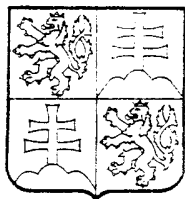


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 06218-87.0

(13) A3

5(51) C 23 F 11/10

(22) 25.08.87

(32) 27.08.86

(31) 86/2066

(33) GB

(40) 13.08.91

(71) CIBA-GEIGY AG, Basilej, CH

(72) Braig Adalbert dr., Weil-Friedlingen, DE
Meier Hans-Rudolf dr., Marly, CH
Leppard David G. dr., Marly, CH
Wasson Robert Craig dr., Warrington, GB
Phillips Emyr dr., Sale, GB

(54) Prostředek k inhibici koroze a způsob výroby účinných látek

(57)
Prostředek k inhibici koroze, vyznačující se tím, že obsahuje jako účinnou složku alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém R, R¹, R², R³, R⁴ a R⁵ mají v popisu uvedený význam. Sloučeniny obecného vzorce I se připravují termickým přesmykem isomerů obecného vzorce V, zejména v přítomnosti bázičických katalyzátorů. Prostředky proti korozi se používají zejména jako přísada do organických materiálů, zejména do nátěrových hmot a maziv. Tyto prostředky jsou v těchto substrátech účinné také jako antioxi- dační prostředky a jako prostředky k ochraně proti světlu a jsou termicky velmi stálé.

Vynález se týká prostředku k inhibici koroze, který obsahuje jako účinnou složku nové fenolické deriváty benzthiazolu. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových fenolických derivátů benzthiazolu a jejich použití jako inhibitoru koroze v organických materiálech, zejména v nátěrových hmotách a v mazivech.

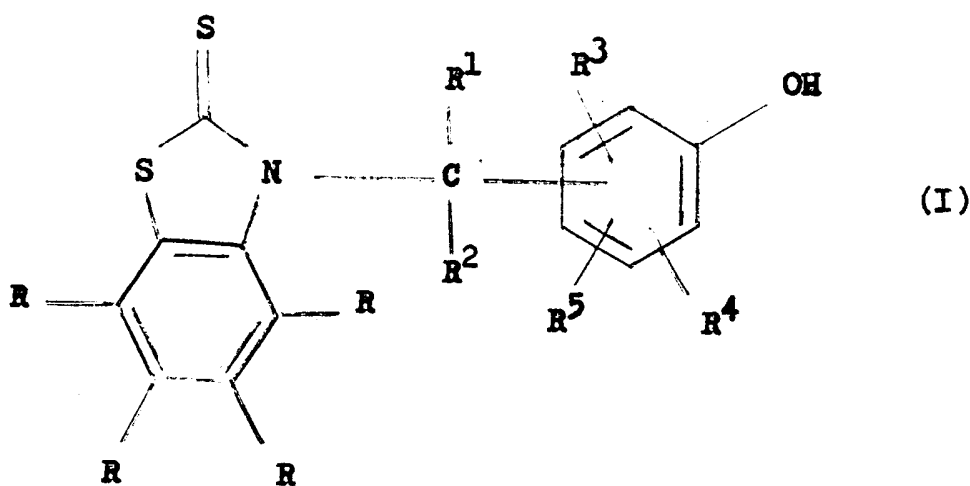
Jako inhibitory koroze jsou již známy merkaptobenzthiazol a jeho soli, například z EP-A-3817. Byly již rovněž navrženy různé deriváty merkaptobenzthiazolu, jakožto inhibitory koroze, například benzthiazol-2-ylthiokarboxylové kyseliny a jejich soli, které se popisují v EP-A-129506. Přitom se jedná převážně o deriváty s hydrofilními skupinami.

Nyní bylo zjištěno, že také určité deriváty benzthiazolu s hydrofobními skupinami mohou být výtečnými inhibitory koroze. Tyto sloučeniny působí kromě toho jako antioxidační prostředky a jako prostředky k ochraně proti světlu. Jsou tudíž použitelné jako přísady pro takové organické materiály, u nichž je žádoucí inhibice koroze nebo/a antioxidační stabilizace nebo stabilizace proti ultrafialovému záření.

Tak je tomu zejména v případě nátěrových látek a maziv.

Nové sloučeniny se vyznačují oproti známým inhibitorům koroze na bázi derivátů benzthiazolu menším přijímáním vody, dále chemickou inertností a vysokou termickou stálostí,

Předmětem předloženého vynálezu je prostředek k inhibici koroze, který se vyznačuje tím, že obsahuje jako účinnou složku alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



ve kterém

každý substituent R znamená nezávisle na sobě

atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, alkylthioskupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, fenylothioskupinu, benzylthioskupinu, alkylsulfonylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, alkylfenylovou skupinu se 7 až 15 atomy uhlíku, fenylalkylovou skupinu se 7 až 10 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 8 atomy uhlíku, atom halogenu, nitroskupinu, kyanoskupinu, kyslá karboxylovou skupinu, -COO-alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, hydroxylovou skupinu, aminoskupinu, -NHR⁶, -N(R⁶)₂, -CONH₂, -CONHR⁶ nebo -CON(R⁶)₂,

R¹

znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, atomem halogenu, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo nitroskupinou substituovanou fenylovou skupinu, pyridylovou

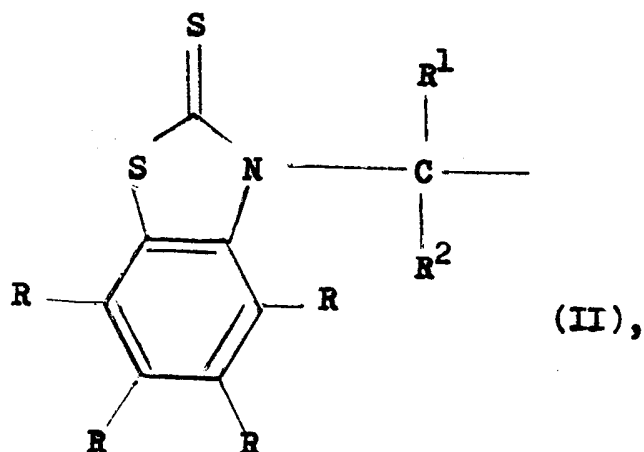
skupinu, thienylovou skupinu nebo furylovou skupinu,

R^2

znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

R^3 a R^4

znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, skupinu $-C(CH_2)_m-COOR^7$, skupinu $-(CH_2)_m-CONHR^6$, skupinu $-(CH_2)_m-CON(R^6)_2$, alkenylovou skupinu se 3 až 20 atomy uhlíku, fenylalkylovou skupinu se 7 až 10 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, cyklopentylovou skupinu nebo skupinu obecného vzorce II



R^5 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 20 atomy uhlíku nebo hydroxyskupinu nebo

R^3 a R^5 společně nebo R^4 nebo R^5 společně tvoří kruh, který je anelován na fenolový kruh a který může být karbocyklickým nebo heterocyklickým kruhem, který může jako heteroatomy obsahovat atom kyslíku, atom dusíku nebo atom síry a který je popřípadě substituován alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogenem,

R^6 znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, dále znamená jedním nebo několika

atomy kyslíku přerušenu alkylovou skupinu se 3 až 12 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 8 atomy uhlíku, benzylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo atomem halogenu, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo nitroskupinou substituovanou ~~skup~~ fenylovou skupinu, dále znamená skupinu $-N(R^6)_2$, pyrrolidinoskupinu, piperidinoskupinu nebo morfolinoskupinu,

R^7

znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována halogenem nebo hydroxylovou skupinou, nebo znamená alkylovou skupinu se 3 až 20 atomy uhlíku, která je ~~popřípadě~~ přerušena jedním nebo několika atomy kyslíku a která je popřípadě substituována hydroxylovou skupinou, a

m

znamená číslo 0, 1 nebo 2.

V obecném vzorci I může být alkylovou skupinou ve významu substituentů R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 nebo R^7 nerozvětvená nebo rozvětvená alkylová skupina. Pokud je touto alkylovou skupinou alkylová

skupina s 1 až 4 atomy uhlíku, pak jí může být například methylová skupina, ethylová skupina, n-propylová skupina, isopropylová skupina, n-butylová skupina, sek.butylová skupina, isobutylová skupina nebo terc.butylová skupina. Substituenty R , R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 a R^7 mohou znamenat také alkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku, jako například pentylovou skupinu, hexylovou skupinu, n-oktylovou skupinu, 2-ethylhexylovou skupinu, 1,1,3,3-tetramethylbutylovou skupinu, 1,1,3,3,5,5-hexamethylheptylovou skupinu, n-decylovou skupinu, isodecylovou skupinu nebo n-dodecylovou skupinu. R^3 , R^4 , R^5 a R^7 mohou znamenat také alkylovou skupinu se 13 až 20 atomy uhlíku, jako například tridecylovou skupinu, tetradecylovou skupinu, pentadecylovou skupinu, hexadecylovou skupinu, oktadecylovou skupinu nebo eikosylovou skupinu.

R^3 , R^4 a R^5 jako alkenylové skupiny se 3 až 20 atomy uhlíku mohou být představovány například allylovou skupinou, methallylovou skupinou, 2-butenylovou skupinou, 2-hexenylovou skupinou, decenylovou skupinou, undecenylovou skupinou, pentadecenylovou skupinou nebo oktadecenylovou (oleylovou) skupinou.

Substituent R jakožto halogenalkylová skupina může být představován například chlormethylovou skupinou, trichlormethylovou skupinou, brommethylovou skupinou, 2-chlorethylovou skupinou, 2,2,2-trichlorethylovou skupinou, trifluormethylovou skupinou nebo 2,3-dichlorpropylovou skupinou.

Substituent R jakožto alkoxy skupina, alkylthioskupina nebo alkylsulfonylová skupina může znamenat například methoxyskupinu, ethoxyskupinu, isopropoxyskupinu, butoxyskupinu, hexyloxyskupinu, oktyloxyskupinu, dodecyloxyskupinu, methylthioskupinu, terc.butylthioskupinu, dodecylthioskupinu, methylsulfonylovou skupinu, ethylsulfonylovou skupinu, hexylsulfonylovou skupinu nebo dodecylsulfonylovou skupinu.

Substituent R jako alkylfenylová skupina může znamenat například tolylovou skupinu, xylylovou skupinu, 4-ethylfenylovou skupinu, 4-terc.butylfenylovou skupinu, 4-oktylfenylovou skupinu nebo 4-nonylfenylovou skupinu.

Substituenty R, R³ a R⁴ jakožto fenylalkylové skupiny mohou být představovány například benzylovou skupinou, 1-fenylethylovou skupinou,

2-fenylethylovou skupinou, α,α -dimethylbenzylovou skupinou nebo 2-fenylpropylovou skupinou.

Substituenty R a R⁶ jakožto cykloalkylové skupiny mohou být představovány například cyklopentylovou skupinou, cyklohexylovou skupinou, cykloheptylovou skupinou, methylcyklohexylovou skupinou nebo cyklooktylovou skupinou.

Substituenty R¹ a R⁶ ve významu fenylové skupiny, která je substituována halogenem, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo nitroskupinou, mohou znamenat například 4-chlorfenylovou skupinu, 3-bromfenylovou skupinu, 2-fluorfenylovou skupinu, p-tolylovou skupinu, 3,5-dimethylfenylovou skupinu, 4-isopropylfenylovou skupinu, 4-methoxyfenylovou skupinu, 3-ethoxyfenylovou skupinu, 4-nitrofenylovou skupinu nebo 4-nitro-2-methylfenylovou skupinu.

Substituenty R⁶ a R⁷ ve významu alkylové skupiny přerušené atomem kyslíku mohou být představovány například 2-methoxyethylovou skupinou, 2-butoxyethylovou skupinou, 3,6-dioxaheptylovou skupinou nebo 3,6-dioxadecylovou skupinou. Substituent R⁷ může znamenat také polyethylenglykolovou skupinu

s až 20 atomy uhlíku a s až 10 atomy kyslíku.

Jestliže substituenty R^3 a R^5 společně nebo R^4 a R^5 společně tvoří anelovaný kruh, pak tímto kruhem může být zejména benzenový kruh, pyridinový kruh nebo benzofuranový kruh. Spolu s fenolovým kruhem vznikne pak naftolový kruh, hydrochinolinový zbytek nebo hydroxydibenzofuranový zbytek.

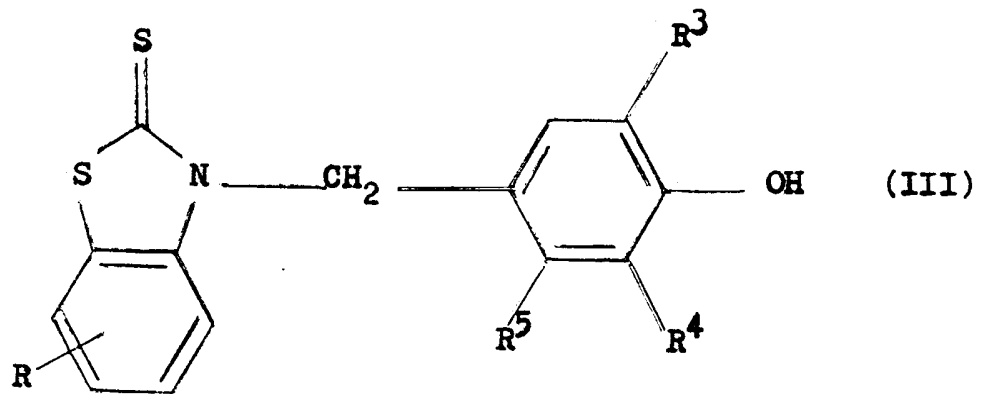
Prostředky podle vynálezu obsahují výhodně jako účinnou složku alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém ^{jeden} R znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, trifluormethylovou skupinu, atom halogenu nebo nitroskupinu a ostatní tři substituenty R znamenají vodík.

Výhodné jsou dále prostředky, které obsahují jako účinnou složku sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém R^1 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, fenylovou skupinu nebo furylovou skupinu a R^2 znamená vodík, zejména sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém R^1 a R^2 znamenají atomy vodíku.

Výhodné jsou dále i prostředky, které obsahují jako účinnou složku sloučeninu obecného vzorce I,

ve kterém R^3 a R^4 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, allylovou skupinu, fenylalkylovou skupinu se 7 až 10 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, atom halogenu, fenylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu nebo skupinu $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}^7$, R^5 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 18 atomy uhlíku nebo hydroxylovou skupinu a R^7 znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku nebo alkylovou skupinu se 3 až 20 atomy uhlíku, která je přerušena jedním nebo několika atomy kyslíku.

V obecném vzorci I je fenolická hydroxylová skupina výhodně v p- nebo o-poloze vůči skupině $\text{>C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$. Pokud je hydroxylová skupina v p-poloze, pak jsou výhodné sloučeniny obecného vzorce III



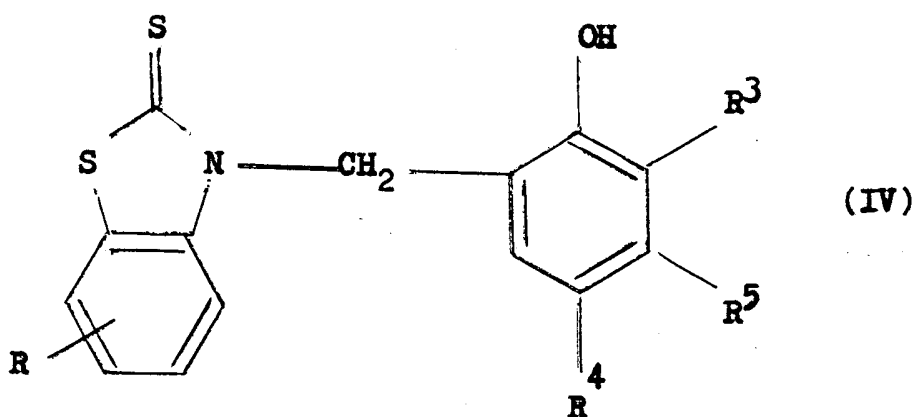
ve kterém

R znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, chlor, trifluor-methylovou skupinu nebo nitroskupinu,

R³ a R⁴ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, allylovou skupinu, atom chloru, methoxy-skupinu, fenylalkylovou skupinu se 7 až 10 atomy uhlíku, fenylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu, a

R⁵ znamená vodík, methylovou skupinu nebo hydroxylovou skupinu.

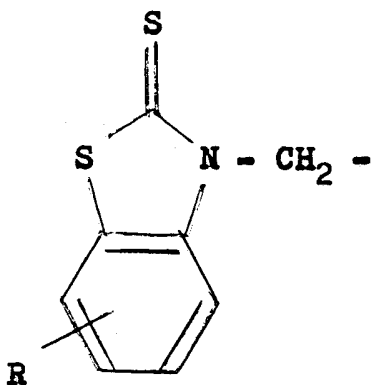
Jestliže v obecném vzorci I je fenolická hydroxylová skupina v ortho-poloze, pak jsou výhodné sloučeniny obecného vzorce IV



ve kterém

R znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, atom chloru, trifluormethylovou skupinu nebo nitroskupinu,

R³ a R⁴ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, fenylnalkylovou skupinu se 7 až 10 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu nebo skupinu obecného vzorce IIa



(IIa)

ve kterém R má shora uvedený význam, a

R^5 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku nebo alkenylovou skupinu se 3 až 18 atomy uhlíku nebo

R^3 a R^5 společně tvoří anelovaný benzenový kruh, pyridinový kruh nebo benzofuranový kruh.

Jako příklady jednotlivých sloučenin obecného vzorce III lze uvést následující sloučeniny, ve kterých mají obecné substituenty dále uvedené významy:

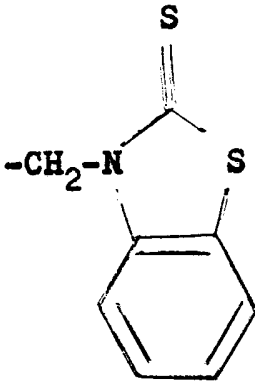
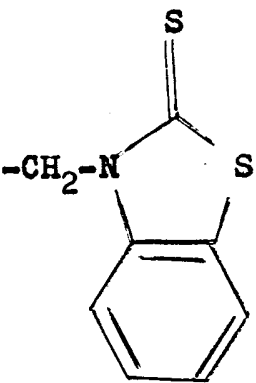
slouče- nina č.	R	R ³	R ⁴	R ⁵
1	H	terc.butyl	terc.butyl	H
2	H	terc.butyl	methyl	H
3	H	fenyl	fenyl	H
4	H	methyl	methyl	H
5	H	methyl	cyklohexyl	H
6	H	cyklohexyl	cyklohexyl	H
7	H	fenyl	terc.butyl	H
8	H	methoxy	methoxy	H
9	H	chlor	chlor	H
10	H	isopropyl	isopropyl	H
11	H	1-methylpropyl (sek.butyl)	1-methylpropyl	H
12	H	methyl	ethyl	H
13	H	1-fenylethyl	1-fenylethyl	H
14	H	α,α -dimethylbenzyl	α,α -dimethylbenzyl	H
15	H	1-methylheptyl (sek.oktyl)	1-methylheptyl	H
16	H	methyl	terc.butyl	methyl

slouče- mina č.	R	R ³	R ⁴	R ⁵
17	H	methyl	tetramethylbutyl	methyl
18	4-Cl	1,1-dimethylpropyl (terc.amyl)	1,1-dimethylpropyl	H
19	5-NO ₂	2-methylpropyl (isobutyl)	2-methylpropyl	H
20	5-CF ₃	terc.butyl	terc.butyl	H
21	H	methyl	methyl	methyl
22	5-NO ₂	terc.butyl	terc.butyl	H
23	H	cyklohexyl	terc.butyl	H
24	H	fenyl	methyl	H
25	5-Cl	terc.butyl	terc.butyl	H
26	6-C ₂ H ₅ O	terc.butyl	terc.butyl	H
27	H	H	H	H
28	H	methyl	allyl	H
29	H	isopropyl	isopropyl	OH

Jako příklady jednotlivých sloučenin obecného vzorce IV lze uvést následující sloučeniny, ve kterých mají obecné substituenty dále uvedené významy:

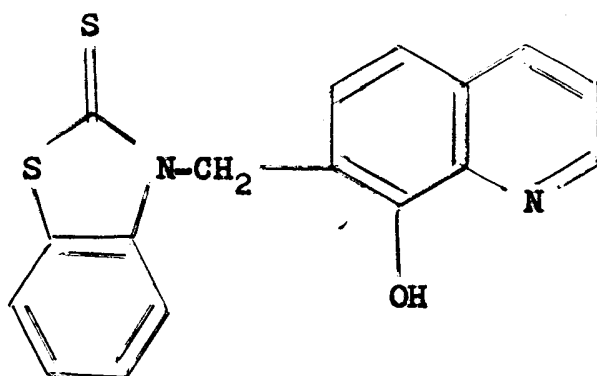
slouče- nina č.	R	R ³	R ⁴	R ⁵
30	H	terc.butyl	methyl	H
31	H	terc.butyl	terc.butyl	H

slouče- nina č.	R	R ³	R ⁴	R ⁵
32	H	1,1,3,3-tetra- methylbutyl	1,1,3,3-tetra- methylbutyl	H
33	H	1-methylpropyl	terc.butyl	H
34	H	1,1-dimethylbutyl (terc.hexyl)	1,1-dimethylbutyl	
35	H	H	methyl	H
36	H	methyl	methyl	H
37	H	isopropyl	isopropyl	H
38	H	isopropyl	methyl	H
39	5-Cl	terc.hexyl	methyl	H
40	H	methyl	terc.hexyl	H
41	4-CH ₃	terc.butyl	isopropyl	H
42	H	terc.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	terc.butyl	α,α-dimethylbenzyl	H

slouče- nina č.	R	R ³	R ⁴	R ⁵
47	H	α,α -dimethylbenzyl	α,α -dimethylbenzyl	H
48	H		methyl	H
49	H	methyl		H
50	H	terc.amyl	terc.amyl	H
51	H	sek.butyl	terc.amyl	H

slouče- nina č.	R	R ³	R ⁴	R ⁵
52	H	H	H	terc.butyl
53	H	H	H	pentadecyl
54	H	methyl	allyl	H
55	H	H	H	penta- decenyl
56	H	sek.butyl	sek.butyl	H
57	H	cyklohexyl	terc.butyl	H

58



slouče-
nina č.

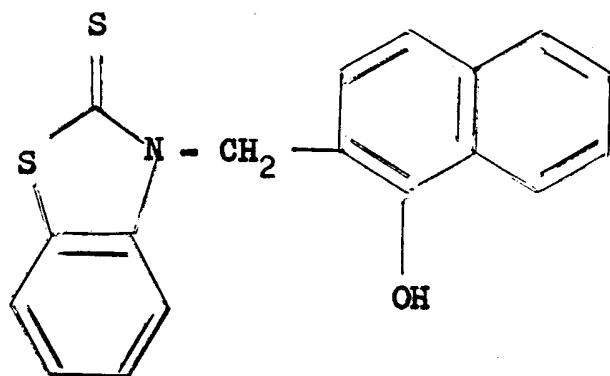
R

R³

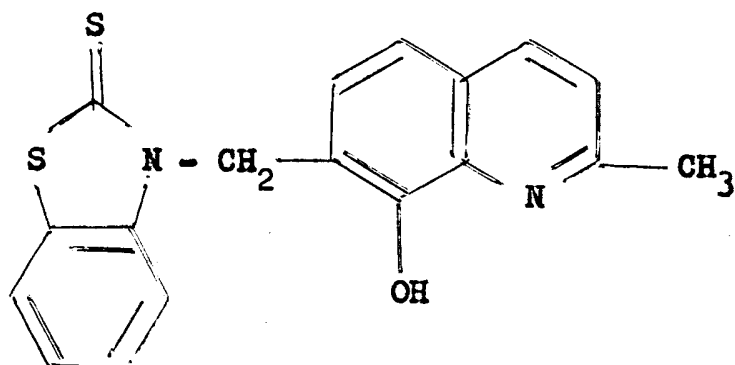
R⁴

R⁵

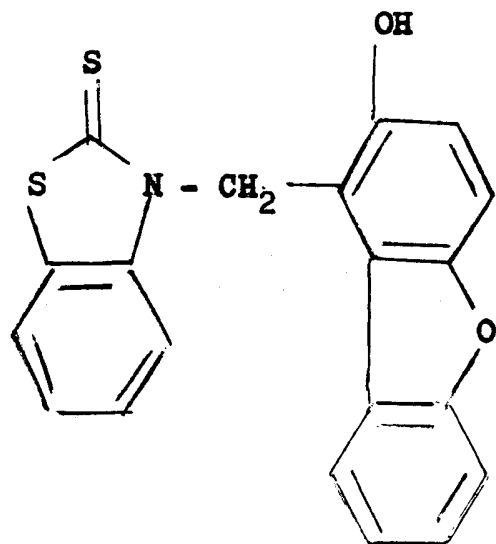
59



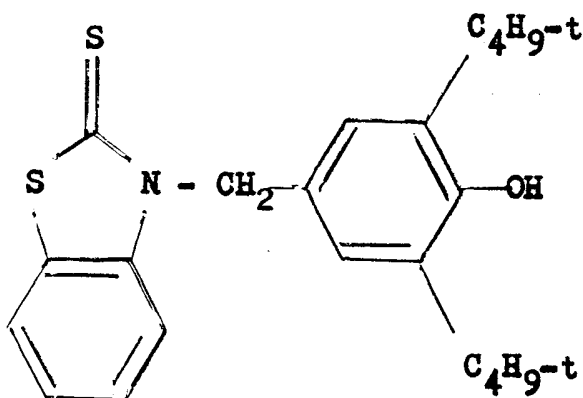
60



61



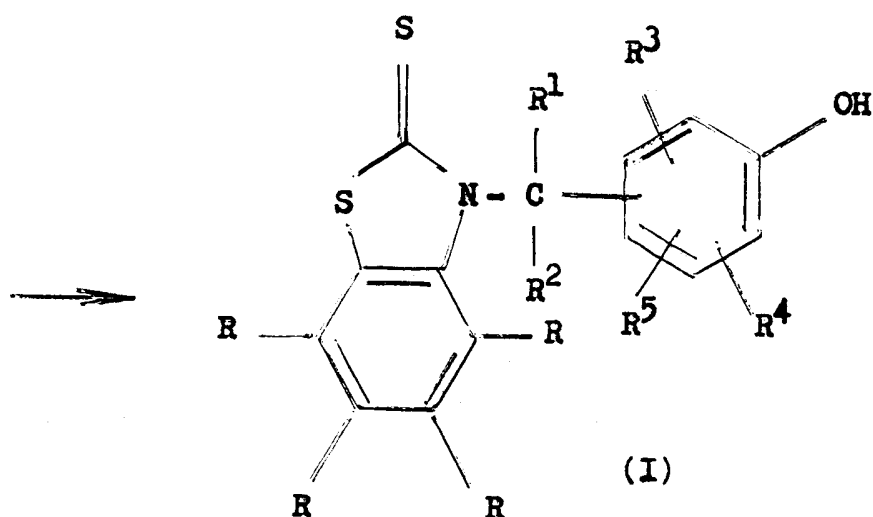
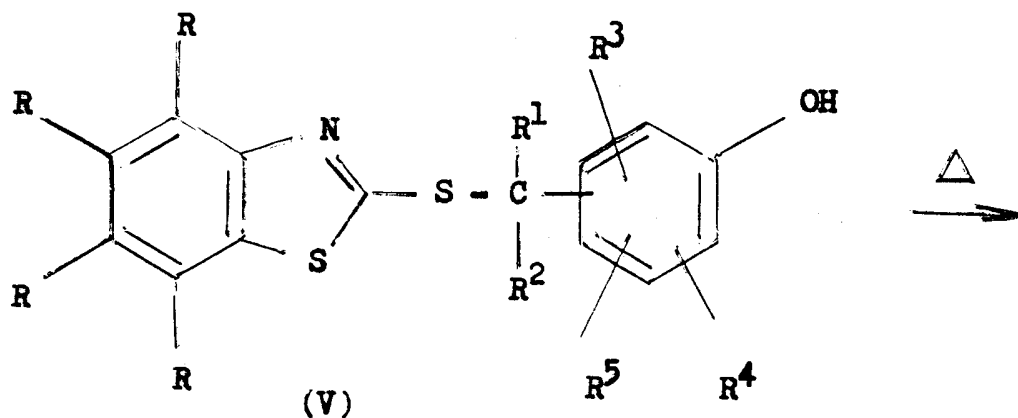
Ze sloučenin obecného vzorce I je
sloučenina dále uvedeného vzorce



známou sloučeninou. Podle SU-A-1 164 233 lze tuto
sloučeninu používat jako desaktivátor kovů v poly-
olefinech.

Všechny další sloučeniny vzorce I jsou
novými sloučeninami.

Tyto sloučeniny se mohou připravovat
zahříváním odpovídajících S-substituovaných isomerů
obecného vzorce V podle následující rovnice:

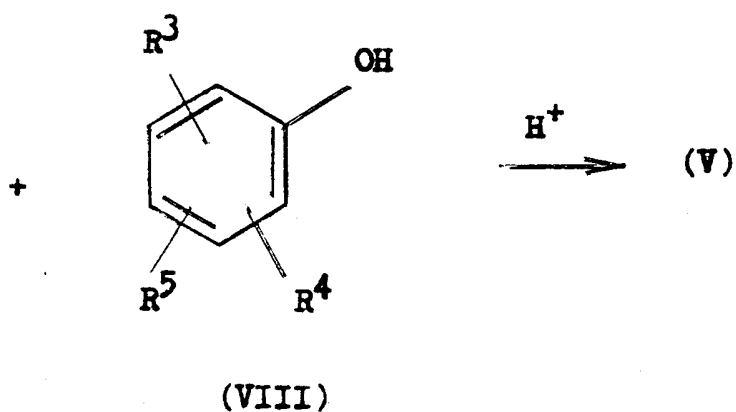
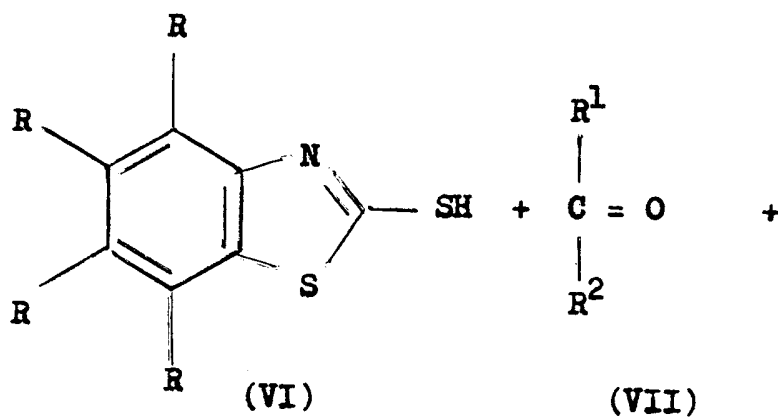


Zahřívání se může provádět bez rozpouštědla nebo za použití rozpouštědel. Jako rozpouštědla se hodí například aromatické uhlovodíky, jako toluen nebo xylen; halogenované uhlovodíky, jako tetrachloroethylen nebo chlorbenzen; alkanoly, jako isopropylalkohol nebo n-butanol; estery, ketony, dimethylformamid nebo dimethylsulfoxid. Polární rozpouštědla,

jako například dimethylformamid, urychlují reakci. Přesmyk se může dále urychlit přidáním bázičických katalyzátorů. Jako příklady takových katalyzátorů lze uvést především alifatické, cykloalifatické nebo heterocyklické aminy. Jestliže v p-poloze ke zbytku $\text{>C(R}^1\text{)(R}^2\text{)}$ je fenolická hydroxylová skupina, pak probíhá přesmyk rychleji, než když je fenolická hydroxylová skupina v ortho-poloze. Teplota potřebná pro přesmyk závisí tudíž na poloze hydroxylové skupiny a na použitém rozpouštědle a katalyzátoru. Výhodně se pracuje při teplotách 70 až 250 °C, zejména při teplotách 100 až 200 °C.

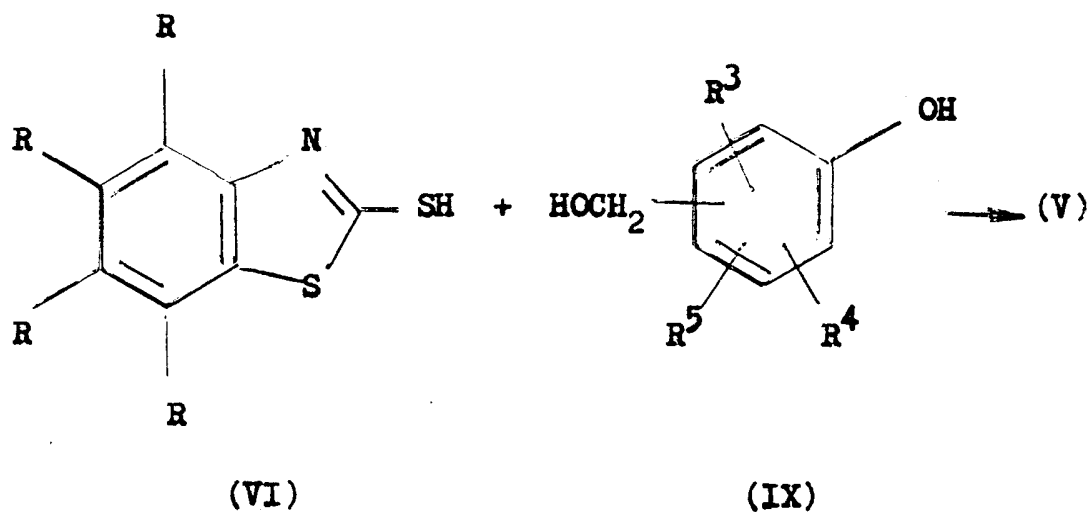
Výchozí sloučeniny obecného vzorce V jsou známými sloučeninami nebo se mohou vyrábět analogicky jako známé sloučeniny.

Tyto sloučeniny se mohou vyrábět reakcí odpovídajících 2-merkaptobenzthiazolů obecného vzorce VI s karbonylderivátem obecného vzorce VII a fenolem obecného vzorce VII za kyselé katalýzy podle následujícího reakčního schématu:



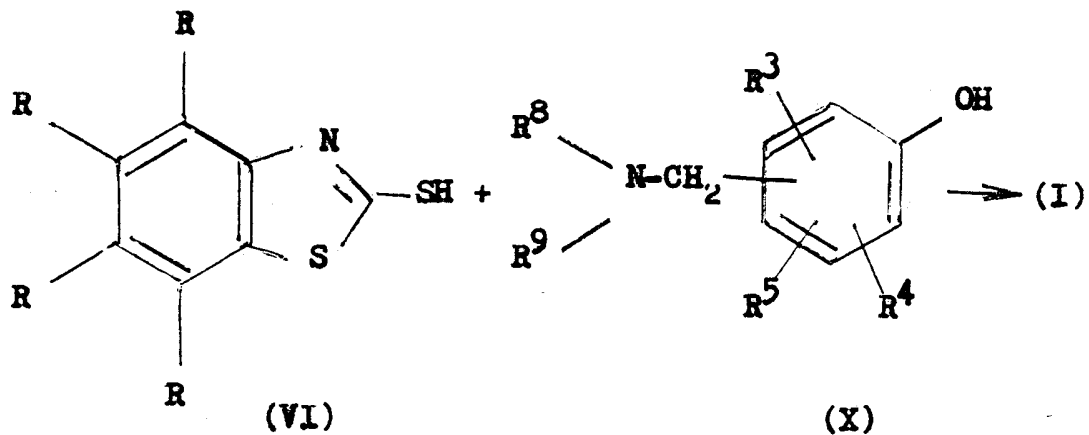
jak se popisuje například v americkém patentovém spisu 3 281 473.

Alternativně lze sloučeniny obecného vzorce V vyrábět ze sloučenin obecného vzorce VI také reakcí s odpovídajícím benzylalkoholem obecného vzorce IX podle následujícího reakčního schématu:



jak se popisuje například v americkém patentovém spisu 3 215 641.

Druhá možnost výroby sloučenin obecného vzorce I spočívá v reakci 2-merkaptobenzthiazolů obecného vzorce VI s N-disubstituovaným aminomethylfenolem obecného vzorce X podle následujícího reakčního schématu:



příčemž

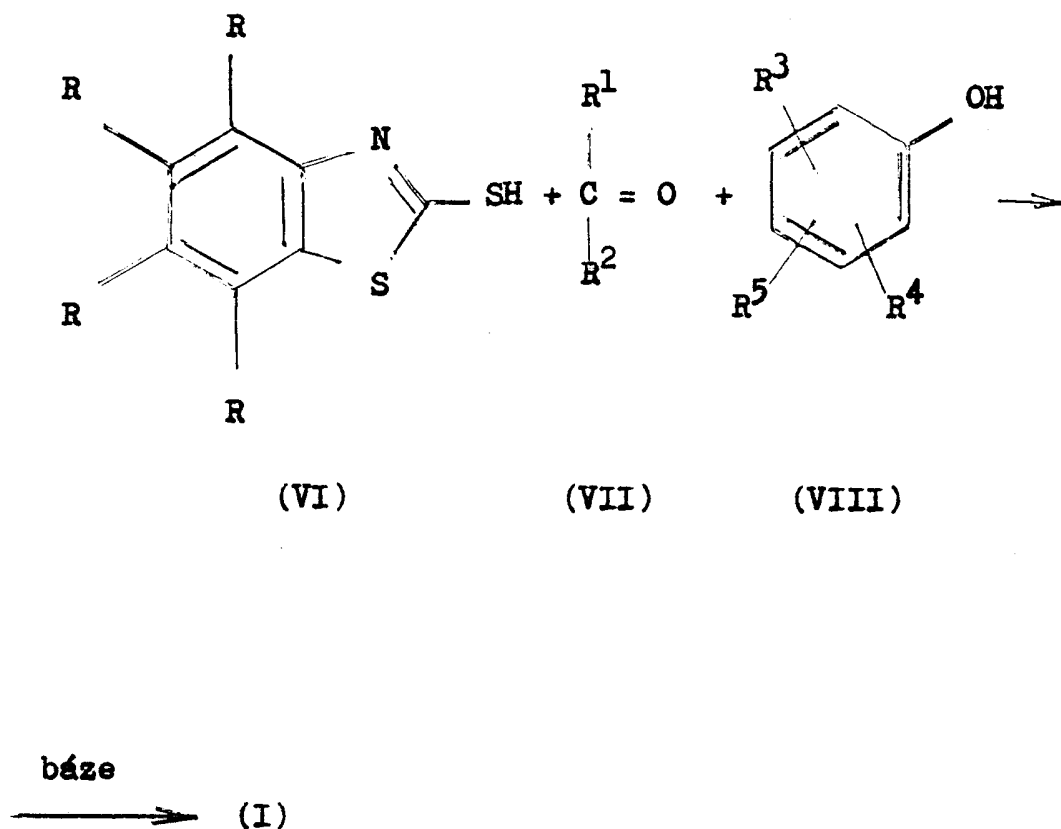
R^8 a R^9

znamenají nezávisle na sobě alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 8 atomy uhlíku, benzylovou skupinu nebo fenyllovou skupinu.

Tato reakce se popisuje v SU-A-1 164 233.

Reakce se provádí výhodně v polárním organickém rozpouštědle. Jako příklady takových rozpouštědel lze uvést nižší alkanoly (s 1 až 4 atomy uhlíku), dimethylformamid nebo dimethylsulfoxid. Reakce se provádí za zahřívání na teplotu 50 až 200 °C, výhodně na teplotu 70 až 150 °C.

Třetí možnost přípravy sloučenin obecného vzorce I spočívá v reakci 2-merkaptobenzthiazolu obecného vzorce VI s karbonylderivátem obecného vzorce VII a fenolem obecného vzorce VIII za katalýzy bázemi podle následujícího reakčního schématu:



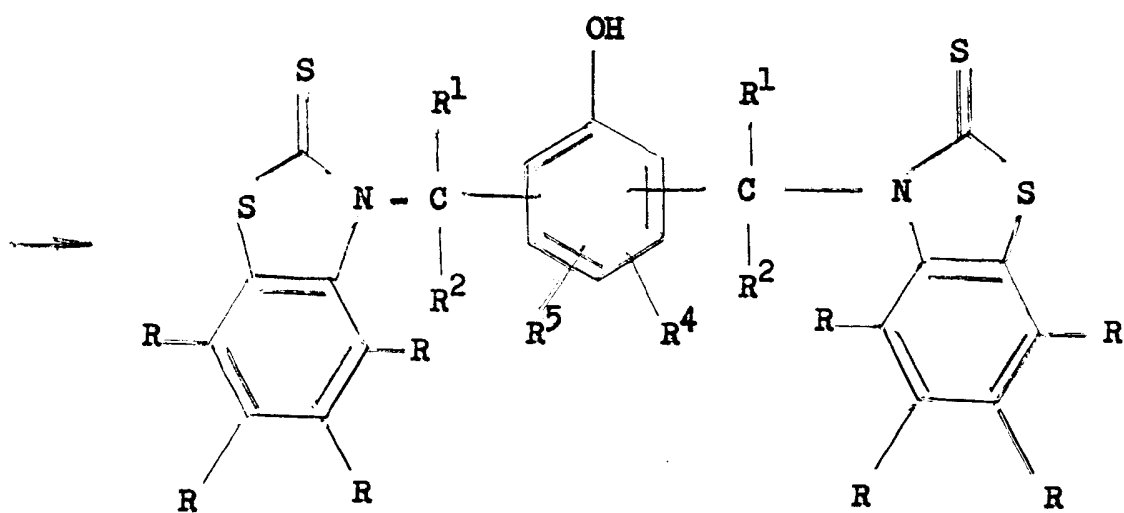
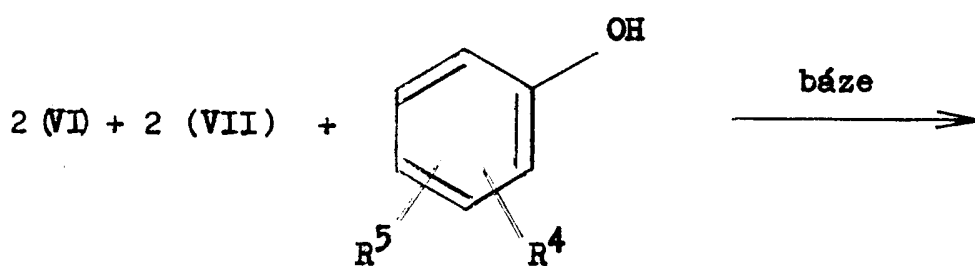
Zatímco se, jak bylo popsáno shora, za katalýzy kyselinou tvoří S-substituované isomery obecného vzorce V, vznikají při téže reakci za katalýzy bázemi N-substituované isomery vzorce I.

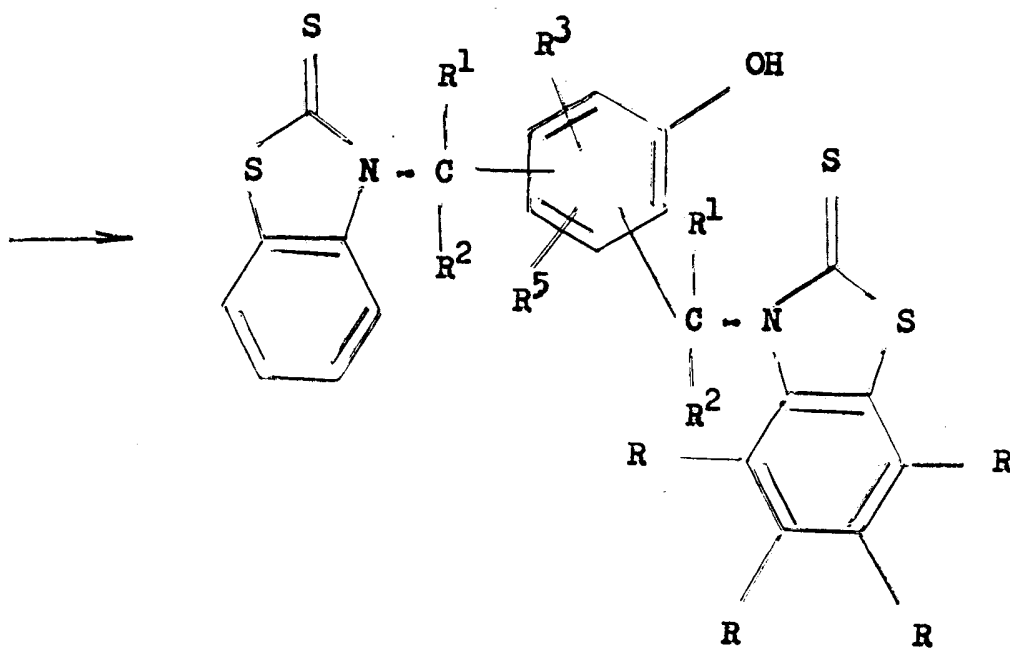
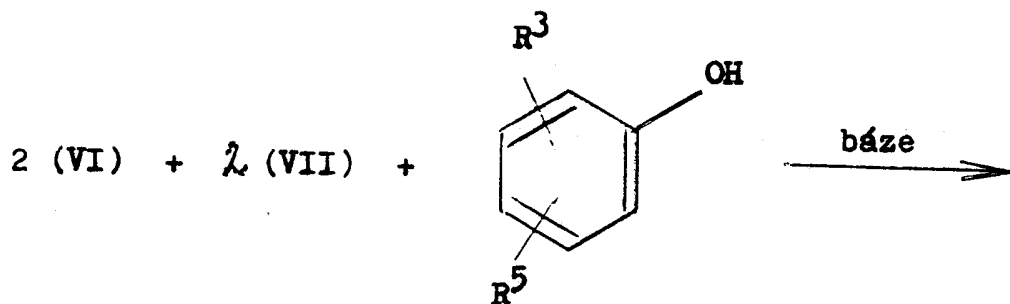
Reakce se provádí výhodně v polárním rozpouštědle zahříváním na teploty 50 až 150 °C, výhodně na teploty 70 až 120 °C.

Jako báze katalyzátory přicházejí v úvahu všechny známé organické nebo anorganické silné báze. Výhodně se používá primárních, sekundárních nebo terciárních aminů, jako například isopropylaminu, butylaminu, cyklohexylaminu, dibutylaminu, dihexylaminu, di(isopropyl)aminu, triethylaminu, tributylaminu, piperidinu, morfolinu, pyrrolidinu, chinolinu. Tato reakce je vhodná především při použití formaldehydu jako karbonylderivátu, přičemž vznikají produkty vzorce I, ve kterém $R^1 = R^2 = H$. Formaldehyd lze používat například ve formě vodného roztoku nebo ve formě paraformaldehydu nebo se používá činidla, které za reakčních podmínek uvolňuje formaldehyd, jako například hexamethylentetraminu.

Tato reakce se hodí také k výrobě sloučenin obecného vzorce I, ve kterém R^3 nebo R^4 znamená skupinu vzorce II. V tomto případě se používá fenolu obecného vzorce VIII, ve kterém R^3 nebo R^4 znamená atom vodíku a ~~nechá se reagovat~~ nechá se reagovat s alespoň dvěma ekvivalenty merkaptobenzthiazolu

obecného vzorce VI a alespoň se dvěma ekvivalenty
karbonylderivátu obecného vzorce VII:





Sloučeniny vzorce I jsou účinné jako inhibitory korose a jako antioxidační prostředky. Jako takové se mohou používat ve formě přísadků do všech kapalných ~~přísad~~ nebo pevných organických látek. Výhodně se tyto sloučeniny používají v nátěrových hmotách nebo v mazivech.

Nátěrovými hmotami jsou například laky, barvy nebo fermeže. Obsahují vždy filmotvorné pojídlo vedle dalších případně přítomných složek.

Jako příklady nátěrových hmot je možno uvést nátěrové hmoty na bázi epoxidové pryskyřice, polyuretanové pryskyřice, aminoplastové pryskyřice, akrylové pryskyřice, alkydové pryskyřice nebo polyesterové pryskyřice, jakož i na bázi směsí takovýchto pryskyřic. Dalšími příklady vhodných pojidel jsou vinylové pryskyřice, jako polyacetát, polyvinylbutyral, polyvinylchlorid a jejich kopolymery, estery celulosy, chlorované kaučuky, fenolové pryskyřice, styren-butadienové kopolymery a vysychavé oleje.

Nátěrové hmoty mohou obsahovat rozpouštědla nebo jsou prosty rozpouštědel nebo mohou být představovány vodnými systémy (disperzemi, emulzemi, roztoky). Mohou být pigmentovány nebo nepigmentovány a mohou být také metalizovány. Kromě inhibitorů podle vynálezu mohou obsahovat další přísady, které jsou obvykle v technologii nátěrových hmot, jako například plnidla, prostředky usnadňující rozliv, pomocné dispergační prostředky, thixotropní prostředky, prostředky ke zlepšení adheze, antioxidační prostředky, prostředky k ochraně proti světlu nebo

vytvrzovací katalyzátory. Mohou obsahovat také další známé ochranné prostředky proti korozi, jako například ochranné pigmenty proti korozi, jako pigmenty obsahující fosfáty nebo boráty nebo pigmenty na bázi oxidů kovů nebo další organické nebo anorganické inhibitory koroze, jako například soli nitroisofthalové kyseliny, estery kyseliny fosforečné, technické aminy nebo substituované benztriazoly.

Výhodný je dále přírůvek bázeických plnidel nebo pigmentů, které v určitých systémech pojidel způsobují synergický efekt na inhibici koroze. Jako příklady takových bázeických plnidel a pigmentů lze uvést uhličitan vápenatý nebo uhličitan hořečnatý, oxid zinečnatý, uhličitan zinečnatý, fosforečnan zinečnatý, oxid hořečnatý, oxid hlinitý, fosforečnan hlinitý nebo jejich směsi. Jako příklady organických pigmentů je možno uvést pigmenty na bázi aminoanthraquinonu.

Inhibitor koroze se může nanášet také na nosič. Pro tyto účely se hodí zejména prášková plnidla nebo pigmenty. Tato technika se blíže popisuje v DE-A 3 122 907.

Inhibitory korose se mohou přidávat k nátěrové hmotě během její výroby, například během dispergace pigmentu mletím, nebo se inhibitor rozpustí v rozpouštědle a tento roztok se vmíchá do nátěrového prostředku. Používá se inhibitoru v množství od 0,1 do 20 % hmotnostních, výhodně od 0,5 do 5 % hmotnostních, vztaženo na obsah pevné látky nátěrové hmoty.

Nátěrové hmoty se mohou aplikovat na substrát obvyklými postupy, například stříkáním, ponořováním, natíráním nebo elektrickou cestou, zejména katodickým lakováním za ponoření do laku. Často se nanáší několik vrstev. Inhibitory korose se přidávají především do základní vrstvy, vzhledem k tomu, že ^{tyto inhibitory jsou/} účinná především na rozmezí kov - nátěr. Inhibitory lze však také navíc přidávat do krycí vrstvy nebo mezivrstvy, kde jsou inhibitory korose k dispozici jako depotní prostředek. Vždy podle toho, zda pojídkem je fyzikálně vysychavá pryskyřice nebo pryskyřice vytvrzovatelná teplem nebo ozářením, provádí se vytvrzování nátěru při teplotě místnosti nebo zahříváním (vypalováním) nebo ozářením.

Nátěrovou hmotou je výhodně základní nátěrová hmota pro kovové substráty, jako například pro železo, ocel, měď, zinek nebo hliník. Nátěrovou hmotou může být vodný systém, zejména katodicky vylučovatelná nátěrová hmota (kataforesový lak).

Navíc k antikorozivnímu účinku mají sloučeniny vzorce I tu výhodu, že příznivě ovlivňují adhezi nátěrové hmoty na kov a konečně že mají anti-oxidační účinek a účinek chránicí proti vlivům světla na nátěrovou hmotu a tím zabraňují křídování pigmentů a plnidel. Všechny tyto vlastnosti přispívají k prodloužení životnosti nátěrové hmoty.

Jako příklady maziv, ke kterým lze přidávat inhibitory korose podle vynálezu, lze uvést mazací oleje a mazací tuhy. Mazacími oleji mohou být minerální oleje nebo syntetické oleje nebo směsi obou těchto olejů. Syntetickými oleji jsou například oleje na bázi esterů fosforečné kyseliny, polyalkylenoxidů, polymerů α -olefinů, triesterů trimethylolpropanu nebo tetraesterů pentaerythritolu nebo alifatických polyesterů.

Maziva mohou obsahovat další přísady, jako například antioxidační prostředky, prostředky

ke snížení teploty tuhnutí, prostředky ke zlepšení viskozitního indexu, deaktivátory kovů, dispergátory, přísady umožňující použití za vysokého tlaku nebo ~~maka~~ přísady k ochraně proti otěru. Dále mohou obsahovat také ještě další inhibitory korose, jako například organické kyseliny a jejich estery, soli kovů, soli aminů nebo anhydridy, heterocyklické sloučeniny, parciální estery fosforečné kyseliny a jejich soli s aminy nebo soli sulfonových kyselin s kovy.

Pro použití sloučenin vzorce I v mazivech má značný význam, aby tyto sloučeniny byly účinné také jako antioxidační prostředky, vzhledem k tomu, že v této oblasti jsou zvláště cenná víceúčelová aditiva.

Sloučeniny vzorce I se používají v mazivech v množství od 0,01 do 5 % hmotnostních, zejména v množství od 0,2 do 2 % hmotnostních.

Jak pro nátěrové hmoty tak i pro mazadla může mít význam přídavek směsi několika sloučenin vzorce I. Tak například může při použití určitých technických směsí fenolů při výrobě sloučenin vzorce I nutně vznikat směs produktů vzorce I, která se může používat jako taková. Avšak také ke snížení

teploty tání může být výhodné smísit dvě nebo více takových sloučenin.

Výroba sloučenin obecného vzorce I a jejich použití je blíže popsáno v následujících příkladech. Díly a procenta se přitom vztahují na díly a procenta hmotnostní, pokud není uvedeno jinak. Teploty jsou udávány ve stupních Celsia.

P ř í k l a d 1

2,0 g 2-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylthio)benzthiazolu (připraveného podle amerického patentového spisu č. 3 215 641, příklad 1) se rozpustí v 10 ml dimethylformamidu a získaný roztok se zahřívá po dobu 2,5 hodiny pod atmosférou dusíku na teplotu 150 °C. Rozpouštědlo se potom oddestiluje za sníženého tlaku a nažloutlý surový produkt se překrystaluje z ethanolu. Získá se 1,8 g 3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-thionu o teplotě tání 148 až 150 °C (sloučenina č. 1).

P ř í k l a d 2

Postupuje se stejným způsobem jako je popsán v příkladu 1 za použití 2-(3-terc.butyl-2-hydroxy-5-methylbenzylthio)benzthiazolu jako výchozí látky. Získá se 3-(3-terc.butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-benzthiazol-2-thion, který taje při teplotě 178 až 180 °C (sloučenina č. 30).

P ř í k l a d 3

K suspenzi 264,3 g 2,6-difenylfenolu (1 mol) v 1,5 litru 95% ethanolu a 20 g dimethylformamidu se za rychlého míchání přidá 135,2 g 40% vodného roztoku dimethylaminu (1,2 mol). Potom se přikape 98,3 g 37% vodného roztoku formaldehydu v průběhu 30 minut při teplotě místnosti. Tato suspenze se míchá 70 hodin při teplotě místnosti a potom se zfiltruje. Zbytek na filtru se promyje studeným 80% ethanolem a překrystaluje se z 1,5 litru acetonitrilu. Získá se 262,9 g N,N-dimethyl-3,5-difenyl-4-hydroxybenzylaminu, který taje při teplotě 136 až 137 °C.

30,3 g tohoto aminu (0,1 mol) a 16,7 g (0,1 mol) merkaptobezthiazolu se rozpustí ve 100 ml dimethylformamidu a získaný roztok se zahřívá 42 hodin pod atmosférou dusíku na teplotu 110 °C. Potom se roztok odpaří za sníženého tlaku a zbylý olej se nechá vykrytalovat z ethanolu. Získá se 42,6 g 3-(3,5-dimethyl-4-hydroxybenzylbenzthiazol-2-thion ve formě žlutých krystalů, které tají při teplotě 145 až 146 °C. (Sloučenina č. 3).

P ř í k l a d 4

Analogickým postupem jako je popsán v příkladu 3 se z N,N-dimethyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylaminu získá 3-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-thion, který po dvojnásobném překrytalování taje při 152 až 154 °C (sloučenina č. 1).

P ř í k l a d 5

Analogickým postupem jako je popsán v příkladu 3 se z N,N-dimethyl-3-terc.butyl-4-hydroxy-5-methylbenzylaminu a 2-merkaptobezthiazolu získá

3-(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)benzthiazol-
-2-thion o teplotě tání 153 až 155 °C (sloučenina
č. 2).

P ř í k l a d 6

66,9 g (0,4 mol) 2-merkaptobenzthiazolu
a 82,5 g (0,4 mol) 2,6-diterc.butylfenolu se suspen-
duje ve 100 ml dimethylformamidu. Potom se přidá
43 g (0,5 mol) 35% vodného roztoku formaldehydu a
2,6 g (0,02 mol) dibutylaminu a disperze se míchá
4 hodiny pod atmosférou dusíku při teplotě 90 °C.
Reakční směs se odpaří za sníženého tlaku a získaný
surový produkt se překrystaluje ze směsi ethylace-
tátu a hexanu. Získá se 120 g 3-(3,5-diterc.butyl-
-4-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-thionu ve formě žlu-
tého prášku, který taje při teplotě 148 až 151 °C
(sloučenina č. 1).

P ř í k l a d 7

Analogickým postupem se z 2-terc.butyl-
-6-methylfenolu, 2-merkaptobenzthiazolu a formalde-
hydu za katalýzu dibutylaminem získá 3-(3-terc.butyl-

-4-hydroxy-5-methylbenzyl)benzthiazol-2-thion, který po dvojnásobném překrytlování z 70% vodného ethanolu taje při teplotě 156 až 157 °C (sloučenina č. 2).

P ř í k l a d 8

Analogickým postupem se z 0,2 mol 2,6-diisopropylfenolu, 0,2 mol 2-merkaptobenzthiazolu a 0,25 mol formaldehydu ve 175 ml dimethylformamidu získá 3-(3,5-diisopropyl-4-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-thion, který po překrytlování ze směsi ethylacetátu a petroletheru (60 až 80 °C) taje při teplotě 114 až 115 °C (sloučenina č. 10).

P ř í k l a d 9

Analogickým postupem jako je popsán v příkladu 8 se za použití 2,6-dimethylfenolu získá 3-(3,5-dimethyl-4-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-thion o teplotě tání 164 až 165 °C (sloučenina č. 4).

P ř í k l a d 10

Analogickým postupem jako je popsán
v příkladu 6 se vyrobí následující sloučeniny:

3-(3,5-disek.butyl-4-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-
-thion (sloučenina č. 11),

3-(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-
-thion (sloučenina č. 6), teplota tání 184 °C,

3-(3-cyklohexyl-5-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)benz-
thiazol-2-thion (sloučenina č. 23), teplota tání
149 °C,

3-(3-fenyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-
-thion (sloučenina č. 24), teplota tání 147 až
149 °C,

3-(3-methyl-5-cyklohexyl-4-hydroxybenzyl)benzthiazol-
-2-thion (sloučenina č. 5), teplota tání 148 °C,

3-(2,3,5-trimethyl-4-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-
-thion (sloučenina č. 21), teplota tání 227 až 228 °C,

5-chlor-3-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)benzthiazol-
-2-thion (sloučenina č. 25), teplota tání 147 až
149 °C,

6-ethoxy-3-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-thion (sloučenina č. 26), teplota tání 184 °C,

5-nitro-3-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-thion (sloučenina č. 22),

5-trifluormethyl-3-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion (sloučenina č. 20), teplota tání 161 až 162 °C,

3-(3-methyl-5-allyl-4-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-thion (sloučenina č. 28), teplota tání 104 až 106 °C.

P ř í k l a d 11

3-(3,5-diterc.butyl-2-hydroxybenzyl)-benzthiazol-2-thion (sloučenina č. 31) se vyrobí čtyřhodinovým zahříváním 0,2 mol 2-merkaptobenzthiazolu, 0,2 mol 2,4-diterc.butylfenolu a 0,2 mol paraformaldehydu v přítomnosti 1 ml dibutylaminu na teplotu 150 °C a krystalizací surového produktu z ethanolu.

Analýza: pro $C_{22}H_{27}N_4OS_4$

vypočteno 68,75 % C, 7,11 % H, 3,66 % N;

nalezeno 68,57 % C, 7,01 % H, 3,63 % N.

Analogickým ~~z~~ způsobem se vyrobí následující sloučeniny:

3-(3,5-dimethyl-2-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-thion
(sloučenina č. 36), teplota tání 155 až 157 °C,

3-(3,5-diisopropyl-2-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-
-thion (sloučenina č. 37), teplota tání 150 až 152 °C,

3-(3,5-diterc.amyl-2-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-
-thion (sloučenina č. 50), teplota tání 155 až 158 °C,

3-(3-sek.butyl-5-terc.amyl-2-hydroxybenzyl)benzthiazol-
-2-thion (sloučenina č. 51), teplota tání 104 až
107 °C,

3-(3,5-diterc.oktyl-2-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-
-thion (sloučenina č. 32), teplota tání 122 °C,

3-(4-terc.butyl-2-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-thion
(sloučenina č. 52), teplota tání 121 až 126 °C,

3-(4-pentadecyl-2-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-thion
(sloučenina č. 53), teplota tání 105 až 106 °C,

3-(4-pentadecenyl-2-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-thion (sloučenina č. 55), ~~křk~~ červený sirup,

3-(3-methyl-5-allyl-2-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-thion (sloučenina č. 54), teplota tání 90 až 93 °C.

P ř í k l a d 12

16,7 g 2-merkaptobenzthiazolu, 3,0 g paraformaldehydu, 15,4 g 2,6-dimethoxyfenolu a 1 g dibutylaminu se zahřívá 2 hodiny za míchání na teplotu 110 °C. Po přidání 50 ml ethanolu se reakční směs ochladí na 10 °C. Získá se 27,3 g 3-(3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-thionu (sloučenina č. 8), která taje při teplotě 141 až 142 °C.

Analýza: pro $C_{16}H_{15}NO_3S_2$

vypočteno 19,3 % S;

nalezeno 19,22 % S.

Nahradí-li se při tomto postupu dimethoxyfenol 16,3 g 2,6-dichlorfenolu, pak se získá 24,3 g 3-(3,5-dichlor-4-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-thion (sloučenina č. 9), která taje při teplotě 169 až 172 °C.

Analýza: pro $C_{14}H_9NOS_2Cl_2$

vypočteno 20,96 % Cl;

nalezeno 20,76 % Cl.

P ř í k l a d 13

Postupem podle příkladu 12 se uvede v reakci 33,4 g merkaptobenzthiazolu, 6 g paraformaldehydu, 31,8 g 8-hydroxychinaldinu a 2 ml dibutylaminu. Získá se 64 g 3-(2-methyl-8-hydroxychinolin-7-ylmethyl)benzthiazol-2-thionu (sloučenina č. 60), která taje při teplotě 211 až 215 °C.

Nahradí-li se při tomto postupu hydroxychinaldin 36,8 g 2-hydroxydibenzofuranu, pak se získá 41 g 3-(2-hydroxydibenzofuran-1-ylmethyl)benzthiazol-2-thionu (sloučenina č. 61), která taje při teplotě 174 až 180 °C.

P ř í k l a d 14

6,8 g 2-(5-nitro-2-hydroxybenzyl)benzthiazolu se zahřívá ve 30 ml dimethylformamidu za

přídavku 0,2 g dibutylaminu 12 hodin k varu pod zpětným chladičem. Po oddestilování rozpouštědla se surový produkt čistí sloupcovou chromatografií. Získají se 3 g 3-(5-nitro-2-hydroxybenzyl)benzthiazol-2-thionu (sloučenina č. 40), která taje při teplotě 231 °C.

P ř í k l a d 15

Lak na bázi alkydové pryskyřice se připraví podle následující receptury:

- 40 dílů alkydové pryskyřice (Alphthalat^(R) AM 380, výrobek firmy Reichhold Albert Chemie AG, 60% roztok v xylenu)
- 10 dílů červeného barviva na bázi oxidu železitého (Eisenoxidrot 225, výrobek firmy Bayer AG)
- 13,6 dílu mastku (mikronisovaného)
- 13 dílů mikronisovaného uhličitanu vápenatého (Millicarb^(R), výrobek firmy Plüss-Staufner AG)
- 0,3 dílu prostředku k ochraně průkožky (Luaktin^(R), výrobek firmy BASF)

0,6 dílu 8% roztoku naftenátu kobaltnatého
22,5 dílu směsi xylenu a ethylglykolu v poměru
6 : 40

Jednotlivé složky laku se melou na mlýnu se skleněnými perličkami až k dosažení velikosti částic pigmentů a plnidel od 10 do 15 μm . Před mletím se přidají inhibitory koroze uvedené v následující tabulce.

Lak se nastříká na opískované ocelové plechy o rozměru 7 x 13 cm v tloušťce vrstvy, která po vysušení činí asi 50 μm . Po 7 dnech sušení při teplotě místnosti se vzorky dodatečně vytvrzují po dobu 60 minut při teplotě 60 °C.

Do vytvrzeného povrchu laku se vyříznou pomocí Bonderova přístroje k vyřezávání kříže dva výřezy o délce 4 cm ve tvaru kříže až na kov. K ochraně hran se na hrany aplikuje prostředek k ochraně hran (Ieosit^(R) 255).

Vzorky se nyní podrobí testu v solné mlze podle ASTM B 117 po dobu 600 hodin. Vždy po 200 hodinách setrvání v solné mlze se posoudí stav nátěru,

a to stupeň puchýřkovatění (podle DIN 53 209) na křížovém výřezu a na lakované ploše, jakož i stupeň rezavění (podle DIN 53 210) na celé ploše.

Na konci testu se nátěr odstraní působením koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného a posoudí se korose kovu na křížovém výřezu (podle DIN 53 167), jakož i na zbývajících ploše. Posuzování se provádí vždy podle stupnice o 6 stupních. Součet hodnocení nátěru a hodnocení povrchu kovu představuje antikoroční hodnotu KS. Čím vyšší je tato hodnota, tím účinnější je testovaný inhibitor.

Výsledky testu jsou shrnuty v následující tabulce 1.

T a b u l k a 1

Výsledky testu v solné mlze

inhibitor korose	přidávané množství ^{x)}	posouzení nátěru	posouzení kovu	KS
žádný	-	2,2	1,7	3,9
sloučenina č. 1	2 %	5,0	5,1	10,1
sloučenina č. 2	2 %	3,9	4,2	8,1
	4 %	4,4	4,6	9,0
sloučenina č. 3	2 %	4,9	3,9	8,8
	4 %	5,1	4,7	9,8
sloučenina č. 4	4 %	2,9	2,0	4,9
sloučenina č. 6	4 %	3,5	2,4	5,9
sloučenina č. 11	4 %	3,3	2,3	5,6
sloučenina č. 20	2 %	4,4	4,5	8,9
sloučenina č. 21	2 %	4,8	5,2	10,0
sloučenina č. 22	2 %	4,0	5,2	9,2
sloučenina č. 23	2 %	4,4	4,5	8,9
sloučenina č. 25	2 %	4,8	2,3	7,1
sloučenina č. 26	2 %	2,9	3,3	6,2

inhibitor korose	přidávané množství ^{x)}	posouzení nátěru	posouzení kovu	KS
sloučenina č. 27	2 %	3,8	5,1	8,9
sloučenina č. 29	2 %	3,7	3,0	6,7
sloučenina č. 32	4 %	3,9	2,0	5,9
sloučenina č. 38	2 %	4,3	4,5	8,8
sloučenina č. 43	2 %	3,6	5,0	9,6
sloučenina č. 49	2 %	4,4	4,5	8,9
sloučenina č. 50	4 %	3,0	1,9	4,9
sloučenina č. 51	2 %	3,9	3,1	7,0
sloučenina č. 52	2 %	4,5	4,5	9,0
sloučenina č. 53	2 %	5,8	5,8	11,6
sloučenina č. 55	2 %	4,0	4,9	8,9
sloučenina č. 56	4 %	3,3	2,3	5,6
sloučenina č. 58	4 %	2,0	3,2	5,2
sloučenina č. 59	4 %	3,7	3,1	6,8

x) vztaženo na obsah pevné látky v laku

P ř í k l a d 16

Stejným způsobem jako je popsán v příkladu 15 se ocelové plechy opatří vrstvou ~~zk~~ laku na bázi alkydové pryskyřice. Vzorky se opatří křížovým výřezem a vystaví se přírodním povětrnostním podmínkám ve státu Severní Karolína v blízkosti mořského pobřeží. Po 15 měsících se změří šířka zóny zrezivění podél hran řezu podle metody ASTM D 1654-79a. Výsledky testu jsou uvedeny v tabulce 2.

T a b u l k a 2

inhibitor korose	šířka zóny zrezivění (mm)
žádný	2 - 3
2 % sloučeniny č. 1	0,5 - 1
2 % sloučeniny č. 2	0,5 - 1
2 % sloučeniny č. 3	0 - 0,5

P ř í k l a d 17

Černá pigmentová kataforesová základní vrstva vyrobená podle amerického patentového spisu č. 4 148 772, příklad 1, se katodicky vyloučí v tloušťce 20 μ m na vzorcích ocelových plechů opatřených vrstvou fosforečnanu zinečnatého. Lak se vypaluje 20 minut při teplotě 180 °C. Část vzorků laku obsahuje 2 % sloučeniny č. 1. Vzorky se pak testují v solné mlze podle ASTM B 117. Korose se χ posuzuje jako v příkladu 15. Výsledky testu jsou uvedeny v tabulce 3.

T a b u l k a 3

inhibitor korose	posouzení nátěru	posouzení kovu	KS
žádný	2,2	1,3	3,5
2 % sloučeniny č. 1	3,4	5,0	8,4

P ř í k l a d 18

Připraví se základní vrstva na bázi směsi polyvinylbutyrolu a epoxidové pryskyřice smísením následujících složek:

16 dílů aromatické epoxidové pryskyřice
(Beckopox^(R) EP 301), 50% roztok

8 dílů mastku

40 dílů polyvinylbutyrolu (Mowital^(R) B 30 HH)
20% roztok

12 dílů červeného barviva na bázi oxidu železitého
(Eisenoxidrot 225, výrobek firmy Bayer AG)

2 díly vytvrzovacího prostředku pro epoxidovou
pryskyřici (Beckopox^(R) EH 614)

2 díly síranu barnatého

10 dílů xylenu

5 dílů butanolu

5 dílů monobutyletheru propylenglykolu

K části laku se přidají 2 % (vztaženo na pevnou látku) sloučeniny č. 1. Základní vrstva se nastříká na odmaštěné ocelové plechy ve vrstvě o tloušťce 40 μ m. Po 7 dnech sušení na vzduchu se vzorky testují v solné mlze podle ASTM B 117 a koroze se posoudí stejným způsobem jako v příkladu 15. Výsledky testů jsou uvedeny v tabulce 4.

T a b u l k a 4

inhibitor koroze	posouzení		KS
	nátěru	kovu	
Žádný	2,2	3,1	5,3
2 % sloučeniny č. 1	2,5	4,6	7,1

P ř í k l a d 19

Vyrobí se černě lakované vzorky způsobem popsaným v příkladu 17. Vytvrzené vzorky se potom ponechají po dobu 200 hodin za podmínek panujících v přístroji Xenon-Weatherometer. Lesk povrchu lakované plochy (60°) se měří pomocí reflexního foto-

metru. U vzorků neobsahujících stabilizátor je možno pozorovat rychlý pokles lesku, který je způsobem odbouráním pojidla světlem a zkrídováním pigmentu.

T a b u l k a 5

stabilizátor	procento lesku	
	po 100 hodinách	po 200 hodinách
žádný	62	5
2 % sloučeniny č. 1	86	55

Stejně vzorky se ponechají za přírodních pomínek na Floridě (45 ° jih). Již po jednom měsíci se projevuje zřetelný rozdíl pokud jde o lesk vzorků mezi stabilizovanými a nestabilizovanými vzorky.

T a b u l k a 6

stabilizátor	procento lesku	
	po 1 měsíci	na Floridě
žádný	32	
2 % sloučeniny č. 1	74	

Z obou testů je patrné, že sloučeniny vzorce I mají také účinek projevující se ochranou proti světlu.

P ř í k l a d 20

Na trhu obvyklá šedá pigmentová kataforesní základová nátěrová hmota se katodicky vyloučí na vzorcích z ocelového plechu v tloušťce vrstvy 20 μm a potom se vypálí při teplotě 170 °C během 30 minut. Na tuto základní vrstvu se potom nastříká transparentní lak na bázi dvousložkového polyurethanu o tloušťce vrstvy 40 μm . Tento krycí lak se vytvrzuje 30 minut při teplotě 120 °C. Potom se vzorky plechu vystaví vlivům povětrnosti po dobu 1200 hodin v zařízení určeném pro tyto účely (Weatherometer). Zežloutnutí, které se přitom projeví, se určí měřením rozdílu barevného odstínu od původního barevného odstínu ΔE (pomocí Macbethova kolorimetru). Stabilizátor se přidává k základové nátěrové hmotě. Výsledky testu jsou uvedeny v tabulce 7.

T a b u l k a 7

stabilizátor	ΔE po	400 h	800 h	1200 h	WOM
žádný		6,8	8,0	8,9	
2 % sloučeniny č. 1		2,4	3,6	4,7	

P ř í k l a d 21

Kataforesní základová nátěrová hmota popsaná v příkladu 17 se katodicky vyloučí na vzorky ocelového plechu fosfatované fosforečnanem zinečnatým v tloušťce vrstvy 30 μ m a potom se 20 minut vypaluje při teplotě 180 °C. K části vzorků se přidají 2 % sloučeniny č. 1, vztaženo na lakovou pryskyřici v základové nátěrové hmotě. Na vrstvu vytvrzené základové nátěrové hmoty se nanese bílý krycí lak na bázi dvousložkového polyurethanu, který je pigmentován oxidem titaničitým. Vzorky se zahřívají v sušárně s cirkulací vzduchu 24 hodin na teplotu 150 °C. V určitých časových intervalech se měří index zežloutnutí (podle ASTM D 1925-70) vzorků za použití síranu barnatého jako standardu. Výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce 8.

T a b u l k a 8

stabilizátor	index zežloutnutí po		
	5 h	9 h	24 h
žádný	2,2	3,4	8,2
2 % sloučeniny č. 1	1,1	2,0	5,2

Tyto výsledky ukazují, že sloučeniny vzorce I mají výrazný antioxidační účinek.

P ř í k l a d 22

Tento příklad ilustruje antioxidační účinek v mazacím oleji. Používaný test je modifikací testu "Rotary Bomb Oxidation Test for Mineral Oils" (ASTM D 2272). Tento test popsali C. S. Ku a S. M. Hsu v Lubrication Engineering, Vol. 40 (2), 75 - 83 (1984). Používaný olej je motorovým olejem na bázi minerálního oleje, který obsahuje 0,75 % dithiofosforečnanu zinečnatého. K oleji se kromě testovaného stabilizátoru přidají 2 % vody, 4 % oxidované nitrované frakce petroleje a 4 % kapalného naftenátu kovu. Tyto přísady se dodávají pod označením "Standard Reference Material No. 1817" s certifikátem analytických hodnot institucí National Bureau of Standards.

V tabulce 9 se udává čas až k výraznému poklesu tlaku. Dlouhé časy odpovídají dobré účinnosti stabilizátoru.

T a b u l k a 9

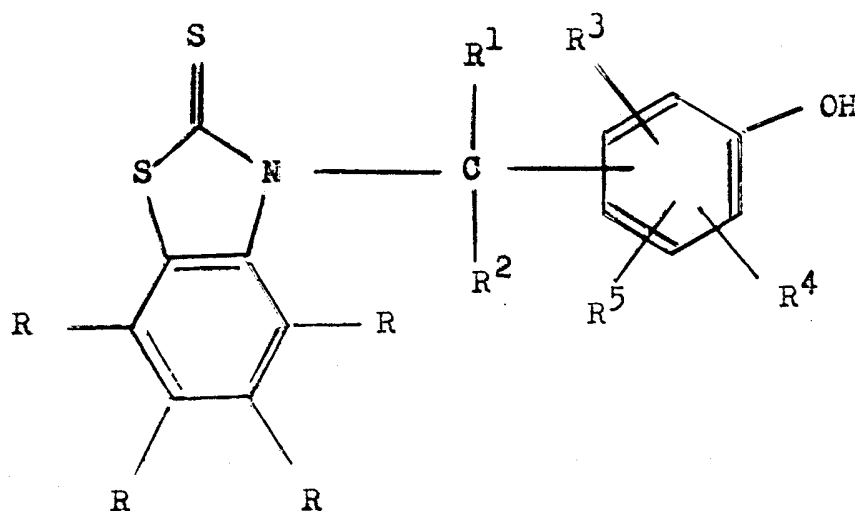
stabilizátor	minuty až po výrazný pokles tlaku
--------------	--------------------------------------

žádný	86
-------	----

0,5 % sloučeniny č. 31	134
------------------------	-----

P A T E N T O V E N Ā R O K Y

1. Prostředek k inhibici korose, zejména do nátěrových hmot nebo maziv, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



(I),

ve kterém

každý ze substituentů R znamená nezávisle na sobě

atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 12

atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu

s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu

s 1 až 12 atomy uhlíku, alkylthioskupinu

Číslo	041138
nošlo	25. VIII 87
URÁD PRO VYHÁLEŽY A OBEJEVY	

s 1 až 12 atomy uhlíku, fenylthioskupinu, benzylthioskupinu, alkylsulfonylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, alkylfenylovou skupinu se 7 až 15 atomy uhlíku, fenylalkylovou skupinu se 7 až 10 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 8 atomy uhlíku, atom halogenu, nitroskupinu, kyanoskupinu, karboxylovou skupinu, -COO-alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, hydroxylovou skupinu, aminoskupinu, -NHR⁶, -N(R⁶)₂, -CONH₂, -CONHR⁶ nebo -CON(R⁶)₂,

R¹

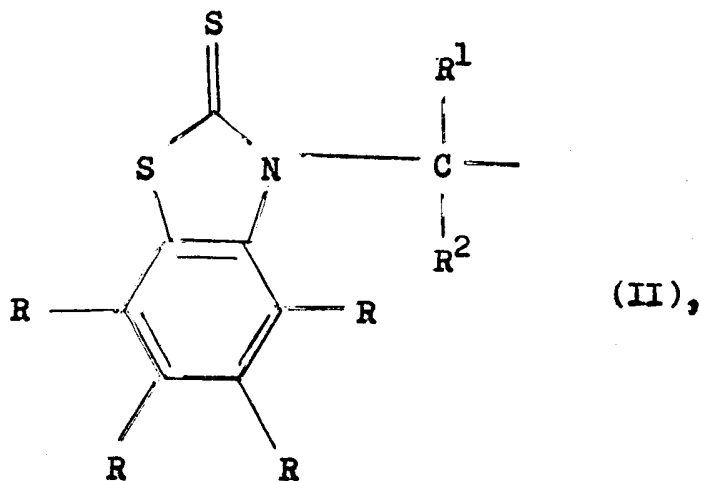
znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, atomem halogenu, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkokyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo nitroskupinou substituovanou fenylovou skupinu, pyridylovou skupinu, thienylovou skupinu nebo furylovou skupinu,

R²

znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

R^3 a R^4

znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkokyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, skupinu $-C(CH_2)_m-COOR^7$, skupinu $-(CH_2)_m-CONHR^6$, skupinu $-(CH_2)_m-CON(R^6)_2$, alkenylovou skupinu se 3 až 20 atomy uhlíku, fenyalkylovou skupinu se 7 až 10 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, cyklopentylovou skupinu nebo skupinu obecného vzorce II



R^5

znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 20 atomy uhlíku nebo hydroxyskupinu nebo

R^3 a R^5

společně nebo R^4 nebo R^5 společně tvoří kruh, který je anelován na fenolový kruh a který může být karbocyklickým nebo heterocyklickým kruhem, který může jako heteroatomy obsahovat atom kyslíku, atom dusíku nebo atom síry a který je popřípadě substituován alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogenem,

R^6

znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, dále znamená jedním nebo několika atomy kyslíku přerušenu alkylovou skupinu se 3 až 12 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 8 atomy uhlíku, benzylovou skupinu, ~~ne~~ fenylovou skupinu nebo atomem halogenu, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo nitroskupinou substituovanou fenylovou skupinu, dále znamená skupinu $-N(R^6)_2$, pyrrolidinoskupinu, piperidinoskupinu nebo morfolinoskupinu,

R^7

znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována halogenem nebo

hydroxylovou skupinou, nebo znamená alkylovou skupinu se 3 až 20 atomy uhlíku, která je přerušena jedním nebo několika atomy kyslíku a která je popřípadě substituována hydroxylovou skupinou, a

m znamená číslo 0, 1 nebo 2.

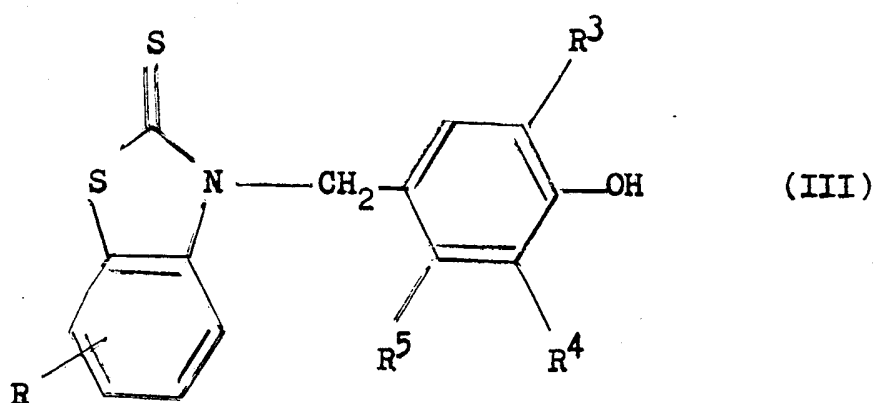
2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém jeden substituent R znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, atom halogenu, trifluormethylskupinu nebo nitroskupinu a ostatní tři substituenty R znamenají atom vodíku.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém R^1 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, fenylovou skupinu nebo furylovou skupinu a R^2 znamená atom vodíku.

4. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém R^1 a R^2 znamenají atomy vodíku.

5. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém R^3 a R^4 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, allylovou skupinu, fenylalkylovou skupinu se 7 až 10 atomy uhlíku, alkokyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, atom halogenu, fenylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu nebo skupinu $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}^7$, R^4 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, fenylalkylovou skupinu se 7 až 10 atomy uhlíku, fenylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu, R^5 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 18 atomy uhlíku nebo hydroxylovou skupinu a R^7 znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku nebo alkylovou skupinu se 3 až 20 atomy uhlíku, která je přerušena jedním nebo několika atomy kyslíku.

6. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce III



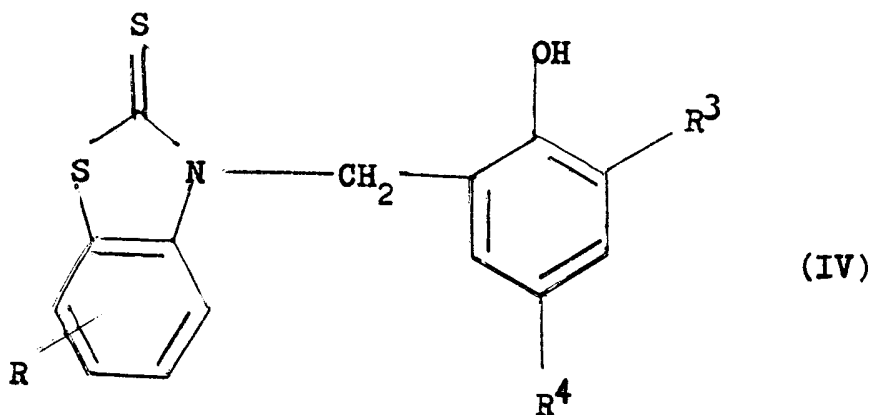
ve kterém

R znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, atom chloru, trifluormethylovou skupinu nebo nitroskupinu,

R³ a R⁴ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, allylovou skupinu, atom chloru, methoxy skupinu, fenylalkylovou skupinu se 7 až 10 atomy uhlíku, fenylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu a

R^5 znamená atom vodíku, methylovou skupinu nebo hydroxyskupinu.

7. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce IV

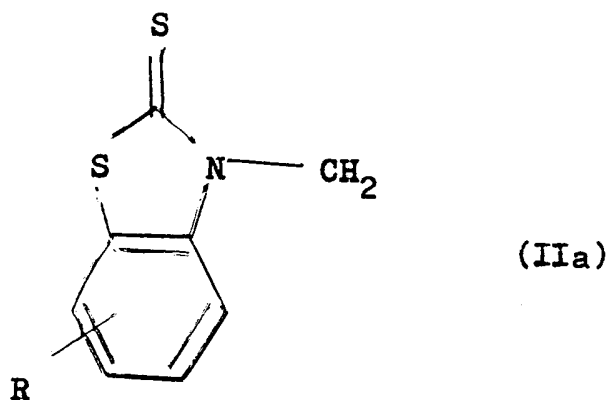


ve kterém

R znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, atom chloru, trifluormethylovou skupinu nebo nitroskupinu,

R^3 a R^4 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, fenylalkylovou skupinu se 7 až 10 atomy

uhlíku, fenylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu nebo skupinu obecného vzorce IIa



kde R má shora uve dený význam.

8. Směs nátěrové barvy a prostředku podle bodu 1, vyznačující se tím, že tvoří základní nátěrovou hmotu pro kovové substráty.

9. Směs podle bodu 8, vyznačující se tím, že základní nátěrovou hmotou je nátěrová hmota na železo, ocel, měď, zinek nebo hliník.

10. Směs nátěrové barvy a prostředku podle bodu 1, vyznačující se tím, že je tvořena vodnou nátěrovou hmotou.

11. Směs podle bodu 10, vyznačující se tím, že je katodicky vylučovatelnou nátěrovou hmotou.

12. Směs nátěrové hmoty a prostředku podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje 0,5 až 5 % hmotnostních vztaženo na obsah sušiny nátěrové hmoty, alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I definovaného v bodě 1.

13. Nátěrová hmota podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jedná o nátěrovou hmotu na bázi epoxidové pryskyřice, polyurethanu, aminoplastu nebo akrylové, alkydové nebo polyesterové pryskyřice nebo směsi takových pryskyřic.

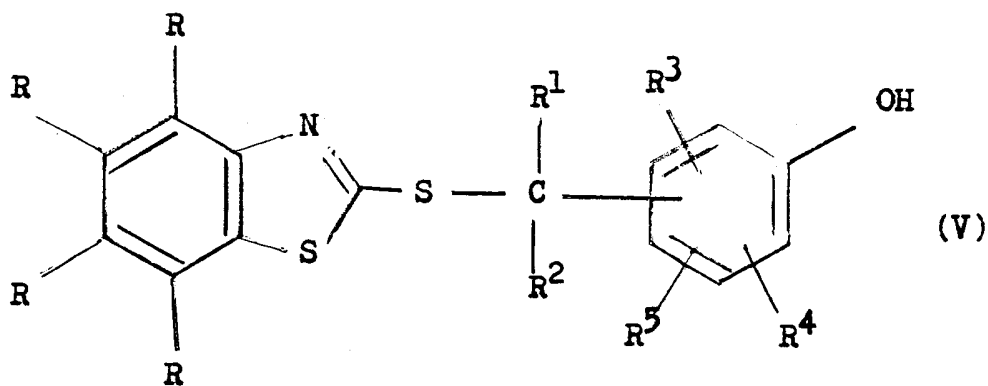
14. Nátěrová hmota podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jedná o nátěrovou hmotu na bázi vinylových polymerů, esterů celulosy, chlorkaučuku, fenolové pryskyřice, kopolymeru styren-butadienu nebo vysychavého oleje.

15. Směs, vyznačující se tím, že sestává z maziva a prostředku podle bodu 1.

16. Směs maziva a prostředku podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje 0,2 až 2 % hmotnostní alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I definovaného v bodu 1.

17. Směs podle bodu 15, vyznačující se tím, že obsahuje sloučeninu vzorce IV definovanou v bodě 7.

18. Způsob výroby sloučenin obecného vzorce I, účinných podle bodu 1, vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce V



ve kterém

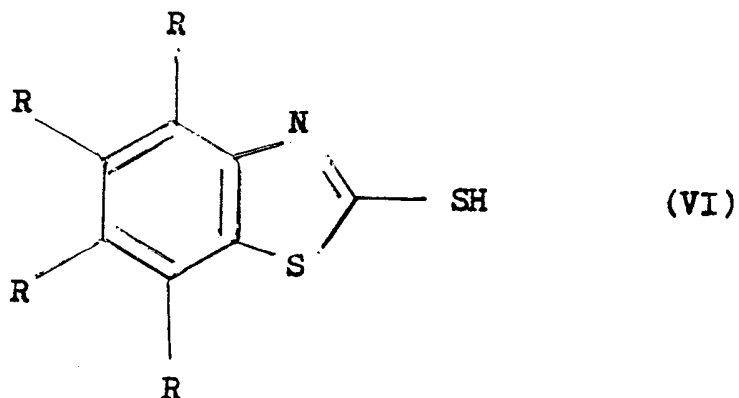
R, R¹, R², R³, R⁴ a R⁵ mají významy uvedené v bodě 1,

zahřívá na teplotu 70 až 250 °C, výhodně na teplotu 100 až 200 °C.

19. Způsob podle bodu 18, vyznačující se tím, že se zahřívání provádí v polárním rozpouštědle.

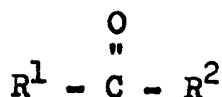
20. Způsob podle bodu 18, vyznačující se tím, že se zahřívání provádí v přítomnosti báze katalyzátoru.

21. Způsob výroby sloučenin obecného vzorce I, účinných podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na 2-merkapto**benz**thiazol obecného vzorce VI



ve kterém

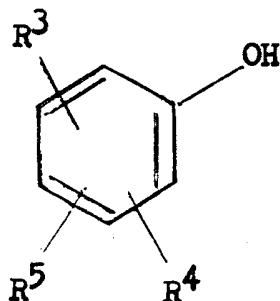
R má význam uvedený v bodě 1,
a karbonylderivát obecného vzorce



ve kterém

R^1 a R^2 mají význam uvedený v bodě 1,

působí fenolem obecného vzorce VIII



(VIII)

ve kterém

R^3 , R^4 a R^5 mají význam uvedený v bodě 1,

v přítomnosti bázičkého katalyzátoru.

22. Způsob podle bodu 21, vyznačující se tím, že se reakce provádí v polárním rozpouštědle.

Z a s t u p u j e :

57 002/Nn