

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend substituierte Bis-(merkaptomethyl)-phenole als Stabilisatoren sowie neue Bis-(merkaptomethyl)-phenole.

5 Merkaptomethylhaltige Phenole sind bekannt als Stabilisatoren. So sind beispielsweise in der US-PS 2 417 118 einige Bis-(merkaptomethyl)-phenole aufgezählt, jedoch ohne genaue Angaben über die substituierten Stellen am Phenol. Diese Phenole eignen sich als Additive für Schmierstoffe, insbesondere in Motorenölen.

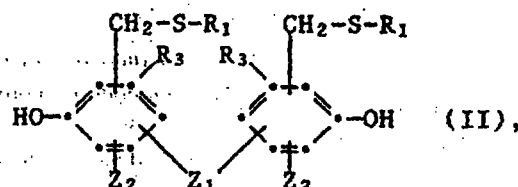
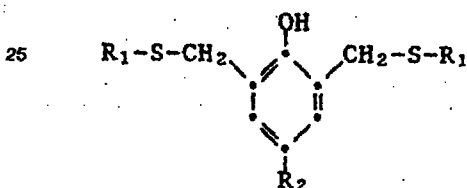
10 Aus der US-PS 3 227 667 sind 2,6-Bis-(alkoxycarbonylalkylenthioethyl)-4-alkylphenole als Antioxidantien für Polyolefine bekannt.

Nach der EP-A-0 165 209 sind beispielsweise 2,4-Bis-(merkaptomethyl)-6-alkylphenole als Stabilisatoren für organische Polymere und Schmierstoffe geeignet.

Es sind ferner einige spezifische 2,6-Bis-(merkaptomethyl)-phenole als Zwischenprodukte bekannt, wie zum Beispiel 2,6-Bis-(ethylthiomethyl)-4-methyl-phenol (DE-A1-2 838 273), 2,6-Bis-(butylthiomethyl)-4-methyl-phenol [I.W. Rudermann, E.M. Fettes, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 2264] sowie 2,6-Bis-(phenylthiomethyl)-und 2,6-Bis-(benzylthiomethyl)-4-methyl-phenol [Abdullaeva, C.A. Vol. 83 (1975), 79881 h].

Es besteht weiterhin ein Bedarf an wirksamen Stabilisatoren für Materialien, welche gegen thermischen, oxidativen oder lichtinduzierten Abbau empfindlich sind.

20 Gegenstand der Erfindung ist daher eine Zusammensetzung enthaltend ein Elastomer oder einen Schmierstoff und mindestens eine Verbindung der Formeln I oder/und II



worin

35 die Reste R_1 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl bedeuten, welches unsubstituiert ist oder durch 1 oder 2 Hydroxylgruppen substituiert oder/und durch -O- unterbrochen ist, oder C_1 - C_4 -Alkyl- COOR_2 , C_1 - C_4 -Alkyl- CO-NR_2 , R_4 , C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl bedeuten,

R_2 , R_2' und R_2'' unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, Allyl, Methallyl, Propargyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl sind,

R_3 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl oder Halogen bedeutet,

40 R_4 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_2 - C_{18} -Alkenyl ist,

Z_1 für -S- oder -C(Z_3)(Z_4)- steht,

Z_2 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl oder - CH_2 -S- R_1 ist,

Z_3 und Z_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

45 mit der Massgabe, dass die Phenole der Formel II in m-Stellung zur OH-Gruppe frei von der funktionellen Gruppe - CH_2 -S- R_1 sind.

R_1 , R_2 , R_2' , R_2'' , R_3 , R_4 und Z_2 bedeuten als C_1 - C_{20} -Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylhexyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, 2,2,4,6,6-Pentamethylhept-4-yl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl oder 50 n-Eicosyl.

R_1 ist vorzugsweise ein geradkettiges C_8 - C_{20} -Alkyl, insbesondere C_8 - C_{12} -Alkyl, wie z.B. n-Octyl, n-Decyl oder n-Dodecyl.

55 R_2 , R_2' und R_2'' sind vorzugsweise Methyl, Ethyl oder ein verzweigtes C_3 - C_{20} -Alkyl, wie z.B. Isopropyl, t-Butyl, t-Amyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylhexyl oder 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl und insbesondere Methyl, t-Butyl, 2-Ethylhexyl und 1,1,3,3-Tetramethylbutyl.

R_1 als durch ein oder zwei Hydroxylgruppen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl bedeutet beispielsweise Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl, 2-Hydroxyhexyl, 2-Hydroxyoctyl, 2-Hydroxydecyl, 2-Hydroxydodecyl, 2-Hydroxytetradecyl, 2-Hydroxyhexadecyl, 2-Hydroxyoctadecyl, 2-Hydroxy-

eicosyl oder 2,3-Dihydroxypropyl. Bevorzugt wird C₁-C₄-Hydroxyalkyl, z.B. 2-Hydroxypropyl oder 2,3-Dihydroxypropyl und insbesondere 2-Hydroxyethyl.

R₁ als durch -O- unterbrochenes Alkyl kann eine oder mehrere, z.B. 1 bis 6, insbesondere 1 oder 2 -O- Unterbrechungen aufweisen und bedeutet beispielsweise 3-Oxapropyl, 3-Oxabutyl, 3-Oxapentyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6,9-Trioxadecyl oder 3,6,9,12,15,18-Hexaoxonadecyl.

R₃ und R₄ als C₂-C₁₈-Alkenyl bedeuten beispielsweise Vinyl, Allyl, But-3-enyl, Pent-4-enyl, Hex-5-enyl, Oct-7-enyl, Dec-9-enyl, Dodec-11-enyl oder Octadec-17-enyl. Bevorzugt werden Vinyl oder Allyl.

R₁, R₂, R_{2'} und R_{2''} als C₅-C₁₂-Cycloalkyl bedeuten beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl. Bevorzugt werden C₅-C₇-Cycloalkyl, und R₁ ganz besonders als Cyclohexyl.

R₁ als Phenyl-C₁-C₄-alkyl bedeutet beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, α-Methylbenzyl oder α,α-Dimethylbenzyl. Bevorzugt wird Benzyl.

R₁ als C₁-C₄-Alkyl-phenyl kann z.B. 1 bis 3, vor allem 1 oder 2 Alkylgruppen aufweisen und bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Tolyl, 2,4-, 2,6-, 3,5- oder 3,6-Dimethylphenyl, Ethylphenyl, Propylphenyl, Isopropylphenyl, t-Butylphenyl oder Di-t-butylphenyl. Bevorzugt wird Tolyl.

R₃ als Halogen bedeutet beispielsweise Chlor oder Brom, insbesondere Chlor.

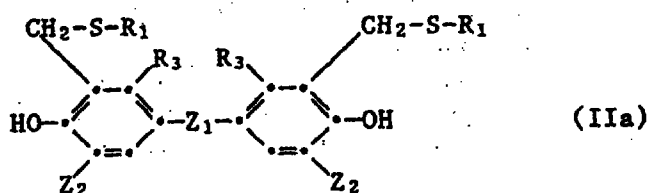
Bevorzugt werden Zusammensetzungen, welche ein Elastomer und mindestens eine Verbindung der Formeln I oder/und II enthalten.

Ebenfalls bevorzugt werden Zusammensetzungen enthaltend einen Schmierstoff und mindestens eine Verbindung der Formeln I oder/und II, worin R₂ Methyl, Ethyl oder ein verzweigtes C₃-C₂₀-Alkyl, Allyl, Methallyl, Propargyl oder Benzyl ist und R₁, R₃, Z₁ und Z₂ die zuvor genannte Bedeutung haben.

Von besonderem Interesse sind Zusammensetzungen, welche ein Elastomer oder einen Schmierstoff und mindestens eine Verbindung der Formel I oder/und II enthalten, worin die Reste R₁ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander C₈-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₄-Alkyl-COOR₂ bedeuten, R₂ und R_{2'} für C₁-C₂₀-Alkyl stehen, Z₁ -CH₂- oder -C(CH₃)₂- ist und Z₂ die zuvor genannte Bedeutung hat.

Besonders bevorzugt werden Zusammensetzungen, welche ein Elastomer oder einen Schmierstoff und mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten, worin die Reste R₁ unabhängig voneinander für C₈-C₂₀-Alkylgruppen stehen, welche unsubstituiert sind, oder durch 1 oder 2 Hydroxylgruppen substituierte C₁-C₂₀-Alkylgruppen bedeuten, und ganz besonders bevorzugt werden solche Zusammensetzungen, worin die Reste R₁ die gleiche Bedeutung haben und insbesondere für C₈-C₁₂-Alkylgruppen stehen.

Von besonderer Bedeutung sind Zusammensetzungen, welche ein Elastomer oder einen Schmierstoff und mindestens eine Verbindung der Formel IIa



enthalten, worin R₁, R₃, Z₁ und Z₂ die zuvor genannte Bedeutung haben, und insbesondere solche Zusammensetzungen, worin R₃ Wasserstoff und Z₁ -C(Z₃)(Z₄)- bedeuten, wobei Z₃ und Z₄ die zuvor genannte Bedeutung haben.

Ganz besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen enthaltend eine Verbindung der Formel IIa, worin Z₂ den Rest -CH₂-S-R₁ bedeutet.

Als Beispiele für Vertreter von Verbindungen der Formeln I und II, welche in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten sein können, sind die nachfolgend aufgezählten Substanzen anzusehen:

- 2,6-Bis(2'-hydroxyethylthiomethyl)-4-methyl-phenol,
- 2,6-Bis(2',3'-dihydroxypropylthiomethyl)-4-methyl-phenol,
- 2,6-Bis(2'-methylaminocarbonylthiomethyl)-4-phenyl-phenol,
- 2,6-Bis(N,N-diethylaminocarbonyl-ethylthiomethyl)-4-allyl-phenol,
- 2,6-Bis(n-octylthiomethyl)-4-methyl-phenol,
- 2,6-Bis(t-octylthiomethyl)-4-t-butyl-phenol,¹

¹ t-Octyl ist 1,1,3,3-Tetramethylbutyl

2,6-Bis(t-dodecylthiomethyl)-4-t-octyl-phenol,²

2,6-Bis(benzylthiomethyl)-6-methyl-phenol,

2,6-Bis(2'-ethylhexyloxycarbonylmethyl-thiomethyl)-4-cyclohexylphenol,

2,6-Bis(n-octadecyloxycarbonylmethyl-thiomethyl)-4-propargyl-phenol,

5 2,6-Bis[2'-(2'-ethylhexyloxycarbonyl)-ethylthiomethyl]-4-t-butylphenol,

2,2-Bis-[4',4'-dihydroxy-3',3',5',5'-tetrakis(octylthiomethyl)-phenol]-propan,

2,2-Bis-[4',4'-dihydroxy-3',3',5',5'-tetrakis-(dodecylthiomethyl)-phenyl]-methan,

Bis-[4',4'-dihydroxy-3',3',5',5'-tetrakis(2-ethylhexyloxycarbonylmethylthiomethyl)-phenyl]-thioether.

10 Als Elastomeres können die erfindungsgemässen Zusammensetzungen beispielsweise folgende Materialien enthalten:

1. Polydiene, wie beispielsweise Polybutadien, Polyisopren oder Polychloropren; Blockpolymere, wie beispielsweise Styrol/Butadien/Styrol; Styrol/Isopren/Styrol oder Acrylnitril/Butadien-Copolymere.

15 2. Copolymeres von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Äthylen-Alkylacrylat-Copolymere, Äthylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Äthylen-Vinylacetat-Copolymere sowie Terpolymere von Äthylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Äthylidennorbornen.

20 3. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes oder chlórsulfoniertes Polyäthylen, Epichlorhydrin-Homo- und -Copolymere, Chlortrifluoroäthylen-Copolymere, Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylidenchlorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

4. Polyurethane, die sich von Polyäthern, Polyestern und Polybutadien mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten sowie deren Vorprodukte.

5. Naturkautschuk.

25 6. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren.

7. Wässrige Emulsionen natürlicher oder synthetischer Kautschuke, wie z.B. Naturkautschuk-Latex oder Latices von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.

Gegebenenfalls liegen diese Elastomere als Latices vor und können als solche stabilisiert werden.

30 Bevorzugt sind Zusammensetzungen, welche als Elastomeres ein Polydien, wie Polybutadien-Kautschuk, ein halogenhaltiges Polymer, wie Polyvinylidenfluorid, oder ein Polyurethan enthalten.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen enthalten zweckmässig 0,01-10 Gew.-% an Verbindungen der Formeln I oder/und II als Stabilisatoren, bezogen auf das Elastomer bzw. auf den Schmierstoff, insbesondere 0,05-5,0 Gew.-%. Gemische dieser Verbindungen können ebenfalls eingesetzt werden.

35 Die Einarbeitung in die Elastomeren kann beispielsweise durch Einmischen der Substanzen der Formeln I oder/und II und gegebenenfalls weiterer Additive nach den in der Technik üblichen Methoden, vor oder während der Formgebung, oder auch durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das Polymere, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunsten des Lösungsmittels erfolgen. Die Verbindungen der Formeln I oder II können auch in Form eines Masterbatches, der diese Verbindungen beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Kunststoffen

40 zugesetzt werden. Die erfindungsgemässen Elastomer-haltigen Zusammensetzungen können in verschiedenster Form angewendet werden, z.B. als Folien, Fasern, Bändchen, Formmassen, Profile oder als Bindemittel für Lacke, Klebstoffe oder Kitte.

45 In der Praxis können die erfindungsgemässen Elastomer-haltigen Zusammensetzungen weitere Additive enthalten. Als weitere Additive sind beispielsweise zu nennen:

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol, 2-Tert.butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-i-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxymethylphenol.

50 1.2 Alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert.butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert.amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol.

1.3. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-4-octylphenol, 4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol).

55

² t-Dodecyl ist ein Gemisch aus 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl und 1,1,4,6,6-Pentamethylhept-(4)-yl

1.4. Alkylden-Bisphenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert.butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis-[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Di-(3-tert.butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis-(3'-tert.butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Di-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Di[2-(3'-tert.butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert.butyl-4-methylphenyl]-terephthalat.

1.5 Benzylverbindungen, z.B. 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoessigsäureisooctylester, Bis-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiol-terephthalat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-dioctadecylester, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylester, Calcium-salz.

1.6. Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin, N-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

1.7. Ester der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-hydroxyethyl-isocyanurat, Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid.

1.8. Ester der β -(5-tert.butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-hydroxyethyl-isocyanurat, Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid.

1.9. Amide der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin, N,N'-Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamin, N,N'-Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie z.B. das 5'-Methyl-, 3',5'-Di-tert.butyl-, 5'-tert.butyl-, 5'-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-, 5-Chlor-3',5'-di-tert.butyl-, 5-Chlor-3'-tert.butyl-5'-methyl-, 3'-sec.butyl-5'-tert.butyl-, 4'-Octoxy-, 3',5'-Di-tert.-amyl-, 3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-Derivat.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z.B. 4-tert.butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert.butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-ditert. butylphenylester, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoesäurehexadecylester.

2.4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

2.5. Nickelverbindungen, wie z.B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutyldithiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenylundecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert.Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetracarbonsäure, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon).

2.7. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-tert.butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert.butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert.butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert.butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

3. Metalldesaktivatoren, wie z.B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis-benzyliden-oxalsäuredihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tri(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Di-(2,4-di-tert.butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 3,9-Bis-(2,4-di-tert.butylphenoxy-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan.

5. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z.B. Ester der β -Thio-dispropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis-(β -dodecylmercapto)-propionat.

6. Polyamidstabilisatoren, wie z.B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.

7. Basische Co-Stabilisatoren, wie z.B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.

8. Nukleierungsmittel, wie z.B. 4-tert.Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylelessigsäure.

9. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Russ, Graphit.

10. Sonstige Zusätze, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel, Wachse, Öle oder organische Lösungsmittel.

Als Schmierstoffe können die erfindungsgemässen Zusammensetzungen Schmiermittel auf der Basis von Mineralölen oder synthetischen Ölen enthalten.

Die in Frage kommenden Schmierstoffe sind dem Fachmann geläufig und z.B. im "Schmiermittel Taschenbuch" (Hüthig Verlag, Heidelberg, 1974) beschrieben.

Erfindungsgemässe Schmierstoff-Formulierungen können zusätzlich noch andere Additive enthalten, die zugegeben werden, um gewisse Gebrauchseigenschaften zu verbessern, wie z.B. weitere Antioxidantien, Metallpassivatoren, Rostinhibitoren, Viskositäts-Index-Verbesserer, Stockpunktniedriger, Dispergiermittel/Tenside und Verschleisschutzadditive.

Beispiele für Antioxidantien können aus der zuvor für Elastomerhaltige Zusammensetzungen genannten Aufzählung unter Punkt 1 entnommen werden.

Als weitere Additive für die Erfindungsgemässen Schmierstoff-Zusammensetzungen sind beispielsweise zu nennen:

Beispiele für aminische Antioxidantien:

N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin

N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin

N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin

N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin

N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin

N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin

N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylendiamin

N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin

N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin

N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin

N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin

4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin

N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin

Diphenylamin

4-Isopropoxy-diphenylamin

N-Phenyl-1-naphthylamin
 N-Phenyl-2-naphthylamin
 octyliertes Diphenylamin
 4-n-Butylaminophenol
 5 4-Butyrylamino-phenol
 4-Nonanoylamino-phenol
 4-Dodecanoylamino-phenol
 4-Octadecanoylamino-phenol
 Di-(4-methoxy-phenyl)-amin
 10 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol
 2,4'-Diamino-diphenylmethan
 4,4'-Diamino-diphenylmethan
 N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan
 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan
 15 1,2-Di-(phenylamino)-propan
 (o-Tolyl)-biguanid
 Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin
 tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin
 Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl-/tert-Octyldiphenylaminen.

20 Beispiele für Metallpassivatoren sind:

für Kupfer, z.B.:
 Triazol, Benzotriazol und deren Derivate, 2-Mercaptobenzthiazol, 2,5-Dimercaptothiadiazol, Salicyliden-propyl-
 25 lendiamin, Salze von Salicylaminoguanidin.

Beispiele für Rost-Inhibitoren sind:

a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze und Anhydride, z.B.:
 30 N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphthenat, Dodecenylnbernsteinsäure-anhydrid,
 Alkenylnbernsteinsäure-Halbestern, 4-Nonylphenoxy-essigsäure.
 b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z.B.:
 I. Primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine und Amin-Salze von
 organischen und anorganischen Säuren, z.B. öllösliche Alkylammoniumcarboxylate.
 35 II. Heterocyclische Verbindungen, z.B.:
 Substituierte Imidazoline und Oxazoline.
 c) Phosphorhaltige Verbindungen, z.B.:
 Aminsalze von Phosphorsäurepartialestern.
 d) Schwefelhaltige Verbindungen, z.B.:
 40 Barium-dinonylnaphthalin-sulfonate, Calciumpetroleum-sulfonate.

Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind z.B.:

Polymethacrylate, Vinylpyrrolidon/Methacrylat-Copolymere, Polybutene, Olefin-Copolymere,
 45 Styrol/Acrylat-Copolymere.

Beispiele für Stockpunkterniedriger sind z.B.:

Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate.

50 Beispiele für Dispergiermittel/Tenside sind z.B.:

Polybutenylnbernsteinsäure-imide, Polybutenylphosphonsäurederivate, basische Magnesium-, Calcium-,
 und Bariumsulfonate und -phenolate.

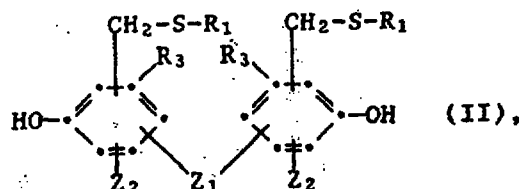
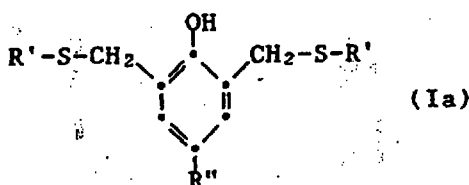
55

Beispiele für Verschleisschutz-Additive sind z.B.:

Schwefel und/oder Phosphor und/oder Halogen enthaltende Verbindungen, wie geschwefelte pflanzliche Öle, Zinkdialkyldithiophosphate, Tritolyl-phosphat, chlorierte Paraffine, Alkyl- und Aryldisulfide.

Einige Verbindungen der Formel I sind bekannt. Die Verbindungen der Formel I, welche neu sind, sowie die Verbindungen der Formel II sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Erfindung betrifft daher auch Verbindungen der Formeln Ia oder II



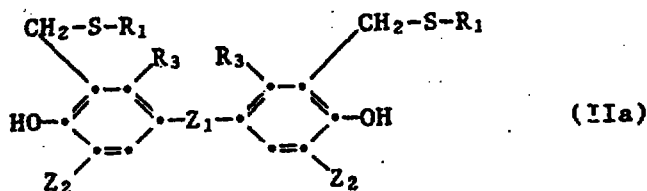
worin

die Reste R' gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander C₈-C₂₀-Alkyl bedeuten, oder C₁-C₂₀-Alkyl, welches durch 1 oder 2 Hydroxylgruppen substituiert oder/und durch -O- unterbrochen ist, oder C₁-C₄-Alkylen-CO-NR₂, R₄ oder C₅-C₁₂-Cycloalkyl, bedeuten, R'' Methyl, Ethyl oder ein verzweigtes C₃-C₂₀-Alkyl, Allyl, Methallyl, Propargyl oder Benzyl ist und R₁, R₂, R₃, R₄, Z₁ und Z₂ die zuvor genannte Bedeutung haben, mit der Massgabe, dass die Phenole der Formel II in m-Stellung zur OH-Gruppe frei von der funktionellen Gruppe -CH₂-S-R₁ sind, und der Maßgabe daß, wenn R'' für Methyl oder tert-Butyl steht, R' nicht Octyl ist.

Die bereits zuvor gegebenen beispielhaften und bevorzugten Bedeutungsmöglichkeiten für R₁ und R₂ in der Formel I gelten sinngemäss auch für R' und R'' in der Formel Ia. Das gleiche gilt für die Symbole R₁, R₂, R₃, R₄, Z₁ und Z₂.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, worin die Reste R' die gleiche Bedeutung haben und insbesondere für C₈-C₂₀-Alkyl stehen.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, worin R'' Methyl, Ethyl oder ein verzweigtes C₃-C₂₀-Alkyl ist. Bevorzugt sind ferner Verbindungen der Formel II, welche der Formel IIa



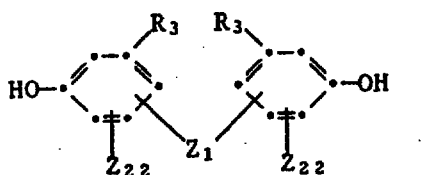
entsprechen, worin R₁, R₃, Z₁ und Z₂ die zuvor genannte Bedeutung haben.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIa, worin R₃ Wasserstoff und Z₁ -C(Z₃)(Z₄)- bedeuten, wobei Z₃ und Z₄ die zuvor genannte Bedeutung haben. Ganz besonders bevorzugt sind solche Verbindungen, worin Z₂ den Rest -CH₂-S-R₁ bedeutet.

Die Herstellung der bekannten und neuen Verbindungen der Formeln I, Ia und II erfolgt nach an sich bekannten Methoden, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 165 209 und in der US-A-3 227 677 beschrieben sind. Sie können aber auch durch Umsetzung eines Phenols der Formeln III oder IV



(III)



(IV)

worin R_2 , R_3 und Z_1 die zuvor genannte Bedeutung haben und Z_{22} Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Alkyl ist, mit Formaldehyd oder einer unter den Reaktionsbedingungen Formaldehyd freisetzenden Verbindung und mit mindestens einem Merkaptan R_1 -SH in Gegenwart einer Base gewonnen werden, wobei die Base Mono-, Di- oder Trimethylamin oder Mono- oder Diethylamin ist.

Bevorzugt wird Mono- oder Dimethylamin und insbesondere Dimethylamin eingesetzt. Die Base kann z.B. in Form einer 10 - 35 %-igen Lösung in Ethanol, Methanol oder anderen niederen Alkoholen oder in reiner Form verwendet werden. Dimethylamin kann auch als Gas eingesetzt werden. Die Base kann beispielsweise in einer Menge von 1-50 Mol %, vorzugsweise 2-30 Mol % und insbesondere 5-20 %, bezogen auf das Merkaptan, eingesetzt werden.

Die Umsetzung kann in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden.

Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Alkohole mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol oder Hexanol. Man kann aber auch Diöle, Polyole sowie deren Ether verwenden, wie beispielsweise Glykol, Glycerin, Polyethylenglycol. Die Reaktion lässt sich auch in polaren aprotischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid durchführen, oder es können hochsiedende aromatische oder aliphatische, gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol, Ligroin oder Chlorbenzol, eingesetzt werden. Bevorzugt wird Dimethylformamid verwendet, welches gegebenenfalls mit einem der zuvor genannten niederen Alkohole oder chlorierten Kohlenwasserstoffe verdünnt ist.

Verbindungen, die unter Reaktionsbedingungen Formaldehyd bilden, sind beispielsweise Paraformaldehyd oder Hexamethylenetetramin.

Die Reaktanden Phenol, Formaldehyd und Merkaptan können in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden. Mitunter kann es aber von Vorteil sein, wenn der Formaldehyd und/oder das Merkaptan im Ueberschuss eingesetzt werden. Es können auch Gemische von Phenolen und/oder Merkaptanen umgesetzt werden.

Das Verfahren kann vorteilhafterweise bei Temperaturen von 80-160°C, bevorzugt von 90-150°C und insbesondere von 90-130°C und gegebenenfalls unter Druck (z.B. 0,01 bis 5 bar) durchgeführt werden. In Abwesenheit eines Lösungsmittels wird die Umsetzung bevorzugt unter Druck ausgeführt.

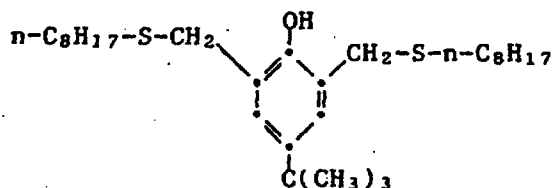
Die Reaktionszeiten können je nach spezifischem Phenol und Merkaptan schwanken und betragen z.B. 1 bis 24, insbesondere 1 bis 6 Stunden. Das Reaktionsgemisch wird zweckmässig in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss erhitzt.

Alle Ausgangsprodukte sind bekannte Verbindungen und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Sie sind zum Teil auch im Handel erhältlich.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung von 2,6-Bis-(n-octylthiomethyl)-4-t-butylphenol



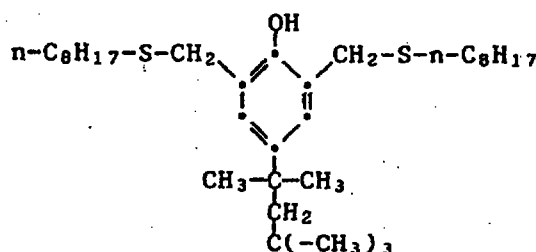
Ein Gemisch von 22,5 g 4-t-Butylphenol, 18,0 g Paraformaldehyd, 43,9 g n-Octanthiol, 4,0 g 33 %-igem ethanolischem Dimethylamin und 23 ml N,N-Dimethylformamid werden in einem Sulfierkolben mit Rückflusskühler und mechanischem Rührer unter Stickstoff während 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Innentemperatur beträgt 110 °C.

Das Rohprodukt wird in 150 ml Essigsäureethylester aufgenommen und mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach Eindampfen der organischen Phase zur Trockene erhält man 51 g (97 % der Theorie) 2,6-Bis-(n-octylthiomethyl)-4-t-butylphenol als farbloses Öl.

Analysewerte:

Berechnet:	13,74 % S
Gefunden:	13,44 % S.

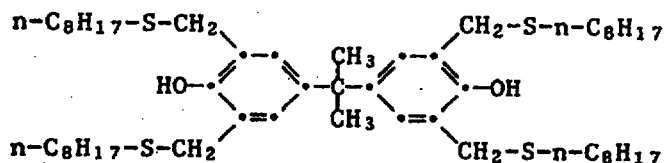
Beispiel 2: Herstellung von 2,6-Bis-(n-octylthiomethyl)-4-(1',1',3',3'-tetramethylbutyl)-phenol



Man geht wie in Beispiel 1 vor, jedoch unter Verwendung von 0,1 Mol 4-(1',1',3',3'-Tetramethylbutyl)-phenol anstelle von 4-t-Butylphenol. Man erhält 43,6 g (83 % der Theorie) des Produktes als ein farbloses Öl.

Analysewerte:

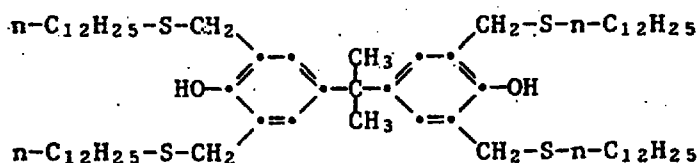
Berechnet:	12,26 % S
Gefunden:	12,28 % S

Beispiel 3: Herstellung von 2,2-Bis-[4',4"-dihydroxy-3',3',5',5"-tetrakis(n-octylthiomethyl)phenyl]-propan

Man geht wie im Beispiel 1. vor, jedoch unter Verwendung folgenden Gemisches: 23,2 g Bisphenol A, 20,4 g Paraformaldehyd, 60,33 g n-Octanthiol, 7,5 g 33 %-iges ethanolisches Dimethylamin und 40 ml (38 g) N,N-Dimethylformamid. Die Reaktionszeit beträgt 8 Stunden. Das Rohprodukt wird in Methylenchlorid aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Man erhält 86 g (99 % der Theorie) des Produktes als leicht gelbliches Öl.

Analysewerte:

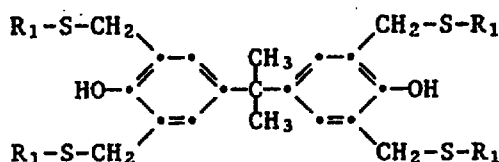
Berechnet:	14,89 % S
Gefunden:	14,87 % S

Beispiel 4: Herstellung von 2,2-Bis-[4',4"-dihydroxy-3',3',5',5"-tetrakis(n-dodecylthiomethyl)phenyl]-propan

Man geht wie in Beispiel 3 vor, jedoch anstelle von n-Octanthiol wird die äquivalente Menge (in Mol) n-Dodecanthiol verwendet. Man erhält 108,9 g (99 % der Theorie) des Produktes als ein gelbliches Öl.

Analysewerte:

Berechnet:	11,81 % S
Gefunden:	11,67 % S.

Beispiel 5: Herstellung eines Gemisches der Formel

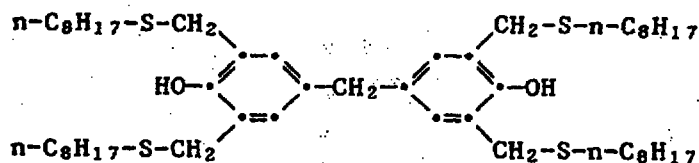
worin R₁ n-Octyl und/oder n-Dodecyl ist.

Man geht wie in Beispiel 3 vor, jedoch anstelle von 0,4 Mol n-Octanthiol wird ein 1:1 Gemisch von 0,2 Mol n-Octanthiol und 0,2 Mol n-Dodecanthiol eingesetzt.

Man erhält 97,9 g eines leicht gelblichen Oels. Nach chromatographischer Reinigung erhält man ein gelbliches Oel mit blumigem Geruch, welches nach der HPLC-Analyse (High Pressure Liquid Chromatography) ein statistisches Gemisch von 2,2-Bis-[4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetrakis-(R₁-thiomethyl)-phenyl]-propanen darstellt, worin R₁ n-Octyl oder n-Dodecyl ist.

Analysewerte: (für 2x Octyl + 2x Dodecyl)	
Berechnet:	13,17 % S
Gefunden:	13,21 % S.

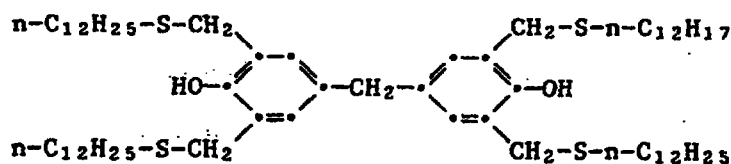
Beispiel 6: Herstellung von Bis-[4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetrakis-(n-octylthiomethyl)phenyl]-methan



Man geht wie in Beispiel 3 vor, jedoch anstelle von Bisphenol A wird die äquivalente Menge (in Mol) Bisphenol F eingesetzt. Nach Extraktion mit Hexan erhält man 76,7 g eines orangefarbenen Oels. Gemäss ¹H-NMR-Spektroskopie (100 MHz, CDCl₃) enthält es neben dem genannten Produkt noch entsprechende Reaktionsprodukte des o,p- und o,o-Isomeren von Bisphenol F als Verunreinigung.

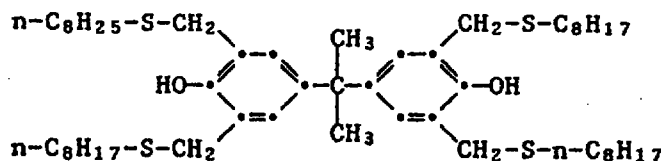
Analysewerte:	
Berechnet:	15,39 % S
Gefunden:	15,28 % S.

Beispiel 7: Herstellung von Bis-[4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetrakis-(n-dodecylthiomethyl)-phenyl]-methan



Man geht wie in Beispiel 6 vor, ausser dass anstelle von n-Octanthiol die äquivalente Menge (in Mol) n-Dodecanthiol eingesetzt wird. Man erhält ein rötliches Oel (Ausbeute: 93 %), welches in der Kälte kristallisiert. Smp. 40 - 42 °C. Auch diesmal enthält das Endprodukt neben dem genannten Hauptprodukt noch als Verunreinigung Reaktionsprodukte aus o,p- und o,o-Isomeren des Bisphenol F.

Analysewerte:	
Berechnet:	12,12 % S
Gefunden:	12,01 % S.

Beispiel 8: Herstellung von 2,2-Bis-[4',4'-dihydroxy-3',3',5',5'-tetrakis-(n-octylthiomethyl)-phenyl]-propan

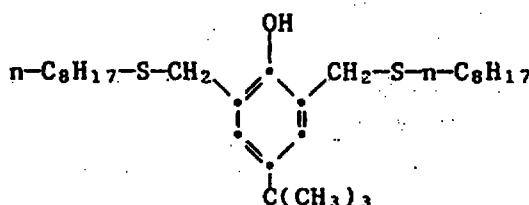
a) 23,3 g Bisphenol A, 52 g 40 %-ige wässrige Dimethylamin-lösung und 43,4 g 36 %-ige wässrige Formaldehydlösung werden während 18 Stunden auf 75 °C erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung durch Extraktion und Trocknung sowie Umkristallisation aus Ligroin erhält man 2,2-Bis[4',4'-dihydroxy-3',3',5',5'-tetrakis(N,N-dimethylaminomethyl)phenyl]propan als farbloses Pulver, Smp. 91 - 93 °C (Ausbeute: 94 %).

b) 10,72 g des unter a) gewonnenen Produktes, 15,1 g n-Octanthiol und 0,75 g pulverisiertes Kallumhydroxid werden auf 90 °C erhitzt, bis eine klare Lösung vorliegt. Bei Raumtemperatur werden 5 ml N,N-Dimethylformamid zugegeben und anschliessend unter Stickstoff während 7 Stunden auf 120 °C Innentemperatur erhitzt.

Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 2,2-Bis-[4',4'-dihydroxy-3',3',5',5'-tetrakis-(n-octylthiomethyl)-phenyl]-propan als leicht gelbliches Oel (Ausbeute: 92,1 %).

Analysewerte:

Berechnet:	14,89 % S
Gefunden:	15,07 % S

Beispiel 9: Herstellung von 2,6-Bis-(n-octylthiomethyl)-4-t-butylphenol

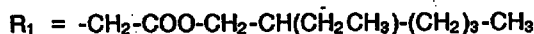
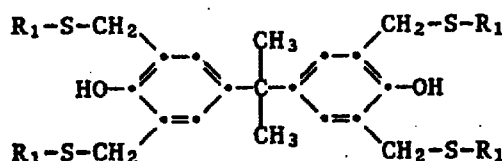
a) 177,7 g 4-t-Butylphenol, 350 ml 95 %iges Ethanol, 266,6 g 40 %-ige wässrige Dimethylaminlösung und 199,1 g 36 %-ige wässrige Formaldehydlösung werden während 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Durch fraktionierte Destillation erhält man 280 g (85 % der Theorie) 2,6-Bis(N,N-dimethylaminomethyl)-4-t-butylphenol als gelbes Oel, Siedepunkt 103 °C (bei 13,3 Pa).

b) 39,6 g der unter a) erhaltenen Verbindung werden mit 43,9 g n-Octanthiol während 24 Stunden bei einem leichten Vakuum von ca. 0,53 bar auf 150 °C erhitzt. Man erhält nach säulenchromatographischer Reinigung 2,6-Bis-(n-octylthiomethyl)-4-t-butylphenol als gelbliches Oel (Ausbeute: 69,9 g = 98 %).

Analysewerte:

Berechnet:	13,73 % S
Gefunden:	13,92 % S.

Beispiel 10: Herstellung von 2,2-Bis-[4',4"-dihydroxy-3',3",5',5"-tetrakis-(2"-ethylhexyloxycarbonyl-methylthiomethyl)phenyl]-propan

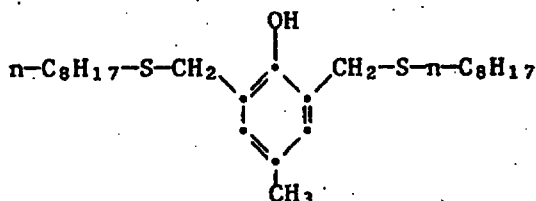


Man geht wie im Beispiel 3 vor, jedoch anstelle von n-Octanthiol wird die äquivalente Menge (in Mol) Thioglykolsäure-2-ethylhexylester verwendet. Man erhält das Produkt als gelbliches Öl (Ausbeute: 93,4 %).

Analysewerte:	
Berechnet:	11,73 % S
Gefunden:	11,45 % S

Berechnet:	11,73 % S
Gefunden:	11,45 % S

Beispiel 11: Herstellung von 2,6-Bis-(n-octylthiomethyl)-4-methylphenol

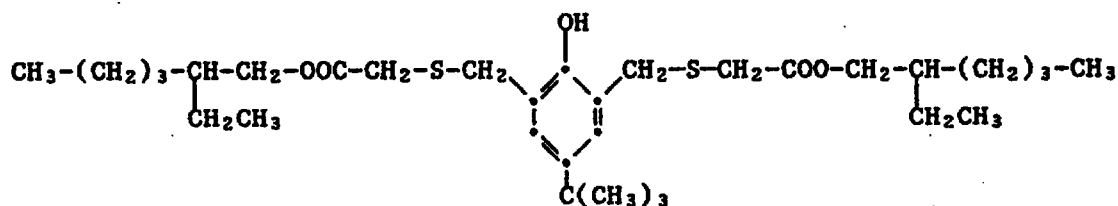


Man geht wie in Beispiel 1 vor, jedoch unter Verwendung der äquivalenten Menge (in Mol) p-Kresol anstelle von 4-t-Butylphenol. Man erhält das Produkt als gelbliches Öl (Ausbeute: 99,3 %).

Analysewerte:	
Berechnet:	15,10 % S
Gefunden:	15,03 % S

Berechnet:	15,10 % S
Gefunden:	15,03 % S

Beispiel 12: Herstellung von 2,6-Bis-(2'-ethylhexyloxycarbonylmethylthiomethyl)-4-t-butylphenol



Man geht wie in Beispiel 1 vor, jedoch unter Verwendung der äquivalenten Menge (in Mol) Thioglykolsäure-2-ethylhexylester. Man erhält das Produkt als gelbliches Öl (Ausbeute: 82,5 %).

Analysewerte:

Berechnet:	11,0 % S
Gefunden:	10,73 % S

Die nachfolgende Tabelle 1 enthält charakteristische ^1H -NMR spektroskopischen Daten für die Beispiele 1 bis 12 (Aryl- CH_2 -S-Signal). Die Angaben sind in ppm gegeben und betreffen die folgenden Strukturen:

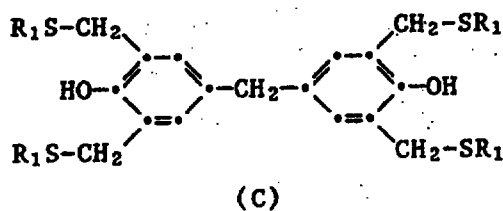
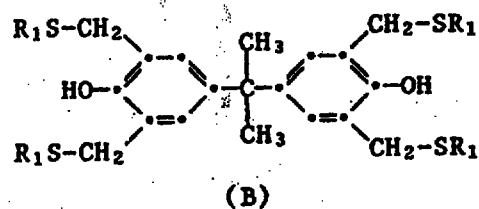
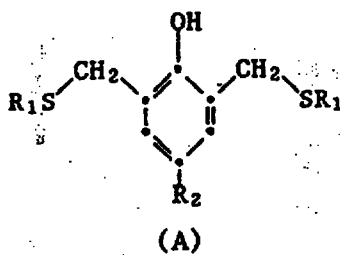


Tabelle 1

Beispiel Nr.	Ar-CH ₂ S ^{**}	Struktur	R ₁	R ₂
1	3,80 (s) [*]	A	n-C ₈ H ₁₇	t-Butyl
2	3,77 (s)	A	n-C ₈ H ₁₇	t-Octyl
3	3,73 (s)	B	n-C ₈ H ₁₇	-
4	3,73 (s)	B	n-C ₁₂ H ₂₅	-
5	3,73 (s)	B	C ₁₂ H ₂₅ /C ₈ H ₁₇	-
6	3,75 (s)	C	C ₈ H ₁₇	-
7	3,75 (s)	C	C ₁₂ H ₂₅	-
8	3,73 (s)	B	C ₈ H ₁₇	-
9	3,80 (s)	A	n-C ₈ H ₁₇	t-Butyl
10	3,86 (s)	B	CH ₂ COO-2-ethyl-hexyl	-
11	3,78 (s)	A	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃
12	3,90 (s)	A	CH ₂ COO-2-ethyl-hexyl	t-Butyl

* s = Singlett

** Ar-CH₂S = Aryl-CH₂-S SignalAnwendungsbeispielStabilisierung von Polybutadien-Kautschuk (Ofenalterung)

100 g Polybutadien, welches mit 0,4 % 2,6-Di-t-butyl-p-cresol vorstabilisiert ist, werden auf einem Mischwalzwerk bei 50 °C während 6 Minuten homogen mit 0,25 % 2,6-Bis-(n-octylthiomethyl)-4-t-butylphenol aus Beispiel 1 gemischt. Aus den Walzfellen werden bei 80 °C Platten von 10 mm Dicke gepresst. Eine weitere Platte wird ohne Stabilisator auf dieselbe Weise hergestellt.

Die Prüfung der erfindungsgemässen Zusammensetzungen wird durch Hitzealterung in einem Umluft-ofen bei 80 °C vorgenommen. Als Kriterium dient der während der Ofenalterung auftretende unerwünschte Gelgehalt. Dieser wird folgendermassen bestimmt:

1 Gramm Polybutadien wird über Nacht bei Raumtemperatur in 100 ml Toluol gelöst. Die Lösung wird durch eine Glasfilternutsche (Porengrösse 00) filtriert und die filtrierte Lösung zur Trockne eingedampft.

Der Gelgehalt ergibt sich aus

$$\text{Gel} = \frac{E - A}{E} \times 100 (\%)$$

E = Einwaage (1 Gramm)

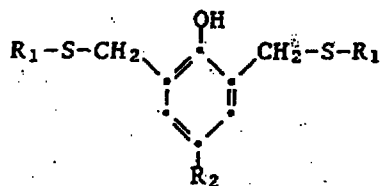
A = Gewicht des Eindampfrückstandes

Der Gelgehalt nimmt nach einer Induktionsperiode rasch zu. Als willkürliche Definition der Induktionsperiode dient die Zeit, nach welcher ein Gelgehalt von 2 % erreicht wird. Diese Induktionszeit wird durch periodische Gelgehaltsbestimmungen ermittelt.

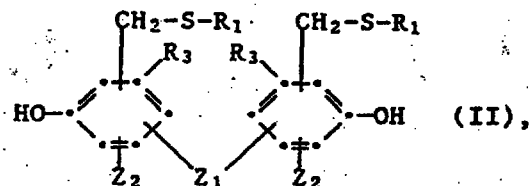
Die Messung ergibt, dass die Probe, welche die Verbindung aus Beispiel 1 enthält, als Induktionszeit
5 mehrere Wochen braucht gegenüber der Probe ohne Stabilisator bis das Gelgehalt von 2 % erreicht wird.

Patentansprüche

1. Zusammensetzungen enthaltend ein Elastomer oder einen Schmierstoff und mindestens eine Verbindung der Formeln I oder/und II



(I)



(II)

- worin
die Reste R_1 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl bedeuten, welches unsubstituiert ist oder durch 1 oder 2 Hydroxylgruppen substituiert oder/und durch -O- unterbrochen ist, oder C_1 - C_4 -Alkyl- $COOR_2$, C_1 - C_4 -Alkyl- $CO-NR_2$, R_4 , C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl bedeuten,
25 R_2 , R_2 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, Allyl, Methallyl, Propargyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl sind,
 R_3 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl oder Halogen bedeutet,
 R_4 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_2 - C_{18} -Alkenyl ist,
 Z_1 für -S- oder - $C(Z_3)(Z_4)$ - steht,
30 Z_2 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl oder - CH_2 -S- R_1 ist,
 Z_3 und Z_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,
mit der Massgabe, dass die Phenole der Formel II in m-Stellung zur OH-Gruppe frei von der funktionellen Gruppe - CH_2 -S- R_1 sind.

2. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, enthaltend ein Elastomer und mindestens eine Verbindung der Formeln I oder/und II.
3. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, enthaltend einen Schmierstoff und mindestens eine Verbindung der Formeln I oder II, worin R_2 Methyl, Ethyl oder ein verzweigtes C_3 - C_{20} -Alkyl, Allyl, Methallyl, Propargyl oder Benzyl ist und R_1 , R_3 , Z_1 und Z_2 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
4. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formeln I oder/und II, worin die Reste R_1 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander C_8 - C_{20} -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkyl- $COOR_2$ bedeuten, R_2 und R_2 für C_1 - C_{20} -Alkyl stehen, Z_1 - CH_2 - oder - $C(CH_3)_2$ - ist und Z_2 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat.
5. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I, worin die Reste R_1 unabhängig voneinander für C_8 - C_{20} -Alkylgruppen stehen, welche unsubstituiert sind, oder durch 1 oder 2 Hydroxylgruppen substituierte C_1 - C_{20} -Alkylgruppen bedeuten.
6. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, worin die Reste R_1 die gleiche Bedeutung haben und für C_8 - C_{12} -Alkylgruppen stehen.

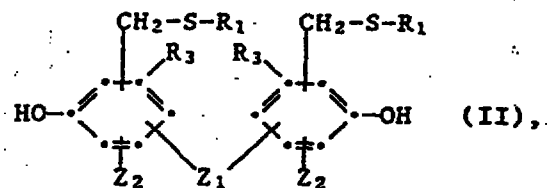
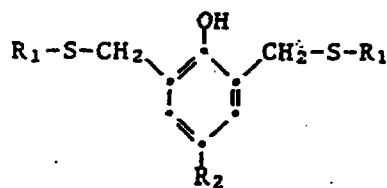


Der Gelgehalt nimmt nach einer Induktionsperiode rasch zu. Als willkürliche Definition der Induktionsperiode dient die Zeit, nach welcher ein Gelgehalt von 2 % erreicht wird. Diese Induktionszeit wird durch periodische Gelgehaltsbestimmungen ermittelt.

Die Messung ergibt, dass die Probe, welche die Verbindung aus Beispiel 1 enthält, als Induktionszeit
5 mehrere Wochen braucht gegenüber der Probe ohne Stabilisator bis das Gelgehalt von 2 % erreicht wird.

Patentansprüche

1. Zusammensetzungen enthaltend ein Elastomer oder einen Schmierstoff und mindestens eine Verbindung der Formeln I oder/und II

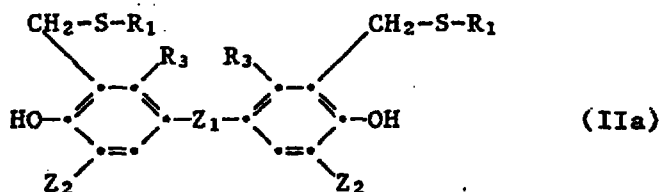


20 worin
die Reste R_1 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl bedeuten, welches unsubstituiert ist oder durch 1 oder 2 Hydroxylgruppen substituiert oder/und durch -O- unterbrochen ist, oder C_1 - C_4 -Alkylen-COOR₂, C_1 - C_4 -Alkylen-CO-NR₂, R_4 , C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl bedeuten,
25 R_2 , R_2' und R_2'' unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, Allyl, Methallyl, Propargyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl sind,
 R_3 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl oder Halogen bedeutet,
 R_4 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_2 - C_{18} -Alkenyl ist,
 Z_1 für -S- oder -C(Z_3)(Z_4)- steht,
30 Z_2 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl oder -CH₂-S-R₁ ist,
 Z_3 und Z_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,
mit der Massgabe, dass die Phenole der Formel II in m-Stellung zur OH-Gruppe frei von der funktionellen Gruppe -CH₂-S-R₁ sind.

- 35 2. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, enthaltend ein Elastomer und mindestens eine Verbindung der Formeln I oder/und II.
3. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, enthaltend einen Schmierstoff und mindestens eine Verbindung der Formeln I oder II, worin R_2 Methyl, Ethyl oder ein verzweigtes C_3 - C_{20} -Alkyl, Allyl, Methallyl, Propargyl oder Benzyl ist und R_1 , R_3 , Z_1 und Z_2 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
- 40 4. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formeln I oder/und II, worin die Reste R_1 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander C_8 - C_{20} -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkylen-COOR₂ bedeuten, R_2 und R_2' für C_1 - C_{20} -Alkyl stehen, Z_1 -CH₂- oder -C(CH₃)₂- ist und Z_2 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat.
- 45 5. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I, worin die Reste R_1 unabhängig voneinander für C_8 - C_{20} -Alkylgruppen stehen, welche unsubstituiert sind, oder durch 1 oder 2 Hydroxylgruppen substituierte C_1 - C_{20} -Alkylgruppen bedeuten.
- 50 6. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, worin die Reste R_1 die gleiche Bedeutung haben und für C_8 - C_{12} -Alkylgruppen stehen.

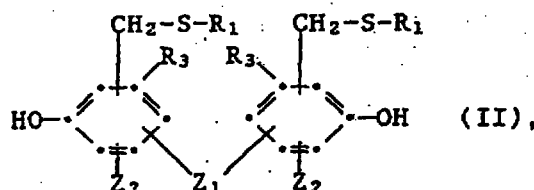
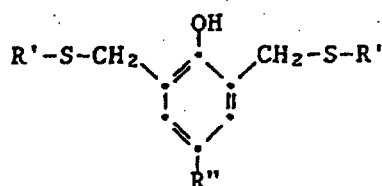


7. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel IIa



worin R_1 , R_3 , Z_1 und Z_2 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

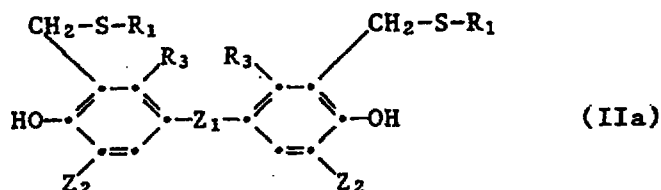
8. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 7, worin R_3 Wasserstoff und Z_1 $-\text{C}(\text{Z}_3)(\text{Z}_4)-$ bedeuten, wobei Z_3 und Z_4 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
9. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 7, worin Z_2 den Rest $-\text{CH}_2\text{-S-R}_1$ bedeutet.
10. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, worin das Elastomer ein Polydien, ein halogenhaltiges Polymer oder ein Polyurethan ist.
11. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, enthaltend 0,01 - 10,0 Gew.% an Verbindungen der Formel I oder/und II, bezogen auf das Elastomer bzw. auf den Schmierstoff.
12. Verbindungen der Formeln Ia oder II



worin

die Reste R' gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ -Alkyl bedeuten, oder $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, welches durch 1 oder 2 Hydroxylgruppen substituiert oder/und durch $-\text{O}-$ unterbrochen ist, oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylen- CO-NR_2 , R_4 oder $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl, bedeuten, R'' Methyl, Ethyl oder ein verzweigtes $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -Alkyl, Allyl, Methallyl, Propargyl oder Benzyl ist und R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Z_1 und Z_2 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit der Massgabe, dass die Phenole der Formel II in m-Stellung zur OH-Gruppe frei von der funktionellen Gruppe $-\text{CH}_2\text{-S-R}_1$ sind, und der Maßgabe, daß, wenn R'' für Methyl oder tert-Butyl steht, R' nicht Octyl ist.

13. Verbindungen der Formel Ia gemäss Anspruch 12, worin die Reste R' die gleiche Bedeutung haben und für $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ -Alkyl stehen.
14. Verbindungen der Formel Ia gemäss Anspruch 12, worin R'' Methyl, Ethyl oder ein verzweigtes $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -Alkyl ist.
15. Verbindungen der Formel II nach Anspruch 12, worin die Verbindungen der Formel IIa





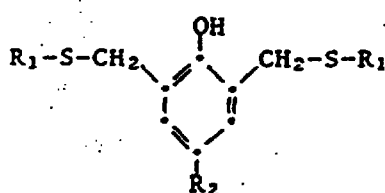
entsprechen, worin R_1 , R_3 , Z_1 und Z_2 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

16. Verbindungen gemäss Anspruch 15, worin R_3 Wasserstoff und Z_1 $-C(Z_3)(Z_4)-$ bedeuten, wobei Z_3 und Z_4 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

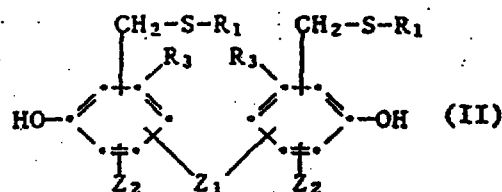
17. Verbindungen gemäss Anspruch 15, worin Z_2 den Rest CH_2-S-R_1 bedeutet.

Claims

1. A composition comprising an elastomer or a lubricant and at least one compound of the formulae I or/and II



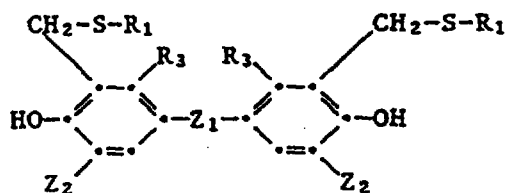
(I)



(II)

in which the radicals R_1 are identical or different and independently of one another are C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by 1 or 2 hydroxyl groups or/and interrupted by $-O-$, or are C_1 - C_4 alkylene- $COOR_2$, C_1 - C_4 alkylene- $CO-NR_2$, R_3 , C_5 - C_{12} cycloalkyl, or phenyl- C_1 - C_4 alkyl, R_2 , R_2 and R_2 independently of one another are C_1 - C_{20} alkyl, allyl, methallyl, propargyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, phenyl or benzyl, R_3 is hydrogen, C_1 - C_{20} alkyl, C_2 - C_{18} alkenyl or halogen, R_4 is hydrogen, C_1 - C_{20} alkyl or C_2 - C_{18} alkenyl, Z_1 is $-S-$ or $-C(Z_3)(Z_4)-$ and Z_2 is hydrogen, C_1 - C_{20} alkyl or $-CH_2-S-R_1$, Z_3 and Z_4 independently of one another being hydrogen or methyl, with the proviso that the phenols of the formula II are free of the $-CH_2-S-R_1$ functional group in the m-position relative to the OH group.

2. A composition according to claim 1, comprising an elastomer and at least one compound of the formulae I or/and II.
3. A composition according to claim 1, comprising a lubricant and at least one compound of the formulae I or II, in which R_2 is methyl, ethyl or branched C_3 - C_{20} alkyl, allyl, methallyl, propargyl or benzyl and R_1 , R_3 , Z_1 and Z_2 are as defined in claim 1.
4. A composition according to claim 1, comprising at least one compound of the formulae I or/and II, in which the radicals R_1 are identical or different and independently of one another are C_8 - C_{20} alkyl or C_1 - C_4 alkylene- $COOR'$, R_2 and R_2 are C_1 - C_{20} alkyl, Z_1 is $-CH_2-$ or $-C(CH_3)_2-$ and Z_2 is as defined in claim 1.
5. A composition according to claim 1, comprising at least one compound of the formula I, in which the radicals R_1 independently of one another are C_8 - C_{20} alkyl groups, which are unsubstituted, or C_1 - C_{20} alkyl groups, which are substituted by 1 or 2 hydroxyl groups.
6. A composition according to claim 1, wherein the radicals R_1 are identical and are C_8 - C_{12} alkyl groups.
7. A composition according to claim 1, comprising at least one compound of the formula IIa

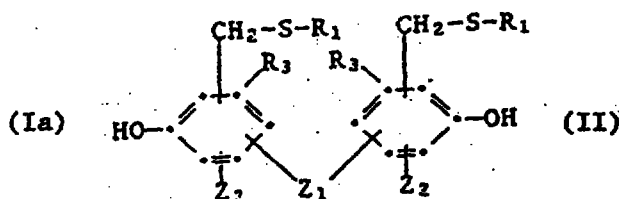
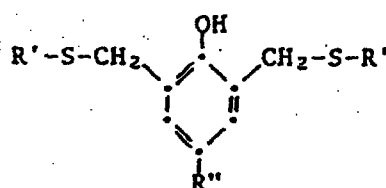


(IIa)



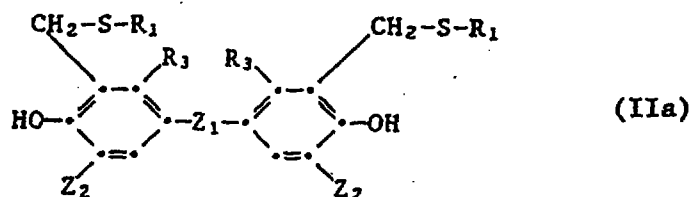
in which R_1 , R_3 , Z_1 and Z_2 are as defined in claim 1.

8. A composition according to claim 7, wherein R_3 is hydrogen and Z_1 is $-C(Z_3)(Z_4)-$, Z_3 and Z_4 being as defined in claim 1.
9. A composition according to claim 7, wherein Z_2 is the radical $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}_1$.
10. A composition according to claim 1, wherein the elastomer is a polydiene, a halogen-containing polymer or a polyurethane.
11. A composition according to claim 1, comprising 0.01 - 10.0% by weight of a compound of the formula I or/and II, relative to the elastomer or lubricant.
12. A compound of the formulae Ia or II



in which the radicals R' are identical or different and independently of one another are C_8-C_{20} alkyl or C_1-C_{20} alkyl which is substituted by 1 or 2 hydroxyl groups or/and interrupted by $-\text{O}-$, or are C_1-C_4 alkylene- $\text{CO}-\text{NR}_2$, R_4 or C_5-C_{12} cycloalkyl, R'' is methyl, ethyl or branched C_3-C_{20} alkyl, allyl, methallyl, propargyl or benzyl and R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Z_1 and Z_2 are as defined in claim 1, with the proviso that the phenols of the formula II are free of the $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}_1$ functional group in the m-position relative to the OH group, and with the proviso that, when R'' is methyl or tert-butyl, R' is not octyl.

13. A compound of the formula Ia according to claim 12, wherein the radicals R' are identical and are C_8-C_{20} alkyl.
14. A compound of the formula Ia according to claim 12, wherein R'' is methyl, ethyl or branched C_3-C_{20} alkyl.
15. A compound of the formula II according to claim 12, which is of the formula IIa



in which R_1 , R_3 , Z_1 , and Z_2 are as defined in claim 1.

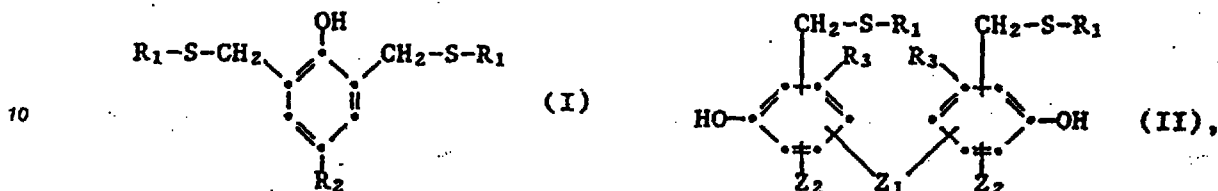
16. A compound according to claim 15, wherein R_3 is hydrogen and Z_1 is $-C(Z_3)(Z_4)-$, Z_3 and Z_4 being as defined in claim 1.
17. A compound according to claim 15, wherein Z_2 is a $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}_1$ radical.



Revendications

1. Compositions contenant un élastomère ou un lubrifiant et au moins un composé de formule I et/ou de formule II :

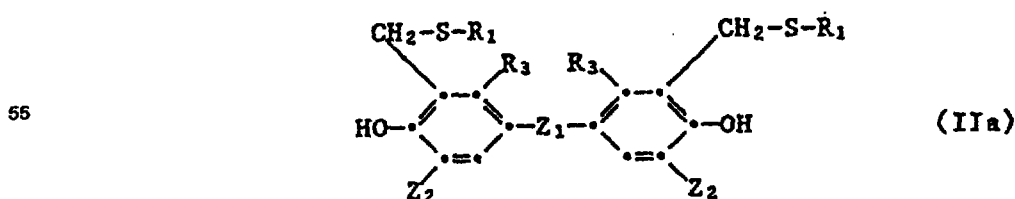
5



- 15 dans lesquelles
 les restes R_1 sont identiques ou différents et, indépendamment l'un de l'autre, signifient alkyle en C_1 - C_{20} non substitué ou substitué par 1 ou 2 groupes hydroxyle et/ou interrompu par -O-, ou signifient (alkylène en C_1 - C_4)- COOR_2' , (alkylène en C_1 - C_4)- $\text{CO-NR}_2''$, R_4 , cycloalkyle en C_5 - C_{12} ou phényl-alkyle en C_1 - C_4 ,
 20 R_2 , R_2' et R_2'' sont, indépendamment l'un de l'autre, alkyle en C_1 - C_{20} , allyle, méthallyle, propargyle, cycloalkyle en C_5 - C_{12} , phényle ou benzyle,
 R_3 signifie hydrogène, alkyle en C_1 - C_{20} , alcényle en C_2 - C_{18} ou halogène,
 R_4 est hydrogène, alkyle en C_1 - C_{20} ou alcényle en C_2 - C_{18} ,
 Z_1 représente -S- ou -C(Z_3)(Z_4)-,
 25 Z_2 est hydrogène, alkyle en C_1 - C_{20} ou -CH₂-S- R_1 ,
 Z_3 et Z_4 signifient, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène ou méthyle,
 sous réserve que les phénols de formule II ne contiennent pas le groupe fonctionnel -CH₂-S- R_1 en position m par rapport au groupe OH.

- 30 2. Compositions selon la revendication 1, contenant un élastomère et au moins un composé de formule I et/ou II.
3. Compositions selon la revendication 1, contenant un lubrifiant et au moins un composé de formule I ou de formule II, dans lesquelles R_2 est méthyle, éthyle ou un alkyle ramifié en C_3 - C_{20} , allyle, méthallyle, propargyle ou benzyle et R_1 , R_3 , Z_1 et Z_2 ont la signification donnée dans la revendication 1.
- 35 4. Compositions selon la revendication 1, contenant au moins un composé de formules I et/ou II, dans lesquelles les restes R_1 sont identiques ou différents et signifient, indépendamment l'un de l'autre, alkyle en C_8 - C_{20} ou (alkylène en C_1 - C_4)- COOR_2' , R_2 et R_2' représentent un alkyle en C_1 - C_{20} , Z_1 est -CH₂- ou -C(CH₃)₂- et Z_2 a la signification donnée dans la revendication 1.
- 40 5. Compositions selon la revendication 1, contenant au moins un composé de formule I dans laquelle les restes R_1 , indépendamment l'un de l'autre, représentent des groupes alkyle en C_8 - C_{20} qui ne sont pas substitués, ou représentent des groupes alkyle en C_1 - C_{20} substitués par 1 ou 2 groupes hydroxyle.
- 45 6. Compositions selon la revendication 1 dans lesquelles les restes R_1 ont la même signification et représentent des groupes alkyle en C_8 - C_{12} .
7. Compositions selon la revendication 1 contenant au moins un composé de formule IIa

50





dans laquelle R_1 , R_3 , Z_1 et Z_2 ont la signification donnée dans la revendication 1.

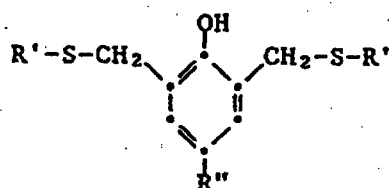
8. Compositions selon la revendication 7, dans lesquelles R_3 signifie hydrogène et Z_1 est $-C(Z_3)(Z_4)-$, Z_3 et Z_4 ayant la signification donnée dans la revendication 1.

9. Compositions selon la revendication 7, dans lesquelles Z_2 représente le reste $-CH_2-S-R_1$.

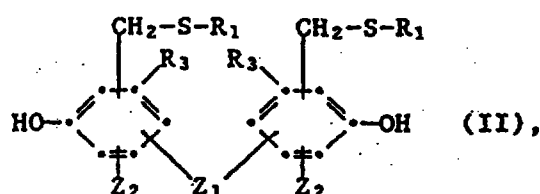
10. Compositions selon la revendication 1, dans lesquelles l'élastomère est un polydiène, un polymère halogéné ou un polyuréthane.

11. Compositions selon la revendication 1, contenant 0,01-10,0 % en poids de composés de formules I et/ou II par rapport à l'élastomère ou au lubrifiant.

12. Composés de formule Ia ou de formule II :



(Ia)



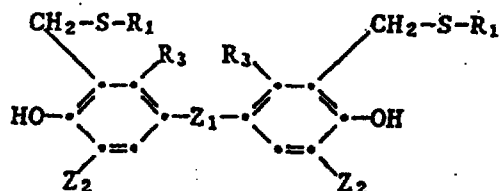
(II),

dans lesquelles les restes R' sont identiques ou différents et, indépendamment l'un de l'autre, signifient alkyle en C_8-C_{20} , ou signifient alkyle en C_1-C_{20} substitué par 1 ou 2 groupes hydroxyle et/ou interrompu par $-O-$, ou (alkylène en C_1-C_4)- $CO-NR_2$, R_4 ou cycloalkyle en C_5-C_{12} , R'' est méthyle, éthyle ou un alkyle ramifié en C_3-C_{20} , allyle, méthallyle, propargyle ou benzyle et R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Z_1 et Z_2 ont la signification donnée dans la revendication 1, sous réserve que les phénols de formule II ne contiennent pas le groupe fonctionnel $-CH_2-S-R_1$ en position m par rapport au groupe OH, et sous réserve que R' ne soit pas octyle quand R'' est méthyle ou tert-butyle.

13. Composés de formule Ia selon la revendication 12, dans laquelle les restes R' ont la même signification et sont alkyle en C_8-C_{20} .

14. Composés de formule Ia selon la revendication 12, dans laquelle R'' est méthyle, éthyle ou un alkyle ramifié en C_3-C_{20} .

15. Composés de formule II selon la revendication 12, dans laquelle les composés correspondent à la formule IIa



(IIa)

dans laquelle R_1 , R_3 , Z_1 et Z_2 ont la signification donnée dans la revendication 1.

16. Composés selon la revendication 15, dans lesquels R_3 représente l'hydrogène et Z_1 signifie $-C(Z_3)(Z_4)-$, Z_3 et Z_4 ayant la signification donnée dans la revendication 1.

17. Composés selon la revendication 15, dans lesquels Z_2 représente le reste $-CH_2-S-R_1$.