



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 353**

51 Int. Cl.:
C07D 265/16 (2006.01)
C07D 498/04 (2006.01)
C10L 1/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06777819 .1**
96 Fecha de presentación : **18.07.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1910319**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2008**

54 Título: **Uso de tetrahidrobenzoxazinas como antioxidantes.**

30 Prioridad: **26.07.2005 DE 10 2005 035 527**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.09.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
Oberes Gaistal 3B
67098 Bad Durkheim, DE

72 Inventor/es: **Lange, Arno;**
Mach, Helmut;
Rath, Hans, Peter y
Posselt, Dietmar

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de tetrahidrobenzoxazinas como antioxidantes

La presente invención se refiere al uso de tetrahidrobenzoxazinas especiales como oxidantes para estabilizar productos de aceite mineral y combustibles frente a la acción de la luz, el oxígeno y el calor, principalmente en combustibles para turbinas (jet fuels). Además, la presente invención se refiere a una composición de combustibles para turbinas y a un concentrado de aditivos para combustible de turbinas, los cuales contienen estas tetrahidrobenzoxazinas.

Las propiedades mecánicas, químicas y/o estéticas de los productos de aceites minerales y combustibles se deterioran de manera conocida por la acción de la luz, el oxígeno y el calor. Este deterioro se muestra usualmente como amarillamiento o pérdida de color del material. Ya se conocen estabilizantes o composiciones estabilizantes con los cuales puede lograrse una protección mejorada frente a ese deterioro del material orgánico mediante la luz, el oxígeno y el calor.

Así, en la WO 05/073152 (1) se describen 2-Alquil-poliisobutenilfenoles y sus productos de adición de Mannich como antioxidantes para estabilizar material orgánico inanimado frente a la acción de la luz, el oxígeno y el calor. Como material a estabilizarse también se nombran combustibles como combustibles Otto, combustibles Diesel y combustibles de turbinas, así como composiciones de lubricantes. En combustibles de turbinas estos 2-alkil-poliisobutenil-fenoles y sus productos de adición Mannich provocan un mejoramiento de la termoestabilidad así como una disminución de los depósitos en el circuito del combustible y en el sistema de combustión de las turbinas.

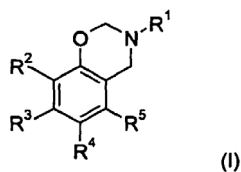
La WO 03/106595 (2) también divulga, además de derivados de ácido succínico hidrocarbilo-sustituídos y ésteres de polialquenilfosfonato, productos de adición Mannich de fenoles hidrocarbilo-sustituídos a un aldehído y una amina como aditivos para combustibles de turbinas (jet fuels) para mejorar de la termoestabilidad así como para la disminución de depósitos.

En la US 2 458 526 se describen productos de condensación de 8-hidroxiquinolina con un aldehído y amoníaco o una amina como aditivos multifuncionales para aceites minerales. Estos productos de condensación contienen un anillo de quinolina condensado a un anillo de tetrahidrooxazina.

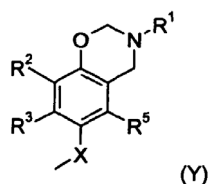
Sin embargo, para el sector de productos de aceite mineral y combustibles existe una demanda de antioxidantes con acción protectora mejorada frente al deterioro de las propiedades de material por luz, oxígeno y calor. Ante todo para combustibles de turbinas (jet fuels) que se exponen a una carga térmica extrema durante y antes del proceso de combustión en turbinas, por ejemplo en turbinas de avión, se buscan nuevos antioxidantes mejorados. Estos también deben disminuir depósitos simultáneamente en el circuito de combustible y en el sistema de combustión en las turbinas gracias a su efectividad como antioxidantes y/o dispersantes.

Por lo tanto, el objetivo consistía en suministrar antioxidantes con una estabilización mejorada de productos de aceite mineral y combustibles, ante todo de combustible de turbinas, frente a la acción de la luz, el oxígeno y el calor.

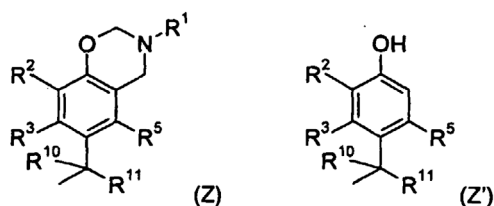
Por consiguiente se ha encontrado el uso de tetrahidrobenzoxazinas de la fórmula general I



en la que el sustituyente R^1 designa un residuo de hidrocarbilo con 1 a 3000 átomos de carbono, el cual puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por uno o varios grupos NR^6 , en cuyo caso R^6 designa un átomo de hidrógeno o un residuo de alquilo de C_1 a C_4 , y los sustituyentes R^2 , R^3 , R^4 y R^5 independientemente uno de otro representan átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o residuos de hidrocarbilo, respectivamente con 1 a 3000 átomos de carbono, los cuales pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o mediante uno o varios grupos NR^6 , en cuyo caso el sustituyente R^4 también puede representar un residuo de la fórmula Y,



en el cual los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^5 tienen los significados previamente nombrados y el sustituyente X designa un miembro puente de hidrocarburo, el cual se compone de una o varias unidades de isobuteno o contiene una o varias unidades de isobuteno, o en cuyo caso el sustituyente R^4 también puede representar un residuo de la fórmula Z o Z'



5

en las que los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^5 tienen los significados previamente mencionados y los sustituyentes R^{10} y R^{11} pueden ser iguales o diferentes e hidrógeno o un residuo de alquilo de C_1 a C_{10} , y en las que los sustituyentes R^2 y R^3 o R^3 y R^4 o R^4 y R^5 también pueden formar un segundo anillo de tetrahydrobenzoxazina con la estructura parcial $-O-CH_2-NR^7-CH_2-$ enlazada al núcleo de benceno o los sustituyentes R^2 y R^3 y R^4 y R^5 también pueden formar un segundo y un tercer anillo de tetrahydrobenzoxazina con las estructuras parciales $-O-CH_2-NR^7-CH_2-$ y $-O-CH_2-NR^8-CH_2-$ enlazadas al núcleo de benceno, en cuyo caso R^7 y R^8 independientemente uno de otro significan residuos de hidrocarbilo respectivamente con 1 a 3000 átomos de carbono, los cuales puede interrumpirse por uno o varios heteroátomos del grupo de O y S y/o por uno o varios grupos NR^6 , con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 o R^8 tiene 4 a 3000 átomos de carbono y los demás sustituyentes del grupo R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 y R^8 , cuando representan residuos de hidrocarbilo, tienen respectivamente 1 a 20 átomos de carbono,

15

como antioxidantes para estabilizar productos de aceite mineral y combustibles frente al efecto de la luz, el oxígeno y el calor.

Las tetrahydrobenzoxazinas son conocidas teóricamente como aditivos para combustible y composiciones lubricantes. Así, la WO 01/25293 (3) y la WO 01/25294 (4) divulgan tetrahydrobenzoxazinas con residuos de cadena larga como residuos de poliisobutenilo, que se ubican como sustituyentes en el núcleo de benceno, en calidad de detergentes de combustible de Otto que limpian y mantienen limpias las válvulas. Estas tetrahydrobenzoxazinas se obtienen según los procesos de preparación nombrados en (3) y (4) como mezclas con los productos de adición de Mannich de cadena abierta del fenol que les sirve de fundamento y también se emplean en los combustibles Otto.

20

La preparación de tetrahydrobenzoxazinas con sustituyentes de cadena corta, que son adecuadas como productos para protección de plantas, a partir de 4-alquilfenoles y de un producto de adición de, por ejemplo, 1 mol de ciclohexilamina y 2 mol de formaldehído o paraformaldehído en metanol o etanol como solventes, se describe en la US-A 2 806 031 (5) y la US-A 3 132 960 (6).

25

La particularidad estructural de las tetrahydrobenzoxazinas I a usar según la invención es que contienen al menos un residuo de hidrocarbilo de cadena larga con 4 a 3000 átomos de carbono como uno de los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 o R^8 o bien en el núcleo de benceno o en un anillo de oxazina. En una forma preferida de realización este residuo de hidrocarbilo de cadena larga con 4 a 3000 átomos de carbono es un residuo de poliisobutenilo. El residuo de hidrocarbilo de cadena larga mencionado también puede significar en otra forma preferida de realización un residuo de alquilo o de alqueno de C_{16} a C_{20} . Principalmente este residuo de hidrocarbilo de cadena larga, que preferiblemente es un residuo de poliisobutenilo o un residuo de alquilo o de alqueno de C_{16} a C_{20} , se ubica en un anillo de oxazina, es decir se presenta como sustituyente R^1 o R^7 o R^8 . Este residuo de hidrocarbilo de cadena larga el cual es preferiblemente un residuo de poliisobutenilo o un residuo de alquilo o de alqueno de C_{16} a C_{20} , se ubica preferiblemente también en el núcleo de benceno como sustituyente R^2 o R^4 . Este residuo de hidrocarbilo de cadena larga, el cual es preferiblemente un residuo de poliisobutenilo o un residuo de alquilo o de alqueno de C_{16} a C_{20} , comprende preferiblemente 16 a 3000, principalmente 20 a 1000, ante todo 25 a 500, muy particularmente preferible 30 a 250 átomos de carbono. En el caso de residuos de poliisobutenilo estos pesos moleculares promedio en número Mn tienen de 200 a 40.000, preferiblemente de 500 a 15.000, principalmente 700 a 7000, ante todo 900 a 3000, muy particularmente preferible 900 a 1100.

35

40

Como residuos de alquilo o de alqueno de C_{16} a C_{20} son adecuados de manera conveniente los residuos de alcoholes grasos correspondientes, saturados o insaturados, con 16 a 20 átomos de carbono. Principalmente han de nombrarse aquí n-hexadecilo (palmitilo), n-octadecilo (estearilo), n-eicosilo, oleilo, linolilo y linolenilo, los cuales se presentan según su procedencia natural en la mayoría de los casos como mezclas técnicas entre sí.

- 5 El residuo de hidrocarbilo mencionado, de cadena larga con 4 a 3000 átomos de carbono también puede presentarse reiteradamente en las tetrahydrobenzoxazinas I, por ejemplo dos o tres veces. Este residuo de hidrocarbilo de cadena larga, el cual es preferiblemente un residuo de poliisobutenilo y/o un residuo de alquilo o alqueno de C_{16} a C_{20} , se presenta en manifestación doble, por ejemplo, como sustituyente R^1 y R^4 o R^1 y R^7 .

- 10 En una forma preferida de realización se presentan uno o dos residuos de poliisobutenilo con un peso molecular promedio en número Mn de 200 a 40.000 en la molécula como sustituyente R^1 y/o R^2 y/o R^4 y/o R^7 y/o R^8 .

- 15 Los demás sustituyentes del grupo R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 y R^8 , que no representan sustituyentes con 4 a 3000 átomos de carbono o residuos de poliisobutenilo con un peso molecular promedio en número Mn de 200 a 40.000, designan, independientemente uno de otro, átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o si representan residuos de hidrocarbilo, la mayoría de las veces residuos de hidrocarbilo de cadena corta con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, ante todo 1 a 8, muy particularmente preferible residuos de alquilo de C_1 a C_4 , lineales o ramificados. Ejemplos típicos de los últimos son metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo. Aquí se prefieren muy particularmente residuos de metilo y ter.-butilo.

- 20 Tetrahydrobenzoxazinas I a emplear de manera preferida según la invención son también aquellas en las que los sustituyentes R^2 y/o R^4 , cuando representan residuos de hidrocarbilo de cadena corta, designan residuos de alquilo de C_1 a C_4 , lineales o ramificados, principalmente residuos de metilo y/o residuos de ter.-butilo. Modelos de sustitución de este tipo se consideran naturalmente solo para tetrahydrobenzoxazinas I con un total de uno o dos sistemas de anillo de tetrahydrooxazina.

- 25 En el residuo de la fórmula Y, el sustituyente X designa un miembro de puente – hidrocarburo que se compone de una o varias, preferentemente 4 a 800, principalmente 10 a 300, ante todo 12 a 100 unidades de isobuteno o contiene una o varias, preferentemente 4 a 800, principalmente 10 a 300, ante todo 12 a 100 unidades de isobuteno. Si X se compone de unidades de isobuteno, el enlace se efectúa regularmente por el átomo de carbono α y ω . Si X contiene varias unidades estructurales - hidrocarburo, estas son preferentemente unidades de construcción de molécula iniciadora dispuestas en el medio, tales como sistemas de anillo aromáticos, por ejemplo unidades de o-, m- o p-fenilos, y/o unidades de construcción-hidrocarburo con grupos funcionales para el enlazamiento, por ejemplo grupos o-, m- o p-hidroxifenilo, como final de cadena en ambos lados. Sistemas telequímicos de poliisobuteno de este tipo, que sirven de fundamento para los sustituyentes X, y su preparación se describen, por ejemplo, en la US-A 4 429 099 (7).

- 30 En el residuo de la fórmula Z o Z', los sustituyentes R^{10} y R^{11} designan preferentemente hidrógeno y/o residuos de alquilo de C_1 a C_4 , lineales o ramificados, principalmente residuos de metilo. El compuesto I con un residuo Z o Z', en el que $R^{10} = R^{11} =$ metilo, se deriva de bisfenol A [2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano]. Dependiendo de la preparación, los compuestos I con un residuo Z y los compuestos I con el residuo correspondiente Z' también pueden presentarse como mezclas.

- 40 Por residuos de hidrocarbilo con 1 a 3000, o bien 4 a 3000 átomos de carbono, para los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 y R^8 deben entenderse aquí residuos puros de hidrocarburo de cualquier estructura, los cuales, según la definición, también pueden estar interrumpidos además por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por uno o varios grupos NR^6 . Principalmente son residuos de hidrocarbilo residuos de alquilo, de alqueno, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, alquilarilo o arilalquilo.

- 45 Por interrupciones del residuo de hidrocarbilo por grupos NR^6 también se entienden aquellos residuos en los que en el extremo se ha insertado el grupo NR^6 formalmente a un enlace C-H, o sea, por ejemplo, sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 o R^8 con un grupo extremo NH_2 . Residuos de hidrocarbilo de este tipo se derivan, por ejemplo, de poliaminas como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, etc., en los que uno de los átomos de nitrógeno ubicados en el extremo representa el átomo de N en el anillo de oxazina.

- 50 La expresión "alquilo" abarca grupos alquilo lineales y ramificados. Ejemplos de grupos alquilo son, además de los residuos ya mencionados arriba de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo, principalmente también n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, n-monilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tridecilo, iso-tridecilo, n-tetradecilo (miristilo), n-hexadecilo (palmitilo), n-octadecilo (estearilo), y n-eicosilo.

Ejemplos de residuos de alqueno son vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo, oleilo, linolilo y linolenilo.

Ejemplos de residuos de cicloalquilo son grupos de cicloalquilo de C₅ a C₇ tales como ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo, los cuales pueden estar sustituidos todavía por grupos alquilo, por ejemplo residuos de metilo.

La expresión "arilo" comprende residuos de hidrocarburos aromáticos mononucleares, binucleares y de mayor número de núcleos. En el caso de una sustitución por los previamente nombrados residuos de alquilo y/o alqueno para obtener residuos alquilarilo o alquenoarilo, estos residuos de arilo pueden tener además 1, 2, 3, 4 o 5, preferentemente 1, 2 o 3 sustituyentes. Ejemplos típicos son fenilo, toluilo, xililo, mesitilo, naftilo, fluorenilo, antraceno, fenantreno, naftaceno y estililo. Un ejemplo típico de un residuo de arilalquilo es bencilo.

Si el residuo de hidrocarbilo de cadena larga con 4 a 3000 átomos de carbono es un residuo de poliisobutenilo, éste puede basarse por principio en cualquier poliisobuteno corriente y obtenible comercialmente que se incorpora a de manera conocida a la síntesis de las tetrahidrobenzoxazinas I. Un poliisobuteno así posee preferentemente un peso molecular promedio en número Mn de al menos 200. Se prefieren poliisobutenos con un peso molecular promedio en número Mn en el rango de 200 a 40.000, particularmente preferible de 500 a 15.000, ante todo de 700 a 7000, principalmente de 900 a 3000 y muy particularmente preferible de 900 a 1100. En el contexto de la presente invención, bajo el término "poliisobuteno" también caen isobutenos oligoméricos como isobuteno dimérico, trimérico, tetramérico, pentamérico, hexamérico y heptamérico.

Los residuos de poliisobutenilo incorporados en las tetrahidrobenzoxazinas I usadas de acuerdo con la invención se derivan preferentemente de los llamados poliisobutenos "altamente reactivos". Los poliisobutenos "altamente reactivos" se diferencian de los poliisobutenos "de baja reactividad" por el contenido de enlaces dobles ubicados en los extremos. Así, los poliisobutenos de alta reactividad contienen al menos 50 % molar de enlaces dobles dispuestos terminalmente, respecto del número total de macromoléculas de poliisobuteno. Particularmente se prefieren poliisobutenos con al menos 60 % molar y principalmente con al menos 80 % molar de los dobles enlaces dispuestos terminalmente, respecto del número total de macromoléculas de poliisobuteno. Los enlaces dobles dispuestos terminalmente pueden ser tanto enlaces dobles de vinilo [-CH=C(CH₃)₂] (β-olefina) como también enlaces dobles de vinilideno [-CH-C(=CH₂)-CH₃] (α-olefina). Además, los residuos esencialmente poliméricos de poliisobutenilo tienen armadura polimérica uniforme. En el contexto de la presente invención, por éstos se entienden tales sistemas de poliisobuteno que se componen al menos de 85 % en peso, preferentemente de al menos 90 % en peso y particularmente preferible de al menos 95 % en peso de unidades de isobuteno de la unidad de repetición [-CH₂C(CH₃)₂-].

Otro distintivo de los poliisobutenos que pueden servir de fundamento para las tetrahidrobenzoxazinas I usadas según la invención es que se terminan en al menos 15 % en peso, principalmente en al menos 50 % en peso, ante todo en al menos 80 % en peso con un grupo de ter.-butilo [-CH₂C(CH₃)₃].

Además, los poliisobutenos que sirven preferentemente como base para las tetrahidrobenzoxazinas I usadas según la invención tienen un índice de polidispersidad (PDI) de 1,05 a 10, preferentemente de 1,05 a 3,0, principalmente de 1,05 a 2,0. Por polidispersidad se entiende el cociente entre el peso molecular promedio en peso Mw y el peso molecular promedio en número Mn (PDI = Mw/Mn).

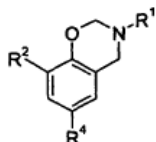
Como poliisobutenos que sirven preferentemente como base para las tetrahidrobenzoxazinas I usadas según la invención en el contexto de las presentes invenciones también se entienden todas las composiciones poliméricas que pueden obtenerse por polimerización catiónica las cuales contienen incorporados al polímero preferentemente al menos 60 % en peso de isobuteno, particularmente preferible al menos 80 % en peso, ante todo al menos 90 % en peso y principalmente al menos 95 % en peso de isobuteno. Además, los poliisobutenos pueden contener incorporados al polímero otros isómeros de buteno como 1- o 2-buteno así como monómeros olefinicamente insaturados, diferentes de éstos, los cuales pueden copolimerizarse con isobuteno en condiciones catiónicas de polimerización.

Como materias primas de isobuteno para la preparación de poliisobutenos, que pueden servir como base para las tetrahidrobenzoxazinas I usadas según la invención, son adecuados tanto el mismo isobuteno como también corrientes de hidrocarburo de C₄ que contienen isobuteno, por ejemplo refinados de C₄, cortes de C₄ de la dehidrogenación de isobuteno, cortes de C₄ de craqueadores con vapor, craqueadores FCC (FCC: Fluid Catalyzed Cracking), entanto éstos se liberen en gran medida del 1,3 butadieno allí contenido. Corrientes de hidrocarburo C₄ particularmente adecuados contienen regularmente menos de 500 ppm, preferentemente menos de 200 ppm de butadieno. Al usar cortes de C₄ como materia prima, los hidrocarburos distintos de isobuteno asumen el rol de un solvente inerte.

Como monómeros copolimerizables con isobuteno se toman en consideración vinilaromáticos como estireno y α-metilestireno, alquil(C₁-C₄)estirenos como 2-, 3- y 4-metilestireno, así como 4-ter.-butilestireno, isoolefinas con 5 a 10 átomos de C como 2-metilbuteno-1, 2-metilpenteno-1, 2-metilhexeno-1, 2-etilpenteno-1, 2-etilhexeno-1 y 2-propilhepteno-1.

Poliisobutenos típicos que pueden servir como base para las tetrahidrobenzoxazinas I usadas según la invención son, por ejemplo, las marcas Glissopal® de la BASF Aktiengesellschaft, por ejemplo Glissopal 550, Glissopal 1000 y Glissopal 2300, así como las marcas Oppanol® de la BASF Aktiengesellschaft, por ejemplo Oppanol B10, B12 y B15.

5 Ejemplos de tetrahidrobenzoxazinas I típicas en el contexto de la presente invención, que tienen un anillo de tetrahidrooxazina en el núcleo de benceno, son los siguientes, donde "PIB" designa un residuo de poliisobuteno derivado de poliisobuteno altamente reactivo (Mn 1000) y "PIB*" designa un miembro de puente poliisobutenileno derivado de un poliisobuteno altamente reactivo (Mn 870):



(IIIa) $R^1 = \text{metilo}$, $R^2 = \text{metilo}$, $R^4 = \text{PIB}$

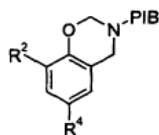
(IIIb) $R^1 = \text{metilo}$, $R^2 = \text{H}$, $R^4 = \text{PIB}$

(IIIc) $R^1 = \text{metilo}$, $R^2 = \text{ter. butilo}$, $R^4 = \text{PIB}$

(IIId) $R^1 = \text{metilo}$, $R^2 = \text{OH}$, $R^4 = \text{PIB}$

(IIIe) $R^1 = \text{metilo}$, $R^2 = R^4 = \text{ter.-butilo}$

(IIIf) $R^1 = \text{PIB}$, $R^2 = \text{ter.-butilo}$, $R^4 = \text{metilo}$



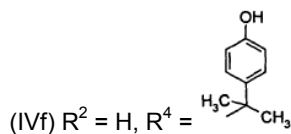
(IVa) $R^2 = \text{metilo}$, $R^4 = \text{metilo}$

(IVb) $R^2 = \text{H}$, $R^4 = \text{ter.-butilo}$

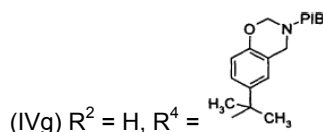
(IVc) $R^2 = \text{metilo}$, $R^4 = \text{ter.-butilo}$

(IVd) $R^2 = \text{metilo}$, $R^4 = \text{OH}$

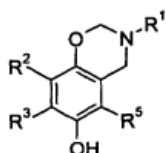
(IVe) $R^2 = \text{OH}$, $R^4 = \text{ter. butilo}$



(IVf) $R^2 = \text{H}$, $R^4 =$ (tert-butyl group)



(IVg) $R^2 = \text{H}$, $R^4 =$ (tert-butyl group)

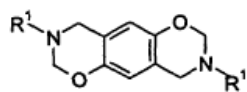


(Va) $R^1 = \text{n-hexilo}$, $R^2 = R^3 = R^5 = \text{metilo}$

(Vb) $R^1 = \text{n-hexadecilo}$, $R^2 = R^3 = R^5 = \text{metilo}$

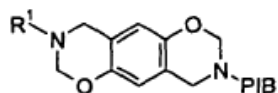
(Vc) $R^1 = \text{n-octadecilo}$, $R^2 = R^3 = R^5 = \text{metilo}$

(Vd) $R^1 = \text{PIB}$, $R^2 = R^3 = R^5 = \text{metilo}$



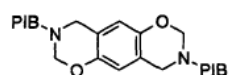
(VIa) R¹ = n-hexadecilo

(VIa) R¹ = n-octadecilo



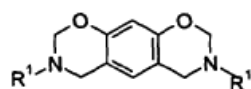
(VIIa) R¹ = metilo

(VIIb) R¹ = n-octadecilo



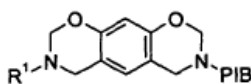
(VIII)

(VIII)



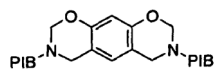
(IXa) R¹ = n-hexadecilo

(IXb) R¹ = n-octadecilo



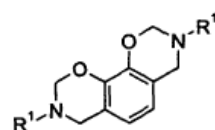
(Xa) R¹ = metilo

(Xb) R¹ = n-octadecilo



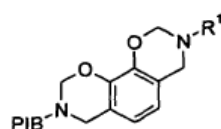
(XI)

(XI)



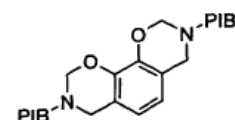
(XIIa) R¹ = n-hexadecilo

(XIIb) R¹ = n-octadecilo

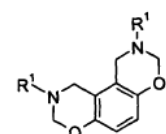


(XIIIa) R¹ = metilo

(XIIIb) R¹ = n-octadecilo

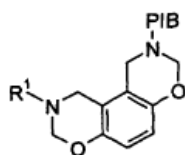


(XIV)



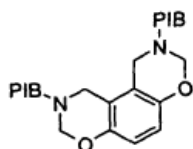
(XVa) R¹ = n-hexadecilo

(XVb) R¹ = n-octadecilo

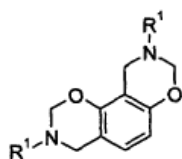


(XVIa) R¹ = metilo

(XVIb) R¹ = n-octadecilo

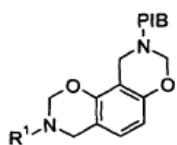


(XVII)



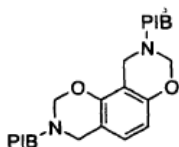
(XVIIIa) R¹ = n-hexadecilo

(XVIIIb) R¹ = n-octadecilo

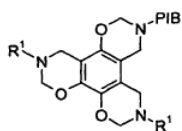


(XIXa) R¹ = metilo

(XIXb) R¹ = n-octadecilo

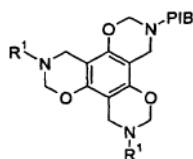


(XX)



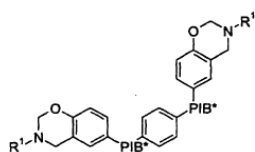
(XXIa) R¹ = metilo

(XXIb) R¹ = octadecilo



(XXIIa) R¹ = metilo

((xxIIb) R¹ = n-octadecilo



(XXIIIa) R¹ = metilo

Dependiendo de la preparación también pueden presentarse mezclas respectivamente de los compuestos VIa + XVa, VIb + XVb, VIIa + XVIa, VIIb + XVIb, VIII + XVII, IXa + XVIIIa, IXb + XVIIIb, Xa + XIXa, Xb + XIXb o XI + XX y usarse según la invención en esta forma.

5 En una forma preferida de realización para la presente invención se usan tetrahydrobenzoxazinas I en las que los sustituyentes R³ y R⁴ o R⁴ y R⁵ forman un segundo anillo de tetrahydroxazina con una estructura parcial -O-CH₂-NR⁷-

CH₂- enlazada por oxígeno mediante los sustituyentes R⁴. Ejemplos de éstos son los compuestos VI a XX listados arriba.

5 Las tetrahydrobenzoxazinas I descritas se usan de acuerdo con la presente invención como antioxidantes para la estabilización de productos de aceite mineral y combustibles frente al efecto de la luz, el oxígeno y el calor. Por esto ha de entenderse principalmente su efectividad como antioxidantes en el sentido convencional. Para este propósito estos compuestos se incorporan al material a estabilizar durante o después de su preparación y se distribuye de la manera más homogénea posible. La concentración de estos compuestos en el material a estabilizar se regularmente de 0,0001 a 5 % en peso, preferentemente de 0,001 a 5 % en peso, ante todo de 0,01 a 2 % en peso, principalmente 0,05 a 1 % en peso, respecto del material.

10 Por material han de entenderse productos de aceite mineral y combustibles, por ejemplo combustible diesel, combustible otto, combustible de turbinas, aceites para motor o lubricantes, aceite para engranajes y grasas lubricantes.

15 Las tetrahydrobenzoxazinas I descritas son adecuadas de manera particularmente ventajosa como antioxidantes en combustibles de turbinas (jet fuels). Por esto también ha de entenderse su efectividad como antioxidantes en el sentido convencional. Por su efectividad sirven principalmente como antioxidantes para mejorar la estabilidad térmica de combustibles de turbinas. Además, en su propiedad como dispersantes ellas también impiden principalmente los depósitos en el sistema combustible y/o en el sistema de combustión de turbinas. El combustible de turbinas se emplea ante todo para accionar turbinas de avión.

20 Otro objeto de la presente invención es una composición de combustible de turbinas que contiene un combustible de turbinas (jet fuel) y al menos una de las tetrahydrobenzoxazinas I descritas.

25 La composición de combustible de turbinas según la invención contiene una cantidad principal de un combustible líquido para turbinas, en cuyo caso este es, por ejemplo, un combustible de turbinas usual en la aviación civil o militar. Este incluye, por ejemplo, combustibles de la denominación Jet Fuel A, Jet Fuel A-1, Jet Fuel B, Jet Fuel JP-4, JP-5, JP-7, JP-8 y JP-8+100. Jet A y Jet A-1 son especificaciones de combustible de turbinas disponibles comercialmente a base de querosene. Las normas correspondientes son ASTM D 1655 así como DEF STAN 91-91. Jet B es otro combustible seccionado a base de fracciones de nafta y de querosene. JP-4 es equivalente al Jet B. JP-5, JP-7, JP-8 y JP-8+100 son combustibles de turbinas para el sector militar, tal como por ejemplo se usan en la marina y en la fuerza aérea. Estas normas especifican formulaciones que ya contienen otros aditivos como inhibidores de corrosión, inhibidores de congelamiento, disipadores estáticos, etc.

30 Las tetrahydrobenzoxazinas I descritas pueden adicionarse al combustible de turbinas o a la composición de combustible de turbinas individualmente, como mezclas y, opcionalmente, en combinación con otros aditivos conocidos de por sí.

35 Aditivos adecuados que pueden contenerse en la composición de combustible de turbinas comprenden usualmente detergentes, inhibidores de corrosión, otros antioxidantes tals como ter.-butilfenoles, N-butilfenilendiaminas o N,N'-difenilamina estéricamente impedidas y derivados de los mismos, desactivadores de metal como N,N'-disaliciliden-1,2-diaminopropano, solubilizantes, antiestáticos como Stadis 450, biocidas, agentes anti-hielo (anti-icing) tales como dietilenglicolmetiléter, así como mezclas de los aditivos nombrados.

En el marco de la presente invención los aditivos preferidos son las clases especiales de compuestos (A), (B) y (C) que se listan a continuación:

40 Aditivos preferidos (A) son compuestos derivados de anhídrido de ácido succínico con residuos de hidrocarburo de cadena larga que tienen regularmente 15 a 700, ante todo 30 a 200 átomos de carbono. Estos compuestos pueden tener otros grupos funcionales que se seleccionan preferentemente entre los grupos hidroxilo, amino, amido y/o imido. Aditivos preferidos son los derivados correspondientes del anhídrido de ácido polialquenoilsuccínico los cuales pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de polialquenos con anhídrido de ácido maleico de manera térmica o por hidrocarburos clorados. El peso molecular promedio en número de los residuos de hidrocarburo de cadena larga se encuentra preferentemente en un rango de arroximadamente 200 a 10.000, particularmente preferible 400 a 5000, principalmente 600 a 3000 y especialmente 650 a 2000. Estos residuos de hidrocarburo de cadena larga se derivan preferentemente de poliisobutenos convencionales y principalmente de los poliisobutenos reactivos mencionados previamente. Como aditivos (A) de interés particular son los derivados de anhídridos de ácido polialquenoilsuccínico con amoniaco, monoaminas, poliaminas, monoalcoholes y polioles. Para la derivatización las poliaminas preferidas comprenden etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, propilendiamina, etc. Alcoholes adecuados comprenden alcoholes monohídricos tales como etanol, alcohol alílico, dodecanol y alcohol bencílico, alcoholes polihídricos como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,2-butandiol, neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol, manitol y sorbitol.

Como aditivos son adecuados los derivados de anhídrido de ácido succínico (A) que se describen, por ejemplo, en la US 3 522 179, US 4 234 435, US 4 849 572, US 4 904 401, US 5 569 644 y US 6 165 235, a las cuales se hace referencia en toda su extensión.

5 Aditivos preferidos (B) son ésteres de polialquenioltiofosfonato. El residuo de polialqueniolo de estos ésteres tiene preferentemente un peso molecular promedio en número en el rango de aproximadamente 300 a 5000, particularmente preferible 400 a 2000 y principalmente 500 a 1500. El residuo de polialqueniolo se deriva preferentemente de poliolefinas, tal como se describieron previamente como residuo de hidrocarburo de cadena larga en el caso del componente (A). Estos son especialmente residuos de polialqueniolo que se derivan de poliisobutenos convencionales o reactivos. Procesos adecuados para preparar ésteres de polialquenioltiofosfonato adecuados mediante reacción de una poliolefina con un agente de tiofosforilación se describen, por ejemplo, en la US 5 725 611, a la cual se hace referencia aquí.

15 Aditivos preferidos (C) son productos de adición de Mannich. Productos de adición de este tipo se obtienen por principio mediante reacción de Mannich de compuestos aromáticos hidroxílicos, principalmente fenol y derivados de fenol, con aldehídos y mono- o poliaminas. Preferentemente son productos de reacción de fenoles poliisobuteno-sustituidos con formaldehído y mono- o poliaminas, tales como etilendiamina, dietilentetramina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dimetilaminopropilamina, etc. Productos de adición de Mannich y métodos para su preparación se describen, por ejemplo, en la US 5 876 468, EP-A 831 141, EP-A 1 233 990 y EP-A 1 226 188, a las cuales se hace referencia aquí en toda la extensión.

20 La composición de combustible de turbinas según la invención contiene las tetrahidrobenzoxazinas I descritas en una cantidad usualmente de 0,0001 a 1 % en peso, preferentemente de 0,001 a 0,5 % en peso, principalmente de 0,01 a 0,2 % en peso y ante todo 0,01 a 0,1 % en peso, respecto de la cantidad total de la composición de combustible de turbinas.

Los aditivos (A) a (C) así como opcionalmente otros de los aditivos nombrados previamente pueden emplearse de manera usual respectivamente en cantidades de respectivamente 0,0001 a 1 % en peso, preferentemente 0,001 a 0,6 % en peso y principalmente 0,0015 a 0,4 % en peso, respecto de la cantidad total de la composición de combustible de turbinas.

25 Otros objeto de la presente invención es un concentrado aditivo para combustibles de turbinas (jet fuels), el cual contiene al menos una de las tetrahidrobenzoxazinas I descritas así como opcionalmente al menos un agente para diluir y opcionalmente al menos otro aditivo que se selecciona preferentemente entre los descritos previamente. En una forma preferida de realización el aditivo concentrado de la invención también contiene como entonces la composición de combustible de turbinas de la invención, uno o varios aditivos del grupo (A), (B) y (C), también principalmente mezclas de los mismos como (A) + (B), (A) + (C), (B) + (C) y (A) + (B) + (C).

Agentes diluyentes adecuados son, por ejemplo, fracciones resultantes durante el procesamiento de petróleo tales como querosene, nafta o brightstock (base lubricante pesada). Además, son adecuados hidrocarburos aromáticos y alifáticos como nafta pesada solvente, Solvesso® o Shellsol® así como mezclas de estos solventes y diluyentes.

35 Las tetrahidrobenzoxazinas descritas se encuentran presentes en el aditivo concentrado de la invención preferentemente en una cantidad de 0,1 a 100 % en peso, particularmente preferible de 1 a 80 % en peso y principalmente de 10 a 70 % en peso, respecto del peso total del concentrado.

La invención se ilustra con mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos de preparación

Ejemplo 1: N,N-Di-(isobutoximetil)-N-metilamina

40 En un matraz de cuatro cuellos de 2 L con separador de agua se cargaron 600 ml de isobutanol y 90 g de paraformaldehído. Luego se agregaron a gotas 113 g de una solución acuosa de metilamina al 41 % en peso durante 12 minutos, en cuyo caso la temperatura subió a 44°C. Después de adicionar 200 ml de tolueno se calentó bajo un fuerte reflujo, en cuyo caso se separaron 126 ml de agua. Se destilaron los compuestos con bajo punto de ebullición en el evaporador de rotación (rotavapor) a 60°C y 15 mbar. Se obtuvieron 244 g de producto en forma de un líquido claro, transparente con olor como el las aminas.

¹H-NMR (400 MHz, 16 Scans, CDCl₃):

δ = 4,23 ppm, 4H, CH₃-N[CH₂-O-CH₂-CH(CH₃)₂]₂

δ = 3,17 ppm, 4H, CH₃-N[CH₂-O-CH₂-CH(CH₃)₂]₂

$\delta = 2,55$ ppm, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}[\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2]_2$

$\delta = 1,83$ ppm, 2H, $\text{CH}_3\text{-N}[\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2]_2$

$\delta = 0,91$ ppm, 12H, $\text{CH}_3\text{-N}[\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2]_2$

Ejemplo 2: Tetrahydrobenzoxazina de la fórmula Vc

- 5 En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml se cargaron 30 g de paraformaldehído a temperatura ambiente en 100 ml de isopropanol. Se adicionaron rápidamente 142 g de n-octadecilamina fundida. El contenido del matraz se calentó hasta el reflujo y se revolvió bajo reflujo por 30 minutos. Se adicionaron 76 g de trimetilhidroquinona en 3 porciones durante 15 minutos. Se revolvió por 30 minutos bajo reflujo. Al enfriarse a temperatura ambiente se precipitó un sólido el cual se filtró con succión por un filtro Nutsche D3. El residuo del filtro se lavó varias veces con heptano. A continuación el residuo se secó por una noche en la estufa de secado al vacío a 50°C y 100 mbar bajo atmósfera de nitrógeno. Se obtuvieron 186,4 g de producto.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 16 Scans, CDCl_3):

$\delta = 4,70$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-}$

$\delta = 3,82$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O}$

- 15 **Ejemplo 3:** Tetrahydrobenzoxazinas de las fórmulas VIa + XVa

- En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml se cargaron 30 g de paraformaldehído a temperatura ambiente en 100 ml de isopropanol. Se adicionaron rápidamente 142 g de n-octadecilamina fundida. El contenido del matraz se calentó hasta el reflujo y se revolvió por 30 minutos bajo reflujo. 27,5 g de hidroquinona se adicionaron en 3 porciones durante 15 minutos. Se revolvió por 30 minutos bajo reflujo. Al enfriar a temperatura ambiente se precipitó un sólido que se filtró mediante succión por un filtro Nutsche D3. El residuo de filtro se lavó varias veces con heptano. A continuación el residuo se secó por una noche en la estufa de secado al vacío a 50°C y 100 mbar bajo atmósfera de nitrógeno. Se obtuvieron 30 g de producto en forma de una mezcla de VIa + XVa. – El filtrado se evaporó a 140°C y 5 mbar. Se obtuvieron 145 g de otro producto en forma de una mezcla de VIa + XVa.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 16 Scans, CDCl_3):

- 25 VIa: $\delta = 4,70$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})\text{-CH}_2\text{-O-}$

$\delta = 3,73$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})\text{-CH}_2\text{-OXVa}$:

$\delta = 4,74$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})\text{-CH}_2\text{-O}$

$\delta = 3,86$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})\text{-CH}_2\text{-O-}$

Según las integrales de los espectros resultan las siguientes proporciones en peso:

- 30 VIa : XVa en el residuo: 9 : 1

VIa : XVa en el filtrado: 1 : 1

Ejemplo 4: Tetrahydrobenzoxazina de la fórmula IIIa

- En un matraz de cuatro cuellos de 2000 ml se cargaron 615 g de 2-metil-4-poliisobutenilfenol (a base del poliisobuteno altamente reactivo disponible en el comercio Glissopal® 1000 con un Mn de 1000) a temperatura ambiente en 500 ml de tolueno. 107 g de N,N-Di-(isobutoximetil)-N-metilamina del ejemplo 1 se adicionaron rápidamente. El contenido del matraz se revolvió por 30 minutos a 80°C. La solución se evaporó a 120°C y 5 mbar. Se obtuvieron 650 g de producto en forma de un aceite que aún puede lavarse con metanol para separar de pequeñas cantidades de productos de condensación de amina/aldehído que surgen como producto secundario.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 16 scans, CDCl_3):

- 40 $\delta = 4,73$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-}$

$\delta = 3,87$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O}$

Ejemplo 5: Tetrahidrobenzoxazina de la fórmula IIIe

En un matraz de cuatro cuellos de 1000 ml se cargaron 206 g de 2,4-di-ter.-butilfenol a temperatura ambiente en 400 ml de tolueno. Se adicionaron rápidamente 203 g de N,N-di-(isobutoximetil)-N-metilamina del ejemplo 1 wurden. El contenido del matraz se revolvió por 60 minutos a 80°C. La solución se evaporó a 120°C y 5 mbar. Se obtuvieron 260 g de producto.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 16 scans, CD_2Cl_2):

$\delta = 4,73$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-}$

$\delta = 3,90$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O}$

10 **Ejemplo 6:** Tetrahidrobenzoxazinas de las fórmulas VIII + XVII

En un matraz de cuatro cuellos de 2000 ml se cargaron 24 g de paraformaldehído a temperatura ambiente en 200 ml de isobutanol. Se adicionaron rápidamente 615 g de Kerocom® PIBA (solución de poliisobuteniamina al 65 % en peso, a base de poliisobuteno altamente reactivo, disponible en el comercio, Mn = 1000, en Mihagol, una mezcla de n-alcano). El contenido del matraz se calentó hasta el reflujo y se revolvió por 30 minutos bajo reflujo. Luego se adicionaron 200 ml de tolueno y se retiró por arrastre el agua formada. 22 g de hidroquinona se disolvieron en 200 ml de n-butanol en el transcurso de 15 minutos. A continuación se revolvió durante 60 minutos bajo reflujo. La solución se evaporó a 140°C y 5 mbar. Se obtuvieron 440 g de producto.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 16 Scans, CDCl_3):

VIII:

20 $\delta = 4,70$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N(PIB)-CH}_2\text{-O}$

$\delta = 3,73$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N(PIB)-CH}_2\text{-O}$

XVII:

$\delta = 4,75$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N(PIB)-CH}_2\text{-O}$

$\delta = 3,87$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N(PIB)-CH}_2\text{-O-}$

25 De las integrales de los espectros resulta una proporción en pso de VIII : XVII = 1 : 1,1.

Ejemplo 7: Tetrahidrobenzoxazina de las fórmulas IIIb

En un matraz de cuatro cuellos de 2000 ml se cargaron 550 g de 4-poliisobutenilfenol (a base del poliisobuteno altamente reactivo disponible en el comercio Glissopal® 1000 con un Mn de 1000) a temperatura ambiente en 500 ml de tolueno. Se adicionaron rápidamente 107 g de N,N-di-(isobutoximetil)-N-metilamina del ejemplo 1. el contenido del matraz se revolvió por 60 minutos a 80°C. La solución se lavó con metanol y se evaporó a 120°C y 5 mbar. Se obtuvieron 517 g de producto.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 16 Scans, CDCl_3):

$\delta = 4,72$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O}$

$\delta = 3,90$ ppm, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O}$

35 **Ejemplo 8:** Tetrahidrobenzoxazina de la fórmula Vd

En un matraz de cuatro cuellos de 4000 ml se cargaron 52,8 g de paraformaldehído a temperatura ambiente en 400 ml de isopropanol. Se adicionaron 1990 g de Kerocom® PIBA (solución al 65 % de poliisobutenilamina a base de poliisobuteno altamente reactivo, disponible en el comercio, Mn = 1000, en Mihagol, una mezcla de n-alcano) en el transcurso de 78 minutos. El contenido del matraz se calentó hasta el reflujo y se revolvió bajo reflujo por 40 minutos.

Después se adicionaron en porciones 138,1 g de trimetilhidroquinona a 60 hasta 80°C. A continuación se adicionaron 100 ml de tolueno y se calentó por 2 horas bajo reflujo. Después de enfriar a temperatura ambiente y de separar y descartar la fase de isopropanol, se adicionaron 1000 ml de heptano. La solución se lavó con agua y metanol y se secó sobre sulfato de sodio. La solución seca se evaporó a 140°C y 5 mbar. Se obtuvieron 1414 g de producto.

5 ¹H-NMR (400 MHz, 16 Scans, CDCl₃):

δ = 4,70 ppm, 2H, -CH₂-N(PIB)-CH₂-O-

δ = 3,81 ppm, 2H, -CH₂-N(PIB)-CH₂-O-

δ = 2,12, 2,07 y 2,00 ppm, respectivamente 3H, -CH₃ en aromáticos

Ejemplo 9: Tetrahidrobenzoxazina de las fórmulas XXIIIa

10 En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml se cargaron 110 g α,ω-bis-(4-hidroxifenil)-poliisobuteno con una unidad estructural p-fenileno ubicada en el medio (Mn = 2000), que se había preparado de acuerdo con el documento (7), a temperatura ambiente en 100 ml de tolueno. Se adicionaron rápidamente 21,5 g de N,N-di-(isobutoximetil)-N-metilamina del ejemplo 1. El contenido de matraz se revolvió por 60 minutos a 80°C. La solución se lavó con metanol y se evaporó a 80°C y 5 mbar. Se obtuvieron 104 g de producto.

15 ¹H-NMR (400 MHz, 16 Scans, CDCl₃):

δ = 4,71 ppm, 2H, -CH₂-N(CH₃)-CH₂-O-

δ = 3,88 ppm, 2H, -CH₂-N(CH₃)-CH₂-O

Ejemplo 10: Tetrahidrobenzoxazina de las fórmulas IIIf

20 En un matraz de cuatro cuellos de 2000 ml se cargaron 24 g de paraformaldehído a temperatura ambiente en 150 ml de isopropanol. 800 g de Kerocom® PIBA (solución de poliisobutenilamina al 65 % en peso a base de poliisobuteno, Mn = 1000, en Mihagol, una mezcla de n-alcano, disponible en el comercio) en el transcurso de 20 minutos. El contenido de matraz se calentó hasta el reflujo y se revolvió por 30 minutos bajo reflujo. Después se adicionaron a gotas 66 g 2-ter.-butil-4-metilfenol, disueltos en 150 ml de isopropanol. A continuación se calentó por 2 horas más bajo reflujo. Después de enfriar a temperatura ambiente se separó la fase de isopropanol y se descartó, se evaporó la solución a 140°C y 5 mbar. Se obtuvieron 574 g de producto.

25 ¹H-NMR (400 MHz, 16 Scans, CDCl₃):

δ = 4,80 ppm, 2H, -CH₂-N(PIB)-CH₂-O-

δ = 3,90 ppm, 2H, -CH₂-N(PIB)-CH₂-O-

δ = 2,21 ppm, 3H, -CH₃ en aromáticos

Ejemplos de aplicación

Ejemplo 11: Verificación de la estabilidad térmica de combustible de turbinas (jet fuel)

Se empleó un combustible de turbinas de la especificación Jet A según ASTM D 1655. La adición de aditivos se efectuó respectivamente con 100 mg/l de las tetrahidrobenzoxazinas o mezcla de tetrahidrobenzoxazina de los ejemplos de preparación 4 y 6 a 10.

35 En un matraz de vidrio de tres cuellos que se ha equipado con mezclador, condensador de reflujo y termómetro, primero se hacen pasar a temperatura ambiente 5 l de aire durante 1 h a través de 150 ml del combustible a investigar. A continuación el combustible se calentó con un baño de aceite a 140°C y se mezcló por 5 h a esta temperatura. Después de enfriar a temperatura ambiente se filtró toda la cantidad de combustible por un filtro de membrana de 0,45 μm. A continuación se determinó gravimétricamente el residuo del filtro después de secar 45 min en la estufa de secado a 115°C y de secar en un desecador de vacío durante 2 horas:

40 Valor ciego (sin aditivo): 12,0 mg

Adicionado según la invención respectivamente con 100 mg/l de los siguientes compuestos:

Compuesto de la fórmula IIIa (Ejemplo de preparación 4): 4,6 mg

Compuestos de las fórmulas VIII + XVII (Ejemplo de preparación 6): 2,1 mg

Compuesto de la fórmula IIIb (Ejemplo de preparación 7): 2,4 mg

5 Compuesto de la fórmula Vd (Ejemplo de preparación 8): 2,2 mg

Compuesto de la fórmula XXIIIa (Ejemplo de preparación 9): 1,5 mg

Compuesto de la fórmula IIIf (Ejemplo de preparación 10): 1,0 mg

Mediante el empleo del aditivo de la invención pudo reducirse ostensiblemente la cantidad de partículas que se generan por la carga térmica del combustible de turbinas.

10 **Ejemplo 12:** Mejoramiento de la estabilidad térmica de combustible de turbinas (jet fuel)

Se empleó un combustible de conformidad con la especificación Jet A según ASTM D 1655. La verificación de la termoestabilidad se efectuó según el método JFTOT-Breakpoint según ASTM D 3241. En el combustible de turbinas al que se hizo la adición se determinó un valor de 240°C. Con combustibles a los que se hizo la adición respectivamente de 100 mg/l de un aditivo usado según la invención, de los listados a continuación, se midieron los siguientes valores:

15 Compuesto de la fórmula IIIa (Ejemplo de preparación 4): 280°C

Compuesto de la fórmula IIIb (Ejemplo de preparación 7): 270°C

Compuesto de la fórmula Vd (Ejemplo de preparación 8): 270°C

Compuesto de la fórmula XXIIIa (Ejemplo de preparación 9): 270°C

Ejemplo 13: Verificación de compatibilidad con agua del combustible de turbinas

20 Se usó un combustible de turbinas de la especificación Jet A-1 según DEF STAN 91-91.

Según DIN 51415 o ASTM D 1094, después de la adición de 100 mg/l del producto del ejemplo de preparación 6, se determinó la compatibilidad con agua del combustible de turbinas y con esto la tendencia indeseada a formar emulsiones. Para este propósito se agitaron intensamente de una manera definida 80 ml del combustible de turbinas al que se hizo la adición y 20 ml de agua. Después se efectuó una valoración visual de las capas de separación de fases respectivamente después de 1, 5, 30 y 60 minutos. 5 minutos después de adición de agua se obtuvo una separación completa de combustible y agua y no quedó ninguna fracción de emulsión.

25

Una repetición del ensayo con 100 mg/l del producto del ejemplo de preparación 7 condujo un resultado igual.

Ejemplo 14: Verificación de la propiedades de separación de agua del combustible de turbinas

Se empleó un combustible de turbinas de la especificación Jet A-1 según DEF STAN 91-91. La verificación de la tendencia de combustibles de turbinas respecto de sus propiedades de separación de agua se efectuó según ASTM D 3948 ("MSEP"-Test). Lo característico de estas mediciones es el uso de un filtro estándar de coalescencia con medición de turbiedad concluyente de la fase de combustible. En la medición se verificaron los aditivos usados según la invención en combinación con el antioxidante 2,6-di-ter.-butil-4-metilfenol ("BHT") y el desactivador de metal N,N'-disaliciliden-1,2-diaminopropano en un solvente usual para esto. La dosificación de los aditivos usados según la invención fue respectivamente de 215 mg/l (respecto de su contenido de principio activo al 100 %). Se determinaron las siguientes notas para el comportamiento de turbiedad [escala relativa de evaluación de 0 (la peor nota) a 100 (la mejor nota)]:

30

35

Valor ciego (sin aditivo): 99

Compuesto de la fórmula IIIa (Ejemplo de preparación 4): 95

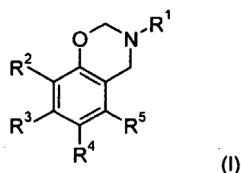
Compuesto de la fórmula IIIb (Ejemplo de preparación 7): 99

Compuesto de la fórmula Vd (Ejemplo de preparación 8): 94

No se presentó empeoramiento en comparación con el combustible de turbinas al que no se adicionaron aditivos.

REIVINDICACIONES

1. Uso de tetrahidrobenzoxazinas de la fórmula general I

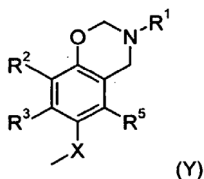


5 en la cual el sustituyente R¹ significa un residuo de hidrocarbilo con 1 a 3000 átomos de carbono, el cual puede interrumpirse por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por uno o varios grupos NR⁶,

en cuyo caso R⁶ significa un átomo de hidrógeno o un residuo de alquilo de C₁ a C₄, y

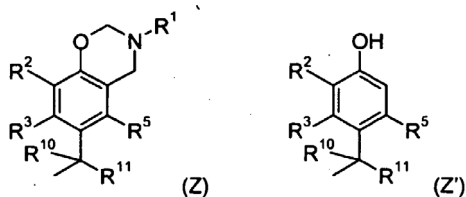
los sustituyentes R², R³, R⁴ y R⁵ independientemente uno de otro representan átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o residuos hidrocarbilo respectivamente con 1 a 3000 átomos de carbono, los cuales pueden interrumpirse por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por uno o varios grupos NR⁶,

10 en cuyo caso el sustituyente R⁴ también pueden representar un residuo de la fórmula Y



en el que los sustituyentes R¹, R², R³ y R⁵ tienen los significados previamente mencionados y el sustituyente X significa un miembro de puente hidrocarburo, el cual se compone de una o varias unidades de isobuteno o de una o varias unidades de isobuteno, o

15 en cuyo caso el sustituyente R⁴ también puede representar un residuo de las fórmulas Z o Z'



20 en las que los sustituyentes R¹, R², R³ y R⁵ tienen los significados previamente mencionados y los sustituyentes R¹⁰ y R¹¹ pueden ser iguales o diferentes e hidrógeno o un residuo de alquilo de C₁ a C₁₀, y en las que los sustituyentes R² y R³ o R³ y R⁴ o R⁴ y R⁵ también pueden formar un segundo anillo de tetrahidrooxazina con la estructura parcial -O-CH₂-NR⁷-CH₂- enlazada al núcleo de benceno o los sustituyentes R² y R³ y R⁴ y R⁵ también pueden formar un segundo y un tercer anillo de tetrahidrooxazina con las estructuras parciales -O-CH₂-NR⁷-CH₂- y -O-CH₂-NR⁸-CH₂- enlazadas al núcleo de benceno,

25 en cuyo caso R⁷ y R⁸, independientemente uno de otro, significan residuos de hidrocarbilo respectivamente con 1 a 3000 átomos de carbono, los cuales pueden interrumpirse por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por uno o varios grupos NR⁶, con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷ o R⁸ tiene 4 a 3000 átomos de carbono y los demás sustituyentes del grupo R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷ y R⁸, cuando representan residuos de hidrocarbilo, tienen respectivamente 1 a 20 átomos de carbono, como antioxidantes para estabilizar productos de aceite mineral y combustibles frente al efecto de la luz, oxígeno y calor.

30 2. Uso de tetrahidrobenzoxazinas I según la reivindicación 1, en las que al menos uno de los sustituyentes R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷ o R⁸ representan un residuo de poliisobutenilo con un peso molecular promedio en número Mn de 200 a 40.000.

3. Uso de tetrahydrobenzoxazinas I según la reivindicación 2, en las que uno o dos residuos de poliisobutenilo con un peso molecular promedio en número Mn de 200 a 40.000 se presentan en la molécula como sustituyente R¹ y/o R² y/o R⁴ y/o R⁷ y/o R⁸.
- 5 4. Uso von tetrahydrobenzoxazinas I según las reivindicaciones 1 a 3, en las que los demás sustituyentes del grupo R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷ y R⁸, que no representan sustituyentes con 4 a 3000 átomos de carbono o representan residuos de poliisobutenilo con un peso molecular promedio en número Mn de 200 a 40.000, independientemente uno de otro, significan átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o, cuando representan residuos de hidrocarbilo, residuos de alquilo de C₁ a C₄, lineales o ramificados.
- 10 5. Uso de tetrahydrobenzoxazinas I según las reivindicaciones 1 a 4, en las que los sustituyentes R³ y R⁴ o R⁴ y R⁵ forman un segundo anillo de tetrahydrooxazina con una estructura parcial -O-CH₂-NR⁷-CH₂- enlazada por oxígeno a los sustituyentes R⁴.
6. Uso de tetrahydrobenzoxazinas I según las reivindicaciones 1 bis 5 als Antioxidantien in Turbinenkraftstoffen (jet fuels).
- 15 7. Uso de tetrahydrobenzoxazinas I según la reivindicación 6 como antioxidante para el mejoramiento de la estabilidad térmica de combustibles de turbinas.
8. Composiciones de combustible de turbinas que contienen un combustible de turbinas (jet fuel) y al menos una tetrahydrobenzoxazina de la fórmula general I, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 5.
- 20 9. Concentrado aditivo para combustibles de turbinas (jet fuels), que contiene al menos una tetrahydrobenzoxazina de la fórmula general I, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 5, así como opcionalmente al menos un agente diluyente y opcionalmente al menos un aditivo.