

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 448**

51 Int. Cl.:
C07D 265/16 (2006.01)
C07D 498/04 (2006.01)
C10L 1/22 (2006.01)
C09K 15/20 (2006.01)
C10M 133/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10167054 .5**
96 Fecha de presentación: **18.07.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **2239258**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2010**

54 Título: **Tetrahydrobenzoxazinas**

30 Prioridad:
26.07.2005 DE 102005035527

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.05.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

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

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 380 448 T3

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).

DESCRIPCION

Tetrahidrobenzoxazinas

La presente invención se refiere a tetrahidrobenzoxazinas especiales con uno o varios restos hidrocarburo de cadena más larga, que son apropiados como estabilizadores para la estabilización de material orgánico no activado contra la acción de luz, oxígeno y calor, en especial en combustibles para turbinas (jet fuels).

Las propiedades mecánicas, químicas y/o estéticas de material orgánico no activado, por ejemplo de materiales sintéticos y esmaltes, pero también de productos de aceite mineral y combustibles, se reducen, como es sabido, por la acción de luz, oxígeno y calor. Esta reducción se muestra habitualmente como amarilleo, decoloración, formación de grietas o fragilización del material. Ya son conocidos estabilizadores o composiciones de estabilizador con las que se puede conseguir una protección mejorada contra tal merma de material orgánico a través de luz, oxígeno y calor.

De este modo, en la WO 05/073152 (1) se describen 2-alkil-poliisobutenilfenoles y sus aductos de Mannich como antioxidantes para la estabilización de material orgánico no activado contra la acción de luz, oxígeno y calor. Como materiales a estabilizar se citan también combustibles, como combustibles Otto, combustibles diesel y combustibles para turbinas, así como composiciones de lubricante. En combustibles para turbinas, estos 2-alkil-poliisobutenilfenoles y sus aductos de Mannich ocasionan una mejora de la termoestabilidad, así como una reducción de los depósitos en el circuito de combustible y el sistema de combustión de las turbinas.

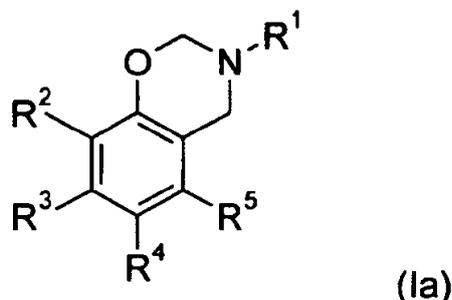
La US-A 2459112 da a conocer igualmente derivados de tetrahidrobenzoxazina diferentes estructuralmente como antioxidantes para la estabilización de aceites minerales.

También la WO 03/106595 (2) da a conocer, además de derivados de ácido succínico substituidos con hidrocarburo y ésteres de polialquenilfosfonato, aductos de Mannich de fenoles substituidos con hidrocarburo, un aldehído y una amina como aditivos para combustibles para turbinas (jet fuels) para la mejora de la termoestabilidad, así como para la reducción de depósitos.

No obstante, en especial para el sector de productos de aceite mineral y combustible, existe una demanda de estabilizadores, o bien antioxidantes, con acción protectora mejorada contra la reducción de las propiedades del material a través de luz, oxígeno y calor. Sobre todo para combustibles para turbinas (jet fuels), que están expuestos a una carga térmica extrema durante y antes del proceso de combustión en turbinas, a modo de ejemplo en turbinas de avión, se buscan nuevos estabilizadores mejorados. Estos reducirán también depósitos en el circuito de combustible y en el sistema de combustión en las turbinas, simultáneamente a través del modo de acción como antioxidantes y/o dispersantes.

Por lo tanto, existía la tarea de poner a disposición estabilizadores con una estabilización mejorada de material orgánico no activado, en especial de productos de aceite mineral y combustibles, sobre todo de combustible para turbinas, contra la acción de luz, oxígeno y calor.

Tetrahidrobenzoxazinas especiales, en las que se encuentran uno o varios restos hidrocarburo de cadena más larga, respectivamente con 25 a 3000 átomos de carbono como substituyentes en los átomos de nitrógeno de los anillos de tetrahidrooxazina, son nuevas. Por lo tanto, son objeto de la presente invención tetrahidrobenzoxazinas de la fórmula general la

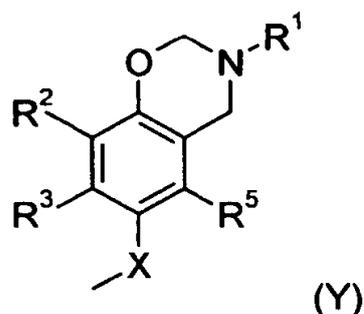


en la que el substituyente R¹ designa un resto hidrocarburo con 1 a 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo O y S, y/o por una o varias agrupaciones NR⁶,

designando R^6 un átomo de hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y

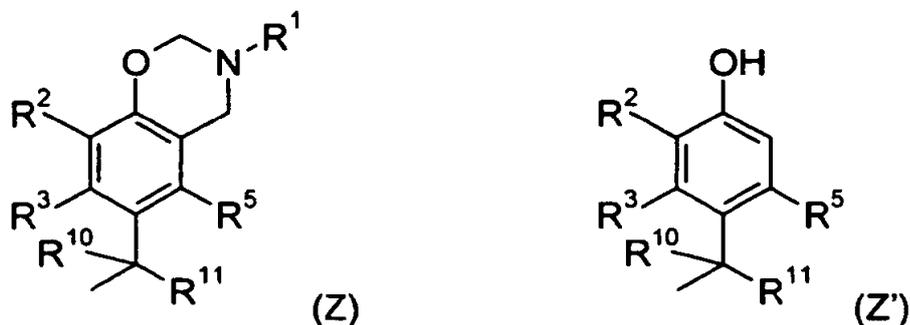
representando los sustituyentes R^2 , R^3 , R^4 y R^5 , independientemente entre sí, átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o restos hidrocarburo, respectivamente con 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 ,

5 pudiendo representar el sustituyente R^4 también un resto de la fórmula Y



en la que los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^5 tienen los significados citados anteriormente, y el sustituyente X designa un eslabón puente de carbono-hidrógeno, que está constituido por una o varias unidades isobuteno, o contiene una o varias unidades isobuteno, o

10 pudiendo representar el sustituyente R^4 también un resto de la fórmula Z o Z'



en las que los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^5 tienen los significados citados anteriormente, y los sustituyentes R^{10} y R^{11} pueden ser iguales o diferentes y designan hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono,

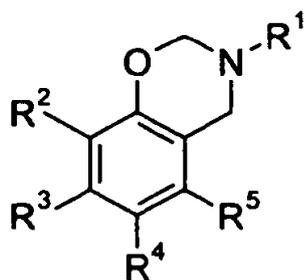
15 y en las que los sustituyentes R^2 y R^3 o R^3 y R^4 o R^4 y R^5 pueden formar también un segundo anillo de tetrahydrooxazina con la estructura parcial $-O-CH_2-NR^7-CH_2-$ enlazada al anillo de benceno,

significando R^7 un resto hidrocarburo con 1 a 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 ,

20 con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R^1 o R^7 presente 16 a 3000 átomos de carbono, y los demás sustituyentes del grupo R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^7 , si representan restos hidrocarburo, presenten respectivamente 1 a 20 átomos de carbono,

y con la condición de que los sustituyentes R^2 y/o R^4 representen grupos hidroxilo.

25 Tetrahydrobenzoxazinas especiales con grupos hidroxilo, que están en posición 2 y/o 4 en el anillo de benceno, y con restos hidrocarburo de cadena más larga, respectivamente con 16 a 3000 átomos de carbono como sustituyentes en los átomos de nitrógeno de los anillos de tetrahydrooxazina, son nuevas. Por lo tanto, también son objeto de la presente invención tetrahydrobenzoxazinas de la fórmula general Ib

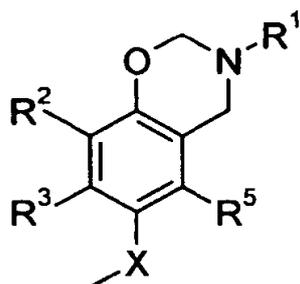


(Ib)

en la que el sustituyente R^1 designa un resto hidrocarbilo con 1 a 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 , designando R^6 un átomo de hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y

- 5 los sustituyentes R^2 , R^3 , R^4 y R^5 , independientemente entre sí, representan átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o restos hidrocarburo, respectivamente con 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 ,

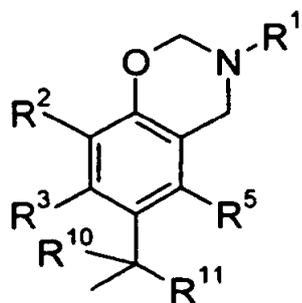
pudiendo representar el sustituyente R^4 también un resto de la fórmula Y



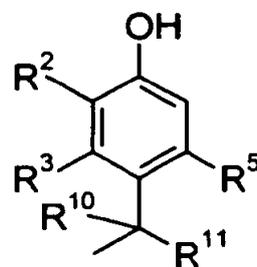
(Y)

- 10 en la que los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^5 tienen los significados citados anteriormente, y el sustituyente X designa un eslabón puente de carbono-hidrógeno, que está constituido por una o varias unidades isobuteno, o contiene una o varias unidades isobuteno, o

pudiendo representar el sustituyente R^4 también un resto de la fórmula Z o Z'



(Z)



(Z')

- 15 en las que los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^5 tienen los significados citados anteriormente, y los sustituyentes R^{10} y R^{11} pueden ser iguales o diferentes y designan hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono,

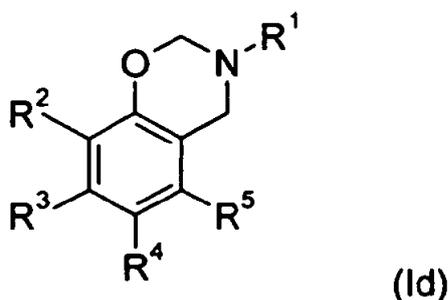
y en las que los sustituyentes R^2 y R^3 o R^3 y R^4 o R^4 y R^5 pueden formar también un segundo anillo de tetrahidrooxazina con la estructura parcial $-O-CH_2-NR^7-CH_2-$ enlazada al anillo de benceno,

significando R^7 un resto hidrocarbilo con 1 a 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 ,

5 con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R^1 o R^7 presente 16 a 3000 átomos de carbono, y los demás sustituyentes del grupo R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^7 , si representan restos hidrocarbilo, presenten respectivamente 1 a 20 átomos de carbono,

y con la condición de que los sustituyentes R^2 y/o R^4 representen grupos hidroxilo.

Tetrahidrobenzoxazinas especiales, que presentan un segundo, o un segundo y un tercer anillo de tetrahidrooxazina en el núcleo de benceno, son nuevas. Por lo tanto, también son objeto de la presente invención tetrahidrobenzoxazinas de la fórmula general Id

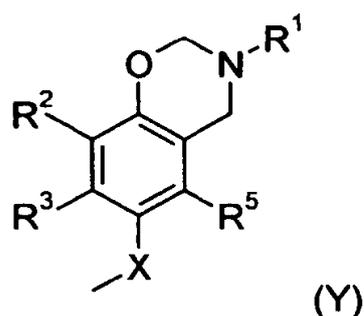


10 en la que el sustituyente R^1 designa un resto hidrocarburo con 1 a 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 ,

designando R^6 un átomo de hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y representando

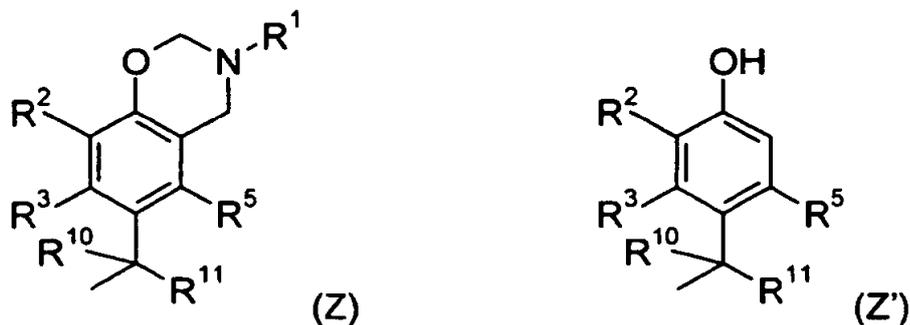
15 los sustituyentes R^2 , R^3 , R^4 y R^5 , independientemente entre sí, átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o restos hidrocarburo, respectivamente con 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 ,

pudiendo representar el sustituyente R^4 también un resto de la fórmula Y



20 en la que los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^5 tienen los significados citados anteriormente, y el sustituyente X designa un eslabón puente de carbono-hidrógeno, que está constituido por una o varias unidades isobuteno, o contiene una o varias unidades isobuteno, o

pudiendo representar el sustituyente R^4 también un resto de la fórmula Z o Z'



en las que los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^5 tienen los significados citados anteriormente, y los sustituyentes R^{10} y R^{11} pueden ser iguales o diferentes y designan hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono,

5 y en las que los sustituyentes R^2 y R^3 o R^3 y R^4 o R^4 y R^5 pueden formar también un segundo anillo de tetrahidrooxazina con la estructura parcial $-O-CH_2-NR^7-CH_2-$ enlazada al anillo de benceno, o los sustituyentes R^2 y R^3 y R^4 y R^5 forman un segundo y un tercer anillo de tetrahidrooxazina con las estructuras parciales unidas al núcleo de benceno $-O-CH_2-NR^7-CH_2-$ y $-O-CH_2-NR^8-CH_2-$,

10 significando R^7 y R^8 , independientemente entre sí, restos hidrocarburo con 1 a 3000 átomos de carbono en cada caso, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 ,

con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R^1 , R^7 o R^8 presente 20 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 , si representan restos hidrocarburo, presenten respectivamente 1 a 20 átomos de carbono.

15 Tetrahidrobenzoxazinas son conocidas en principio como aditivos para composiciones de combustible y lubricante. De este modo, la WO 01/25293 (3) y la WO 01/25294 (4) dan a conocer tetrahidrobenzoxazinas con restos de cadena más larga, como restos poliisobutenilo, que están situados en el núcleo de benceno como sustituyentes, como detergentes para combustibles Otto para la limpieza y mantenimiento de válvulas. Estas tetrahidrobenzoxazinas se obtienen según los procedimientos de obtención citados en (3) y (4) como mezclas con los correspondientes aductos de Mannich de cadena abierta del fenol que sirve como base, y se emplean también de este modo en los combustibles Otto.

La obtención de tetrahidrobenzoxazinas con sustituyentes de cadena corta, que son apropiados como agentes fitosanitarios, a partir de 4-alkilfenoles y un aducto, a modo de ejemplo a partir de 1 mol de ciclohexilamina y 2 moles de formaldehído o paraformaldehído en metanol o etanol como disolvente se describe en la US-A 2 806 031 (5) y la US-A 3 132 960 (6).

25 La particularidad estructural de las tetrahidrobenzoxazinas según la invención consiste en que contienen al menos un resto hidrocarburo de cadena más larga con hasta 3000 átomos de carbono como uno de los sustituyentes R^1 , R^7 o R^8 en un anillo de oxazina. En una forma de ejecución, este resto hidrocarburo de cadena más larga es un resto poliisobutenilo. Este resto hidrocarburo de cadena más larga, que preferentemente es un resto poliisobutenilo, comprende preferentemente 16 a 3000, en especial 10 a 1000, sobre todo 25 a 500, de modo muy especialmente preferente 30 a 250 átomos de carbono. En el caso de restos poliisobutenilo, éstos presentan pesos moleculares promedio en número M_n de 200 a 40 000, preferentemente 500 a 15 000, en especial 700 a 7000, sobre todo 900 a 3000, de modo muy especialmente preferente 900 a 1100.

El citado resto hidrocarburo de cadena más larga, con hasta 3000 átomos de carbono, puede estar representado también varias veces, a modo de ejemplo dos veces o tres veces, en las tetrahidrobenzoxazinas.

35 En una forma de ejecución preferente se presentan uno o dos restos poliisobutenilo con un peso molecular promedio en número M_n de 200 a 40 000 en la molécula como sustituyente R^1 y/o R^7 y/o R^8 .

40 Los demás sustituyentes del grupo R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 y R^8 , que no representan sustituyentes de cadena más larga con hasta 3000 átomos de carbono, o restos poliisobutenilo con un peso molecular promedio en número M_n de 200 a 40 000, designan, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o, si representan restos hidrocarburo, en la mayor parte de los casos restos hidrocarburo de cadena más corta, con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, sobre todo 1 a 8, de modo muy especialmente preferente restos alquilo lineales o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono. Son ejemplos típicos de los últimos metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-

butilo, 2-butilo, sec-butilo y terc-butilo. En este caso son muy especialmente preferentes restos metilo y restos terc-butilo.

5 Tetrahidrobenzoxazinas preferentes según la invención son también aquellas en las que los sustituyentes R^2 y/o R^4 , si representan restos hidrocarburo de cadena más corta, restos alquilo lineales o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono, en especial restos metilo y/o restos terc-butilo. Naturalmente, tales modelos de sustitución entran en consideración sólo para tetrahidrobenzoxazinas I con un total de uno o dos sistemas de anillo de tetrahidrooxazina.

10 En el resto de la fórmula Y, el sustituyente X designa un eslabón puente de hidrocarburo, que está constituido por una o varias, preferentemente 4 a 800, en especial 10 a 300, sobre todo 12 a 100 unidades isobuteno, o una o varias, preferentemente 4 a 800, en especial 10 a 300, sobre todo 12 a 100 unidades isobuteno. Si X está constituido por unidades isobuteno, el enlace se efectúa generalmente a través del átomo de carbono α o ω . Si X contiene otras unidades estructurales de hidrocarburo, éstas son preferentemente unidades estructurales de molécula iniciadora dispuestas en posición media, como sistemas de anillo aromáticos, a modo de ejemplo unidades o-, m- o p-fenileno, y/o unidades estructurales de hidrocarburo con grupos funcionales para enlace, a modo de ejemplo grupos o-, m- o p-hidroxifenilo, como cierre de cadena a ambos lados. Tales sistemas de poliisobuteno telequéricos que sirven como base de los sustituyentes X y su obtención se describen, a modo de ejemplo, en la US-A 4 429 099 (7).

20 En el resto de la fórmula Z, o bien Z', los sustituyentes R^{10} y R^{11} designan preferentemente hidrógeno y/o restos alquilo lineales o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono, en especial restos metilo. El compuesto I con un resto Z, o bien Z', en el que $R^{10} = R^{11} =$ metilo, se deriva de bisfenol A [2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano]. Debido a la obtención, los compuestos I con un resto Z, y compuestos I con el correspondiente resto Z', se pueden presentar también como mezclas.

25 En este caso se debe entender por restos hidrocarburo con hasta 3000 átomos de carbono para los sustituyentes R^1 , R^7 y R^8 restos hidrocarburo puros de cualquier estructura, que, según definición, también pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 . En especial, los restos hidrocarburo son restos alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, alquenilarilo o arilalquilo.

30 En el caso de interrupciones del resto hidrocarburo por agrupaciones NR^6 , también se indican aquellos restos en los cuales la agrupación NR^6 está insertada en un enlace C-H en el extremo, es decir, a modo de ejemplo sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^7 o R^8 con un grupo terminal NH_2 . Tales restos hidrocarburo se derivan, por ejemplo, de poliaminas, como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, etc, en las que uno de los átomos de nitrógeno terminales representa el átomo de N en el anillo de oxazina.

35 La expresión "alquilo" comprende grupos alquilo de cadena lineal y ramificados. Además de los restos metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo, sec-butilo y terc-butilo, citados ya anteriormente, en especial también son ejemplos de grupos alquilo 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-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tridecilo, iso-tridecilo, n-tetradecilo (miristilo), n-hexadecilo (palmitilo), n-octadecilo (estearilo), y n-eicosilo.

Son ejemplos de restos alqueno vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo, oleilo, linolilo y linolenilo.

40 Son ejemplos de restos cicloalquilo grupos cicloalquilo con 5 a 7 átomos de carbono, como ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo, que pueden estar substituidos también por grupos alquilo, a modo de ejemplo restos metilo.

45 La expresión "arilo" comprende restos hidrocarburo aromáticos de un núcleo, dos núcleos, tres núcleos, y un mayor número de núcleos. En el caso de una sustitución a través de los restos alquilo y/o alqueno citados anteriormente a modo de ejemplo para dar restos alquilarilo, o bien alquenilarilo, estos restos arilo pueden portar aún 1, 2, 3, 4 o 5, preferentemente 1, 2 o 3 sustituyentes. Son ejemplos típicos fenilo, tolilo, xililo, mesitilo, naftilo, fluorenilo, antraceno, fenantrenilo, naftaceno y estirilo. Un ejemplo típico de un resto arilalquilo es bencilo.

50 Si el resto hidrocarburo de cadena más larga, con hasta 3000 átomos de carbono, es un resto poliisobutenilo, en principio se puede basar en cualquier poliisobuteno de uso común y adquirible en el comercio, que se introduce de modo apropiado en la síntesis de tetrahidrobenzoxazinas. Tal poliisobuteno posee preferentemente un peso molecular promedio en número M_n de 200 a 40 000, preferentemente 500 a 15 000, en especial 700 a 7000, sobre todo 900 a 3000, de modo muy especialmente preferente 900 a 1100. En el sentido de la presente invención, bajo el concepto "poliisobuteno" se encuentran también isobutenos oligómeros, como isobuteno dímero, trímero, tetrámero, pentámero, hexámero y heptámero.

Los restos poliisobutenilo incorporados en las tetrahydrobenzoxazinas I empleadas según la invención se derivan preferentemente del denominado poliisobuteno "altamente reactivo". Los poliisobutenos "altamente reactivos" se diferencian de los poliisobutenos "de baja reactividad" se diferencian en el contenido de dobles enlaces dispuestos en posición terminal, referido al número total de macromoléculas de poliisobuteno. Son especialmente preferentes poliisobutenos con al menos un 60 % en moles, y en especial con al menos un 80 % en moles de dobles enlaces dispuestos en posición terminal, referido al peso total de macromoléculas de poliisobuteno. En el caso de los dobles enlaces dispuestos en posición terminal se puede tratar tanto de dobles enlaces vinílicos $[-CH=C(CH_3)_2]$ (β -olefina), como también de dobles enlaces vinilideno $[-CH=C(=CH_2)-CH_3]$ (α -olefina). Además, los restos poliisobutenilo, esencialmente homopolímeros, presentan esqueletos de polímero homogéneos. En el ámbito de la presente invención se entiende por éstos los sistemas de poliisobuteno que están constituidos al menos en un 85 % en peso, preferentemente en al menos un 90 % en peso, y de modo especialmente preferente en al menos un 95 % por unidades isobuteno de la unidad recurrente $[-CH_2C(CH_3)_2]$.

Otra característica preferente de los poliisobutenos que pueden servir como base de las tetrahydrobenzoxazinas según la invención consiste en que están terminados con un grupo terc-butilo $[-CH_2C(CH_3)_3]$ en al menos un 15 % en peso, en especial en al menos un 50 % en peso, sobre todo en al menos un 80 % en peso.

Además, los poliisobutenos que sirven preferentemente como base para las tetrahydrobenzoxazinas según la invención presentan preferentemente un índice de polidispersividad (PDI) de 1,05 a 10, preferentemente de 1,05 a 3,0, en especial de 1,05 a 2,0. Se entiende por polidispersividad el cociente del peso molecular promedio en peso M_w y del peso molecular promedio en número M_n ($PDI = M_w/M_n$).

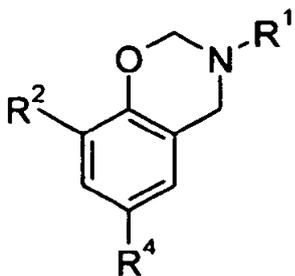
En el sentido de la presente invención se entiende por los poliisobutenos que sirven preferentemente como base para las tetrahydrobenzoxazinas según la invención también todos los polímeros obtenibles mediante polimerización catiónica, que contienen preferentemente al menos un 60 % en peso de isobuteno, de modo especialmente preferente al menos un 80 % en peso, sobre todo al menos un 90 % en peso, y en especial al menos un 95 % en peso de isobuteno incorporado por polimerización. Además, los poliisobutenos pueden contener otros isómeros de buteno, como 1- o 2-buteno, así como monómeros con insaturación olefínica distintos de los mismos, que son copolimerizables con isobuteno bajo condiciones de polimerización catiónicas, incorporados polimerización.

Como sustancias de empleo de isobuteno para la obtención de poliisobutenos, que pueden servir como base para las tetrahydrobenzoxazinas según la invención, son apropiados correspondientemente tanto el propio isobuteno, como también corrientes de hidrocarburo con 4 átomos de carbono que contienen isobuteno, a modo de ejemplo refinados con 4 átomos de carbono, fracciones con 4 átomos de carbono del deshidrogenado de isobuteno, fracciones con 4 átomos de carbono de craqueadores de vapor, craqueadores FCC (FCC: Fluid Catalyzed Cracking), en tanto estén sensiblemente liberados de 1,3-butadieno contenido en las mismas. Las corrientes de hidrocarburo con 4 átomos de carbono especialmente apropiadas contienen generalmente menos de 500 ppm, preferentemente menos de 200 ppm de butadieno. En el caso de empleo de fracciones con 4 átomos de carbono como material de empleo, los hidrocarburos distintos de isobuteno adoptan el papel de un disolvente inerte.

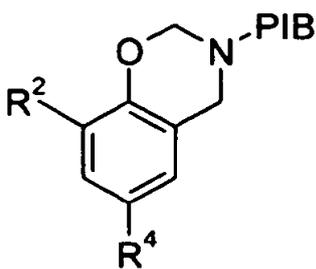
Como monómeros copolimerizables con isobuteno entran en consideración compuestos aromáticos vinílicos, como estireno y α -metilestireno, estirenos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como 2-, 3- y 4-metilestireno, así como 4-terc-butilestireno, isoolefinas con 5 a 10 átomos de carbono, como 2-metilbuten-1,2-metilpenten-1,2-metilhexen-1,2-etilpenten-1,2-etilhexen-1 y 2-propil-1-hepteno.

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

Son ejemplos de tetrahydrobenzoxazinas típicas en el sentido de la presente invención, con un anillo de tetrahydrooxaxina en el núcleo de benceno, las siguientes, designando "PIB" un resto poliisobutenilo derivado de un poliisobuteno altamente reactivo (M_n 1000), y "PIB*" un eslabón puente de poliisobutenileno derivado de un poliisobuteno altamente reactivo (M_n 870):



(III f) R¹ = PIB, R² = terc-butilo, R⁴ = metilo



(IV a) R² = metilo, R⁴ = metilo

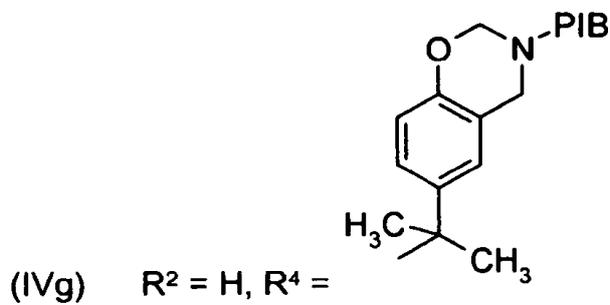
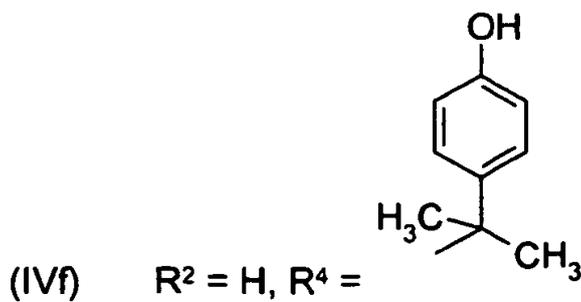
(IV b) R² = H, R⁴ = terc-butilo

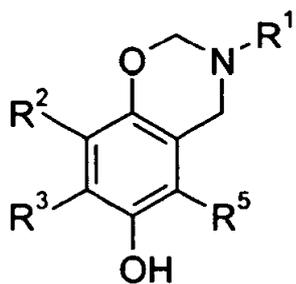
(IV c) R² = metilo, R⁴ = terc-butilo

(IV d) R² = metilo, R⁴ = OH

(IV e) R² = OH, R⁴ = terc-butilo

5

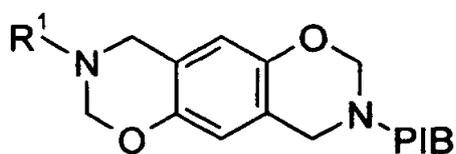




(Vb) $R^1 = n\text{-hexadecilo}$, $R^2 = R^3 = R^5 = \text{metilo}$

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

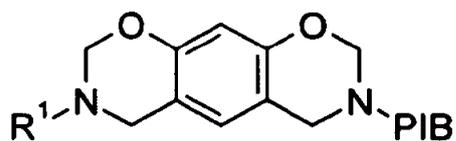
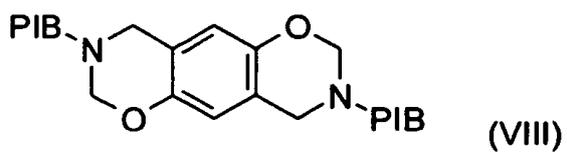
(Vd) $R^1 = \text{PIB}$, $R^2 = R^3 = R^5 = \text{metilo}$



(VIIa) $R^1 = \text{metilo}$

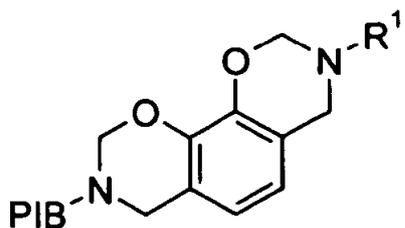
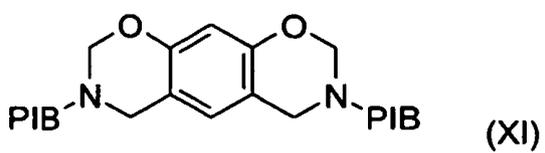
(VIIb) $R^1 = n\text{-octadecilo}$

5



(Xa) $R^1 = \text{metilo}$

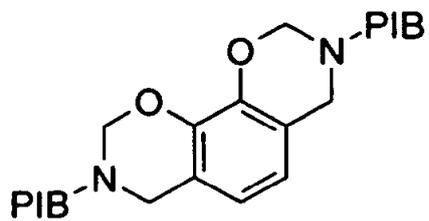
(Xb) $R^1 = n\text{-octadecilo}$



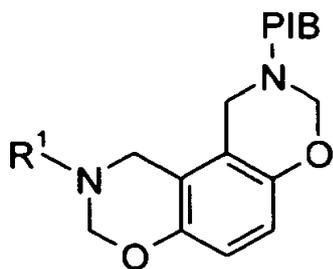
(XIIIa) $R^1 = \text{metilo}$

10

(XIIIb) R¹ = n-octadecilo



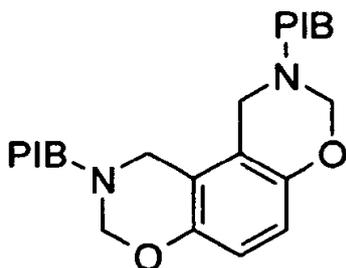
(XIV)



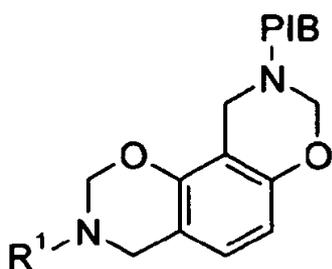
(XVIa) R¹ = metilo

(XVIb) R¹ = n-octadecilo

5

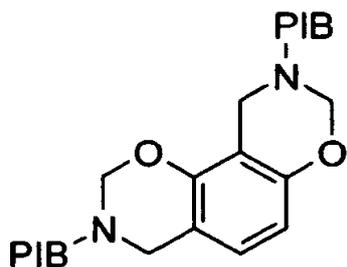


(XVII)

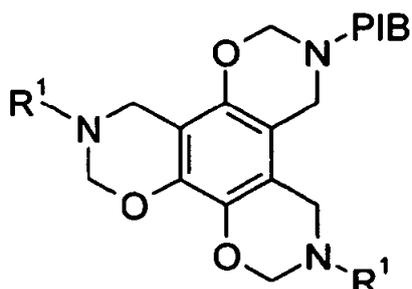


(XIXa) R¹ = metilo

(XIXb) R¹ = n-octadecilo

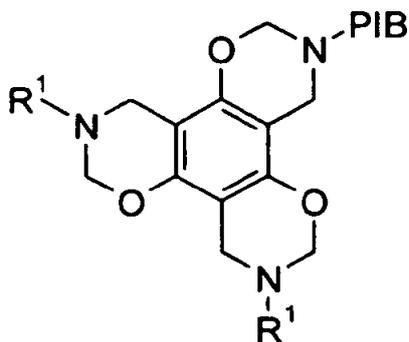


(XX)



(XXIa) R¹ = metilo

(XXIb) R¹ = octadecilo



(XXIIa) R¹ = metilo

(XXIIb) R¹ = octadecilo

5

Debido a la obtención se pueden presentar también mezclas, constituidas en cada caso por los compuestos VIIa + XVIa, VIIb + XVIb, VIII + XVII, Xa + XIXa, Xb + XIXb o XI + XX, y emplear en esta forma.

10 En una forma de ejecución preferente se emplea tetrahidrobenzoxazinas, en las que los sustituyentes R³ y R⁴ o R⁴ y R⁵ pueden formar un segundo anillo de tetrahidrooxazina con una estructura parcial -O-CH₂-NR⁷-CH₂- unida a oxígeno a través de los sustituyentes R⁴. Son ejemplos a tal efecto los compuestos VII a XX indicados anteriormente.

15 Las tetrahidrobenzoxazinas descritas se emplean como estabilizadores para la estabilización de material orgánico no activado frente a la acción de luz, oxígeno y calor. En especial se debe entender por esto su modo de acción como antioxidantes en sentido convencional. A tal efecto, estos compuestos se incorporan en el material a estabilizar, o se incorporan y distribuyen del modo más homogéneo posible durante o tras su obtención. La concentración de estos compuestos en el material orgánico a estabilizar asciende generalmente a un 0,0001 hasta un 5 % en peso, preferentemente un 0,001 a un 5 % en peso, sobre todo un 0,01 a un 2 % en peso, en especial un 0,05 a un 1 % en peso, referido al material orgánico.

20 Se debe entender por material orgánico no activado, a modo de ejemplo, preparados cosméticos, como pomadas y lociones, formulaciones farmacológicas, como píldoras y supositorios, materiales de registro fotográficos, en especial emulsiones fotográficas, pinturas y materiales sintéticos. Entre estos cuentan además y especialmente productos de aceite mineral y combustibles, por ejemplo combustible Diesel, combustible Otto, combustible para turbinas, aceites de motor y lubricantes, aceites para engranajes y engrases.

Como materiales sintéticos que se pueden estabilizar mediante las tetrahidrobencoxazinas descritas, cítense, a modo de ejemplo:

polímeros de mono- o diolefinas, como polietileno de densidad reducida o elevada, polipropileno, 1-polibuteno lineal, poliisopreno, polibutadieno, así como copolímeros de mono- o diolefinas, o mezclas de los citados polímeros;

5 poliestireno, así como copolímeros de estireno o α -metilestireno con dienos y/o derivados acrílicos, por ejemplo estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo (SAN), estireno-metacrilato de etilo, estireno-butadieno-acrilato de etilo, estireno-acrilonitrilo-metacrilato, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MBS); polímeros halogenados, por ejemplo cloruro de polivinilo, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, así como sus copolímeros;

10 polímeros que se derivan de ácidos α , β -insaturados y sus derivados, como poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilamidas y poliacrilonitrilos;

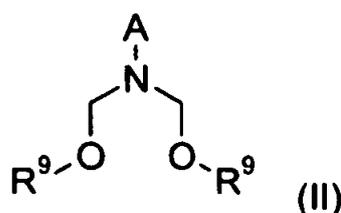
polímeros que se derivan de alcoholes insaturados y aminas, o bien de sus derivados de acilo o acetales, por ejemplo alcohol polivinílico y acetato de polivinilo;

15 poliuretanos, en especial poliuretanos termoplásticos, poliamidas, poliureas, polifenilenéter, poliésteres, policarbonatos, polisulfonas, polietersulfonas y polietercetonas.

Entre las pinturas que se pueden estabilizar con las tetrahidrobencoxazinas descritas cuentan, entre otros, esmaltes, como esmaltes de resina alquídica, esmaltes en dispersión, esmaltes de resina epoxi, esmaltes de poliuretano, esmaltes de resina acrílica y esmaltes de nitrato de celulosa, o barnices, como barnices protectores de madera.

20 Las tetrahidrobencoxazinas descritas son apropiadas de modo especialmente ventajoso como estabilizadores en combustibles para turbinas (jet fuels). Por esto se debe entender también su modo de acción como antioxidantes en sentido convencional. A través de su modo de acción como estabilizadores sirven en especial para la mejora de la estabilidad térmica de combustibles para turbinas. También a través de su modo de acción como estabilizadores, es decir, en su propiedad como dispersantes, además impiden especialmente depósitos en el sistema combustible y/o sistema de combustión de turbinas. Los combustibles para turbinas se emplean sobre todo para el accionamiento de turbinas de aviones.

25 Las tetrahidrobencoxazinas descritas se pueden obtener haciéndose reaccionar un fenol correspondientemente sustituido, brenzocatequina, resorcina, hidroquinona, floroglucina o hidroxihidroquinona con un reactivo formado previamente a partir de un mol de una amina primaria de la fórmula R^1-NH_2 , o bien R^7-NH_2 , o bien R^8-NH_2 , dos moles de formaldehído o una substancia que libera formaldehído, y dos moles de un alcohol lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono de la fórmula R^9-OH , de la fórmula general II



35 en la que A representa los sustituyentes R^1 , R^7 o R^8 , teniendo éstos los significados citados anteriormente, bajo condiciones apropiadas. Según número deseado de anillos de tetrahidrooxazina y de grupos hidroxilo presentes en el anillo de benceno, en este caso se puede hacer reaccionar el compuesto hidroxílico aromático con 1, 2 o 3 equivalentes de reactivo II. En este caso, la tetrahidrobencoxazina I resultante - como se ha descrito anteriormente - presenta al menos un resto hidrocarbilo con hasta 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 .

40 Como alcoholes lineales o ramificados con 1 a 8 átomos de carbono de la fórmula R^9-OH son apropiados en especial alcanoles lineales o ramificados con 1 a 8 átomos de carbono, como metanol, etanol, isopropanol, isobutanol y sec-butanol.

Condiciones apropiadas para la reacción de hidroxicompuestos aromáticos con el reactivo II son, a modo de ejemplo, temperaturas de 0 a 130°C, en especial 20 a 100°C. Convenientemente se trabaja en un disolvente orgánico inerte, en especial un hidrocarburo aromático, como tolueno o xileno.

El reactivo II se obtiene habitualmente a partir de las sustancias de empleo indicadas mediante destilación del agua liberada en su formación. A tal efecto es apropiado, a modo de ejemplo, el calentamiento en un disolvente orgánico inerte separador de agua, en especial un hidrocarburo aromático, como tolueno o xileno. No obstante, el agua que se libera puede permanecer en principio también en el reactivo II, si no interfiere en las siguientes reacciones. Como

5 substancia que libera formaldehído se puede emplear, a modo de ejemplo, para-formaldehído.

El procedimiento de obtención citado tiene la ventaja de que la tetrahydrobenzoxazina deseada se produce en pureza elevada, es decir, sensiblemente sin productos secundarios indeseables, o al menos en forma fuertemente enriquecida.

10 En algunos casos, la tetrahydrobenzoxazina deseada se puede obtener en pureza correspondiente también sin puesta a disposición previa del reactivo II, mediante reacción directa del compuesto hidroxílico aromático correspondientemente substituido con un mol de una amina primaria de la fórmula R^1-NH_2 , o bien R^7-NH_2 , o bien R^8-NH_2 , y dos moles de formaldehído o una sustancia que libera formaldehído (por grupo hidroxilo a transformar), llevándose a cabo la reacción, en caso dado, en un disolvente inerte, como un alcohol, a modo de ejemplo un alcohol lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono de la fórmula R^9-OH . No obstante, en este régimen existe en principio el riesgo de que - según estructura de educto, estequiometría y condiciones de reacción - se puedan formar cantidades considerables de aducto de Mannich de cadena abierta convencional, no deseado, constituido por compuesto hidroxílico aromático, amina y formaldehído.

La invención se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos de obtención

20 Ejemplo 1: tetrahydrobenzoxazina de la fórmula Vc

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml se dispusieron 30 g de paraformaldehído a temperatura ambiente en 100 ml de isopropanol. Se añadieron rápidamente 142 g de n-octadecilamina fundida. El contenido del matraz se calentó hasta reflujo, y se agitó 30 minutos bajo reflujo. Se añadieron 76 g de trimetilhidroquinona en 3 porciones en el intervalo de 15 minutos. Se agitó 30 minutos bajo reflujo. En el enfriamiento a temperatura ambiente precipitó un producto sólido, que se succionó a través de un embudo de filtración D3. El residuo de filtración se lavó varias veces con heptano. A continuación se secó el residuo durante la noche en armario secador de vacío a 50°C y 100 mbar bajo atmósfera de nitrógeno. Se obtuvo 186,4 g de producto.

1H-NMR (400 MHz, 16 Scans, $CDCl_3$):

30 $\delta = 4,70$ ppm, 2H, $-CH_2-N(CH_3)-CH_2-O-$
 $\delta = 3,82$ ppm, 2H, $-CH_2-N(CH_3)-CH_2-O-$

Ejemplo 2: tetrahydrobenzoxazinas de las fórmulas VIII + XVII

35 En un matraz de cuatro bocas de 2000 ml se dispusieron 24 g de paraformaldehído a temperatura ambiente en 200 ml de isobutanol. Se añadieron rápidamente 615 g de Kerocom® PIBA (disolución al 65 % en peso de poliisobutenilamina, adquirible en el comercio, a base de poliisobuteno altamente reactivo, $M_n = 1000$, en Mihagol, una mezcla de n-alcanos). El contenido del matraz se calentó a reflujo, y se agitó 30 minutos bajo reflujo. Después se añadieron 200 ml de tolueno, y se arrastró el agua formada. Se añadieron 22 g de hidroquinona disueltas en 200 ml de n-butanol en el intervalo de 15 minutos. A continuación se agitó 60 minutos bajo reflujo. La disolución se concentró por evaporación a 140°C y 5 mbar. Se obtuvo 440 g de producto.

1H-NMR (400 MHz, 16 Scans, $CDCl_3$):

40 VIII: $\delta = 4,70$ ppm, 2H, $-CH_2-N(PIB)-CH_2-O-$
 $\delta = 3,73$ ppm, 2H, $-CH_2-N(PIB)-CH_2-OXVII:$
 $\delta = 4,75$ ppm, 2H, $CH_2-N(PIB)-CH_2-O$
 $\delta = 3,87$ ppm, 2H, $-CH_2-N(PIB)-CH_2-O-$

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

45 Ejemplo 3: tetrahydrobenzoxazina de las fórmulas Vd

En un matraz de cuatro bocas de 4000 ml se dispusieron 52,8 g de paraformaldehído a temperatura ambiente en 400 ml de isopropanol. Se añadieron 1990 g de Kerocom® PIBA (disolución al 65 % en peso de poliisobutenilamina, adquirible en el comercio, a base de poliisobuteno altamente reactivo, $M_n = 1000$, en Mihagol, una mezcla de n-

5 alcanos) en el intervalo de 78 minutos. El contenido del matraz se calentó a reflujo, y se agitó 40 minutos bajo reflujo. Después se añadieron 138,1 g de trimetilhidroquinona a 60 hasta 80°C en porciones. A continuación se añadieron 100 ml de tolueno y se calentó 2 horas bajo reflujo. Después de separar y desechar la fase de isopropanol tras enfriamiento a temperatura ambiente, se añadieron 1000 ml de heptano. La disolución se lavó con agua y metanol, y se secó sobre sulfato sódico. La disolución seca se concentró por evaporación a 140°C y 5 mbar. Se obtuvo 1414 g de producto.

1H-NMR (400 MHz, 16 Scans, CDCl₃):

10 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 el anillo aromático

Ejemplo 4: tetrahidrobencoxazina de las fórmulas IIIf

15 En un matraz de cuatro bocas de 2000 ml se dispusieron 24 g de paraformaldehído a temperatura ambiente en 150 ml de isopropanol. Se añadieron 800 g de Kerocom® PIBA (disolución al 65 % en peso de poliisobutenilamina, adquirible en el comercio, a base de poliisobuteno altamente reactivo, Mn = 1000, en Mihagol, una mezcla de n-

20 100 ml de tolueno y se calentó 2 horas bajo reflujo. Después de separar y desechar la fase de isopropanol tras enfriamiento a temperatura ambiente, se concentró por evaporación la disolución a 140° y 5 mbar. Se obtuvo 574 g de producto.

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, 3 H, -CH₃ en el anillo aromático

25 Ejemplos de aplicación

Ejemplo 5: control de la estabilidad térmica de combustible para turbinas (jet fuel)

Se empleó un combustible para turbinas de especificación Jet A según ASTM D 1655. La adición de aditivos se efectuó respectivamente con 100 mg/l de tetrahidrobencoxazinas, o bien mezclas de tetrahidrobencoxazina, de los ejemplos de obtención 2, 3 y 4.

30 En un matraz de vidrio de tres bocas, que estaba provisto de agitador, refrigerante de reflujo y termómetro, se condujeron en primer lugar a temperatura ambiente 5 l de aire en el intervalo de 1 h a través de 150 ml del combustible a investigar. A continuación se calentó el combustible a 140°C con un baño de aceite, y se agitó otras 5 h a esta temperatura. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se filtró la cantidad de combustible total a través de un filtro de membrana de 0,45 µm. A continuación se determinó mediante gravimetría el residuo de filtración tras 45 minutos de secado en el armario secador a 115°C, y subsiguiente secado de 2 horas bajo vacío en el desecador.

Valor de ensayo en blanco (sin aditivo): 12,0 mg

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

Compuestos de las fórmulas VIII + XVII (ejemplo de obtención 6):	2,1 mg
Compuesto de la fórmula Vd (ejemplo de obtención 3):	2,2 mg
40 Compuesto de la fórmula IIIf (ejemplo de obtención 4):	1,0 mg

Mediante el empleo del aditivo según la invención se pudo reducir claramente la cantidad de partículas producida mediante la carga térmica del combustible para turbinas.

Ejemplo 6: mejora de la estabilidad térmica de combustible para turbinas (jet fuel)

5 Se empleó un combustible para turbinas en ajuste a la especificación Jet A según ASTM D 1655. El control de la termoestabilidad se efectuó según el método JFTOT-Breakpoint según ASTM D 3241. En el caso del combustible para turbinas adicionado se determinó un valor de 240°C. Con combustibles que se habían adicionado respectivamente con 100 mg/l de un aditivo indicado a continuación, empleado según la invención, se midieron los siguientes valores.

Compuesto de la fórmula Vd (ejemplo de obtención 3): 270°C

Ejemplo 7: control de la compatibilidad con agua de combustible para turbinas

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

10 Según DIN 51415, o bien ASTM D 1094, tras adición de 100 mg/l de producto del ejemplo de obtención 2 se determinó la compatibilidad con agua del combustible para turbinas, y con ello la tendencia indeseable a formar emulsiones. A tal efecto se agitaron intensivamente 80 ml de combustible para turbinas adicionado y 20 ml de agua de modo definido. Después se efectuó una valoración visual de las capas de separación de fases, respectivamente después de 1, 5, 30 y 60 minutos. Ya 5 minutos tras la adición de agua se obtuvo una separación completa de
15 combustible y agua, no quedó ninguna fracción de emulsión.

Ejemplo 8: control de las propiedades de separación de agua de combustible para turbinas

20 Se empleó un combustible para turbinas de la especificación Jet A-1 según DEF STAN 91-91. El control de la tendencia de combustibles para turbinas respecto a sus propiedades de separación de agua se efectuó según ASTM D 3948 (ensayo de "MSEP"). De estas medidas es característico el empleo de un filtro de coalescencia standard con medida de turbidez final de la fase de combustible. En la medida se analizaron los aditivos empleados según la invención en combinación con el antioxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol ("BHT") y el desactivador metálico N,N'-disaciliden-1,2-diaminopropano en un disolvente habitual a tal efecto. La dosificación de los aditivos empleados según la invención ascendía respectivamente a 215 mg/l (referido a su contenido en producto sólido al 100 %). S
25 determinaron las siguientes valoraciones para el comportamiento de turbidez [escala de valoración relativa de 0 (peor nota) a 100 (mejor nota)]:

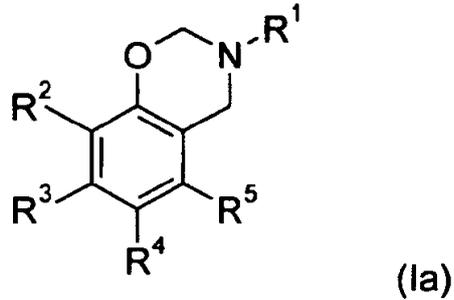
Valor de ensayo en blanco (sin aditivo): 99

Compuesto de la fórmula Vd (ejemplo de obtención 3): 94

No se produjeron degradaciones en comparación con combustible para turbinas no adicionado.

REIVINDICACIONES

1.- Tetrahidrobenzoxazinas de la fórmula general Ia

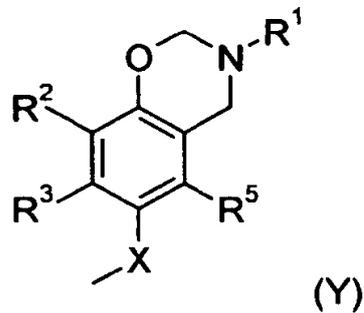


5 en la que el sustituyente R¹ designa un resto hidrocarburo con 1 a 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo O y S, y/o por una o varias agrupaciones NR⁶,

designando R⁶ un átomo de hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y

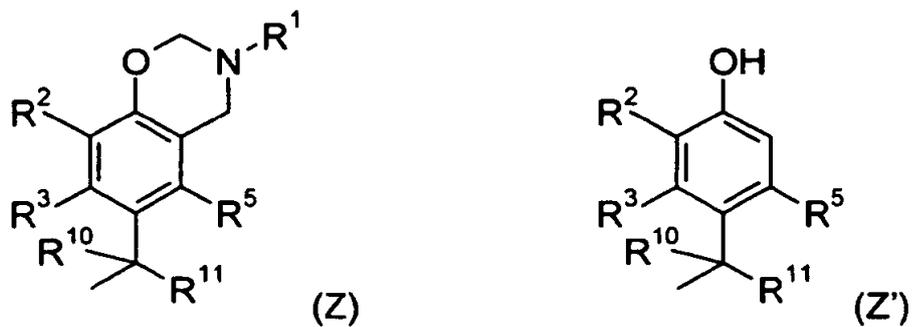
representando los sustituyentes R², R³, R⁴ y R⁵, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o restos hidrocarburo, respectivamente con 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR⁶,

10 pudiendo representar el sustituyente R⁴ también un resto de la fórmula Y



en la que los sustituyentes R¹, R², R³ y R⁵ tienen los significados citados anteriormente, y el sustituyente X designa un eslabón puente de carbono-hidrógeno, que está constituido por una o varias unidades isobuteno, o contiene una o varias unidades isobuteno, o

15 pudiendo representar el sustituyente R⁴ también un resto de la fórmula Z o Z'



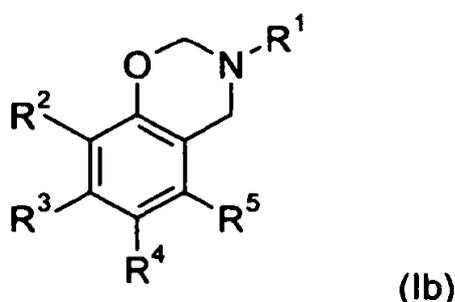
en las que los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^5 tienen los significados citados anteriormente, y los sustituyentes R^{10} y R^{11} pueden ser iguales o diferentes y designan hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono,

- 5 y en las que los sustituyentes R^2 y R^3 o R^3 y R^4 o R^4 y R^5 pueden formar también un segundo anillo de tetrahidrooxazina con la estructura parcial $-O-CH_2-NR^7-CH_2-$ enlazada al anillo de benceno, o los sustituyentes R^2 y R^3 y R^4 y R^5 pueden formar también un segundo y un tercer anillo de tetrahidrooxazina con las estructuras parciales unidas al núcleo de benceno $-O-CH_2-NR^7-CH_2-$ y $-O-CH_2-NR^8-CH_2-$,

significando R^7 y R^8 , independientemente entre sí, restos hidrocarburo con 1 a 3000 átomos de carbono en cada caso, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 ,

- 10 con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R^1 , R^7 o R^8 presente 25 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 , si representan restos hidrocarburo, presenten respectivamente 1 a 20 átomos de carbono.

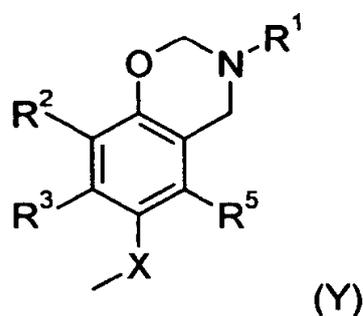
2.- Tetrahidrobenzoxazinas de la fórmula general Ib



- 15 en la que el sustituyente R^1 designa un resto hidrocarbilo con 1 a 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 , designando R^6 un átomo de hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y

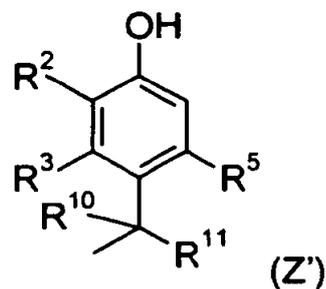
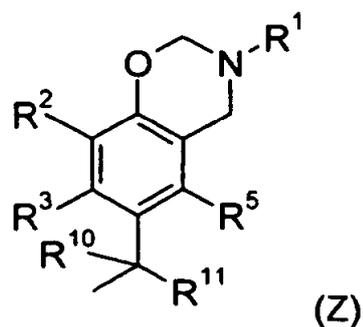
- 20 los sustituyentes R^2 , R^3 , R^4 y R^5 , independientemente entre sí, representan átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o restos hidrocarburo, respectivamente con 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 ,

pudiendo representar el sustituyente R^4 también un resto de la fórmula Y



- 25 en la que los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^5 tienen los significados citados anteriormente, y el sustituyente X designa un eslabón puente de carbono-hidrógeno, que está constituido por una o varias unidades isobuteno, o contiene una o varias unidades isobuteno, o

pudiendo representar el sustituyente R^4 también un resto de la fórmula Z o Z'



en las que los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^5 tienen los significados citados anteriormente, y los sustituyentes R^{10} y R^{11} pueden ser iguales o diferentes y designan hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono,

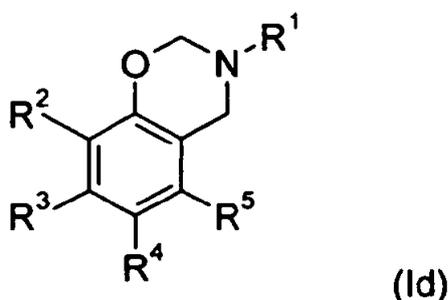
5 y en las que los sustituyentes R^2 y R^3 o R^3 y R^4 o R^4 y R^5 pueden formar también un segundo anillo de tetrahidrooxazina con la estructura parcial $-O-CH_2-NR^7-CH_2-$ enlazada al anillo de benceno,

significando R^7 un resto hidrocarbilo con 1 a 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 ,

10 con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R^1 o R^7 presente 16 a 3000 átomos de carbono, y los demás sustituyentes del grupo R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^7 , si representan restos hidrocarbilo, presenten respectivamente 1 a 20 átomos de carbono,

y con la condición de que los sustituyentes R^2 y/o R^4 representen grupos hidroxilo.

3.- Tetrahydrobenzoxazinas de la fórmula general Id

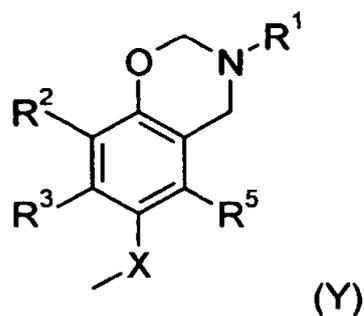


15 en la que el sustituyente R^1 designa un resto hidrocarburo con 1 a 3000 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 ,

designando R^6 un átomo de hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y representando

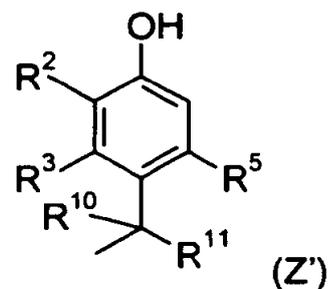
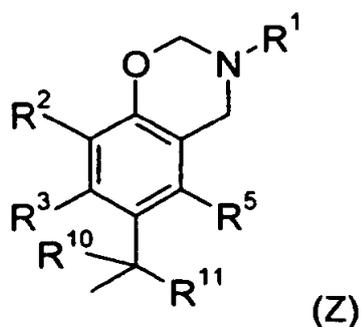
los sustituyentes R^2 , R^3 , R^4 y R^5 , independientemente entre sí, átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo o restos hidrocarburo, respectivamente con 1 a 3000 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 ,

20 pudiendo representar el sustituyente R^4 también un resto de la fórmula Y



en la que los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^5 tienen los significados citados anteriormente, y el sustituyente X designa un eslabón puente de carbono-hidrógeno, que está constituido por una o varias unidades isobuteno, o contiene una o varias unidades isobuteno, o

- 5 pudiendo representar el sustituyente R^4 también un resto de la fórmula Z o Z'



en las que los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^5 tienen los significados citados anteriormente, y los sustituyentes R^{10} y R^{11} pueden ser iguales o diferentes y designan hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono,

- 10 y en las que los sustituyentes R^2 y R^3 o R^3 y R^4 o R^4 y R^5 pueden formar también un segundo anillo de tetrahydrooxazina con la estructura parcial $-O-CH_2-NR^7-CH_2-$ enlazada al anillo de benceno, o los sustituyentes R^2 y R^3 y R^4 y R^5 forman un segundo y un tercer anillo de tetrahydrooxazina con las estructuras parciales unidas al núcleo de benceno $-O-CH_2-NR^7-CH_2-$ y $-O-CH_2-NR^8-CH_2-$,

- 15 significando R^7 y R^8 , independientemente entre sí, restos hidrocarburo con 1 a 3000 átomos de carbono en cada caso, que pueden estar interrumpidos por uno o varios heteroátomos del grupo O y S y/o por una o varias agrupaciones NR^6 ,

con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R^1 , R^7 o R^8 presente 20 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 , si representan restos hidrocarburo, presenten respectivamente 1 a 20 átomos de carbono.