

1er. CERTIFICADO DE ADICION
=====

ICI Case Nº PV 22242 - SPAIN

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <i>6e 10</i>
SUBCLASE <i>9</i>

384400

Memoria Descriptiva

sobre:



Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 365.923, presentada el 11 de abril de 1969, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COMBUSTIBLE DE HIDROCARBURO LIQUIDO".

Solicitante:

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

Esta invención se relaciona con combustible para aviones mejorados, a base de hidrocarburos líquidos.

Los vapores de combustibles para aviones a base de hidrocarburos líquidos de bajo punto de inflamación, que son fácilmente quemados, constituyen un peligro principal

5.



384400

5. bajo condiciones de estallido. Este peligro puede reducirse en algún grado mediante el empleo de combustibles a base de hidrocarburos líquidos de punto de inflamación no inferior a 32,2°C pero incluso entonces, las nieblas de dichos combustibles que se forman, cuando el líquido se somete a condiciones de choque, entra fácilmente en combustión.

10. En la solicitud principal de patente de invención en España Nº 365.923, se describe como puede reducirse la tendencia de combustibles para aviones a base de hidrocarburos líquidos para formar nieblas cuando dichos combustibles están sometidos a condiciones de choque, disolviendo en el combustible un polímero de peso molecular superior a 10^6 (viscosidad media) o de viscosidad intrínseca superior a 2,5 dcl/gr. en una concentración tal que existe una superposición molecular del
15. polímero disuelto. Como en la solicitud principal se ha descrito el término "superposición molecular" describe la condición en la cual la densidad del segmento del polímero disuelto en el líquido es sustancialmente uniforme en una escala molecular, correspondiendo esta condición a concentraciones en y por encima de
20. aquella en la cual los centros de masa de las moléculas polímeras están separados, en promedio, en dos veces el radio de giro de las moléculas polímeras.

25. Se ha descubierto ahora que en los combustibles descritos y reivindicados en la solicitud española principal antes citada, puede reducirse adicionalmente la tendencia a la formación de nieblas si el polímero disuelto contiene grupos polares que forman enlaces intermoleculares asociativos entre sí cuando el líquido se somete a esfuerzo cortante. Se cree que los enlaces intermoleculares asociativos reducen la rotura en gotita
30. y la ulterior formación de niebla.

384400



- A bajas concentraciones de grupos polares en el combustible, es todavía un líquido de flujo libre bajo las condiciones de pequeño esfuerzo cortante y se cree que solamente bajo condiciones de elevado esfuerzo cortante, las cuales surgen cuando el combustible se somete a choque, es cuando se forma una estructura altamente reticulada resultante de la asociación intermolecular. Sin embargo, a medida que la concentración de grupos polares en el combustible se incrementa, están presentes más asociaciones intermoleculares incluso en condiciones de pequeño esfuerzo cortante y en las concentraciones superiores de grupos polares empleadas en esta invención, el líquido llega a exhibir algunas indicaciones de una ligera estructura de gel, incluso en condiciones de bajo esfuerzo cortante. Un incremento adicional en la concentración de grupos polares en el combustible, se traduce en que dicho combustible exhibe una estructura de gel como se describe y reivindica en la patente española Nº 355.225, pero la presente invención no se dirige a los combustibles gelificados de dicha patente de invención española. En una forma preferida de la presente invención, el combustible es un líquido de flujo libre bajo las condiciones de pequeño esfuerzo cortante.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Por el término "enlaces asociativos" se quiere dar a entender aquellos enlaces que surgen de la atracción electrostática entre cargas monopolares y/o dipolares en los grupos polares, siendo estos enlaces unos que pueden romperse y volverse a formar sin que cambie la naturaleza de los grupos polares. Específicamente, se excluyen a los enlaces covalentes que proceden del compartimiento de órbitas electrónicas entre grupos polares.
- 25.

- La energía de enlace entre los grupos debe-
- 30.

384400 17



- rá ser como mínimo la correspondiente a la energía de los enlaces de hidrógeno formados en el líquido hidrocarburo entre grupos-OH de ROH que reaccionan con los grupos -O- de ROR', en donde R y R' son radicales alquilo. La energía de enlace no deberá ser comparable con la energía de un enlace covalente C-C típico y realmente no deberá ser superior a dicha energía. El líquido hidrocarburo puede contener una proporción pequeña de otros líquidos, tales como éteres, ésteres, cetonas y nitro-parafinas, en particular cuando la energía del enlace asociativo en el líquido hidrocarburo fuese más elevada, por otra parte, que el límite mínimo antes establecido. Sin embargo, puesto que la naturaleza del líquido tiene un efecto sobre la energía de enlace asociativo de cualquier par particular de reagrupaciones, disminuyendo la energía a medida que aumenta la polaridad del líquido, los líquidos hidrocarburos a los cuales se aplica esta invención no deberán contener una proporción sustancial de un líquido protolítico miscible, tal como metanol.

- Los grupos polares puede enlazarse asociativamente con grupos similares en el mismo tipo de polímero o el enlace asociativo puede estar entre pares de grupos polares de interacción complementarios, estando cada uno de los grupos complementarios, preferiblemente en polímeros diferentes que están mezclados en el líquido. Naturalmente, los polímeros diferentes deberán ser compatibles en el líquido para proporcionar una solución homogénea.

- Los grupos polares adecuados para reticular asociativamente la estructura polimérica, son aquellos que proporcionan enlaces de hidrógeno y enlaces resultantes de la interacción entre monopolos, tales como iones o entre dipolos fuertes, tales como los proporcionados por grupos nitrilo, nitro,



384400

sulfona y residuos aromáticos sustituidos con éstos grupos y pares iónicos.

5. Por ejemplo, los enlaces de hidrógeno adecuados son los constituidos entre grupos hidroxilo, carboxilo, amina, amida, uréido, uretano y mercaptano, bien entre un tipo solamente o bien entre dos tipos de estos grupos, y entre uno de estos grupos y un oxígeno de éter o de éster o grupo tioéter o una base terciaria.

10. Los enlaces adecuados entre dipolos fuertes proporcionados por pares iónicos, incluyen a los formados entre iones Zwitter, tales como betainas y sulfo-betainas, sales de amonio cuaternario y sales sódicas o de otros metales de ácidos.

15. Enlaces adecuados entre iones son los formados entre bases cuaternarias y grupos ácido, tales como ácidos carboxílicos, sulfónicos, fosfónicos y semiésteres de sulfatos y ésteres de fosfatos, entre aminas y ácidos sulfónicos o fosfónicos y entre iones de metales polivalentes, tales como Ca, Mg y Al y grupos ácido. Los enlaces asociativos entre tales iones son fuertes y aquellos entre, por ejemplo, bases de amonio cuaternario y semiésteres de ácidos sulfónicos o sulfúricos, representan los enlaces más fuertes que pueden utilizarse en la aplicación de esta invención.

25. Con respecto a los grupos polares, los polímeros deberán tener un número promedio de funcionalidad superior a 10, es decir, cada molécula polimérica deberá contener una media de más de 10 grupos polares. En general, cuanto más débil sea la energía de enlace de los grupos polares o cuanto más grande sea el peso molecular del polímero, más elevada será la funcionalidad del polímero, con preferencia superior a 100.

30. Particularmente, los grupos polares son re-

384400



lativamente oleofílicos; por este término se quiere dar a entender que cuando el grupo está presente en un compuesto de fórmula CH_3X , en la que X representa el grupo polar, el compuesto no es miscible en todas las proporciones con agua, a temperatura ambiente.

Convenientemente, la proporción de polímero utilizada está comprendida entre 0,01 y 1 % en peso, del combustible líquido.

- El requerimiento básico consiste en que la
10. concentración del polímero sea como mínimo la requerida para una superposición molecular, pudiéndose determinar dicha concentración por un ensayo en el que se determina la viscosidad de una gama de soluciones de polímero en el combustible en un viscosímetro cilíndrico concéntrico, cónico y plano, (por ejemplo, un reogoniómetro Weisenberg o un reómetro Contraves) a esfuerzos cortantes que cubren la gama $20 - 20.000 \text{ seg}^{-1}$. En relación con cada solución, la viscosidad se traza contra el esfuerzo cortante y se extrapola arbitrariamente la curva a un esfuerzo cortante de cero. Las viscosidades para un esfuerzo cortante cero se trazan entonces contra la concentración en escalas log/log. Las escalas log/log cuando se trazan para concentraciones estrechamente espaciadas muestran un punto de retroceso en el cual se presenta una viscosidad anormal. Las concentraciones adecuadas de polímero para utilizarse en los combustibles modificados son de 1 a 10
15. veces la proporción en la cual ocurre este punto de retroceso y preferiblemente, de 1,5 a 5 veces la proporción en la cual se presenta dicho punto de retroceso.
- 20.
- 25.

Desde luego, en este ensayo es necesario eliminar, durante la determinación de la viscosidad, los enlaces intermoleculares asociativos. Esto puede conseguirse añadiendo a

30.

384400



la solución en la cual se llevan a cabo las determinaciones, un compuesto alquílico de bajo peso molecular que contiene, por molécula, un grupo polar que interactúa preferencialmente con los grupos polares en la molécula polimérica, y bloquea de este modo la tendencia de los grupos polares en el polímero a auto-asociarse.

Por ejemplo, cuando los enlaces intermoleculares asociativos implican grupos carboxilo, los compuestos de bajo peso molecular pueden ser una amina grasa, reaccionando entonces los grupos carboxilo con los grupos amina preferencialmente. Alternativamente, puede emplearse un alcohol, tal como metanol, pero en este caso, y debido a la energía relativamente baja del enlace carboxilo-hidroxilo, se requiere un gran exceso estequiométrico del alcohol. Desde luego, el compuesto de bajo peso molecular deberá ser soluble en el combustible para avión utilizado en el ensayo.

La resistencia de una solución a la formación de gotitas por choque, puede determinarse también mediante un simple ensayo, en el cual una muestra de 10 ml del combustible modificado, se deja caer, gota a gota, en una corriente fina, desde una altura de 2 metros, al interior de un recipiente cilíndrico hueco de 17 cm de diámetro y 21 cm de altura, estando sus paredes revestidas con un papel absorbente. Con el fin de facilitar la observación, a la muestra de combustible se adiciona una pequeña cantidad de colorante soluble. La densidad y tamaño de las manchas producidas en el papel por las gotitas rebotadas de la muestra, proporcionan una indicación de sus características de formación de niebla. La concentración polimérica mínima en la cual no se forma prácticamente ninguna mancha sobre el papel absorbente, constituye la concentración mínima útil y en los com-

384400

17



bustibles para aviones, la concentración de polímero deberá ser de 1 a 10 veces esta concentración mínima, con preferencia de 1,5 a 5 veces.

- La concentración de grupos polares en el combustible líquido deberá estar en la gama de 10^{-7} - 10^{-4} g.moles de grupo por gramo de combustible. Cuando la energía de enlace entre los grupos polares es relativamente pequeña, por ejemplo, tal como ocurre entre el oxígeno de éster y grupos carboxilo o hidroxilo, la concentración de grupos en el combustible será normalmente la del extremo superior de dicha gama. Cuando la energía de enlace entre los grupos es relativamente elevada, por ejemplo, como ocurre entre fuertes dipolos, la concentración de grupos en el combustible será normalmente la del extremo inferior de la mencionada gama. Con energías de enlace medias, por ejemplo, como las que se presentan entre grupos carboxilo o hidroxilo o entre grupos carboxilo y amina, la concentración de grupos será normalmente una concentración que oscila en el punto medio de la citada gama.
- 5.
- 10.
- 15.

- Incluso, cuando están presentes iones metálicos en los polímeros utilizados en la composición de esta invención, la proporción de metal así introducida en el hidrocarburo, debido a la alta eficacia del polímero y su bajo contenido en metal, es muy pequeña y puede aceptarse incluso en combustibles para aviones.
- 20.

- Los polímeros empleados en esta invención serán generalmente del tipo de adición por radicales libres, ya que estos son los más simples de fabricar en presencia de grupos polares.
- 25.

- Para emplearse en los hidrocarburos de una naturaleza alifática principalmente, los polímeros solubles ad-
- 30.

3844007 NOV 1970



cuados son los ésteres de cadena larga (es decir, superior a C_5) de ácidos insaturados y de alcoholes insaturados, por ejemplo, ésteres de estearilo, laurilo, octilo, 2-etilhexilo y hexilo de ácido acrílico y metacrílico y los correspondientes ésteres de

5. cadena larga de alcohol vinílico, tal como estearato de vinilo, etc. Igualmente, como monómeros puede utilizarse una gama correspondiente de ésteres de cadena larga (en este caso superior a C_3) de alcoholes insaturados, por ejemplo, viniloctadeciléter. También, son adecuados los polímeros de alquenos, tales como buta-

10. dieno, isopreno e isobutileno, y los polímeros no cristalinos de etileno y propileno.

Para utilizarse en los hidrocarburos de una naturaleza aromática principalmente, pueden emplearse polímeros similares y, en adición, análogos de cadena más corta, por ejemplo, polímeros de metacrilato de etoxietilo, metacrilato de metilo y acrilato de etilo. Otros polímeros adecuados incluyen a los de vinilbencenos, tales como estireno y viniltolueno.

15.

El término "polímero", tal como se emplea más arriba, incluye a los copolímeros; en el polímero pueden introducirse proporciones adecuadas de grupos polares apropiados mediante el uso de un comonomero que contiene a dicho grupo. Los comonomeros adecuados para la introducción de simples grupos polares que son acídicos, incluyen a los ácidos acrílico y metacrílico, anhídrido maleico, ácido vinilsulfónico, fosfato de vinilo y fosfonatos de compuestos insaturados que contienen OH, tal como el fosfonato de metacrilato de hidroxisopropilo.

20.

25.

Los comonomeros adecuados para la introducción de simples grupos polares que son básicos, incluyen a la vinilpiridina, vinildietilamina, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y (met)acrilato de terc-butilaminoetilo. Los grupos ta-

30.

384400



5. las como sulfonas pueden ser introducidos mediante vinilmetil-sulfona. Los grupos fuertemente iónicos y dipolares se introducen con preferencia después de la formación del polímero, por ejemplo, por neutralización de grupos ácidos o cuaternización de grupos básicos.

10. Otra clase de polímeros de adición adecuada para utilizarse en esta invención, son los polímeros hidrocarbonados, tales como los derivados de alquenos. Desafortunadamente, la preparación de estos polímeros implica normalmente una polimerización iónica y puesto que los grupos polares requeridos en el polímero final pueden interferir con el catalizador inónico empleado en la polimerización, es normalmente necesario preparar primero el polímero hidrocarbonado y a continuación modificarlo para introducir los grupos polares requeridos para el enlace asociativo.

15. Los polímeros hidrocarbonados adecuados son los polímeros y copolímeros no cristalinos derivados de monómeros tales como etileno, propileno, isobutileno, butadieno, isopreno y otros alfa-alquenos superiores, por ejemplo, alquenos procedentes del petróleo. Alternativamente, pueden utilizarse caucho natural y otros cauchos sintéticos, Estos polímeros se modifican posteriormente para introducir los grupos polares deseados.

20. Cuando el polímero hidrocarbonado contiene insaturación residual, los grupos polares pueden introducirse por reacciones de adición, por ejemplo, por adición de iones, tal como ácido tioglicólico, aldehidos o halógeno, o por epoxidación. En algunos de estos casos, los grupos así introducidos pueden necesitar una ulterior modificación para proporcionar los grupos polares deseados; por ejemplo, los grupos halógeno o los grupos hidroxilo resultantes de la adición de aldehido pueden ser modificados de este modo. Alternativamente, los grupos pue-

25.

30.

384400



den ser introducidos por reacción de un carbeno que contiene un grupo apropiado con grupos insaturados en el polímero. Cuando existe poca o ninguna insaturación residual, los grupos polares deseados pueden introducirse en el polímero hidrocarbonado por reacciones de sustitución, por ejemplo, por halogenación, cloro-sulfonación, cloro-carbonilación, fosforilación o maleinización. Cuando el polímero hidrocarbonado contiene un anillo aromático, tal como en un copolímero de estireno, el grupo polar deseado puede introducirse a través de una sustitución aromática por las vías clásicas.

El polímero soluble utilizado en esta invención, y como una alternativa más a un polímero de adición, puede ser un polímero de condensación, tal como un poliéster o polietileno alifático, a condición de que su peso molecular sea bastante elevado.

El polímero deberá ser soluble en el combustible y, en general, la solubilidad en el combustible de hidrocarburo líquido del polímero libre de los grupos polares de interacción deberá ser tal que la temperatura t_g del sistema sea inferior a la temperatura en la cual la solución se ha de someter probablemente, o de otro modo existe un peligro de precipitación del polímero. La relación de polímero-disolvente a la temperatura t_g , es explicada por P.J.Flory en "Principios de la Química de Polímeros" en las páginas 612 - 615. En los aviones a chorro, la temperatura más baja a la cual el combustible ha de someterse probablemente es de -50°C aproximadamente.

Los combustibles a base de hidrocarburos líquidos adecuados de punto de inflamación en $32,2^{\circ}\text{C}$ como mínimo, a los cuales puede aplicarse esta invención, incluyen a los combustibles de aviación a turbina de grado JP-8 (punto de infla-

384400



5. mación mínimo 43,3°C) tal como se especifica en la especificación militar USA MIL-T-83133, grado JP-5 (punto de inflamación mínimo 60°C.) tal como se indica en la especificación militar USA MIL-T-5624G, grados Jet A y Jet A-1 (punto de inflamación mínimo 43,3°C) como se indica en la especificación ASTM D.1655/66T y grado AVTUR - NATO código N° F-35 (punto de inflamación mínimo 37,8°C) como se indica en el Ministerio Británico de Especificación Aérea N° D.Eng.R.D.2494 (4ª edición).

10. La invención se ilustra por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las proporciones y porcentajes se indican en peso.

EJEMPLO 1
=====

15. Una mezcla de 64 partes de agua, 16 partes de acetona, 19 partes de acrilato de 2-etilhexilo, 1 parte de ácido acrílico y 0,5 partes de Manoxolot (dioctilsulfosuccinato de sodio), se agita y calienta a 70°C, bajo nitrógeno, durante 5 minutos. A continuación la mezcla se enfría a 18°C en un baño refrigerante y se añade una solución de 0,02 partes de persulfato amónico en 0,8 partes de agua, seguido por la adición de una
20. solución de 0,03 partes de ditionito sódico en 0,8 partes de agua. La temperatura se eleva a 28°C aproximadamente en 5 - 10 minutos, bajando a continuación. La mezcla se agita durante 1 hora y se filtra entonces a través de muselina para dar una dispersión con un contenido en sólidos del 20 % de un copolímero de
25. acrilato de 2-etilhexilo y ácido acrílico, 95 : 5.

Se calientan 98 partes de keroseno para aviación (Avtur) a 160°C y se añade, gota a gota, durante 30 minutos, 10 partes de la dispersión acuosa preparada por el método

384400



5. descrito anteriormente, eliminándose simultáneamente el agua por destilación azeotrópica. Después de enfriar se obtiene una solución al 2% del copolímero acrílico en Avtur. La solución exhibe una estructura análoga a un gel pero tras dilución con Avtur proporciona unos líquidos de flujo libre que exhiben un comportamiento de supresión de niebla/fuego a concentraciones tan bajas como del 0,1 %.

EJEMPLOS 2 - 13
=====

10. En la siguiente tabla, se muestran polímeros preparados por el método del ejemplo 1, indicándose dichos polímeros en la columna 1, la composición en peso, en la columna 2, la temperatura de polimerización en la columna 3, el peso molecular (o V.I.) en la columna 4, proporcionando dichos polímeros un comportamiento de supresión niebla/fuego a las concentraciones indicadas en la columna 5 cuando se disuelven en Avtur por el método del ejemplo 1.

384400



<u>EJEMPLO</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
2	2-EHA AA	95:5	0-5°C	3×10^6	0,01 %
3	2-EHA AA	93:7	30-35°C	1×10^6	0,2 %
4	2-EHA AA	98:2	0-5°C	3×10^6	0,05 %
5	2-EHA AA	99:1	0-5°C	3×10^6	0,1 %
6	2-EHA AA	99,5:0,5	0-5°C	3×10^6	0,1 %
7	2-EHA AN	90:10	20-25°C	1×10^6	0,15 %
8	2-EHA AN	85:15	20-25°C	1×10^6	0,15 %
9	2-EHA AN	98:2	20-25°C	1×10^6	0,5 %
10	2-EHA HEMA	95:5	20-25°C	1×10^6	0,5 %
11	Alfol MA AA	95:5	20-25°C	1×10^6	0,2 %
12	Octoato de vinilo AA	95:5	20-25°C	$1,5 \times 10^6$	0,2 %
13	Viniliso- butilen- éter AA	95:5	20-25°C	$1,5 \times 10^6$	0,2 %

NOTA: 2-EHA AA = Acrilato de 2-etilhexilo
ácido acrílico

AN = Acrilonitrilo

HEMA = Metacrilato de hidroxietilc

Alfol MA = Metacrilato de alquiloC₁₂₋₁₄

384400 17 NOV



EJEMPLO 14
=====

Se alquila poliestireno (peso molecular 2 millones) con octano-1, usando trifluoruro de boro como catalizador para dar un polímero que porta, en promedio, 1,2 cadenas octílicas por residuo de estireno. El polímero resultante se disuelve en un hidrocarburo alifático de elevado punto de ebullición (punto de ebullición 150 -200°C) a una concentración del 2 %, y se trata con oleum al 100 %, a 0°C, con el fin de introducir grupos ácido sulfónico en el polímero, para dar una relación C : S de 99,9 : 0,1 en peso. La solución resultante, cuando se diluye con Avtur, posee unas características de supresión de fuego a concentraciones de polímero tan bajas como del 0,2 % . El tratamiento de la solución con metóxido sódico proporciona la sal sódica del polímero que es eficaz a concentraciones tan pequeñas como del 0,15 % en peso.

EJEMPLO 15
=====

Por el método del ejemplo 1, se prepara un copolímero de 95 partes de acrilato de 2-etilhexilo y 5 partes de vinilpiridina, excepto que la polimerización tiene lugar en presencia de un surfactante adicional, Tergitol N.P.A.O. El polímero de peso molecular 1×10^6 se disuelve en Avtur por el método del ejemplo 1, para dar una solución al 2 % de polímero.

Cuando soluciones de este polímero que contiene amina en la misma concentración que cualquiera de las soluciones polímeras que contienen ácido, anteriormente mencionadas, se mezclan con las soluciones polímeras que contienen ácidos, en relaciones en peso de 1 : 10 a 1 : 1, se mejora el com-

384400



portamiento de la solución polímera que contiene ácido como resultado de la interacción de los grupos amina y ácido.

EJEMPLO 16

=====

5. Una mezcla de 0,2 partes de propanosultona y 100 partes de la solución polímera al 2 % en Avtur descrita en el ejemplo 15, se calienta a 120°C, durante 2 horas. La solución resultante exhibe una estructura similar a un gel y, tras diluir con Avtur, proporciona unos líquidos de flujo libre que exhiben características de supresión niebla/fuego a concentraciones polímeras tan bajas como del 0,2 %.
- 10.

EJEMPLO 17

=====

Cuando en el ejemplo 16 la propanosultona se reemplaza con β -propiolactona, se produce una solución polímera con características similares.

15.

EJEMPLO 18

=====

Cuando en el ejemplo 16 la propanosultona se reemplaza con cloruro de bencilo, se obtienen unas soluciones polímeras con características similares.

EJEMPLO 19

=====

20.

Se prepara una solución polímera en Avtur a partir de acrilato de 2-etilhexilo y cloroacetato de vinilo por el método del ejemplo 1, para producir un polímero de peso



384400

17 NOV 1969

molecular 1×10^6 . Se mezclan 100 partes de la solución con 1 parte de trietilamina y se calienta a 50°C durante 1 hora. La solución polímera resultante, cuando se diluye con Avtur al 0,5 % retiene todavía las características de supresión niebla/fuego.

5.

EJEMPLO 20
=====

Por el método del ejemplo 1, se prepara una solución que comprende un copolímero de 99,5 partes de acrilato de 2-etilhexilo y 0,5 partes de acrilato de glicidilo de peso molecular 2×10^6 . Después de tratar con un equivalente molar (para el acrilato de glicidilo) de ácido sulfúrico o ácido fosfórico, se obtienen unas soluciones polímeras que poseen unas características de supresión niebla/fuego a concentraciones tan bajas como del 0,2 %. El tratamiento de estas soluciones con un peso equivalente de octoato cálcico, para producir la sal cálcica, proporciona soluciones polímeras con características mejoradas de supresión niebla/fuego.

10.

15.

NOTA
=====

20.

25.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento 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 una solicitud de una patente de invención en Inglaterra nº. 49834 de 10 de octubre de 1969, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esen-

17 NOV 1969



384400

5. cia del referido invento y por lo que se solicita un lter. Certificado de Adición en España, sobre: Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 365.923, presentada el 11 de abril de 1969, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COMBUSTIBLE DE HIDROCARBURO LIQUIDO", caracterizándose por lo siguiente:

10. 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 365.923, presentada el 11 de abril de 1969, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COMBUSTIBLE DE HIDROCARBURO LIQUIDO", dotado de un punto de inflamación de al menos 32,2ºC, y adecuado para utilizarse en aviones equipados con motor de turbina de gas, teniendo una tendencia reducida a la diseminación particulada bajo condiciones de choque, conteniendo el combustible, disuelto en el mismo, un polímero de peso molecular superior a 10^6 , en viscosidad media, o una viscosidad intrínseca superior a 2,5 dl/gr, en una concentración tal que

15. existe una superposición molecular de las moléculas polímeras en el líquido, caracterizadas porque el polímero disuelto contiene grupos polares que forman enlaces intermoleculares asociativos

20. que surgen de la atracción electrostática entre cargas polares y/o dipolares en los grupos polares, siendo la energía de los enlaces la correspondiente por lo menos a la energía de los enlaces de hidrógeno formados en el combustible de hidrocarburo líquido entre grupos OH de ROH que reaccionan con grupos -O- de

25. ROR', en donde R y R' son radicales alquilo, pero inferior a la de un enlace covalente típico C-C.

30. 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la funcionalidad media en número del polímero, con respecto a los grupos polares, es superior a 10.

3.- Mejoras según la reivindicación 2, ca-

384400



racterizadas porque la funcionalidad es superior a 100.

4.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la concentración de los grupos polares es de 10^{-7} a 10^{-4} g. moles de grupo por gramo de combustible.

5.

5.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque los grupos polares son relativamente oleofílicos de modo que cuando están presentes en un compuesto de fórmula CH_3X , en la que X representa el grupo polar, el compuesto no es miscible en todas proporciones con agua, a temperatura ambiente.

10.

6.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 365.923, presentada el 11 de abril de 1969, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COMBUSTIBLE DE HIDROCARBURO LIQUIDO", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

17 NOV. 1970

20.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED
L. GOMEZ ACEBO Y MODEY
c. p. Firmado: F. Hernández R.-