



8 NOV. 1969

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u> <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>D</u> <u>C</u>

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 11 736-Sp.

371 364

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparación de artículos de goma resistentes al ozono.

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania,

=====

- La presente invención se refiere a productos de goma que no son afectados por el ozono, a anti-ozonantes utilizables para la producción de estos productos de goma resistentes al ozono y a la preparación
5. de estos anti-ozonantes.

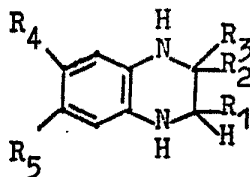
371364 - 2 -



8 NOV. 1969

- Los artículos de consumo fabricados por vulcanización de caucho natural o sintético se agrietan, como es sabido, cuando su superficie se expone a esfuerzos mecánicos o a las influencias atmosféricas. Los esfuerzos mecánicos pueden ser constantes en el tiempo (estáticos) así como también periódicamente variables (dinámicos). Es sabido que el ozono que se presenta en la atmósfera en pequeñas concentraciones es el responsable de la formación de estos agrietamientos y que especialmente la selección de los elastómeros empleados para los artículos en cuestión es de gran importancia para la estabilidad contra esta clase de formación de grietas. Así, por ejemplo, los elastómeros total o ámpliamente saturados, tales como el caucho de silicona o el caucho de butilo, son bastante resistentes contra tales fenómenos de degradación. Por el contrario, justamente mas propensos a la formación de grietas son los tipos de elastómeros que más se usan en la industria del caucho, es decir, el caucho natural y el caucho sintético insaturado, tal como, por ejemplo, el caucho de butadieno-estireno.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Se ha descubierto ahora que los compuestos de fórmula general





8 NOV. 1969

- donde R_1 significa hidrógeno o metilo, R_2 y R_3 significan restos de hidrocarburo con hasta 4 átomos de carbono, que juntos pueden formar también un anillo carbocíclico saturado o un anillo carbocíclico saturado, sustituido por un grupo metilo, y R_4 y R_5 significan hidrógeno o restos de alquilo, en caso dado sustituido con 1 a 12 átomos de carbono o grupos metoxi o etoxi y donde uno de los restos R_4 y R_5 significa hidrógeno cuando uno de los restos R_4 y R_5 representa un resto alquilo con 2 a 12 átomos de carbono o un grupo metoxi o etoxi, son excelentemente adecuados como agentes protectores contra el ozono para el caucho natural y el caucho insaturado sintético.
- 5.
- 10.

- Los productos de goma protegidos con los compuestos empleados según la presente invención muestran, al ser comprobados estáticamente, grandes ventajas en comparación con aquellos que han sido protegidos con los compuestos que se mencionan en la patente francesa 1 420 036, es decir, el comienzo de la formación de grietas se retrasa más aún y el crecimiento de las grietas se hace más lento; los compuestos de la presente invención protegen además los artículos de goma contra los ataques del oxígeno.
- 15.
- 20.

- Los compuestos empleados según la presente invención se pueden incorporar impecablemente en el caucho. Se emplean por ejemplo, dosificaciones entre 0,1 y 5,0 partes en peso, preferentemente entre 0,5 y 3,0 partes en peso, calculado sobre el elastómero.
- 25.

- Los anti-ozonantes empleados según la presente invención se pueden incorporar en el polímero a proteger junto con los aditivos usuales, y, por lo tanto, también en combinación con otros anti-ozonantes.
- 30.

371364 - 4 -



- Los anti-ozonantes empleados según la presente invención se pueden utilizar en el caucho natural y en los cauchos sintéticos, insaturados, que contienen enlaces dobles, así, por ejemplo, en los polímeros de butadieno, isopreno, dimetilbutadieno y sus homólogos; además en los copolímeros de diolefinas conjugadas con compuestos de vinilo polimerizables, tales como, por ejemplo, estireno, metil estireno, divinilbenceno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilatos o metacrilatos, así como en los copolímeros del clorobutadieno como mono- y/o diolefinas o compuestos de vinilo polimerizables.
- 5.
- 10.

La tabla 1 contiene ejemplos de los compuestos empleados según la presente invención:

T A B L A 1

- 3,3-dimetil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina
- 3,3,6- o bien -7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina
- 2,3,3-trimetil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina
- 2,3,3,6- o bien -7-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina
- 2,3,3,5-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina
- 2,3,3,5,7-pentametil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina
- 3-etil-3-n-butyl-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina
- 3-etil-3-n-butyl-6- o bien -7-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina
- 3-espiro-ciclohexil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina
- 3-espiro-ciclohexil-6- o bien -7-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina
- 2-metil-3-espiro-ciclohexil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina
- 3,3-dimetil-6- o bien -7-terc.butyl-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina
- 3,3-dimetil-6- o bien -7-i-nonil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina
- 3,3-dimetil-6- o bien -7-terc.dodecil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina

371364⁵ -

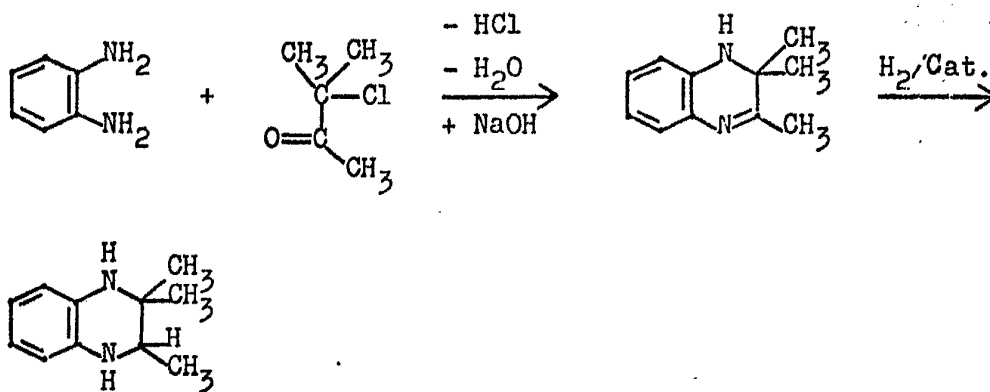
78 NOV. 1989



3,3-dimetil-6- o bién -7-metoxi-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina

3,3-dimetil-6- o bién -7-etoxi-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina.

Los compuestos empleados según la presente invención se pueden obtener por condensación de o-fenilendiaminas con α -halogenocetonas a dihidroquinoxalinas y ulterior reducción catalítica.

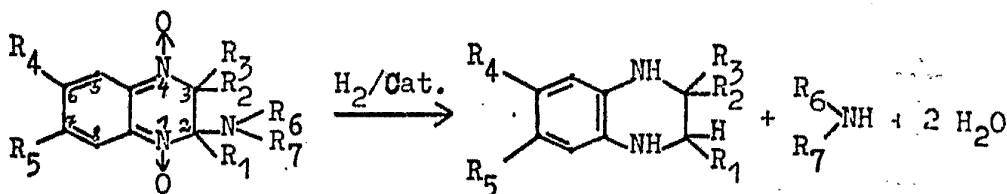


5. También se ha descubierto que se pueden obtener las 3,3-dialquil-tetrahidro-quinoxalinas, en caso dado sustituidas, si los di-N-óxidos de 2-alkuilamino-3,3-dialquil-dihidroquinoxalina, en caso dado sustituidos, se hidrogenan priméramente aproximádamente a temperatura ambiente (p. ej. 20 hasta 30°C) y a continuación, a temperatura más elevada a unos 60 hasta 200°C se disocia mediante ulterior hidrogenación el resto amino. Se forman así las 3,3-dialquil-tetrahidro-quinoxalinas en otro caso inaccesibles o de muy difícil acceso.
- 10.
15. El esquema de fórmulas representa el desarrollo de

371364



la reacción:



- En las fórmulas de arriba significan R_4 y R_5 hidrógeno o restos de alquilo, en caso dado sustituidos, con 1 a 12 átomos de carbono o grupos metoxi o etoxi, significando uno de los restos R_4 y R_5 hidrógeno en el caso de que uno de los restos R_4 y R_5 signifique un resto alquilo con 2 a 12 átomos de carbono o un grupo metoxi o etoxi, R_1 significa hidrógeno o alquilo inferior, R_6 significa hidrógeno o un resto alquilo y R_7 significa restos de alquilo o cicloalquilo, pudiendo R_6 y R_7 estar en caso dado enlazados entre si en forma de anillo y pudiendo contener este anillo un ulterior heteroátomo, tal como N, S u O y donde R_2 y R_3 significan un resto alquilo, pudiendo R_2 y R_3 estar enlazados entre si a un anillo carbocíclico que en caso dado puede llevar aún grupos metilo y contener en el producto de partida además un doble enlace. Los restos R_6 y R_7 pueden contener por ejemplo 1 a 12 átomos de carbono mientras en el resto R_1 se trata preferentemente de un resto alquilo inferior con hasta 4 átomos de carbono.
20. Los restos alquilo R_4 y R_5 pueden contener, por ejemplo, 1 a 12 átomos de carbono y estar sustituido por ulteriores restos, por ejemplo, por restos alcoxi inferior, tales como los restos metoxi, etoxi o propoxi, o halógeno, tal como cloro. La reducción se puede realizar en la forma usual

371364 - 7 -



FEB 1969

en disolventas tales como alcoholes y éteres, especialmente metanol y tetrahidrofurano.

5. En la primera etapa de reducción se reducen los oxígenos de los grupos N-óxido a, por ejemplo, $-20 - 40^{\circ}\text{C}$, preferentemente $-10 - 30^{\circ}\text{C}$. A continuación se termina la reacción a temperaturas más elevadas, por ejemplo, entre 60 y 200°C , preferentemente entre $70 - 150^{\circ}\text{C}$ bajo separación, por reducción, del resto amino.

10. La elaboración se puede realizar mediante precipitación con agua o mediante destilación de los compuestos formados.

15. Ejemplos de los catalizadores de reducción para el procedimiento son tanto los metales nobles, tales como el platino y el paladio, como también el níquel Raney, cobalto Raney y níquel sobre materiales soporte

20. Como productos de partida para este procedimiento sean mencionados, como ejemplo, los siguientes di-N-óxidos de 2-alkilamino-2,3-dihidro-3,3-dialquil-quinoxalina: los di-N-óxidos de 2-metilamino-3,3-dimetil-, 2-etilamino-3,3-dimetil-, 2-ciclohexilamino-3,3-dimetil-, 2-ciclohexilamino-3,3-dimetil-6- ó bien -7-metil-, 2-ciclohexilamino-3,3-dimetil-6- o bien -7-metoxi-, 2-ciclohexilamino-3,3-dimetil-7- o bien -7-etoxi-, 2-ciclohexilamino-3,3-dimetil-6- o bien -7-cloro-, 2-morfolino-3,3-dimetil-, 2-piperidino-3,3-dimetil-, 2-pirrolidino-3,3-dimetil-, 2-ciclohexilamino-3,3-dimetil-, 2-ciclohexilamino-3,3-dimetil-6- ó bien -7-metil-, 2-ciclohexilamino-3,3-dimetil-6- o bien -7-metoxi-, 2-ciclohexilamino-3,3-dimetil-6- o bien -7-etoxi-, 2-ciclohexilamino-3-espiro-ciclohexenil-, 2-ciclohexilamino-3-espiro-metilciclohexenil-6- o bien -7-metil-, 2-morfolino-3,3-
- 25.
- 30.



8 NOV. 1969

371364

dimetil-6- o bien -7-metil-, 2-ciclohexilamino-2-metil-3, 3-dimetil-, 2-piperidino-2-metil-3,3-dimetil-6- o bien -7-metoxi-2,3-dihidroquinoxalina.

5. Como compuestos obtenibles según el presente procedimiento sean mencionados como ejemplos:

3,3-dimetil-1,2-3,4-tetrahydroquinoxalina

3,3-dimetil-6- o bien -7-metil-1,2-3,4-tetrahydroquinoxalina

3,3-dimetil-6- o bien -7-metoxi-1,2-3,4-tetrahydroquinoxalina

3,3-dimetil-6- o bien -7-etoxi-1,2-3,4-tetrahydroquinoxalina

2-metil-3,3-dimetil-1,2-3,4-tetrahydroquinoxalina

2-metil-3,3-dimetil-6- ó bien -7-metil-1,2-3,4-tetrahydroquinoxalina

3-espiro-ciclohexil-1,2-3,4-tetrahydroquinoxalina

3-espiro-ciclohexil-6- o bien -7-metil-1,2-3,4-tetrahydroquinoxalina

3-espiro-ciclohexil-6- o bien -7-etoxi-1,2-3,4-tetrahydroquinoxalina

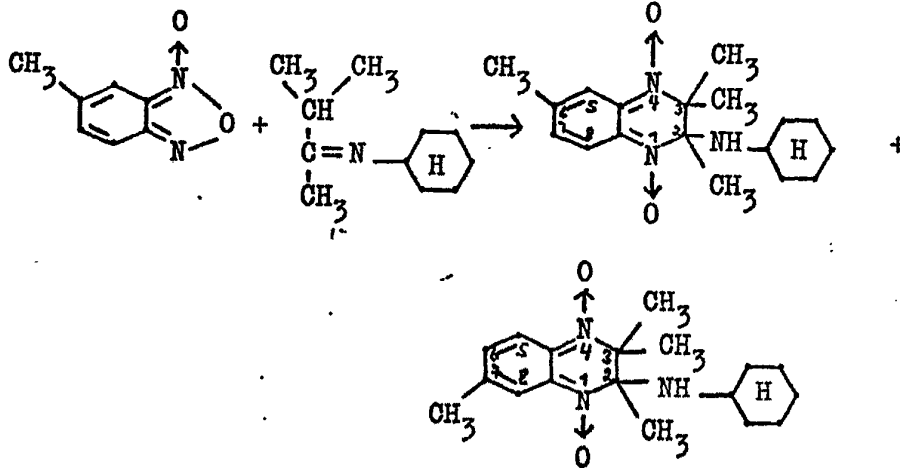
3-espiro-metilciclohexil-1,2-3,4-tetrahydroquinoxalina

3-espiro-metilciclohexil-6- o bien -7-metil-1,2-3,4-tetrahydroquinoxalina

10. Los di-N-óxidos de 2-alkilamino-3,3-dialquil-2,3-dihidroquinoxalina, empleados como productos de partida, se pueden obtener por reacción de benzofuroxanos con bases de Schiff (cetiminas) o ebaminas cuyos átomos de carbono en β éster doblemente alquilados. La reacción se explica en el siguiente esquema a base de la reacción de metilbenzofuroxano con N-ciclohexil-1-metil-2,2-dimetil-cetimina.



371364



5. El producto final es, debido al sustituyente metílico en el anillo benzofuroxano, una mezcla de di-N-óxido de 2-ciclohexilamino-2-metil-3,3-dimetil-6- y -7-metil-2,3-dihidroquinoxalina. El isómero con el sustituyente en la posición 6 es por regla general el producto principal en aquellos casos en los que el anillo benzofuroxano lleva un sustituyente.

Ejemplo 1

10. En cilindros mezcladores de laboratorio se prepararon las siguientes mezclas del tipo de superficie de rodadura de neumáticos:

Caucho de estireno-butadieno extendido con aceite (37,5 partes en peso de aceite por 100,0 partes en peso de elastómero)	100 partes en peso
Oxido de cinc	5,0 partes en peso
Hollín ISAF	55,0 partes en peso
Reblandecedor de aceite mineral	4,0 partes en peso



371364

- Parafina 0,6 partes en peso
- Acido esteárico 2,0 partes en peso
- 2-benzotiazil-N-ciclohexil-sulfenamida 1,3 partes en peso
- Azufre 1,6 partes en peso

5. Anti-ozonante (véase más abajo) 0 o bien 2,0 partes en peso

De estas mezclas se vulcanizaron probetas de 0,4 x 4,5 x 4,5 cm o bien 0,4 x 4,5 x 5,5 cm de tamaño, vulcanización a presión: 30 minutos a 151°C. Las probetas se sujetaron entonces a un bastidor de material sintético de manera

10. que en la superficie se presenten dilataciones respectivas de un 10, 20, 35 y 60 %. Los cuerpos así curvados se expusieron a la interperie en dirección hacia el sur y sin cubrir. En los intervalos especificados en la tabla más abajo se evaluó la formación de grietas y esto tanto en el número
15. total de las grietas apreciables a simple vista como también su longitud promedio según el esquema siguiente:

<u>Número de grietas</u>		<u>Longitud promedio de las grietas</u>	
Ninguna grieta	0	Sin determinar	0
1 - 3 grietas	1	Grietas jústamente perceptibles hasta 1 mm	1
4 - 9 grietas	2	1 - 3 mm	2
10-27 grietas	3	3 - 8 mm	3
28-81 grietas	4	mayores de 8 mm	4
82-243 grietas	5		
más de 244 grietas	6		

En las tablas siguientes se separan las dos evaluaciones por una raya perpendicular. La evaluación del número de grietas está en primer lugar.

8 NOV. 1969



371364

a) Sin aditivo

Dilatación (%)	Evaluación después de días					
	0	7	14	21	28	42
10	0/0	0/0	5/1	5/1	5/2	5/2
20	0/0	3/1	6/1	6/1	6/2	6/2
35	0/0	4/1	6/1	6/1	6/2	6/2
60	0/0	5/1	6/1	6/1	6/2	6/2

b) 2,0 partes en peso de 2,3,6- o bien -7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina de la patente francesa 1 420 036 (como comparación)

Dilatación (%)	Evaluación después de días					
	0	7	14	21	28	42
10	0/0	0/0	0/0	0/0	4/1,5	5/2
20	0/0	0/0	2/1	2/1	5/2	6/2
35	0/0	0/0	3/1	3/1	5/2	6/2
60	0/0	3/1	5/1	5/1	5/2	6/2

5.

c) 2,0 partes de 3,3,6- o bien -7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina

Dilatación (%)	Evaluación después de días					
	0	7	14	21	28	42
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
60	0/0	0/0	0/0	2/1	3/1	3/2

d) 2,0 partes en peso de 3,3-dimetil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina

Dilatación (%)	Evaluación después de días					
	0	7	14	21	28	42
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	2/1
60	0/0	0/0	0/0	3/1	3/2	3/2

371364 - 12 -



e) 2,0 partes en peso de 3-espiro-ciclohexil-6- o bien -7-
-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina

Dilatación (%)	Evaluación después de días					
	0	7	14	21	28	42
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	3/2	3/2	4/2	4/2	4/2
35	0/0	4/2	4/2	5/2	5/2	5/2
60	0/0	5/2	5/2	6/2	6/2	6/2

f) 2,0 partes en peso de 2,3,3,6- o bien -7-tetrametil-1,2,
3,4-tetrahidroquinoxalina

Dilatación (%)	Evaluación después de días					
	0	7	14	21	28	42
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	
20	0/0	0/0	0/0	0/0	3/1	
35	0/0	0/0	0/0	2/1	3/1,5	
60	0/0	0/0	0/0	3/1	4/2	

5. g) 2,0 partes en peso de 2,3,3-trimetil-1,2,3,4-tetrahidro-
quinoxalina

Dilatación (%)	Evaluación después de días					
	0	7	14	21	28	42
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	
35	0/0	0/0	0/0	0/0	2/1	
60	0/0	0/0	0/0	3/1	3/2	

Ejemplo 2

En cilindros de mezcla de laboratorio se prepararon las mezclas siguientes:

Hojas ahumadas (smoked sheets)	100,0 partes en peso
Hollín ISAF	48,0 " " "
Oxido de cinc	5,0 " " "
Reblandecedor de aceite mineral	4,0 " " "



371364

- Acido esteárico 3,0 partes en peso
- Parafina 0,6 " " "
- Azufre 2,2 " " "
- 2-benzotiazil-N-ciclohexil-sulfenamida 0,6 " " "
- 5. Anti-ozonante (véase más abajo) 0 o bien 2,0 " " "

De estas mezclas se vulcanizaron probetas como se ha descrito en el ejemplo 1 (vulcanización a presión: 25 minutos a 143°C). Las condiciones de ensayos fueron también como en el ejemplo 1, asimismo se efectuó la evaluación en forma análoga al ejemplo 1,

10.

a) Sin aditivo

Dilatación (%)	Evaluación después de días					
	0	7	14	21	28	42
10	0/0	0/0	5/1	6/2	6/2	6/2
20	0/0	0/0	6/1	6/2	6/2	6/2
35	0/0	0/0	6/1	6/2	6/2	6/2
60	0/0	0/0	6/1	6/2	6/2	6/2

b) 2,0 partes en peso de 3,3-dimetil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina

Dilatación (%)	Evaluación después de días					
	0	7	14	21	28	42
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	3/1	3/1	3/1
60	0/0	0/0	3/1	4/1	4/1,5	4/1,5

c) 2,0 partes en peso de 3,3,6- o bien -7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina

371364 - 14 -



Dilatación (%)	Evaluación después de días					
	0	7	14	21	28	42
10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
60	0/0	0/0	0/0	4/1	4/1,5	4/1,5

Ejemplo 33,3-dimetil-6- o bien -7-metil-tetrahidroquinoxalina (I)

- 630 g = 2,08 Mol de una mezcla de di-N-óxido de 2-ciclohexilamino-3,3-dimetil-6- y -7-metil-dihidroquinoxalina se vierten con 120 g de níquel Raney en 2,5 litros de metanol y a 25°C se hidrogena en un autoclave. Terminada la recepción de hidrógeno se aumenta la temperatura a 100°C y la hidrogenación se termina a 150°C. Después de separar el catalizador por filtración y extraer el disolvente y la ciclohexilamina formada se destila el residuo. Se obtienen 270 g, p.eb. 0,3 115 - 125°. El destilado solidifica y después de disolver y precipitar en bencina funde a 59 - 60°C.

5. Análisis: $C_{11}H_{16}N_2$ (176)
 10. Calculado: N 15,92
 Hallado: N 15,9

15. El producto obtenido es por lo tanto una mezcla compuesta de 3,3-dimetil-6-metil-tetrahidroquinoxalina y 3,3-dimetil-7-metil-tetrahidro-quinoxalina. La mezcla se separa por cromatografía en sus dos componentes. En forma análoga se preparan de los correspondientes productos de partida los compuestos mencionados en la tabla siguiente:



NOV. 1969

Nº	Fórmula	P.eb. en mm	P.f. en °C	Análisis	Rendimien to % en teoría
II		-	44-45	Calculado C=74,0, H=8,64 N=17,26 Hallado C=73,9, H=8,7 N=17,1	49,0
III		0,4/ 130-133	-	Calculado C=68,7, H=8,33 N=14,56 Hallado C=68,7, H=8,8 N=14,4	64,5
IV		-	58-60	Calculado C=74,9, H=9,1 N=15,9 Hallado C=75,1, H=9,2 N=15,9	43
V		80%	-	Calculado C=75,8, H=9,48 N=14,73 Hallado C=76,0, H=9,5 N=15,0	70,5
		20%			

371364 - 16 -

8 NOV 1958



Nº	Fórmula	P.eb.en mm	P.f.en °C	Análisis	Rendimiento % en teoría
VI		0,5/ 132-137	-	Calculado C=70,8, H=9,0 N=12,73 Hallado C=71,0, H=9,3 N=12,5	30
VII		0,4/ 155-165	-	Calculado C=77,4, H=9,67 N=12,91 Hallado C=77,4, H=9,7 N=13,4	70

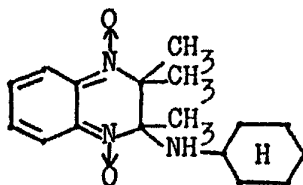
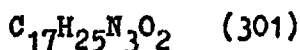


371364

El producto de partida necesario para la preparación de IV se obtiene como sigue: 85,5 g de benzofuroxano se vierten junto con 105 g de N-ciclohexil-1-metil-2,2-dimetilcetimina (Base de Schiff de ciclohexilamina y metil-isopropilcetona) bajo agitación en 400 cc de metanol. La temperatura sube a 25°C y simultáneamente se disuelve.

5. Después de 12 horas han cristalizado 100 g de di-N-óxido de 2-ciclohexil-2-metil-3,3-dimetil-dihidroquinoxalina.

10. Los cristales coloreados funden después de disolver y precipitar de metanol a 129 - 131°C.

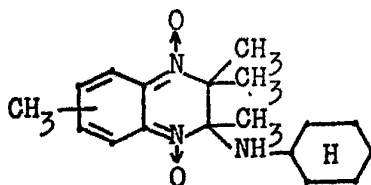


Calculado: C = 67,2 H = 8,31 N = 13,95

Hallado: C = 67,2 H = 8,6 N = 13,95

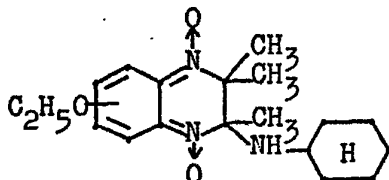
En forma análoga se obtienen con los benzofuroxanos correspondientes sustituidos los productos de partida para V y VI:

15.



P.f.: 147 - 148°

Cristales rojos



P.f.: 128 - 130°

Cristales rojos

371364 F 8 NOV. 1969



Ejemplo 4

5. a) A una suspensión de 33 g (0,3 Moles) de o-fenilendiamina en 150 cc de metanol se agregan 36 g (0,3 Moles) de 2-cloro-2-metil-butanon-(3) y se calienta durante 4 horas hasta ebullición. A continuación se enfría, se agregan 20 cc de solución acuosa al 45 % de NaOH y 150 cc de agua, el precipitado obtenido se aspira y se lava con metanol/agua en proporción en volumen de 1:1. Se obtienen 39 g (75 % de la teoría) de 2,3,3-trimetil-3,4-dihidroqui-
10. noxalina como cristales color beige que, después de disolver y precipitar en benceno(bencina ligera, funden a 143-148°C.

Análisis: $C_{11}H_{14}N_2$ (174,2)

Calculado: C 75,8 H 8,1 N 16,1

15. Hallado: C 75,7 H 8,2 N 16,1

b) Se agregan 20 g de níquel Raney "B" a una solución de 61 g de 2,3,3-trimetil-3,4-dihidroquinoxalina en 300 cc de tetrahidrofurano y se reduce en el autoclave a 110°C con hidrógeno. A continuación se separa el catali-
20. zador por filtración, el disolvente se separa por destilación en vacío y el residuo oleinoso se disuelve en bencina ligera. Después de reposar brevemente se separan unos cristales que se aspiran, se lavan con bencina ligera. Se obtienen 30 g de 2,3,3-trimetil-1,2,3,4-tetrahydroquinox-
25. lina como cristales amarillentos que funden a 65 - 67°C.

El producto es idéntico a la 2,3,3-trimetil-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalina (sustancia nº III) que se obtuvo según el ejemplo 3.

- N O T A -

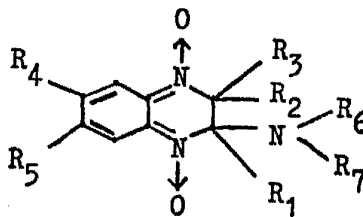
30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento,

371364¹⁹

8 NOV. 1969



- así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas Solicitudes de Patentes, presentadas en Alemania, con fecha y bajo los números siguientes: 13 de septiembre de 1968, número P 17 95 325.2 y el 13 de septiembre de 1968, número P 17 95 326.3, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ARTICULOS DE GOMA RESISTENTES AL OZONO; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento para la preparación de artículos de goma resistentes al ozono, caracterizados porque comprenden, en una primera etapa, hidrógenar a temperaturas de -20°C a -40°C di-N-óxidos de hidroquinoxalina de fórmula
- 20.



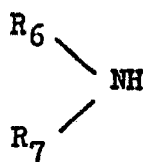
en la que R_1 significa hidrógeno o metilo, R_2 y R_3 significan restos hidrocarburo con hasta 4 átomos de carbono, pudiendo estar R_3 y R_4 a un anillo de 6 miembros, en caso

- 20 -
371364

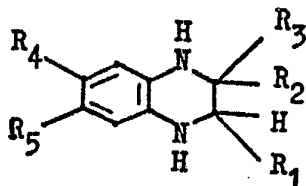


669

5. dado sustituido por grupos metilo, y R_4 y R_5 significan hidrógeno o restos alquilo en caso dado sustituidos, con 1 a 12 átomos de carbono o grupos metoxi o etoxi, donde uno de los restos R_4 y R_5 significa hidrógeno cuando el otro significa un resto alquilo con 2 a 12 átomos de carbono o un grupo metoxi o etoxi. R_6 significa hidrógeno o un resto alquilo y R_7 significa un resto alquilo o cicloalquilo y donde R_6 y R_7 pueden estar en caso dado enlazados entre si en forma de anillo y donde este anillo puede
10. contener un ulterior heteroátomo, tal como N, S u O, y a continuación se hidrogena a temperaturas de 60°C a 200°C bajo disociación de una amina de fórmula



15. en la que R_6 y R_7 tienen los significados arriba indicados y en una etapa final se incorporan a caucho natural o a caucho sintético insaturado los derivados de tetrahidroquinoxalina de fórmula general



obtenidos, en la que R_1 a R_5 tienen el significado arriba indicado.

- 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora de 0,1 a 5,0 partes en
- 20.

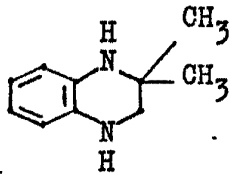
3713648 NOV



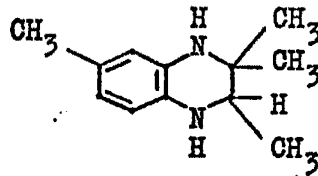
peso, calculado sobre el artículo de goma del derivado de tetrahydroquinoxalina.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el derivado de tetrahydroquinoxalina tiene la fórmula

5.

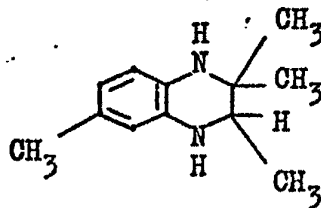


4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el derivado de tetrahydroquinoxalina tiene la fórmula



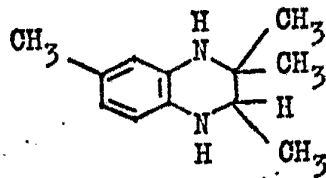
10.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación, 2, caracterizado porque el derivado de tetrahydroquinoxalina tiene la fórmula

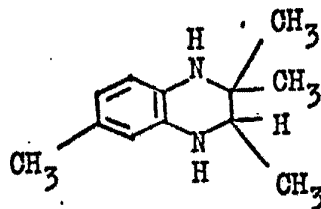


6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado de tetrahydroquinoxalina comprende una mezcla del 80 % de un compuesto de fórmula

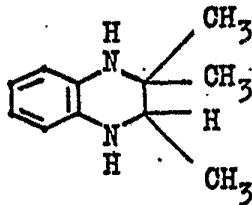
371364



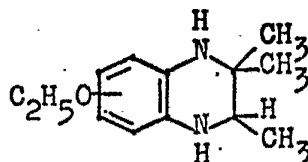
y 20 % de un compuesto de fórmula



7ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el derivado de tetrahidroquinoxalina tiene la fórmula



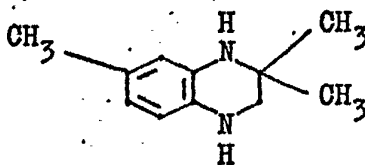
5: 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el derivado de tetrahidroquinoxalina tiene la fórmula



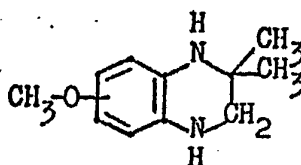
9ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el derivado de tetrahidroquinoxalina tiene la fórmula

371364

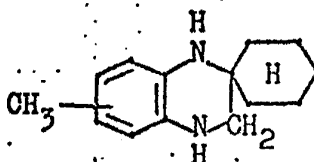
8 NOV. 1969



10^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el derivado de tetrahidroquinoxalina tiene la fórmula



5. 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el derivado de tetrahidroquinoxalina tiene la fórmula



12^a.- Procedimiento para la preparación de artículos de goma resistentes al ozono, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

8 NOV. 1969

Madrid
 FARBENFABRIKEN BAYER AG GESELLSCHAFT

DOMÍNGUEZ ACEBO Y MODEY
 Firmado: F. Hernández Ruiz