t-Hexyl	Isopropyl	H
43	H	Methyl	α,α -Dimethylbenzyl	H
44	5-NO ₂	α,α -Dimethylbenzyl	Methyl	H
45	H	Ethyl	α,α -Dimethylbenzyl	H
46	H	t-Butyl	α,α -Dimethylbenzyl	H
47	H	α,α -Dimethylbenzyl	α,α -Dimethylbenzyl	H
48	H		Methyl	H
49	H	Methyl		H
50	H	t-Amyl	t-Amyl	H
51	H	sec. Butyl	t-Amyl	t-Butyl
52	H	H	H	Penta- decyl
53	H	H	H	H
54	H	Methyl	Allyl	H
55	H	H	H	Penta- decenyl
56	H	sec. Butyl	sec. Butyl	H
57	H	Cyclohexyl	t-Butyl	H
58				
59				

Verbin- R R³ R⁴ R⁵
dung Nr.



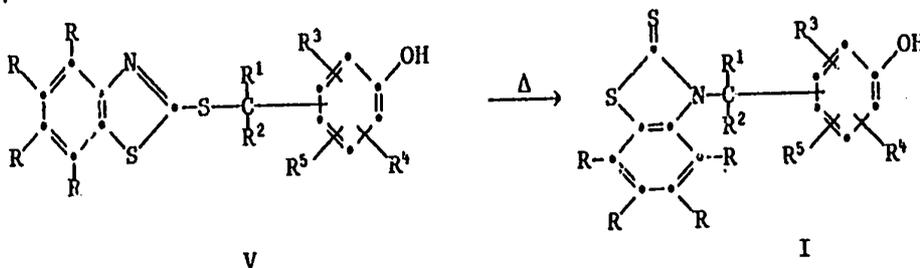
Von den Verbindungen der Formel I ist die Verbindung der Formel



eine bekannte Verbindung. Gemäß SU-A-1,164.233 kann diese Verbindung als Metalldeaktivator in Polyolefinen verwendet werden.

Alle anderen Verbindungen der Formel I sind neue Verbindungen und sind solche ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Herstellung dieser Verbindungen kann durch Erwärmen der entsprechenden S-substituierten Isomeren der Formel V geschehen:

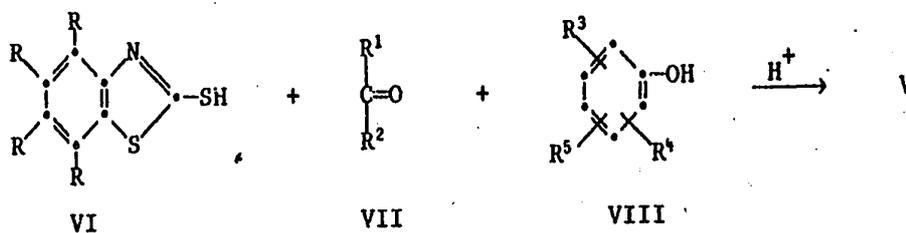


Das Erwärmen kann mit oder ohne Lösungsmittel erfolgen. Als Lösungsmittel eignen sich z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol oder Xylol; Halogenkohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorethylen oder Chlorbenzol; Alkanole, wie Isopropanol oder n-Butanol; Ester, Ketone, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid. Polare Lösungsmittel, wie z. B. Dimethylformamid, beschleunigen die Reaktion. Die Umlagerung kann ferner durch Zusatz von basischen Katalysatoren beschleunigt werden. Beispiele für solche sind vor allem aliphatische, cycloaliphatische oder heterocyclische Amine. Wenn die phenolische OH-

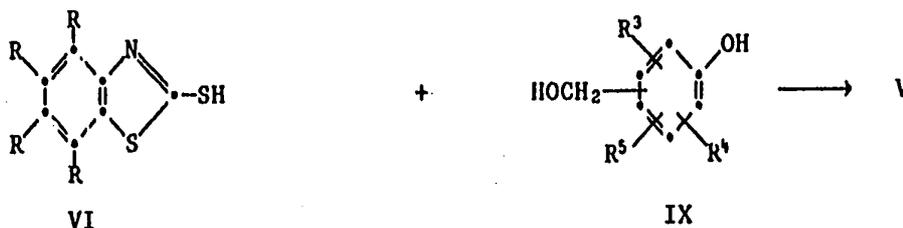
Gruppe in Paraposition zum Rest $\text{>C(R}^1\text{)(R}^2\text{)}$ steht, so verläuft die Umlagerung schneller als wann sie in Orthoposition steht.

Die zur Umlagerung erforderliche Temperatur hängt daher von der Position der OH-Gruppe und dem verwendeten Lösungsmittel und Katalysator ab. Vorzugsweise arbeitet man bei 70–250°C, insbesondere bei 100–200°C.

Die Ausgangsverbindungen der Formel V sind bekannte Verbindungen oder können in Analogie zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden. Ihre Herstellung kann durch Umsetzung der entsprechenden 2-Mercaptobenzthiazole VI mit einer Carboxylverbindung VII und einem Phenol VIII unter saurer Katalyse erfolgen nach dem Schema

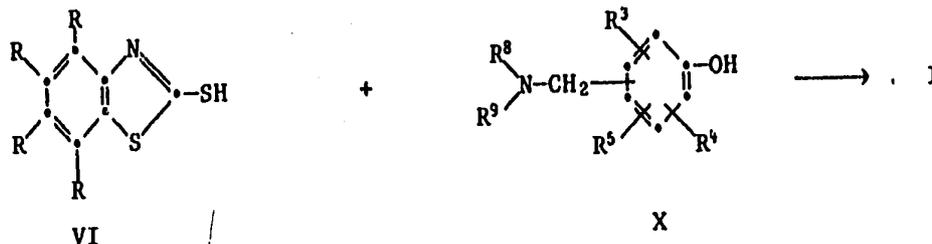


wie es z. B. im US-A-3,281,473 beschrieben ist. Alternativ kann man V aus VI auch durch Reaktion mit dem entsprechenden Benzylalkohol IX herstellen:



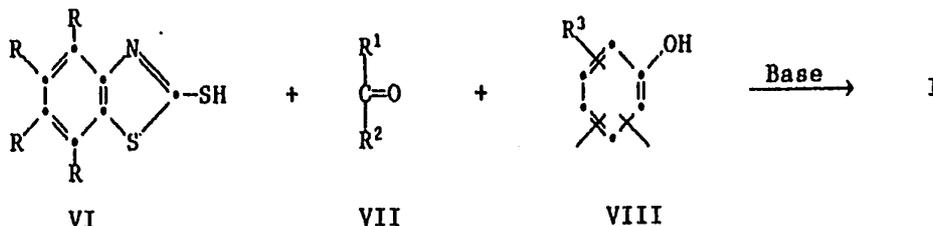
wie es z. B. im US-A-3,215,641 beschrieben ist.

Eine zweite Herstellungsmöglichkeit für Verbindungen der Formel I ist die Reaktion von 2-Mercaptobenzthiazolen der Formel VI mit einem N-disubstituierten Aminomethylphenol, der Formel X:



Darin bedeuten R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₈-Cycloalkyl, Benzyl oder Phenyl. Diese Reaktion ist im SU-A-1,164,233 beschrieben. Sie wird vorzugsweise in einem polaren organischen Lösungsmittel ausgeführt. Beispiele hierfür sind niedrige Alkanole (C₁-C₄), Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid. Die Reaktion wird durch Erwärmen auf 50-200°C, vorzugsweise auf 70-150°C, ausgeführt.

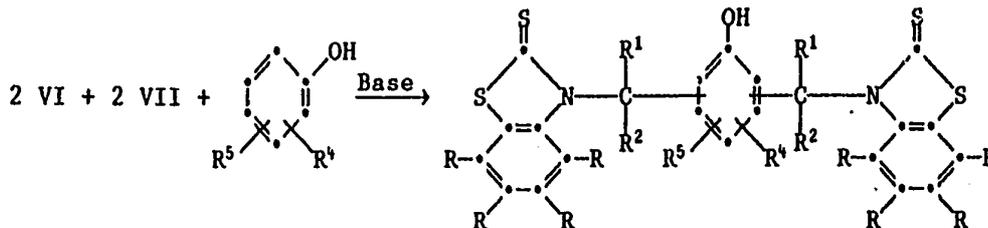
Eine dritte Herstellungsmöglichkeit ist die Reaktion eines 2-Mercaptobenzthiazols der Formel VI mit einer Carbonylverbindung der Formel VII und einem Phenol der Formel VIII unter basischer Katalyse:

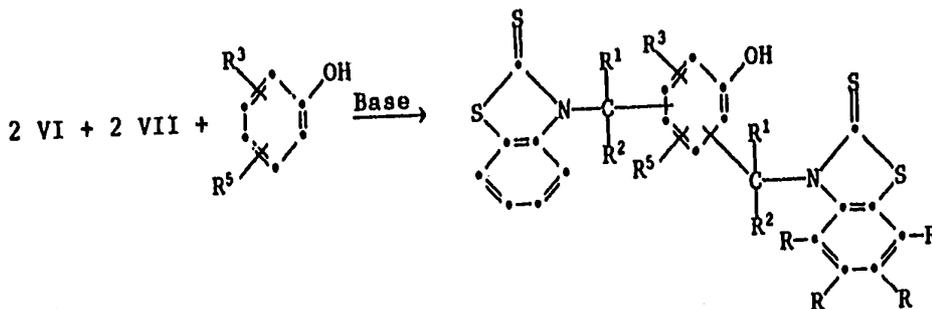


Während sich, wie vorhin beschrieben, unter saurer Katalyse die S-substituierten Isomeren der Formel V bilden, entstehen bei derselben Reaktion unter basischer Katalyse die N-substituierten Isomeren der Formel I.

Die Reaktion wird bevorzugt in einem polaren Lösungsmittel durch Erwärmen auf 50-150°C, vorzugsweise auf 70-120°C ausgeführt.

Als basische Katalysatoren kommen alle bekannten organischen oder anorganischen starken Basen in Betracht. Vorzugsweise verwendet man primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, wie z. B. Isopropylamin, Butylamin, Cyclohexylamin, Dibutylamin, Dihexylamin, Di(isopropyl)amin, Triethylamin, Tributylamin, Piperidin, Morpholin, Pyrrolidin oder Chinolin. Die Reaktion eignet sich vor allem gut bei Verwendung von Formaldehyd als Carbonylverbindung, wobei Produkte der Formel I mit R¹ = R² = H entstehen. Der Formaldehyd kann z. B. als wäßrige Lösung (Formalin) oder in Form von Paraformaldehyd verwendet werden oder man verwendet ein Reagens, das unter den Reaktionsbedingungen Formaldehyd bildet, wie z. B. Hexamethylentetramin. Diese Reaktion eignet sich auch zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin R³ oder R⁴ eine Gruppe der Formel II ist. In diesem Fall verwendet man ein Phenol der Formel VIII, worin R³ oder R⁴ Wasserstoff ist, und setzt es mit mindestens zwei Äquivalenten Mercaptobenzthiazol der Formel VI und mindestens zwei Äquivalenten der Carbonylverbindung der Formel VII um:





Die Verbindungen der Formel I sind als Korrosionsinhibitoren und als Antioxidantien wirksam. Als solche können sie allen flüssigen oder festen organischen Materialien zugesetzt werden. Bevorzugt verwendet man sie in Anstrichstoffen oder in Schmiermitteln.

Anstrichstoffe sind z. B. Lacke, Farben oder Firnisse. Sie enthalten stets ein filmbildendes Bindemittel neben anderen fakultativen Komponenten.

Beispiele für Anstrichstoffe sind solche auf Basis eines Epoxid-, Polyurethan-, Aminoplast-, Acryl-, Alkyd- oder Polyesterharzes sowie von Gemischen solcher Harze. Weitere Beispiele geeigneter Bindemittel sind Vinylharze wie Polyvinylacetat, Polyvinylbutyral, Polyvinylchlorid und deren Copolymere, Celluloseester, chlorierte Kautschuke, Phenolharze, Styrol-Butadien-Copolymere und trocknende Öle.

Die Anstrichstoffe können lösungsmittelhaltig oder lösungsmittelfrei sein oder sie können wäßrige Systeme (Dispersionen, Emulsionen, Lösungen) darstellen. Sie können pigmentiert oder un pigmentiert sein, sie können auch metallisiert sein. Außer den erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren können sie sonstige in der Technologie der Anstrichstoffe übliche Zusätze enthalten, wie z. B. Füllstoffe, Verflüchtigungsmittel, Dispersionsmittel, Thixotropiemittel, Haftverbesserer, Antioxidantien, Lichtschutzmittel oder Härtungskatalysatoren. Sie können auch andere bekannte Korrosionsschutzmittel enthalten, beispielsweise Korrosionsschutz-Pigmente, wie phosphat- oder borathaltige Pigmente oder Metalloxid-Pigmente, oder andere organische oder anorganische Korrosionsinhibitoren, z. B. Salze der Nitroisobphtalsäure, Phosphorester, technische Amine oder substituierte Benzotriazole.

Von Vorteil ist ferner der Zusatz von basischen Füllstoffen oder Pigmenten, die in bestimmten Bindemittelsystemen einen synergistischen Effekt auf die Korrosionsinhibition bewirken. Beispiele für solche basische Füllstoffe und Pigmente sind Calcium- oder Magnesiumcarbonat, Zinkoxid, Zinkcarbonat, Zinkphosphat, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Aluminiumphosphat oder Gemische davon. Beispiele für basische organische Pigmente sind solche auf Basis von Aminoanthrachinon.

Der Korrosionsinhibitor kann auch auf einem Trägerstoff aufgebracht werden. Hierfür eignen sich insbesondere pulverförmige Füllstoffe oder Pigmente. Diese Technik ist in der DE-A-3 122 907 näher beschrieben.

Die Korrosionsinhibitoren können dem Anstrichstoff während dessen Herstellung zugesetzt werden, z. B. während der Pigmentverteilung durch Mahlen, oder man löst den Inhibitor in einem Lösungsmittel vor und rührt die Lösung in das Überzugsmittel ein. Man verwendet den Inhibitor in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Anstrichstoffes. Die Anstrichstoffe können nach den üblichen Verfahren auf das Substrat aufgebracht werden, z. B. durch Sprühen, Tauchen, Streichen oder durch Elektroabscheidung, insbesondere kathodische Tauchlackierung. Oft werden mehrere Schichten aufgetragen. Die Korrosionsinhibitoren werden in erster Linie der Grundschicht (Primer) zugegeben, da sie vor allem an der Grenze Metall-Anstrich wirken. Man kann aber die Inhibitoren auch zusätzlich der Deckschicht oder Zwischenschicht zugeben, wo sie als Depot zur Verfügung stehen. Je nachdem, ob das Bindemittel ein physikalisch trocknendes Harz oder ein hitze- oder strahlenhärtbares Harz ist, erfolgt die Härtung des Anstriches bei Raumtemperatur oder durch Erwärmen (Einbrennen) oder durch Bestrahlung.

Vorzugsweise ist der Anstrichstoff ein Grundanstrich (Primer) für metallische Substrate, wie z. B. Eisen, Stahl, Kupfer, Zink oder Aluminium. Der Anstrichstoff kann ein wäßriges System sein, insbesondere ein kathodisch abscheidbarer Anstrichstoff (Kataphoreselack).

Zusätzlich zur antikorrosiven Wirkung haben die Verbindungen der Formel I den Vorteil, daß sie die Adhäsion Anstrich-Metall günstig beeinflussen und schließlich, daß sie eine antioxidative und lichtschützende Wirkung auf den Anstrich ausüben und damit das Auskreiden von Pigmenten und Füllstoffen vermindern. Alle diese Eigenschaften tragen zu einer Verlängerung der Gebrauchsdauer des Anstriches bei.

Beispiele für Schmiermittel, denen man die erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren zusetzen kann, sind Schmieröle und Schmierfette. Die Schmieröle können Mineralöle oder synthetische Öle sein oder Gemische von beiden. Synthetische Öle sind beispielsweise solche auf Basis von Phosphorsäureestern, von Polyalkylenoxiden, von α -Olefin-Polymerisaten, von Triestern des Trimethylolpropan oder Tetraestern des Pentaerythritol oder von aliphatischen Polyestern. Die Schmiermittel können weitere Additive enthalten, wie z. B. Antioxidantien, Stockpunktaerniedriger, Viskositätsindex-Verbesserer, Metalldesaktivator, Dispergiermittel, Hochdruckadditive oder Verschleißschutzadditive. Sie können auch noch andere Korrosionsinhibitoren enthalten, wie z. B. organische Säuren und deren Ester, Metallsalze, Aminsalze oder Anhydride, heterocyclische Verbindungen, Phosphorsäurepartialester und deren Aminsalze oder Metallsalze von Sulfonsäuren. Für die Verwendung der Verbindungen der Formel I in Schmiermitteln ist es von erheblicher Bedeutung, daß diese Verbindungen auch als Antioxidantien wirken, da auf diesem Sektor Mehrzweck-Additive besonders wertvoll sind. Man verwendet die Verbindungen der Formel I in Schmiermitteln in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%.

Sowohl für Anstrichstoffe wie für Schmiermittel kann der Zusatz eines Gemisches von mehreren Verbindungen der Formel I von Bedeutung sein. Beispielsweise kann bei Einsatz bestimmter technischer Phenolgemische bei der Herstellung der Verbindungen der Formel I zwangsläufig ein Gemisch von Produkten der Formel I entstehen, das als solches verwendet werden kann. Es kann aber auch zur Herabsetzung des Schmelzpunktes von Vorteil sein, zwei oder mehr solcher Verbindungen zu mischen.

Ausführungsbeispiele

Herstellung und Verwendung von Verbindungen der Formel I sind in den nachfolgenden Beispielen näher beschrieben. Hierbei beziehen sich Teile und Prozente auf Gewichtsteile und Gewichtsprozente, sofern nicht anders angegeben. Die Temperatur ist in °C angegeben.

Beispiel 1

2,0g 2-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzylthio)-benzthiazol (hergestellt gemäß US-A-3,215,641, Beispiel 1) werden in 10ml Dimethylformamid (DMF) gelöst und die Lösung 2,5 Stunden unter N₂ auf 150°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird dann im Vakuum abdestilliert und das gelbliche Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 1,8g 3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion vom Smp. 148–150°C (Verbindung Nr. 1).

Beispiel 2: Verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben unter Einsatz von 2-(3-tert. Butyl-2-hydroxy-5-methylbenzylthio)-benzthiazol, so erhält man 3-(3-tert. Butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-benzthiazol-2-thion, das bei 178–180°C schmilzt (Verbindung Nr. 30).

Beispiel 3: Zu einer Suspension von 264,3g 2,6-Diphenylphenol (1 Mol) in 1,5l 95%igem Ethanol und 20g DMF werden unter schnellem Rühren 135,2g einer 40%igen wässrigen Lösung von Dimethylamin (1,2 Mol) zugegeben. Anschließend tropft man 98,3g einer 37%igen wässrigen Formaldehydlösung innerhalb 30 Min. bei Raumtemperatur zu. Die Suspension wird 70 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der Filtrückstand wird mit kaltem 80%igem Ethanol gewaschen und aus 1,5l Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 232,9g N,N-Dimethyl-3,5-diphenyl-4-hydroxybenzylamin, das bei 136–137°C schmilzt.

30,3g dieses Amines (0,1 Mol) und 16,7g Mercaptobenzthiazol (0,1 Mol) werden in 100ml DMF gelöst und die Lösung 42 Stunden unter N₂ auf 110°C erwärmt. Dann wird die Lösung im Vakuum eingedampft und das zurückbleibende Öl aus Ethanol kristallisiert. Man erhält 42,6g 3-(3,5-Diphenyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-3-thion als gelbe Kristalle, die bei 145–146°C schmelzen (Verbindung Nr. 3).

Beispiel 4: Analog Beispiel 3 erhält man aus N,N-Dimethyl-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzylamin das 3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion, das nach zweimaligem Umkristallisieren bei 152–154°C schmilzt (Verbindung Nr. 1).

Beispiel 5: Analog Beispiel 3 erhält man aus N,N-Dimethyl-3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylbenzylamin und 2-Mercaptobenzthiazol das 3-(3-tert. Butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-benzthiazol-2-thion vom Smp. 153–155°C (Verbindung Nr. 2).

Beispiel 6: 66,9g 2-Mercaptobenzthiazol (0,4 Mol) und 82,5g 2,6-Di-tert.butylphenol (0,4 Mol) werden in 100ml DMF suspendiert. 43g einer 35%igen wässrigen Formaldehydlösung (0,5 Mol) und 2,6g Dibutylamin (0,02 Mol) werden zugegeben und die Dispersion 4 Stunden unter N₂ bei 90°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum eingedampft, das erhaltene Rohprodukt aus Ethylacetat/Hexan umkristallisiert. Man erhält 120g 3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion als gelbes Pulver, das bei 148–151°C schmilzt (Verbindung Nr. 1).

Beispiel 7: Analog erhält man aus 2-tert. Butyl-6-methylphenol, 2-Mercaptobenzthiazol und Formaldehyd unter Katalyse von Dibutylamin das 3-(3-tert. Butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-benzthiazol-2-thion, das nach zweimaliger Umkristallisation aus 70%igem wässrigem Ethanol bei 156–157°C schmilzt (Verbindung Nr. 2).

Beispiel 8: Analog erhält man aus 0,2 Mol 2,6-Diisopropylphenol, 0,2 Mol 2-Mercaptobenzthiazol und 0,25 Mol Formaldehyd in 175ml DMF das 3-(3,5-Diisopropyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion, das nach Umkristallisation aus Ethylacetat/Petrolether 60–80 bei 114–115°C schmilzt (Verbindung Nr. 10).

Beispiel 9: Analog Beispiel 8 erhält man bei Verwendung von 2,6-Dimethylphenol das 3-(3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion vom Smp. 164–165°C (Verbindung Nr. 4).

Beispiel 10: In Analogie zu Beispiel 6 werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

- 3-(3,5-Di-sec-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion (Verbindung Nr. 11), Smp.
- 3-(3,5-Di-cyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion (Verbindung Nr. 6), Smp. 184°C;
- 3-(3-Cyclohexyl-5-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion (Verbindung Nr. 23), Smp. 149°C;
- 3-(3-Phenyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion (Verbindung Nr. 24), Smp. 147–149°C;
- 3-(3-Methyl-5-cyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion (Verbindung Nr. 5), Smp. 148°C;
- 3-(2,3,5-Trimethyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion (Verbindung Nr. 21), Smp. 227–228°C;
- 5-Chlor-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion (Verbindung Nr. 25), Smp. 147–149°C;
- 6-Ethoxy-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion (Verbindung Nr. 26), Smp. 184°C;
- 5-Nitro-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion (Verbindung Nr. 22);

5-Trifluormethyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion
(Verbindung Nr. 20), Smp. 161–162°C;
3-(3-Methyl-5-allyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion
(Verbindung Nr. 28), Smp. 104–106°C.

Beispiel 11: 3-(3,5-Di-tert.butyl-2-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion (Verbindung 31) wird hergestellt durch 4stündiges Erwärmen von 0,2 Mol 2-Mercaptobenzthiazol, 0,2 Mol 2,4-Di-tert.butylphenol und 0,2 Mol Paraformaldehyd in Gegenwart von 1 ml Dibutylamin auf 150°C und Kristallisation des Rohproduktes aus Ethanol.

Analyse $C_{22}H_{27}N_4OS_2$ ber. C = 68,75% H = 7,11% N = 3,66%
gef. C = 68,67% H = 7,01% N = 3,83%

In analoger Weise werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

3-(3,5-Dimethyl-2-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion
(Verbindung Nr. 36), Smp. 155–157°C;
3-(3,5-Di-isopropyl-2-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion
(Verbindung Nr. 37), Smp. 150–152°C;
3-(3,5-Di-tert.amyl-2-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion
(Verbindung Nr. 50), Smp. 155–158°C;
3-(3-sec.Butyl-5-tert.amyl-2-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion
(Verbindung Nr. 51), Smp. 104–107°C;
3-(3,5-Di-tert.octyl-2-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion
(Verbindung Nr. 32), Smp. 122°C;
3-(4-tert.Butyl)-2-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion
(Verbindung Nr. 52), Smp. 121–126°C;
3-(4-Pentadecyl-2-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion
(Verbindung Nr. 53), Smp. 105–106°C;
3-(4-Pentadecanyl-2-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion
(Verbindung Nr. 55), roter Sirup;
3-(3-Methyl-5-allyl-2-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion
(Verbindung Nr. 54), Smp. 90–93°C.

Beispiel 12: 16,7 g 2-Mercaptobenzthiazol, 3,0 g Paraformaldehyd, 15,4 g 2,6-Dimethoxyphenol und 1 g Dibutylamin werden 2 Std. unter Rühren auf 110°C erwärmt. Nach Zugabe von 50 ml Ethanol wird das Reaktionsgemisch auf 10°C gekühlt. Man erhält 27,3 g 3-(3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion (Verbindung Nr. 8), die bei 141–142°C schmilzt.

Analyse $C_{16}H_{16}NO_3S_2$ ber. S = 19,3%; gef. S = 19,22%.

Ersetzt man in dieser Prozedur das Dimethoxyphenol durch 16,3 g 2,6-Dichlorphenol, so erhält man 24,3 g 3-(3,5-Dichlor-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion (Verbindung Nr. 9), die bei 169–172°C schmilzt.

Analyse $C_{14}H_8NOS_2Cl_2$ ber. Cl = 20,96%; gef. Cl = 20,76%.

Beispiel 13: Nach der Methode des Beispiels 12 werden 33,4 g Mercaptobenzthiazol, 6 g Paraformaldehyd, 31,8 g 8-Hydroxychinaldin und 2 ml Dibutylamin umgesetzt. Man erhält 64 g 3-(2-Methyl-8-hydroxychinolin-7-ylmethyl)-benzthiazol-2-thion (Verbindung Nr. 60), die bei 211–215°C schmilzt.

Ersetzt man in dieser Prozedur das Hydroxychinaldin durch 36,8 g 2-Hydroxydibenzofuran, so erhält man 41 g 3-(2-Hydroxydibenzofuran-1-ylmethyl)-benzthiazol-2-thion (Verbindung Nr. 61), das bei 174–180°C schmilzt.

Beispiel 14

6,8 g 2-(5-Nitro-2-hydroxybenzyl)-benzthiazol werden in 30 ml Dimethylformamid unter Zusatz von 0,2 g Dibutylamin 12 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt. Man erhält 3 g 3-(5-Nitro-2-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion (Verbindung Nr. 40), die bei 231°C schmilzt.

Beispiel 15

Ein Alkydharz-Lack wird nach folgender Rezeptur bereitet:

40	Teile Alphthalat ^(R) AM 380 (60%ige Xylol-Lösung) Alkydharz
10	Teile Eisenoxidrot 225
13,6	Teile Talkum (mikronisiert)
13	Teile mikronisiertes Calciumcarbonat (Millicarb ^(R)),
0,3	Teile Hautverhütungsmittel Luaktin ^(R)
0,6	Teile 8%ige Cobaltnaphthenat-Lösung
22,5	Teile Xylol/Ethylglykol-Gemisch 6:40.

Der Lack wird mit Glasperlen gemahlen bis zu einer Pigment- und Füllstoffkorngröße von 10–15 µm. Vor dem Mahlen werden die in der folgenden Tabelle angegebenen Korrosionsinhibitoren zugegeben.

Der Lack wird auf sandgestrahlte Stahlbleche von 7 × 13 cm aufgespritzt in einer Schichtdicke, die nach dem Trocknen etwa 50 µm beträgt. Nach 7 Tagen Trocknung bei Raumtemperatur werden die Proben 60 Min. bei 60°C nachgehärtet.

In die gehärtete Lackoberfläche werden zwei kreuzförmige Schnitte von 4 cm Länge bis zum Metall eingeschnitten mit Hilfe eines Bonder-Kreuzschnittgerätes. Zum Schutz der Kanten wird auf diese ein Kantenschutzmittel (Icosit® 255) aufgebracht.

Die Proben werden nunmehr einem Salzprühtest gemäß ASTM B 117 mit einer Dauer von 600 Stunden unterworfen. Nach jeweils 200 Stunden Bewitterung wird der Zustand des Anstriches beurteilt, und zwar der Blasengrad (gemäß DIN 53209) am Kreuzschnitt und auf der lackierten Fläche sowie der Rostgrad (gemäß DIN 53210) auf der ganzen Fläche. Nach Ende des Tests wird der Anstrich durch Behandlung mit konzentrierter Natronlauge entfernt und die Korrosion des Metalls am Kreuzschnitt (gemäß DIN 53167) sowie über die restliche Fläche beurteilt. Die Beurteilung erfolgt jeweils in einer 6-Stufen-Skala. Die Summe der Bewertung des Anstriches und der Bewertung der Metalloberfläche ergibt den Korrosionsschutzwert K.S. Je höher dieser ist, desto wirkungsvoller ist der getestete Inhibitor.

Tabelle 1: Ergebnisse des Salzprühtestes

Korrosionsinhibitor	Zusatzmenge ^{*)}	Beurteilung Anstrich	Beurteilung Metall	KS
Keiner	—	2,2	1,7	3,9
Verbindung Nr. 1	2%	5,0	5,1	10,1
Verbindung Nr. 2	2%	3,9	4,2	8,1
	4%	4,4	4,6	9,0
Verbindung Nr. 3	2%	4,9	3,9	8,8
	4%	5,1	4,7	9,8
Verbindung Nr. 4	4%	2,9	2,0	4,9
Verbindung Nr. 6	4%	3,5	2,4	5,9
Verbindung Nr. 11	4%	3,3	2,3	5,6
Verbindung Nr. 20	2%	4,4	4,5	8,9
Verbindung Nr. 21	2%	4,8	5,2	10,0
Verbindung Nr. 22	2%	4,0	5,2	9,2
Verbindung Nr. 23	2%	4,4	4,5	8,9
Verbindung Nr. 25	2%	4,8	2,3	7,1
Verbindung Nr. 28	2%	2,9	3,3	6,2
Verbindung Nr. 27	2%	3,8	5,1	8,9
Verbindung Nr. 29	2%	3,7	3,0	6,7
Verbindung Nr. 32	4%	3,9	2,0	5,9
Verbindung Nr. 38	2%	4,3	4,5	8,8
Verbindung Nr. 43	2%	3,6	5,0	9,6
Verbindung Nr. 49	2%	4,4	4,5	8,9
Verbindung Nr. 50	4%	3,0	1,9	4,9
Verbindung Nr. 51	2%	3,9	3,1	7,0
Verbindung Nr. 52	2%	4,5	4,5	9,0
Verbindung Nr. 53	2%	5,8	5,8	11,6
Verbindung Nr. 55	2%	4,0	4,9	8,9
Verbindung Nr. 56	4%	3,3	2,3	5,6
Verbindung Nr. 58	4%	2,0	3,2	5,2
Verbindung Nr. 59	4%	3,7	3,1	6,8

* bezogen auf den Festkörpergehalt des Lackes

Beispiel 16: Es werden Stahlbleche wie in Beispiel 15 beschrieben mit einem Alkydharzlack beschichtet. Die Proben werden mit einem Kreuzschnitt versehen und einer natürlichen Bewitterung in North-Carolina nahe der Meeresküste ausgesetzt. Nach 15 Monaten wird die Breite der Rostzone entlang den Schnittlinien gemessen gemäß Methode ASTM D 1654-79 a. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2:

Korrosionsinhibitor	Breite der Rostzone (mm)
Keiner	2-3
2% Verbindung Nr. 1	0,5-1
2% Verbindung Nr. 2	0,5-1
2% Verbindung Nr. 3	0-0,5

Beispiel 17: Ein schwarz pigmentierter Ka'aphorese-Primer, hergestellt nach US-A-4148772/Example 1, wird auf zinkphosphatierten Stahlblechen kathodisch in einer Stärke von 20 µm abgeschieden. Die Lackierung wird 20 Minuten bei 180°C eingebrannt. Ein Teil der Lackproben enthält 2% der Verbindung Nr. 1. Die Proben werden dem Salzprühtest nach ASTM B 117 unterworfen. Die Korrosion wird wie in Beispiel 15 beurteilt. Die Resultate sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3:

Korrosionsinhibitor	Beurteilung Anstrich	Beurteilung Metall	KS
Keiner	2,2	1,3	3,5
2% Verbindung Nr. 1	3,4	5,0	8,4

Beispiel 18: Ein Primer auf Basis Polyvinylbutyrol/Epoxydharz wurde durch Mischen der folgenden Komponenten bereitet:
 16 Teile eines aromatischen Epoxydharzes (Beckopox® EP 301), 50%ige Lösung
 40 Teile Polyvinylbutyrol Mowital® B 30 HH – 20%ige Lösung
 8 Teile Talkum
 12 Teile Eisenoxidrot 225 (Bayer AG)
 2 Teile Epoxydharzhärter Beckopox® EH 614
 2 Teile Bariumsulfat
 10 Teile Xylol
 5 Teile Butanol
 5 Teile Propylenglykol-monobutylether.

Ein Teil des Lackes wird mit 2%, bezogen auf Festkörper, der Verbindung Nr. 1 versetzt. Der Primer wird in einer Schichtdicke von 40 µm auf entfettete Stahlbleche aufgespritzt. Nach 7 Tagen Lufttrocknung werden die Proben dem Salzsprühstest nach ASTM B 117 unterworfen und die Korrosion wie in Beispiel 15 beurteilt. Die Werte sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4:

Korrosionsinhibitor	Beurteilung		
	Anstrich	Metall	KS
Keiner	2,2	3,1	5,3
2% Verbindung Nr. 1	2,5	4,6	7,1

Beispiel 19: Es werden schwarz lackierte Proben hergestellt wie in Beispiel 17 beschrieben. Die gehärteten Proben werden in einem Xenon-Weatherometer 200 Std. bewittert. Der 60°C-Glanz der Lackoberfläche wird mit einem Reflexionsphotometer gemessen. Ohne Zusatz eines Stabilisators ist ein rascher Abfall des Glanzes zu beobachten, verursacht durch den Photoabbau des Bindemittels und Auskreiden des Pigmentes.

Tabelle 5:

	% Glanzerhaltung	
	nach 100 h	nach 200 h WOM
Keiner	62	5
2% Verbindung Nr. 1	86	55

Dieselben Proben werden einer natürlichen Bewitterung in Florida (45° Süd) unterworfen. Bereits nach 1 Monat zeigte sich ein deutlicher Unterschied zwischen den stabilisierten und den unstabilisierten Proben hinsichtlich Glanzerhaltung.

Tabelle 6:

Stabilisator	% Glanzerhaltung	
	nach einem Monat Florida	
Keiner	32	
2% Verbindung Nr. 1	74	

Aus beiden Tests zeigt sich, daß die Verbindungen der Formel I auch eine Lichtschutzwirkung besitzen.

Beispiel 20: Ein handelsüblicher, grau pigmentierter Kataphorese-Primer wird an Stahlblechen kathodisch in einer Schichtdicke von 20 µm abgeschieden und bei 170° 30 Minuten eingebrannt. Über den Primer wird ein Klarlack auf Basis eines Zweikomponenten-Polyurethans in einer Schichtdicke von 40 µm aufgespritzt. Der Decklack wird 30 Minuten bei 120°C gehärtet. Dann werden die Proben 1 200 Stunden in einem Weatherometer bewittert. Die dabei auftretende Vergilbung wird durch Messung des Farbtonabstandes ΔE vom ursprünglichen Farbton (mittels eines Macbeth Colorimeters) bestimmt. Der Stabilisator wird dem Primer zugegeben. Die Resultate sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7:

Stabilisator	ΔE nach		
	400 h	800 h	1 200 h WOM
Keiner	6,8	8,0	8,9
2% Verbindung Nr. 1	2,4	3,6	4,7

Beispiel 21: Der in Beispiel 17 beschriebene Kataphorese-Primer wird auf zinkphosphatierte Stahlbleche in einer Schichtdicke von 30 µm kathodisch abgeschieden und 20 Minuten bei 180°C eingebrannt. Einem Teil der Proben werden 2% der Verbindung Nr. 1, bezogen auf das Lackharz des Primers, zugesetzt. Auf den gehärteten Primer wird ein weißer Decklack auf Basis eines Zweikomponenten-Polyurethans aufgetragen, der mit TiO₂ pigmentiert ist. Die Proben werden in einem Trockenofen mit Luftzirkulation 24 Std. auf 150°C erwärmt. In bestimmten Zeitabständen wird der Yellowness-Index (ASTM D 1925-70) der Proben gemessen unter Benutzung eines Bariumsulfat-Standards. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8:

Stabilisator	Yellowness-Index nach		
	5 h	9 h	24 h
Keiner	2,2	3,4	8,2
2% Verbindung Nr. 1	1,1	2,0	5,2

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Verbindungen der Formel I eine deutliche antioxidative Wirkung besitzen.

Beispiel 22: Dieses Beispiel zeigt die antioxidative Wirkung in einem Schmieröl. Der verwendete Test ist eine Modifikation des „Rotary Bomb Oxidation Test for Mineral Oils“ (ASTM D 2272). Er ist beschrieben von C. S. Ku und S. M. Hsu in Lubrication Engineering, Vol. 40 (2), 75-83 (1984). Das verwendete Öl ist ein Motorenöl auf Basis Mineralöl, das 0,75% Zink-dithiophosphat enthält. Dem Öl werden außer dem zu prüfenden Stabilisator 2% Wasser, 4% einer oxidierten nitrlierten Petroleumfraktion und 4% eines flüssigen Metallnaphthenates zugesetzt. Diese Zusätze werden unter der Bezeichnung „Standard Reference Material No. 1817“ vom National Bureau of Standards mit einem Analysen-Zertifikat geliefert. In Tabelle 9 wird die Zeit angegeben bis zu einem deutlichen Druckabfall. Lange Zeiten entsprechen einer guten Stabilisatorwirksamkeit.

Tabelle 9:

Stabilisator	Minuten bis deutlichem Druckabfall
Keiner	86
0,5% Verbindung Nr. 31	134