

3

17

PATENTE DE INVENCION  
I.C.I. Caso No. PV.20313.

355225

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR HIDROCARBUROS LIQUIDOS  
GELIFICADOS"

-----

SECCION TECNICA
ASOCIACION I.P.C.
CLASE <u>C</u> <u>10</u>
GRUPO <u>G</u>

*Solicitante:*

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
residente en Imperial Chemical House, Millbank,  
Londres, S.W.1., Inglaterra.

-----

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar hidrocarburos líquidos gelificados del tipo utilizable en motores de combustión interna, particularmente motores de turbina de gas, a los aviones repostados con tales hidrocarburos líquidos

5.

gelificados y a los procedimientos a seguir para cargar los aviones con dichos combustibles.

5. Resulta conveniente la producción de líquidos orgánicos gelificados que fluyan al ser sometidos a tratamiento mecánico, como es el bombeo, de forma que se puedan trasladar por tuberías y que vuelven al estado gelificado al cesar el tratamiento mecánico o poco después. Por ejemplo, es conveniente producir un hidrocarburo líquido gelificado para uso en motores de aviación que se pueda trasladar por medio de tuberías de depósito a depósito y/o de depósito a motor pero que, en el caso de un choque y/o derramamiento retenga una estructura gelificada y se reduzca así al mínimo la propagación del fuego.
- 10.
- 15.

- Aunque ya se ha propuesto la utilización de polímeros de propiedades similares a las del caucho degradados como agentes gelificantes para hidrocarburos líquidos, los líquidos gelificados no reúnen las condiciones anteriores porque puede ser difícil la preparación del gel y si se lo hace fluir por tratamiento mecánico no volverá a su estado gelificado original. Se emplean jabones metálicos para gelificar hidrocarburos líquidos pero los gomas resultantes no resultan apropiados para su utilización en motores a causa del elevado contenido metálico y la sensibilidad que posee la concentración del gel a los contaminantes tales como el agua y otros líquidos polares.
- 20.
- 25.

30. Nosotros hemos descubierto que se puede

- preparar un hidrocarburo líquido idóneo para ser utilizado como combustible en motores de combustión interna, incorporando en el líquido un material polímero que es solvatado por el líquido y contiene grupos polares que forman enlaces asociativos y producen de ese modo una estructura polímera degradada.

5. Por "enlaces asociativos" se entienden enlaces que se producen por atracción electrostática entre cargas polares y/o dipolares en los grupos polares y cuyos enlaces se pueden romper y volverse a producir sin cambiar la naturaleza de los grupos polares. Específicamente excluimos los enlaces covalentes que resultan de la participación de orbitales de electrones entre grupos polares.

10. La energía de enlace entre los grupos deberá ser al menos la correspondiente a la energía de los enlaces de hidrógeno formados entre grupos -OH de ROH en reacción con grupos -O- de ROR' en el hidrocarburo líquido, en el que R y R' son grupos alquilo. La energía de enlace no deberá ser comparable o mayor que la de un enlace covalente típico C-C. El hidrocarburo líquido puede contener una pequeña proporción de otros líquidos que pueden ser éteres, ésteres, cetonas y nitroparafinas, particularmente cuando la energía del enlace asociativo en el líquido hidrocarburo es mayor que el mínimo arriba indicado. No obstante, como la naturaleza del líquido produce un efecto en la energía del enlace asociativo de cualquier par de grupos particulares, disminuyendo la energía a medida que aumenta la po-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

laridad del líquido, los hidrocarburos líquidos a los que se aplica este invento no deberán contener una proporción sensible de líquido protalítico miscible como es el metanol.

5. Los grupos polares que pueden ser simples o compuestos pueden enlazarse asociativamente con grupos similares en el mismo tipo de polímero, o bien, el enlace asociativo pueda tener lugar entre pares de grupos polares de interacción complementarios, consistiendo preferentemente los grupos complementarios en diferentes polímeros que se mezclan con el líquido. La mezcla puede realizarse mezclando hidrocarburos líquidos que contengan cada uno, uno de los polímeros diferentes. Cuando se reposta un avión supone una ventaja realizar esta mezcla a medida que el líquido se traslada al avión, preferiblemente en la boca de admisión del avión o poco antes. De esta forma se mantiene al mínimo el bombeo del combustible gelificado.
- 10.
- 15.
20. Los grupos polares simples son aquellos que contienen un solo grupo polar y en general, y sujetos a las limitaciones arriba descritas, son grupos simples idóneos para degradar la estructura del polímero de una forma asociativa aquellos que proporcionan enlaces de hidrógeno y enlaces resultantes de la interacción entre iones o entre dipolos fuertes como son los que se derivan de pares de iones separados por carga.
- 25.
30. Son enlaces de hidrógeno apropiados, por ejemplo, aquellos que ocurren entre grupos hidroxilo,

carboxilo, amina, amida y mercaptan, bien entre un solo tipo o entre dos tipos de estos grupos, y entre uno de estos grupos y un grupo de éter oxígeno o tio éter o una base terciaria.

5. Los enlaces apropiados entre fuertes dipolos comprende aquellos que tienen lugar entre iones Zwitter, como son las betainas y sulfobetainas, sales de amonio cuaternario y sodio u otras sales metálicas de ácidos.
10. Son enlaces apropiados entre iones aquellos que tienen lugar entre bases cuaternarias y grupos de ácidos como son los ácidos carboxílico, sulfónico, fosfónico, semiésteres de sulfato y ésteres de fosfato, entre aminas y ácidos sulfónicos o fosfónicos y entre iones metálicos polivalentes, tales como Ca, Mg y Al y grupos de ácidos. Los enlaces asociativos entre tales iones son fuertes y aquellos que se producen entre bases de amonio cuaternario y semiésteres de ácidos sulfónico o sulfúrico, por ejemplo, representan los más fuertes que se pueden emplear en la puesta en práctica de este invento.
25. Los grupos polares compuestos pueden proporcionarse en el polímero solvatado mediante una pluralidad de grupos polares débiles que se refuerzan mutuamente como resultado de situarse en un segmento del polímero que es insoluble y por consiguiente en un estado abatido en el hidrocarburo líquido. Los grupos polares débiles que se pueden reforzar de este modo para proporcionar un grupo polar
- 30.

compuesto de enlace asociativo comprenden el éter oxígeno, éster carbonilo y nitrilo.

- Estos grupos polares, tanto si son simples como si son compuestos, deben hallarse presentes en los polímeros y respecto a estos grupos, los
5. polímeros deberán tener una funcionalidad media superior a 2 y, preferiblemente, superior a 10. En general, cuanto más débil sea la energía de enlace o mayor el peso molecular del polímero, tanto mayor
10. habrá de ser la funcionalidad del polímero; ésta puede ser de hasta 100 o más en polímeros de peso molecular de  $10^6$  o más que contengan grupos polares que producen enlaces de una fuerza media (v.g.,  $\text{COOH-NH}_2$ ) o más débiles.
15. La proporción de polímero empleada resulta idónea en el orden del 0,1 al 10% en peso del líquido que se ha de gelificar.
- Aun cuando hayan presentes iones metálicos en los polímeros utilizados en la composición
20. gelificada de este invento, debido a la gran eficacia del agente gelificante y su bajo contenido metálico, la proporción de metal así introducida en el hidrocarburo es muy baja y puede ser aceptable aún cuando el producto gelificado se utilice como combustible.
25. El polímero solvatado puede ser soluble en el líquido o hallarse en forma de partículas que son esponjadas por el líquido. En el primer caso las cadenas del polímero se enlazan por medio de enlaces
30. asociativos entre cadenas polímeras adyacentes y en

el último caso, las partículas esponjadas se enlazan entre sí mediante enlaces asociativos entre grupos polares en partículas adyacentes. En ambos casos, se forma una estructura polímera dimensional que es disuelta por el líquido y de este modo forma el gel.

5. Cuando el polímero es soluble en el líquido, el efecto de gelificación del polímero puede realizarse con la incorporación de partículas dispersas de material combustible que contenga también grupos polares que formarán enlaces asociativos en el grupo polar del polímero soluble. Las partículas proporcionan puntos nodales altamente funcionales en la estructura degradada. Es preferible que los grupos polares en las partículas sean complementarios a los del polímero disuelto para que los enlaces asociativos se realicen en general entre las partículas y el polímero disuelto.

10. Por consiguiente, en una modalidad preferida del invento, el polímero soluble que contiene grupos polares se emplea asociado con partículas polímeras esponjables por los líquidos orgánicos y contienen grupos polares complementarios.

15. En otra modalidad del invento, las partículas empleadas junto con el polímero soluble son de materia combustible que no es solvatada por el líquido y contiene grupos polares. Dichos materiales comprenden materias amorfas como son el negro de humo, compuestos asociados cristalinos o celulósicos fibrosos como es el producto de reacción de n-butirrolactona con aminas de cadena larga derivadas del

20. 25. 30.

aceite de coco, y materias orgánicas cristalinas como son los compuestos aromáticos mono- y polinucleares que contengan grupos carboxilo, hidroxilo, amino, amido, sulfónico, fosfónico y otros grupos polares.

5.

Es preferible que el tamaño de las partículas empleadas sea del orden de 0,01 a 5  $\mu$ ; cuando las partículas sean de polímero esponjable por el líquido, el esponjamiento puede dar por resultado un aumento de volumen de las partículas de hasta diez veces el volumen original, o más, pero la gama citada de tamaño de partícula preferible se refiere al tamaño de las partículas en estado sin esponjar.

10.

Es preferible que la proporción total de polímero que forma el gel en forma disuelta y/o particulada no sea mayor al 10% en peso del líquido que se ha de gelificar.

15.

El peso molecular del polímero soluble debe ser al menos de 10.000 (viscosidad media) y preferiblemente de 100.000 por lo menos. Cuando se emplea con una menor concentración el polímero deberá ser de mayor peso molecular que pueda ser de  $10^6$  o superior. No obstante, no se deberán emplear polímeros cuyos pesos moleculares sean superiores a  $10^6$  con concentraciones de más del 3% del peso del líquido.

25.

Las partículas de polímero esponjadas, tanto si actúan como gelificante primario o puntos nodales, comprenden apropiadamente polímero que sería soluble en el líquido pero que se degrada por los

30.

- enlaces covalentes o fuertemente asociativos de modo que, en ese caso, solo se esponja en el líquido. En este caso, el grado de esponjamiento dependerá de la densidad de degradación del polímero, que puede variar del 0,1 al 10% dependiendo de la naturaleza exacta del polímero y el líquido. Por densidad de degradación se entiende aquel porcentaje de unidades en una cadena polimérica que llevan una reticulación. La degradación del polímero en las partículas se puede conseguir empleando una proporción de monómero difuncional y mediante el uso de comonómeros que contengan grupos que se degraden mediante una ulterior reacción de condensación o mediante fuerte asociación.
5. Los procedimientos a seguir para preparar dispersiones de partículas poliméricas en líquidos orgánicos mediante polimerización en dispersión se describen, por ejemplo, en la Patente Británica Nº 941.305. Cuando las partículas hayan de ser esponjadas por hidrocarburo pueden prepararse mediante polimerización en dispersión en un líquido polar y después trasladarse al hidrocarburo líquido que se ha de gelificar. Cuando no hayan de ser esponjadas se pueden preparar en un hidrocarburo líquido.
10. El polímero utilizado en este invento será en general del tipo de adición de radical libre, puesto que este tipo es el más fácil de elaborar.
15. Para utilización en un hidrocarburo de naturaleza principalmente alifática son polímeros solvables idóneos los de ésteres de cadena larga de
- 20.
- 25.
- 30.

ácidos no saturados y de alcoholes no saturados, v. g., ésteres de estearilo, laurilo, octilo, 2-etilhexilo y hexilo de ácidos acrílicos o metacrílicos y los ésteres de ácidos de cadena larga correspondientes de alcohol vinílico, etc. También se puede emplear como monómeros una gama correspondiente de ésteres de cadena larga de alcoholes no saturados, v. g., vinil octadecil éter. Son también apropiados los polímeros de alquenos tales como el butadieno, isopreno e isobutileno y los polímeros no cristalinos de estileno y propileno.

Para empleo en hidrocarburos de naturaleza principalmente aromática se pueden emplear polímeros similares y, además, análogos de cadena más corta, v. g., polímeros de metacrilato de etoxietilo, metacrilato de metilo y acrilato de etilo. Otros polímeros apropiados comprenden aquellos de vinil bencenos tales como el estireno y vinil tolueno.

El término polímero, según se emplea en esta memoria, comprende también copolímeros y se pueden introducir grupos polares apropiados en proporciones idóneas en el polímero mediante el empleo de un comonómero que contenga dicho grupo. Los comonómeros idóneos para introducir grupos polares simples que sean ácidos comprenden los ácidos acrílico y metacrílico, anhídrido malaico, ácido vinil sulfónico, ácido estireno sulfónico, fosfato de vinilo y ésteres fosfónicos de compuestos no saturados que contengan OH como es el éster fosfónico de metacrilato de hidroxí isopropilo. Los comonómeros idóneos para

- introducir grupos polares simples que sean básicos comprenden la vinilpiridina, vinildimetilamina, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y metacrilato de butilaminoetilo terciario. Se pueden introducir grupos tales como las sulfonas mediante vinilmetilsulfona. Es preferible que se introduzcan los grupos fuertemente iónicos y dipolares después de haberse formado el polímero, v.g., mediante neutralización de grupos ácidos o cuaternización de grupos básicos.
- 5.
10. Los monómeros apropiados que contienen grupos polares débiles que combinados pueden proporcionar un grupo polar compuesto en la cadena de polímero solvatado comprenden el vinilmetiléter, vinilmetilcetona, metacrilato de metilo, acrilato de metilo,
15. metacrilonitrilo, cloruro de vinilo y acetato de vinilo. Tales monómeros pueden proporcionar una cadena o segmento secundarios que no solvatarán los hidrocarburos líquidos y que, por consiguiente, proporcionarán un grupo polar compuesto en la cadena principal del polímero solvatado por el hidrocarburo líquido.
- 20.
- Otra clase apropiada de polímeros de adición para utilización en este invento son los polímeros hidrocarburos como los derivados de los alquenos. Desgraciadamente la preparación de éstos implica normalmente polimerización iónica y como los grupos polares necesarios en el polímero final pueden interferir en el catalizador iónico utilizado en la polimerización, suele ser necesario preparar primero el polímero hidrocarburo y modificarlo después
- 25.
- 30.

- para introducir los grupos polares necesarios para el enlace asociativo. Los polímeros hidrocarburos idóneos son polímeros no cristalinos y copolímeros derivados de monómeros tales como el etileno, propileno, isobutileno, butadieno, isopropeno y otros  $\alpha$ -alquenos superiores, v.g., alquenos de cargas de elaboración de crudos. Como medida alternativa se puede emplear goma natural. Estos polímeros se modifican después para introducir los grupos polares deseados.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Cuando el polímero hidrocarburo contiene insaturación residual, se pueden introducir grupos polares mediante reacciones de adición, v.g., añadiendo tioles como son el ácido tioglicólico, aldehidos o halógeno o mediante epoxidación. En algunos de estos casos, los grupos así introducidos pueden necesitar modificación complementaria para proporcionar los grupos polares deseados; por ejemplo, los grupos halógenos o los grupos hidróxilos resultantes de la adición de aldehido, pueden modificarse de esa manera. De otro modo, se pueden introducir grupos por reacción de un carbeno que contenga un grupo apropiado de grupos no saturados en el polímero. Cuando no haya insaturación residual, o haya muy poca, se pueden introducir los grupos polares deseados en el polímero hidrocarburo mediante reacciones de sustitución, v.g., por halogenación, clorosulfonación, clorocarbonilación, fosforilación o maleinización. Cuando el polímero hidrocarburo contiene un anillo aromático, como en un copolímero de estireno, el grupo

polar deseado puede introducirse mediante sustitución aromática por las vías clásicas.

5. El polímero solvatado empleado en este invento puede ser, como alternativa adicional a un polímero de adición, un polímero de condensación como son los poliésteres, polísteres aromáticos e hidrocarburos aromáticos suponiendo que su peso molecular sea lo suficientemente elevada.

10. La concentración del gel que se ha de desarrollar en los líquidos orgánicos mediante la práctica de este invento puede variar de acuerdo con las exigencias particulares y circunstancias de utilización. Desde el punto de vista de reducir la propagación del fuego de un combustible derramado, son convenientes las concentraciones elevadas de gel pero
15. existe una limitación a la concentración del gel impuesta por la necesidad de tener que ser trasladado del depósito de combustible al motor. Este límite superior depende en un alto grado de la disposición
20. de depósitos de combustible y conductos de suministro -es evidente que se podrían estudiar instalaciones especiales para manejar combustibles de gran concentración de gel- pero una indicación general de la concentración de gel apropiada para llevar al
25. invento al terreno de la práctica pueda obtenerse del modo que sigue:-

30. Un cilindro de extremos abiertos, liso en su interior y de un diámetro de 20 cm y 20 cm de altura se pone de pie sobre una placa plana, formando al extremo inferior del cilindro una unión de estan

queidad con la placa. Entonces se llena el cilindro con el líquido gelificado de experimentación. Después de dejar que el líquido repose durante un tiempo suficiente para que se reforme la estructura del gel, se levanta el cilindro verticalmente para dejar la masa de líquido gelificado sobre la placa sin soporte alguno. Esta masa sin sustentación se derrumbará y extenderá sobre la placa. Si la masa se extiende hasta un grado tal que la capa resultante tenga tan solo un milímetro o menos de grosor por término medio, la concentración del gel es entonces insuficiente para que suponga una mejora digna de mención respecto a seguridad. Si la masa retiene una altura máxima de por lo menos 10 cm, esto es indicativo de que se necesitarían instalaciones de combustible especialmente diseñadas, v.g., depósitos flexibles bajo presión externa para manejar el gel como combustible para aviación. Si el líquido gelificado se extiende hasta tal grado que el grosor medio es del orden de 0,5 a 5 cm, esto es indicativo de que supondrá una notable mejora respecto a seguridad y que puede alojarse en instalaciones de combustible normales o modificadas.

A continuación se ilustra el invento mediante los ejemplos que siguen en los que las partes y proporciones se dan en peso. Todos los combustibles descritos resultaron satisfactorios al almacenarse en depósitos de combustible de aviones y podían bombearse para su consumo por los motores de turbina de gas de aviones.

Ejemplo 1

Se mezcló una solución al 5% de copolímero de metacrilato de estearilo y metacrilato de dimetilaminoetilo (98:2) PM 500.000 en keroseno con un peso igual de una solución al 5% de un copolímero de metacrilato de estearilo y ácido metacrílico (98:2) PM 500.000 en keroseno. La mezcla resultante desarrolló una estructura de gel que se disgregó bajo esfuerzo cortante y se volvió a formar rápidamente cuando desapareció el esfuerzo. Una masa del gel ardió sin fluir.

Ejemplo 2

Se reflujo durante 30 minutos una mezcla de 120 partes de acetona, 80 partes de isopropanol, 25,7 partes de metacrilato de estearilo, 0,92 partes de dimetacrilato de glicol, 0,5 partes de peroxidicarbonato de isopropilo y 45 partes de una solución al 45% de metacrilato de polimetilo terminado en carboxilo PM = 10.000 reaccionado con metacrilato de glicidilo. Una mezcla de 141,6 partes de metacrilato de estearilo, 5,14 partes de dimetacrilato de glicol y 3 partes de peroxidicarbonato de isopropilo se alimentó a la vuelta del reflujo en 3,5 horas y se continuó refluendo durante 0,5 horas más. El producto era una dispersión al 45% de partículas de un polímero degradado estabilizado en la mezcla de acetona/isopropanol por las cadenas de metacrilato de polimetilo solvatado unidas al mismo. Se separó un 90% del líquido orgánico y se añadió al polímero a keroseno en una proporción del 10% del peso del keroseno.

Las cadenas de metacrilato de polimetilo inicialmente solvatadas por la mezcla de acetona/isopropanol se abrieron pero las partículas de polímero se esponjaron por la acción del keroseno y se formó un gel que se disgregaba bajo esfuerzo cortante y se volvía a formar rápidamente una vez que desaparecía el esfuerzo. Una masa de gel aadió sin fluir.

5.

### Ejemplo 3

Se preparó un látex de un copolímero de acrilato de 2-etilhexilo y ácido acrílico (9:1) de un peso molecular de  $4 \cdot 10^6$  (peso por término medio) mediante polimerización en emulsión acuosa. Se disolvió el copolímero en keroseno añadiendo el látex a la mezcla de reflujo de keroseno y ciclohexano en la proporción de 9:1 a tal velocidad que no se acumuló agua en la mezcla de reflujo. A una concentración de 2,5% el copolímero gelificó débilmente al keroseno debido a la formación de enlaces asociativos entre los grupos carboxílicos.

10.  
15.

20.

### Ejemplo 4

Se preparó un latex de un copolímero de estireno/butadieno/ácido acrílico 60/30/10 mediante polimerización en emulsión acuosa. Este látex se trasladó a keroseno por el método descrito en el Ejemplo 3 pero debido a la degradación cástica por el componente de butadieno, las partículas de polímero no se disolvieron sino que se dispersaron y fueron esponjadas por el keroseno. Se preparó un látex de un copolímero de acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de dimetilaminoetilo (4:1) PM 500.000 mediante

25.

30.

- polimerización en emulsión acuosa y se disolvió el copolímero en keroseno como en el Ejemplo 3. Cuando una dispersión al 1,0% en keroseno del copolímero que contenía carboxilo se mezcló con un volumen
5. igual de una solución al 1,0% en keroseno del copolímero que contenía amina, se formó un gel debido al enlace asociativo entre los grupos carboxílicos de las partículas esponjadas y los grupos de amina del copolímero disuelto.

10.

Ejemplo 5

- Se dispersaron 8 partes de negro de humo en 100 partes de una solución al 2% en keroseno del copolímero que contenía amina descrito en el Ejemplo 4. Se formó un gel fuerte por enlace asociativo entre los grupos de amina del copolímero y los grupos carboxílicos presentes en la superficie de las partículas de negro de humo.
- 15.

Ejemplo 6

- Se mezcló una solución al 0,5% de N-cooxihidroxibutiramida en keroseno con una solución al 0,5% en keroseno del polímero descrito en el Ejemplo 3 a 50°C. Se dejó enfriar la solución a la temperatura del ambiente a la que se cristalizó el N-cooxihidroxibutiramida en forma de partículas dispersas. Se
- 20.
25. formó un gel por el enlace asociativo entre los grupos de amida de las partículas y los grupos carboxílicos del copolímero soluble.

Ejemplo 7

- Se añadió 1 parte de acetato de calcio a
30. 100 partes de una solución al 1% en keroseno del po

límero descrito en el Ejemplo 3 a 140°C. Se destiló ácido acético y cuando se enfrió la solución a temperatura ambiente se formó un gel como resultado de la degradación asociativa de los grupos carboxilos del copolímero disuelto por la formación de sal cálcica.

Ejemplo 8

Se calentaron 500 partes de una solución al 1% en keroseno del copolímero que contenía amina descrito en el Ejemplo 4 a 120°C y se añadió 1 parte de propano sulfonato. La mezcla se mantuvo a 120°C durante dos horas. Cuando se hubo enfriado la solución a temperatura del ambiente se formó un gel debido al enlace asociativo entre los grupos de ión de Zwitter de sulfobetaina.

Ejemplo 9

Se preparó una solución al 1% en keroseno de un copolímero de acrilato de 2-etilhexilo, ácido acrílico y metacrilato de dimetilaminoatilo (96:2:2) PM  $3 \cdot 10^6$  por el método descrito en el Ejemplo 3. La solución se gelificó por el enlace asociativo entre los grupos carboxilos y de amina del copolímero.

Ejemplo 10

Se preparó un copolímero mixto de acrilato de 2-etilhexilo y acrilamida (90:10) PM  $2 \cdot 10^6$  y se disolvió en keroseno según se describe en el Ejemplo 3. Se gelificó una solución al 1% por el enlace asociativo entre los grupos de amida del copolímero disuelto.

30.

Ejemplo 11

5. Se disolvieron 5 partes de un copolímero de metacrilato de laurilo y metacrilato de hidroxipropilo (1:1) PM  $2.10^6$  en 95 partes de keroseno caliente (60 - 70°C). Al enfriarse a temperatura ambiente se formó un gel débil por el enlace asociativo de los grupos hidroxilos del copolímero.

Ejemplo 12

10. Se mezcló una solución al 1% en decahidro naftaleno del copolímero que contenía carboxilo descrito en el Ejemplo 3 con una solución al 1% de decahidronaftaleno del copolímero que contenía amina descrito en el Ejemplo 4, en una proporción de 5:1. Se formó un gel similar, para más débil, empleando 15. soluciones al 0,5%.

Ejemplo 13

20. Se reemplazó el copolímero que contenía amina utilizado en el Ejemplo 12 por un copolímero de acrilato de 2-etilhexilo y piridina (4:1) PM 500.000. Se obtuvieron resultados virtualmente similares como resultado del enlace asociativo entre el ácido y los grupos básicos.

Ejemplo 14

25. Se preparó una dispersión de partículas de un copolímero de anhídrido maleico y estireno (1:1) PM  $2.10^6$  mediante polimerización en dispersión de los monómeros en keroseno. Entonces se hizo reaccionar el copolímero particulado en el keroseno añadiendo didodecilamina en la proporción de 2:3,5 y 30. calentando la mezcla a una temperatura de 100°C. La

amida sustituida resultante era soluble en el keroseno. Una solución al 3% del copolímero reaccionado en keroseno se gelificó por el enlace asociativo entre los grupos carboxilos de la amida.

5.

Ejemplo 15

Se calentaron a 140°C 500 partes de una solución al 2% en keroseno de la amida sustituida descrita en el Ejemplo 14 y se añadieron 2 partes de acetato de cinc. Se separó por destilación ácido acético y al enfriarse el compuesto a la temperatura del ambiente se formó un gel como resultado de la reticulación asociativa de los grupos carboxilos de la amida por la formación de sal de cinc.

10.

Ejemplo 16

Se añadió 1 parte de sulfato de dimetilo a 500 partes de una solución al 1% en keroseno del copolímero que contenía amina descrito en el Ejemplo 4 y se calentó la mezcla a 60°C durante 1 hora y después se enfrió a temperatura ambiente. La sal polimérica de amonio cuaternario así formada se trató con una resina básica cambiadora de iones para formar el hidróxido de amonio cuaternario. Se mezcló esta solución con un peso igual de una solución al 1% de un copolímero de acrilato de 2-etilhexilo y ácido sulfónico de vinilo (95:5) PM 2.10<sup>6</sup> en keroseno. La mezcla resultante era un gel muy fuerte debido al fuerte enlace asociativo entre los grupos de ácido y los grupos de hidróxido de amonio cuaternario.

20.

25.

Ejemplo 17

30.

Se diluyó una solución de 7 partes de un

copolímero injertado de metacrilato de polilaurilo (PM 10<sup>6</sup>) y metacrilato de polimetilo (PM 10.000) - un término medio de 30 cadenas/esqueleto - en 20 partes de xileno, con 73 partes de hidrocarburo alifático (temperatura de ebullición 140 - 190°C). El esqueleto del metacrilato de polilaurilo del copolímero permaneció solvatado por la mezcla de hidrocarburos, pero las cadenas secundarias de metacrilato de polimetilo se abatieron y los dipolos débiles de los grupos carbonilos del éster de la cadena secundaria se reforzaron unos a otros en grupos polares compuestos. Se formó un gel por el enlace asociativo entre estos grupos polares compuestos en el esqueleto.

15. El keroseno empleado en los ejemplos anteriores era keroseno para aviación (Avtur/50). Se obtuvieron resultados similares empleando kerosenos para aviación de los tipos conocidos como JPI y JPS, gasolina para turbinas de aviación (Avtag) y la gasolina ampliamente diluida conocida como JPA.

20. Cuando los líquidos gelificados descritos en los ejemplos se obtienen mezclando dos soluciones polímeras, al repostar un avión se puede hacer esta mezcla alimentando simultáneamente los líquidos al avión e incorporándolos en la boca de admisión de combustible o poco antes.

#### NOTA

25. Describa suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones an

teriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en

5. Inglaterra, con fecha y número siguientes: 20 de junio de 1967, nº 26446/67; y que fué completada el 12 de junio de 1968, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del

10. referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR HIDROCARBUROS LÍQUIDOS GELIFICADOS"; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1º.- Procedimiento para preparar hidrocarburos líquidos gelificados, apropiados para su utilización como combustibles en motores de combustión interna, caracterizado porque a los citados hidrocarburos líquidos se añade un material polimérico que es solvatado por el líquido y contiene grupos polares

20. que forman enlaces asociativos, gelificándose el líquido mediante la estructura del polímero degradado resultante.

25. 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los grupos polares forman enlaces asociativos con una energía de enlace correspondiente al menos a los enlaces de hidrógeno formados entre grupos -OH de R<sub>1</sub>NH en reacción con grupos -O- de R<sub>2</sub>O<sup>\*</sup> en el hidrocarburo líquido en los que R y R<sup>\*</sup> son grupos alquilo, pero inferior a la de un enlace covalente C-C.

30.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> o 2<sup>a</sup>, caracterizado porque el material polímero solvatado se disuelve en el líquido.

5. 4<sup>a</sup>.-Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> o 2<sup>a</sup>, caracterizado porque el material polímero solvatado se esponja por el líquido.

10. 5<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> o 2<sup>a</sup>, caracterizado porque parte del material polímero solvatado se disuelve en el líquido y parte se halla en forma de partículas esponjadas.

15. 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 3<sup>a</sup>, caracterizado porque se incorporan también partículas dispersas de material combustible no solvatado que contiene grupos polares que forman enlaces asociativos con grupos polares del material polímero disuelto.

20. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup>, caracterizado porque los grupos polares que forman enlaces asociativos son de tipos diferentes pero complementarios.

25. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado porque los grupos polares que forman los enlaces asociativos son de tipos diferentes pero complementarios, hallándose cada tipo contenido en un polímero diferente.

9<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 8<sup>a</sup>, caracterizado porque se añade de un 0,1 a un 10% en peso de material polímero solvatado.

30. 10<sup>a</sup>.- Procedimiento para preparar hidrocarburo

buros líquidos gelificados; tal y como que da sustan-  
cialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a  
máquina por una sola cara.

Madrid

20 JUN 1938

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

A. GOMEZ A. DE HARO  
D.º de Firmas y S.º de Firmas