

25 JUN. 1963

286442

A 69.513  
Clase 2717-E-IH (LIR)



286442

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 26 de Marzo de 1963, con el núm. 286.442

en

ESPAÑA

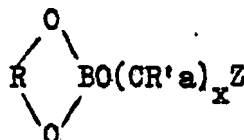
por VEINTE años

a nombre de THE STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Midland Building, Cleveland, Ohio, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE PREPARAR COMPUESTOS DE BORO"

Este invento se refiere a nuevos ésteres de ácido bórico y a su empleo como aditivos biocidas para materiales petrolíferos.

Los compuestos de este invento se representan por la fórmula siguiente:



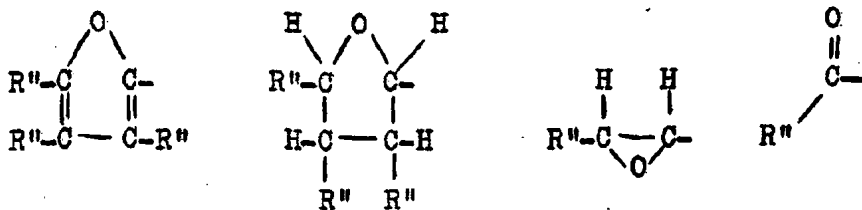
donde R es un miembro seleccionado del grupo constituido por beta-alquileo de 3 a 8 átomos de carbono; x es un en

286442



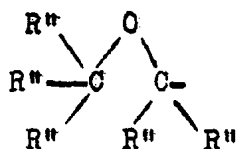
terco de 1 a 2; R<sup>1</sup> se selecciona del grupo constituido por hidrógeno y alcoholes de 1 a 2 átomos de carbono; Z es un grupo oxigenado que contienen no más de 10 átomos de carbono, seleccionado del grupo constituido por:

5



10

Y



15

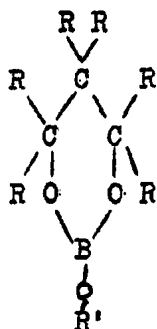
donde R'' se selecciona del grupo constituido por hidrógeno y alcoholes de 1-4 átomos de carbono.

Estos compuestos tienen una excelente estabilidad hidrolítica en presencia de humedad y son fácilmente solubles en productos de petróleo.

20

La patente americana 2.839.564 de Garner describe compuestos que tienen la fórmula:

25



30

285442

25



donde R representa un miembro del grupo constituido por hidrógeno y radicales monovalentes hidrocarbonados entre los que se incluyen alcohol, cicloalcohol, arilo, aralcohol y alcarilo, y R' representa un radical hidrocarbonado monovalente, incluyendo los grupos alcohol, cicloalcohol, arilo, aralcohol y alcarilo.

Estos compuestos de las técnicas utilizadas hasta ahora son mucho menos estables frente a la hidrólisis que los compuestos del presente invento. En realidad, cuando R' en el compuesto del tipo de los hasta ahora utilizados es metilo, etilo, o propilo, es extraordinariamente difícil aislar los tri-ésteres, a causa de que revierten con excesiva facilidad al diéster, liberando alcohol.

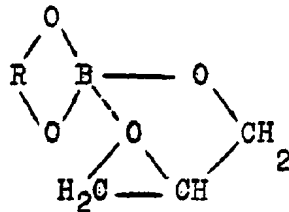
Una posible explicación de esta gran diferencia en la estabilidad hidrolítica es que la presencia de oxígeno en el sustituyente unido al átomo de oxígeno no nuclear de la molécula de éster puede ser responsable de la sensibilidad hidrolítica reducida de los compuestos del presente invento. Es bien sabido que, en ciertas condiciones, el boro manifiesta una fuerte tendencia a formar un cuarto enlace para completar su octeto de electrones de valencia, y que el átomo de boro tetracoordinado ejerce un efecto estabilizante sobre una molécula. Se supone que el oxígeno en el sustituyente antes mencionado puede facilitar la tetracoordinación del átomo de boro, con la formación de una estructura de tipo hetero-anular de 5 ó 6 miembros.

A manera de ejemplo únicamente, la tetracoordinación del átomo de boro en el producto de reacción de un borato de glicol con glicidol produciría una estructura

286442

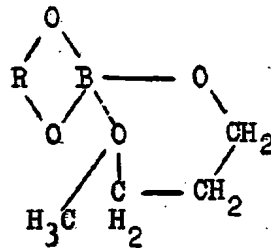


de tipo de hetero-anillo de 5 miembros:



donde R tiene la misma significación que arriba al tratar de la primera fórmula descrita.

10 Análogamente, la tetracoordinación del átomo de boro en el producto de reacción de un borato de glicol con 3-metoxi-1-propanol produciría una estructura de tipo hetero-anular de 6 miembros:



20 donde R tiene la misma significación indicada arriba al tratar de la primera fórmula descrita.

25 En un esfuerzo para confirmar la hipótesis anterior, se hicieron espectros NMR sobre hexilenoglicol 1:1 (molar); el éster metílico de hexilenoglicol, como representativo de compuestos de Garner de los utilizados antes de ahora; el éster metoxietílico de hexilenoglicol, como representativo de los compuestos del presente invento; y borato de trimetilo, como patrón. Se empleó una sonda de boro.

30 El borato de hexilenoglicol y el éster metílico de borato de hexilenoglicol producen patrones idénticos, a

283442



saber el mismo pico sencillo netamente definido asociado con el borato trimetílico patrón, como indicativo de enlace coplanar de boro (trihédrico). La conclusión deducida fue que el enlace de boro en el borato de hexilenoglicol, y en el éster metílico de borato de hexilenoglicol fue idéntico al del borato trimetílico patrón, es decir, coplanar.

El patrón para el éster metoxietílico de borato de hexilenoglicol presentó algo de este mismo pico modificado con un "hombro", indicando un desplazamiento ascendente en la resonancia de boro. Este patrón se interpretó en el sentido de que refleja la existencia de un equilibrio entre enlace de boro coplanar y tetrahédrico. Esta última configuración de enlace solamente puede existir cuando el átomo de boro está tetracoordinado. Por lo tanto, los datos NMR parecen apoyar la hipótesis propuesta. Sin embargo, dejando aparte consideraciones de índole teórica, la estabilidad hidrolítica mejorada de los compuestos de este invento es un hecho demostrado, como se verá por los datos experimentales que se indican más adelante.

El efecto degradador de la vida microbiológica sobre los productos de petróleo es un fenómeno reconocido de una manera general. Se ha encontrado que las especies de bacterias y hongos normalmente presentes en el suelo y en las aguas subterráneas existen también en el agua invariablemente presente en el fondo de las vasijas que sirven de depósito de productos del petróleo. Estas especies se nutren de hidrocarburos del petróleo, así como de elementos indiciales que se encuentran en el fondo del agua. Este metabolismo consume hidrocarburos, favorece la corro-

286442



sión y la oxidación y da lugar a productos indeseables, tales como sulfuro de hidrógeno, gomas, peróxidos, ácidos, sustancias coloreadas y material filamentososo.

5 Mediante ensayos, se ha podido demostrar que, aunque la vida microbiológica en un sistema bifásico de hidrocarburo-agua está concentrada en la intercara entre las fases, existe vida, y prolifera, en el interior de cada fase. Como consecuencia, para lograr la esterilización completa de un sistema de esta índole, es necesario proporcionar 10 dosis letales de biocida en cada fase, así como en la intercara entre las fases.

15 Los compuestos del invento son capaces de esterilizar prácticamente de modo completo un sistema hidrocarburo-agua. Su eficacia procede del hecho de que, además de ser solubles en hidrocarburos, pueden experimentar una extracción limitada desde solución hidrocarbonada a agua. De este modo, cuando se añade un compuesto biocida de este invento sobre un producto de petróleo que luego se pone en contacto con agua, parte de la carga original de 20 biocida migrará desde la fase hidrocarbonada, a través de la intercara hidrocarburo-agua y hasta la fase acuosa, extinguendo la vida según avanza. Se comprenderá evidentemente que la eficacia biocida de estos compuestos contra la vida microbiológica presente en una fase acuosa dependerá de la amplitud con que los compuestos experimenten 25 la extracción acuosa.

30 El grado en que estos compuestos pueden extraerse con agua variará según el peso molecular del compuesto. En general, cuanto mayor es el peso molecular, menor es la amplitud de la extracción acuosa. Para algunas aplica-

286442



5 ciones, pueda ser conveniente emplear un aditivo biocida constituido por dos o más compuestos de este invento, uno de los cuales, por lo menos, experimenta una amplia extracción acuosa y uno de los cuales, por lo menos, experimenta extracción acuosa limitada.

10 Además, la amplitud de la extracción acuosa de un determinado compuesto puede variarse empleando el mencionado compuesto en unión con un material que sea un disolvente mutuo para hidrocarburos y para agua. Este fenómeno se describirá con más detalle en las líneas que siguen.

15 Los compuestos de este invento pueden añadirse a cualquier producto de petróleo susceptible de degradación por ataque microbiológico. Entre los productos específicos de petróleo a que aquí se alude se incluyen gasolina, que  
20 roseno, carburante diesel, carburante jet, aceite para calefacción doméstica, líquidos hidráulicos, disolventes para pinturas, disolventes para limpieza en seco, grasas ceras y aceites lubricantes. Estos productos pueden contener cualquiera de los aditivos corrientes que normalmente les acompañan, tales como detergentes, compuestos anti-hielo, antioxidantes, inhibidores de gomas, inhibidores de oxidación, aceites disolventes, compuestos órgano-plomo, mejoradores del índice de viscosidad, colorantes y desodorizantes, estabilizadores, etc.

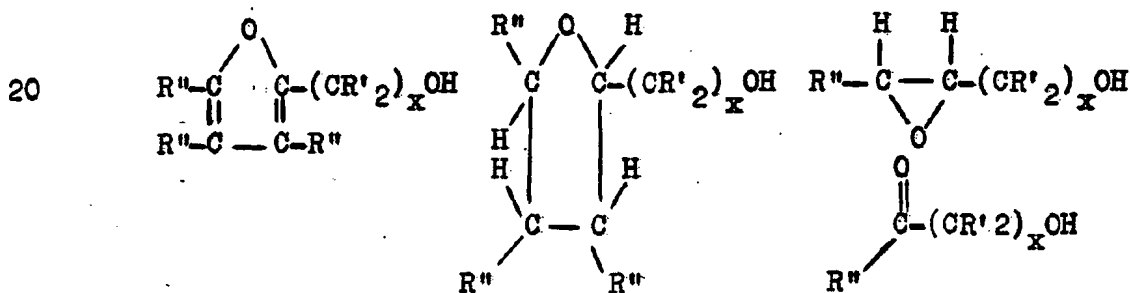
25 La concentración de biocida necesaria para lograr una esterilización esencialmente completa variará dependiendo de varios factores, entre los que figuran la naturaleza del producto de petróleo que se quiere tratar y la densidad de la población microbiana frente a la amplitud  
30 de mortalidad requerida. En general, una cantidad de bio-



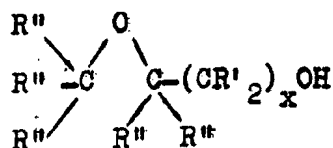
cida equivalente a 0,0004 % en peso de boro elemental (ba  
sado sobre el peso del producto de petróleo) es la concen  
tración mínima que dará una mortalidad esencialmente com-  
pleta. En algunas condiciones, se necesitarán concentra-  
5 ciones que lleguen hasta 0,01 % en peso de boro. Aunque  
no hay límite práctico superior, puede decirse que las  
concentraciones mayores de 0,1 % en peso de boro no pue-  
den en general justificarse desde el punto de vista econó  
mico.

10 Los compuestos de este invento pueden prepararse  
haciendo reaccionar uno o más boratos de glicol o precur-  
sores de los mismos, con uno o más alcoholes que contengan  
oxígeno.

15 Para los fines de esta exposición, se define un  
alcohol que contiene oxígeno como un alcohol que contiene  
oxígeno además del que está presente como grupo hidroxilo  
seleccionado del grupo de alcoholes constituido por:



25 Y



30 donde R', R'' y x tienen la misma significación dada arri-

286442

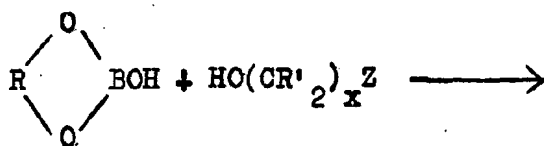
25



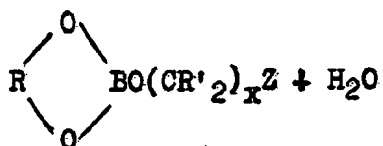
ba al tratar de la primera fórmula descrita. A continuación se indica un cierto número de variantes de esta reacción:

I. Adiciones equimolares de alcohol conteniendo oxígeno y borato de glicol 1:1 (molar).

5

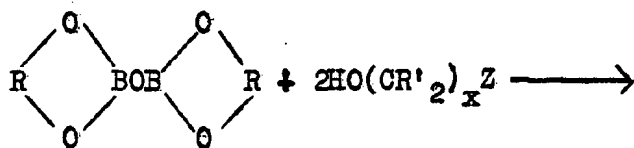


10

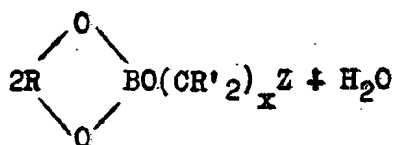


II. Adición de dos moles de alcohol conteniendo oxígeno sobre un mol de borato de glicol 2:2 (molar)

15

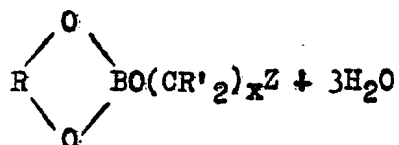
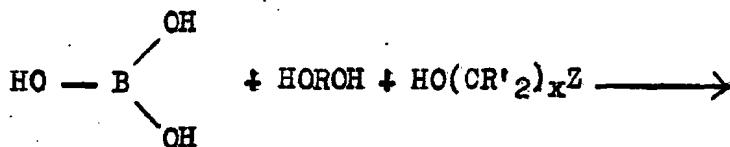


20



III. Adiciones equimolares de alcohol conteniendo oxígeno, ácido bórico y un glicol:

25



30

En cada ecuación, R, R' y Z y x tienen la misma significa

286442



ción dada arriba al tratar de la primera fórmula descrita.

Entre los alcoholes conteniendo oxígeno específicos que pueden hacerse reaccionar con boratos de glicol de acuerdo con este invento figuran:

- 5 alcohol furfurílico  
alcohol tetrahidrofurfurílico  
metil-2-furancarbinol  
glicidol  
2,3-epoxi-1-propanol  
10 diacetona alcohol  
4-pentanol-3-metil-2-ona  
2-metoxi-1-etanol  
3-metoxi-1-propanol  
2-etoxi-1-etanol  
15 2-butoxi-1-etanol

Entre los boratos de glicol específicos 1:1, 2:2, y 3:2 (molar) que pueden hacerse reaccionar con alcoholes conteniendo oxígeno de acuerdo con este invento figuran:

- 20 borato de 1,3-propilenoglicol  
borato de 1,3-butilenoglicol  
borato de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol  
borato de 2-metil-2,4-pentanodiol (que se denominará en adelante borato de hexileno-  
25 glicol)  
borato de 2,2-dietilpropanodiol  
borato de 2-etil-1,3-hexanodiol

Las reacciones anteriores se realizan preferiblemente en presencia de un disolvente hidrocarbonado no polar, tal como isooctano, benceno, tolueno o un xileno, y

30

286442



5 pueden realizarse también in situ en el producto de hidro  
carburo de petróleo particular para el cual se desea pro-  
tección biocida. El agua producida por estas reacciones  
puede eliminarse por destilación azeotrópica o por otro  
10 tipo de destilación, o bien por absorción química. Entre  
los absorbentes químicos adecuados figuran sulfato sódico,  
sulfato cálcico, cloruro cálcico, etc. Cuando el agua ha  
de eliminarse azeotrópicamente y el alcohol conteniendo  
oxígeno empleado hierve por debajo de la temperatura del  
15 azeotropo, se recomienda añadir gota a gota el alcohol so-  
bre una solución en disolvente de borato de glicol, agitan-  
do, y comenzar la destilación poco antes de la primera adi-  
ción de alcohol. Este procedimiento asegurará una reacción  
completa e inmediata del alcohol con el borato de glicol  
20 y, por tanto, eliminará prácticamente las pérdidas de alco-  
hol que, de no ser así, se evaporaría y sería arrastrado  
con el azeotropo disolvente-agua.

La reacción III tiene la ventaja de que evita la  
necesidad de una operación separada para preparar el bora-  
25 to de glicol.

#### EJEMPLO I

Se añadieron a una botella de vidrio los siguien-  
tes materiales, en las cantidades que se indican:

25	Borato de hexilenoglicol cristalino 1:1 (molar)	14,4 gramos.
	Glicidol	7,4 gramos.
	Isooctano	65,4 gramos
	Drierite (sulfato cálcico anhidro fa- bricado por W.A.Hammond Drieri- te Co., Xenia, Ohio)	26,4 gramos

30

286442



Se cerró fuertemente la botella y se mantuvo bajo ligera agitación a 55° C. durante la noche. El producto se separó del sulfato cálcico por filtración.

EJEMPLO II

5

Se añadieron a una botella de vidrio los siguientes materiales en las cantidades que se indican:

Borato de 1,3-butilenoglicol 2:2 (molar)	10,7 gramos.
Diacetona alcohol	11,6 gramos.
Sulfato sódico anhidro	3,0 gramos.

10

Se cerró fuertemente la botella, se agitó, y se mantuvo a temperatura ambiente hasta que la mezcla de reacción estaba exenta de turbidez (indicando que la totalidad del agua desprendida de la reacción había sido absorbida por el sulfato sódico). El producto se recuperó por decantación.

15

EJEMPLO III

20

Se añadieron a un matraz provisto de un embudo de gota y dispositivo para condensación con un colector de agua, los siguientes materiales en las cantidades que se indican:

1,3-Butilenoglicol	6,30 gramos
2-metil-2,4-pentanodiol (hexileno glicol)	3,54 gramos.
Acido bórico	6,18 gramos.
Tolueno	100 ml.

25

30

La mezcla se calentó a reflujo, agitando, hasta

286442



que se había separado un ml. de agua de reacción por destilación azeotrópica, después de lo cual se introdujeron 7,60 gramos de 2-metoxi-1-etanol, gota a gota, desde el embudo de gota, en el matraz. Se continuó calentando y destilando azeotrópicamente más allá de la última adición de alcohol hasta que cesó el desprendimiento de agua.

#### EJEMPLO IV

Se añadieron a un matraz provisto de un embudo de gota y dispositivo para condensación con un colector de agua, los siguientes materiales en las cantidades que se indican:

Acido bórico	12,36 gramos.
2-metil-2,4-pentanodiol (hexilenoglicol)	23,60 gramos.
Tolueno	100 ml.

La mezcla se calentó a reflujo, agitando, hasta que se había separado un ml. de agua de reacción por destilación azeotrópica, después de lo cual se introdujeron en el matraz 15,20 gramos de 2-metoxi-1-etanol, gota a gota, desde el embudo de gota. Se continuó calentando y destilando azeotrópicamente después de la última adición de alcohol hasta que cesó el desprendimiento de agua.

#### EJEMPLO V

Se añadieron a una botella de vidrio los siguientes materiales en las cantidades que se indican:

Borato de 1,3-butilenoglicol 1:1 (molar)	11,6 gramos.
Alcohol furfurílico	9,8 gramos.

286442



Drierite

26,4 gramos.

Se cerró fuertemente la botella, se agitó, y se mantuvo a temperatura ambiente hasta que la mezcla de reacción estaba exenta de turbidez (indicando que la totalidad del agua desprendida de la reacción había sido absorbida por el Drierite). El producto se recuperó por decantación.

#### EJEMPLO VI

Se añadieron a una botella de vidrio los siguientes materiales en las cantidades que se indican:

Borato de 1,3-butilenoglicol 1:1

(molar)

11,6 gramos.

Alcohol tetrahidrofurfúrico

10,8 gramos.

Drierite

26,4 gramos.

Se cerró fuertemente la botella, se agitó, y se mantuvo a temperatura ambiente hasta que la mezcla de reacción estaba exenta de turbidez (indicando que la totalidad del agua desprendida de la reacción había sido absorbida por el Drierite). El producto se recuperó por decantación.

#### Estabilidad hidrolítica

Se preparó una serie de soluciones de ensayo mezclando 25 % en peso de un compuesto de boro con 75 % en peso de isooctano.

Las soluciones se examinaron en una cámara de humedad que contenía aire a temperatura ambiente, que estaba saturado con vapores de isooctano y de agua, para proporcionar una atmósfera que contuviera 100 % de humedad relativa.

286442

25



Se colocaron en la cámara platinas de microscó-  
pio y se depositaron dos gotas de solución de ensayo sobre  
las platinas. Se midió la estabilidad hidrolítica en fun-  
ción del tiempo transcurrido hasta la aparición del "pri-  
mer conato" de precipitado, indicando la formación de can-  
5 tidades detectables de productos de hidrólisis. A conti-  
nuación se indican los resultados de los ensayos:

TABLA I

<u>Ensayo</u>	<u>Compuesto de boro</u>	<u>Tiempo hasta el "primer conato"</u>
1	Ester etílico de borato de hexilenoglicol	36 segundos
2	Ester n-propílico de borato de hexilenoglicol	85 segundos
3	Ester metoxietílico de borato de hexilenoglicol	40 minutos
4	Producto de reacción de borato de hexilenoglicol con diacetona alcohol	48 minutos
5	Producto de reacción de borato de hexilenoglicol con alcohol furfúrico	90 minutos o más.
6	Producto de reacción de borato de hexilenoglicol con glicidol	165 minutos.

285442

25



286442



Los ensayos 1 y 2 se realizaron empleando compuestos de las técnicas hasta ahora seguidas, mientras que los ensayos 3, 4, 5 y 6 se hicieron empleando compuestos del presente invento. Se ve claramente que los compuestos del presente invento poseen estabilidad hidrolítica mucho mejor.

Actividad biocida

Se preparó una serie de muestras de ensayo de 400 ml., cada una de las cuales tenía la composición siguiente:

Sales minerales Bushnell-Haas §	3,5 ml.
"Inóculo acondicionado" §§	0,5 ml.
Compuesto de boro	Suficiente para proporcionar 40 ppm. de boro elemental en el carburante.
Carburante comercial de turbina	Suficiente para completar hasta 400 ml.

§ Bushnell-Haas "The Utilization of Certain Hydrocarbons by Microorganisms" J. of Bacteriology, Vol. 41. pp. 653-673 (1941).

§§ Una suspensión acuosa de cultivos mixtos de bacterias y hongos recogidos durante cierto período de tiempo de varios depósitos de productos de petróleo, mantenida en íntimo contacto con carburante comercial de turbina durante 30 días o más.

Se prepararon muestras adicionales para empleo como muestras de control, que tenían la misma composición indicada arriba, a excepción de que no contenían ningún compuesto de boro.

Cada muestra se colocó en una botella fuertemente cerrada y la serie de botellas resultante se colocaron a

286442

25 JUN



lo largo de los radios de una rueda giratoria grande. Se hizo girar entonces la rueda a 3 rpm. durante un período de 4 días, con lo cual el contenido de las botellas estuvo sometido a una acción de agitación sustancialmente continua durante el tiempo indicado.

Después de ésto, se sacó de las botellas una parte de la fase acuosa de cada muestra y las placas se vertieron (sobre agar nutriente) empleando un procedimiento de dilución corriente "centade". Las placas se incubaron durante 48 horas a 30 ° C. Luego se sometieron a recuento microbiológico.

Los procedimientos seguidos para el vertido de las placas, para la incubación y el recuento pueden verse en el libro "Standard Methods for the Examination of Water and Sewage", American Public Health Association, 9ª Ed., (1946).

La tabla que se da a continuación indica la actividad biocida del compuesto preparado de acuerdo con el Ejemplo IV descrito anteriormente:

TABLA II

<u>Aditivo</u>	<u>Recuento (organismos/ml.)</u>	<u>% Mortalidad</u>
Ninguno	$> 300 \times 10^6$	0
Ejemplo IV (40 ppm. boro)	$20 \times 10^6$	93,3

Como se ha indicado anteriormente, el grado en que los compuestos de este invento experimentan la extracción acuosa puede ajustarse empleando un material que es un disolvente mutuo para hidrocarburos y para agua. Se ha señalado también que la eficacia de los compuestos de este invento contra la vida microbiológica presente en una fase

286442 25 JUN



acuosa dependerá de la amplitud con que los compuestos sean susceptibles de extracción con agua.

Se ha encontrado que un disolvente mutuo particularmente apropiado es el mismo alcohol conteniendo oxígeno del que se forma un compuesto de boro particular. Por ejemplo, cuando el compuesto empleado es el éster metoxietílico de un borato de glicol, el disolvente mutuo sería metoxietanol.

Para demostrar el efecto de un disolvente mutuo sobre la potencia bactericida de los compuestos de este invento, se repitió el mismo ensayo de actividad biocida arriba descrito empleando como ingrediente "compuesto de boro", una mezcla del éster metoxietílico de borato de hexilenoglicol y exceso de 2-metoxi-1-propanol. Los resultados de este ensayo se dan en la tabla siguiente:

TABLA III

<u>Aditivo</u>	<u>Recuento (organismos /ml.)</u>	<u>% Mortalidad</u>
Ninguno	$>300 \times 10^6$	0
Ejemplo IV(40 ppm. boro)11,8 mols de 2-metoxi-1-propanol/mol de compuesto de boro	$60 \times 10^4$	99,8

Se verá que la presencia de exceso de 2-metoxi-1-etanol como disolvente mutuo aumenta la mortalidad desde 93,3 % hasta 99,8 %. Este mejoramiento total se atribuye a un incremento en el grado de extraibilidad acuosa del compuesto de boro, ya que el disolvente mutuo no tiene actividad biocida independiente.

Ensayos adicionales han demostrado que existe la

288442

25



siguiente correlación entre el grado de extraibilidad acuosa de un compuesto de boro de este invento y el número de moles de disolvente mutuo presentes:

TABLA IV

<u>Disolvente mutuo</u> (por mol de compuesto de boro)	<u>Grado de extraibilidad acuosa</u>
Ninguno	1
1 mol	2 x
5 moles	5 x

Pueden emplearse convenientemente hasta 25 moles de disolvente mutuo por mol de compuesto de boro para aumentar la amplitud de la extraibilidad acuosa de un compuesto de boro de este invento y por tanto aumentar su eficacia contra la vida microbiológica en la fase acuosa. Aunque el disolvente mutuo es el alcohol conteniendo oxígeno partiendo del cual se forma un compuesto de boro particular, se comprenderá evidentemente que puede emplearse para este fin cualquier disolvente mutuo.

Se sobreentenderá que los expertos en esta técnica pueden aplicar varias modificaciones del presente invento deducidas de la lectura de la presente descripción. Se entiende que todas estas modificaciones a que se alude quedan convenientemente abarcadas dentro del alcance de las reivindicaciones que se dan a continuación.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 27 de Marzo de 1962, bajo el número 182.958, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-

25 JUN



dustrial.

286442

N O T A

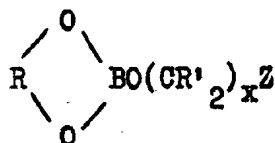
5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

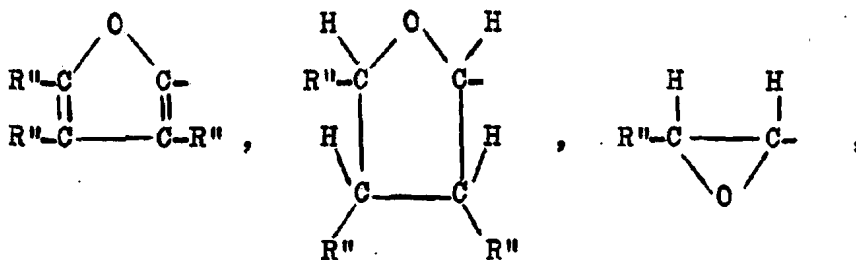
1.- Un método para la preparación de los compuestos que tienen la fórmula:

15

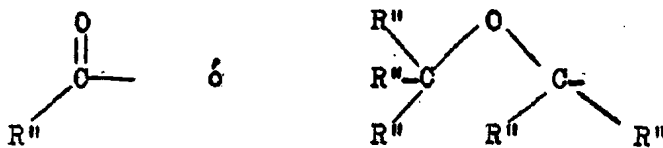


donde R es beta-alquileno de 3 a 8 átomos de carbono, x es un entero de 1 a 2, R' es hidrógeno o un grupo alcohol de 1 a 2 átomos de carbono, y Z es

20



25

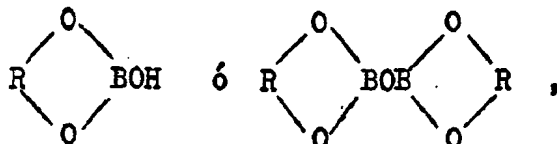


30

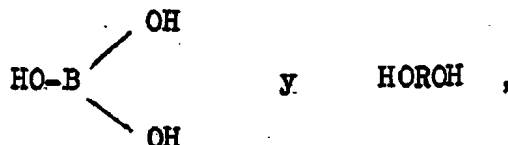
286442



donde R" es hidrógeno o un grupo alcohilo de 1-4 átomos de carbono, conteniendo Z no más de 10 átomos de carbono, caracterizado porque se hace reaccionar un borato de glicol que tiene la fórmula:

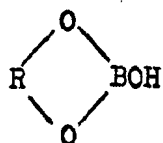


o sus precursores que tienen las fórmulas:



donde R tiene la misma significación dada arriba, con un alcohol que tiene la fórmula  $\text{HO}(\text{CR}'_2)_x\text{Z}$  donde x, R' y Z tienen la significación dada anteriormente.

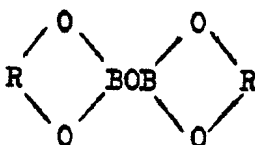
2.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se añade un mol del compuesto que tiene la fórmula



sobre un mol del compuesto que tiene la

fórmula  $\text{HO}(\text{CR}'_2)_x\text{Z}$ .

3.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se añaden 2 moles del compuesto que tiene la fórmula  $\text{HO}(\text{CR}'_2)_x\text{Z}$  sobre un mol del compuesto que tiene la fórmula



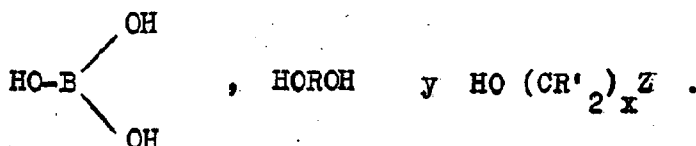
280442



196

4.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar cantidades equimolares de los compuestos que tienen las fórmulas

5



10

5.- El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la reacción se realiza en presencia de un hidrocarbonado no polar.

15

6.- El método de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el hidrocarbonado no polar es isooctano, benceno, tolueno o xileno.

7.- El método de acuerdo con la reivindicación 5 ó la 6, caracterizado por el hecho de que la reacción se realiza in situ en dicho hidrocarbonado de petróleo.

20

8.- Un método de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que la reacción se realiza in situ en un hidrocarburo combustible para motores de chorro.

25

9.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que los reaccionantes y los productos finales permanecen en equilibrio.

30

10.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que el agua producida en la reacción se separa por destilación o por absorción química.

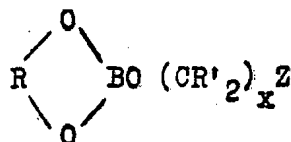
11.- Un método para la protección biocida de un

286442

25

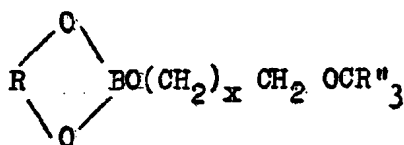


hidrocarburo de petróleo, caracterizado porque se incorpo-  
ra en dicho hidrocarburo de petróleo un compuesto biocida  
que tiene la fórmula



donde R, R', x y Z tienen la misma significación dada en  
la reivindicación 1.

10            12.- El método de acuerdo con la reivindicación  
11, en el que el hidrocarburo de petróleo es de límites de  
ebullición de carburante para chorro, caracterizado por  
el hecho de que el compuesto biocida tiene la fórmula



15            donde R es beta-alquileo de 3 a 8 átomos de carbono, x es  
un entero de 1 a 2 y R'' es hidrógeno o un grupo alcoholo  
de 1 a 4 átomos de carbono.

20            13.- El método de acuerdo con la reivindicación  
12, caracterizado por el hecho de que R es

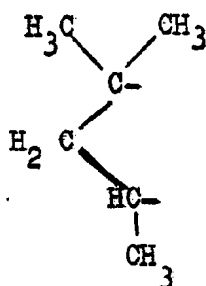


25            x es 1, y R'' es hidrógeno.

30            14.- El método de acuerdo con la reivindicación  
12, caracterizado por el hecho de que R es

286442

25



x es 1, y R" es hidrógeno.

15.- El método para la protección biocida de un hidrocarburo de petróleo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado por el hecho de que el compuesto biocida se produce in situ en dicho hidrocarburo de petróleo.

16.- El método de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el hidrocarburo de petróleo es de los límites de ebullición de carburante de chorro, caracterizado por el hecho de que el compuesto biocida se forma por el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

17.- El método de acuerdo con la reivindicación 15 ó la 16, caracterizado por el hecho de que los reactivos y los productos finales permanecen en equilibrio en dicho hidrocarburo de petróleo.

18.- El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado por el hecho de que el compuesto biocida se produce antes de incorporar dicho compuesto biocida en dicho hidrocarburo de petróleo.

19.- El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 18, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto biocida se incorpora en dicho hidrocarburo de petróleo en una cantidad que proporcione entre 0,0004 y 0,01 % en peso de boro elemental, basado en el

286442

25 JUN 1963

Peso del hidrocarburo.

20.- Un método de preparar compuestos de boro.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 25 JUN. 1963

