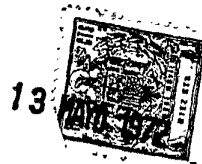


SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



13

402738

## Memoria Descriptiva

sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 365.923, concedida el 19 de febrero de 1.970, 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.

Int. Cl.<sup>2</sup>: C10L

Esta invención se relaciona con la producción de combustibles de hidrocarburos líquidos, mejorados.

Los vapores de combustibles de hidrocarburos líquidos, para aviones, de bajo punto de inflamación, puesto que entran fácilmente en ignición, constituyen un

5.

402738

- 2 -



peligro principal bajo condiciones de estallido o choque. Este peligro puede reducirse en algún grado mediante el empleo de combustibles de hidrocarburos líquidos que tienen un punto de inflamación no inferior a 32°C, pero

5. incluso entonces, las nieblas de tales combustibles que se forman cuando el líquido se somete a condiciones de choque, entran también fácilmente en ignición.

En nuestra solicitud de patente británica Nº 49.834/69, se describe un combustible de hidrocarburo

10. líquido que tiene un punto de inflamación de 32°C como mínimo, adecuado para utilizarse en aviones con motores de turbina de gas, el cual tiene una tendencia reducida a la diseminación particulada tras someterse a un choque, conteniendo el combustible, disuelto en el mismo, un polímero de peso molecular superior a  $10^6$  (promedio en viscosidad) o de viscosidad intrínseca superior a 2,5 dl/g en una concentración tal que existe una superposición molecular de las moléculas polímeras en el líquido, conteniendo el polímero disuelto grupos polares que forman
15. enlaces intermoleculares asociativos que surgen de la atracción electro-estática entre grupos polares y/o dipolares de los grupos polares, siendo la energía de los enlaces por lo menos la correspondiente a la energía de los enlaces de hidrógeno formados en el combustible de
20. hidrocarburo líquido entre grupos -OH de ROH que reaccionan con grupos -O- de ROR', en donde R y R' son grupos alquilo, pero inferior a la energía de un enlace covalente típico C-C.

25. A bajas concentraciones de grupos polares en
30. el combustible, existe todavía un líquido de libre fluen

402738



- cia bajo pequeñas condiciones de esfuerzo cortante y se cree que bajo condiciones de elevado esfuerzo cortante, que surgen cuando se somete a un choque, es solo cuando se forma una estructura altamente reticulada resultante de la asociación intermolecular. Sin embargo, a medida que incrementa la concentración de grupos polares en el combustible, se presentan más asociaciones intermoleculares, incluso a bajas condiciones de esfuerzo cortante y a concentraciones superiores de grupos polares, empleados en esta invención, el líquido comienza a exhibir ciertas indicaciones de una ligera estructura gelificada incluso a valores bajos de esfuerzo cortante. Un incremento adicional en la concentración de grupos polares en el combustible, se traduce entonces en una estructura gelificada, tal y como se describe y reivindica en nuestra patente británica Nº 1.230.973, pero nuestra solicitud de patente británica Nº 49.834/69 no está relacionada con los combustibles gelificados de esta otra solicitud de patente anterior. En una forma preferida, el combustible es un líquido de libre fluencia, de baja viscosidad, bajo pequeñas condiciones de esfuerzo cortante. Esto se consigue proporcionando una concentración de grupos polares en el combustible líquido en la gama de  $10^{-7}$  a  $10^{-4}$  moléculas-gramo de grupo por gramo de combustible.

Por el término "enlaces asociativos" se quiere dar a entender los enlaces que surgen de la atracción electro-estática entre cargas monopolares y/o dipolares de los grupos polares, siendo estos enlaces aquellos que pueden ser rotos o vueltos a formar sin que se produzca



cambio alguno en la naturaleza de los grupos polares.

Los enlaces son enlaces de hidrógeno o enlaces electrovalentes y se excluyen específicamente los enlaces covalentes que resultan de una compartición de órbitas electrónicas entre grupos polares.

5.

Se ha encontrado que los polímeros particularmente adecuados son los copolímeros de adición de alquilo ( $C_{3-20}$ )estirenos, conteniendo también estos polímeros grupos polares adecuados que forman enlaces intermoleculares asociativos. Los grupos polares se introducen en

10.

los copolímeros bien por copolimerización de un alquilestireno con un monómero que contiene el grupo polar apropiado o bien por copolimerización de un alquilestireno con un monómero que contiene un grupo funcional el

15.

cual puede modificarse ulteriormente para proporcionar el grupo polar apropiado. Estos polímeros, en contraste con los polímeros obtenidos por alquilación de poliestireno mediante una reacción de condensación de Friedel-

20.

Crafts, como se ilustra en el ejemplo 14 de la solicitud de patente británica Nº 49.834/69, tienen una distribución de grupos alquilo prácticamente uniforme y, por consiguiente, poseen unas características de solubilidad mejoradas. En adición, el empleo de un proceso de polimerización por adición, permite la introducción de co-

25.

monómeros que pueden ser seleccionados para modificar la solvencia del polímero final.

Los alquilestirenos adecuados que pueden ser empleados en la preparación de los copolímeros, incluyen: n-propilestireno, n-butilestireno, n-amilestireno,

30.

n-hexilestireno y n-dodecilestireno; sec-butilestireno,



sec-amilestireno, sec-hexilestireno y sec-dodecilestireno; isopropilestireno, isobutilestireno, isoamilestireno, isohexilestireno e isododecilestireno; terc-butilestireno, terc-amilestireno, terc-hexilestireno y tercdodecilestireno.

5.

Con preferencia, el grupo alquilo contiene de 3 a 8 átomos de carbono y más particularmente de 3 a 4 átomos de carbono.

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 nitrilo, nitro, sulfona, residuos aromáticos sustituidos con estos grupos y pares iónicos.

10.

15.

Los comonómeros adecuados que contienen grupos polares básicos, incluyen vinilpiridina, vinildietilamina, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y metacrilato de terc-butil-amino-etilo. Pueden introducirse grupos tales como sulfonas mediante la vinilmetilsulfona. Los grupos fuertemente iónicos y dipolares se introducen con preferencia después de haberse formado el polímero, por ejemplo, por neutralización de grupos acídicos o cuaternización de grupos básicos.

20.

25.

Los comonómeros adecuados para modificar las características de solubilidad del polímero, incluyen estireno, viniltolueno y ésteres acrílicos, tales como metacrilato de metilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

30.

Los copolímeros adecuados para utilizarse en



esta invención, incluyen poli(terc-butilestireno/ácido acrílico) o poli(terc-butilestireno/ácido metacrílico) o poli(terc-butilestireno/acrilamida) conteniendo entre 1 y 10 % en peso de ácido acrílico o ácido metacrílico o acrilamida.

5.

Los comonomeros adecuados que contienen grupos polares acídicos, incluyen los ácidos acrílico y metacrílico, anhídrido maleico, ácido vinilsulfónico, fosfato de vinilo y ésteres fosfónicos de compuestos insaturados que contienen OH, tal como el éster fosfónico de metacrilato de hidroxí-isopropilo.

10.

Los polímeros pueden prepararse mediante métodos convencionales, por ejemplo, empleando un iniciador de radicales libres, pero un método particularmente adecuado consiste en la polimerización en emulsión acuosa bajo condiciones que proporcionen el peso molecular elevado necesario. Preferiblemente, esta polimerización se lleva a cabo a una temperatura tan baja como sea posible, en presencia de un sistema iniciador "redox", por ejemplo, persulfato amónico y ditionito sódico. Igualmente, puede emplearse la técnica de polimerización en solución.

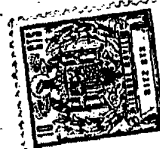
15.

20.

Las partículas de polímero, obtenidas por polimerización en emulsión, pueden ser aisladas y disueltas entonces en el hidrocarburo líquido. Alternativamente, la dispersión acuosa de partículas polímeras puede ser añadida al combustible, a continuación se separa el agua y el polímero se disuelve simultáneamente mediante un calentamiento adecuado. Resulta claramente ventajoso preparar el polímero en dicha forma particulada, en com-

25.

30.



paración con la preparación del polímero en solución. En este último caso, el polímero puede aislarse solamente en una forma de masa la cual puede ser intratable y disolverse solo lentamente en el hidrocarburo.

5. Los copolímeros de alquilestirenos, que contienen también grupos polares apropiados, cuando se preparan por polimerización de adición, poseen buena solubilidad en los combustibles de hidrocarburos líquidos tales como combustibles para turbinas de aviación de calidad JP-8 (punto de inflamación, 43,2°C, mínimo) tal y como se especifica en las normas militares USA MIL-T-83133, calidad JP-5 (punto de inflamación, 60°C, mínimo) tal y como se especifica en las normas militares USA MIL-T-5624G, calidades Jet A y Jet A-1 (punto de inflamación, 43,2°C, mínimo) tal y como se especifica en ASTM D.1655/66T y calidad AVTUR - NATO código Nº F-35 (punto de inflamación, 37,6°C, mínimo) tal y como se especifica en las normas del Ministerio de Aviación británico Nº D. Eng. R.D. 2494 (Edición 4).
10. A las bajas concentraciones requeridas para reducir al mínimo la formación de nieblas bajo condiciones de choque, por ejemplo, 0,05 - 1 % en peso, la disolución del polímero en el combustible puede ser efectuada sin la aplicación de calor.
15. Los combustibles modificados de acuerdo con la invención, son líquidos por cuyo término se quiere dar a entender que los mismos tienen una viscosidad inferior a 10 poises. Sin embargo, con preferencia, los combustibles modificados tendrán una viscosidad inferior a 1 poise.
20. Los combustibles modificados de acuerdo con la invención, son líquidos por cuyo término se quiere dar a entender que los mismos tienen una viscosidad inferior a 10 poises. Sin embargo, con preferencia, los combustibles modificados tendrán una viscosidad inferior a 1 poise.
25. Los combustibles modificados de acuerdo con la invención, son líquidos por cuyo término se quiere dar a entender que los mismos tienen una viscosidad inferior a 10 poises. Sin embargo, con preferencia, los combustibles modificados tendrán una viscosidad inferior a 1 poise.
30. Los combustibles modificados de acuerdo con la invención, son líquidos por cuyo término se quiere dar a entender que los mismos tienen una viscosidad inferior a 10 poises. Sin embargo, con preferencia, los combustibles modificados tendrán una viscosidad inferior a 1 poise.

402738

- 8 -



Es deseable incorporar la descripción de la solicitud de patente británica No 49.834/69 en esta memoria.

La invención se ilustra por los siguientes

5. ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes se expresan en peso.

EJEMPLO 1

10. Se agita bajo nitrógeno, a 25°C, una mezcla de 1.152 partes de agua, 268 partes de acetona, 342 partes de terc-butilestireno, 18 partes de ácido acrílico y 9 partes de "Manoxol" OT (dioctilsulfosuccinato de sodio, comercialmente disponible). Una vez disuelto el surfactante, se prepara rápidamente un iniciador de polimerización por adición, de dos componentes, consistente en (a) una solución de 0,18 partes de persulfato amónico en 8 partes de agua desmineralizada y (b) una solución de 0,312 partes de ditionito sódico en 8 partes de agua desmineralizada y este iniciador se introduce rápidamente en la mezcla. Después de media hora aproximadamente se observa una lenta reacción exotérmica la cual se deja continuar durante 6 - 8 horas, alcanzando la temperatura de reacción un máximo de 35°C durante este tiempo.

25. El producto es una dispersión de un copolímero de terc-butilestireno/ácido acrílico cuyo contenido en sólidos es del 18 - 20 %. El diámetro medio de las partículas dispersadas es de 0,02 a 0,08 micras. El polímero tiene un peso molecular de  $21 - 36 \times 10^6$  y una viscosidad intrínseca de 4,5 dl/g.

30. Se prepara una solución al 2 % de poli(terc-

402738

- 9 -



- butilestireno) en un combustible de aviación típico AVTUR 50 (Defence Specification D. Eng. RD 2494), agitando las proporciones adecuadas de la anterior dispersión y AVTUR 50 a 150°C y separando el agua por destilación azeotrópica.
- 5.
- Se prepara una serie de soluciones del polímero con concentraciones que oscilan entre 0,05 a 1 %, de polímero, mediante dilución de la solución al 2 % con más AVTUR 50. Estas soluciones se someten al "ensayo de salpicado" descrito en nuestra solicitud de patente británica Nº 60.720/68, en cuyo ensayo se observa el diseño que toma el líquido salpicado, producido dejando caer el combustible modificado (coloreado mediante la adición de un colorante) en el interior de un recipiente cilíndrico hueco revestido con papel absorbente. Cuando se empleaba una concentración de polímero del 0,1 %, se producía un diseño de salpicado a base de manchas de tamaño pequeño-medio y de baja-media frecuencia y con concentraciones de polímero del 0,2 % se producía la ausencia completa de salpicaduras.
- 10.
- 15.
- 20.
- Las soluciones fueron también ensayadas con respecto a su resistencia a la formación de nieblas y a la ignición bajo condiciones de choque en aviones, mediante el siguiente método de ensayo.
- 25.
- El aparato de ensayo consiste en una unidad de propulsión capaz de acelerar una pequeña vagoneta a lo largo de una trayectoria o recorrido, a una velocidad de aproximadamente 36 metros/segundo. La vagoneta tenía un sistema de frenos capaz de detener la misma a una desaceleración media de 30 veces la aceleración de
- 30.



- la gravedad. En la vagoneta estaba acoplado un tanque de combustible existiendo en el extremo delantero del tanque de combustible un orificio que se tapa con un tapón de caucho pesado. Se colocan en el tanque 45 ml del
5. combustible a ensayar y la vagoneta se engancha a un punto de desprendimiento desde el cual se suelta acelerándose hasta una velocidad de 36 metros/segundo. La aceleración tiene lugar a lo largo de unos 3 metros de la trayectoria y la vagoneta se descelera entonces en
10. unos 3 metros de la trayectoria mediante el sistema de frenado, de forma tal que el tapón pesado es expulsado y el combustible sale a través del orificio del tanque.

- Existe una disposición de ignición formada a base de pequeñas llamas de gas, espaciadas linealmente a
15. intervalos de 0,3 metros, por debajo de la porción de la trayectoria en la cual tiene lugar la desceleración y por detrás de la trayectoria.

- Cuando el combustible AVTUR sin modificar se somete al ensayo, se produce un encendido por encima de
20. la disposición de ignición de una longitud de 1,8 - 2,1 metros y de gran volumen. Por otro lado, cuando el combustible AVTUR modificado de acuerdo con este ejemplo, se somete a las mismas condiciones, resulta eficaz una concentración de polímero del 0,1 % para evitar cualquier ignición sustancial del combustible.
- 25.

El número de moles-gramo de grupos polares por gramo de combustible, a esta concentración, es de  $7,0 \times 10^{-7}$ .

EJEMPLOS 2 a 9

30. Se preparan otros aditivos poliméricos, de

402738

- 11 -

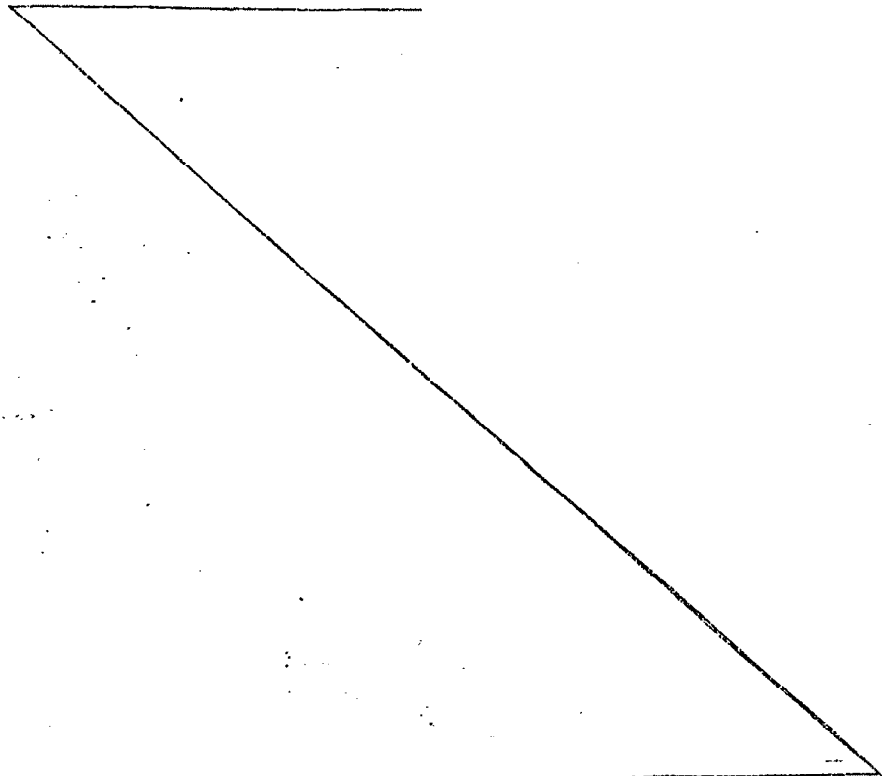


forma similar a la descrita en el ejemplo 1.

5. Se prepara una solución al 2 % de cada aditivo polimérico en AVTUR 50, agitando las proporciones adecuadas de la dispersión del aditivo polimérico y AVTUR 50, a una temperatura elevada, y separando el agua por destilación azeotrópica.

10. Se prepara una serie de soluciones de cada polímero, con una concentración de polímero que oscila entre 0,05 y 1 %, mediante dilución de cada solución al 2 % con más AVTUR 50.

15. La siguiente tabla establece más detalles de cada uno de los copolímeros ensayados así como la concentración de los mismos necesaria para suprimir completamente la formación de nieblas y la ignición, cuando se someten al ensayo del choque simulado de un avión, descrito en el ejemplo 1.



402738

... 12 ...

402738

Ejemplo	Copolímero	Relación de monómeros	Nº de moles-grupo de grupos polares por gramo de combustible a la concentración eficaz	Viscosidad intrínseca en AVUR 50 a 25°C (dl/g)	Concentración (% en peso) necesaria para la supresión completa de niebla e ignición
2	terc-butil-estireno: ácido acrílico	99,5 : 0,5	$5,6 \times 10^{-7}$	6,5	0,8
3	terc-butil-estireno: ácido acrílico	99 : 1	$1,12 \times 10^{-6}$	6,0	0,8
4	terc-butil-estireno: ácido acrílico	98 : 2	$2,24 \times 10^{-6}$	7,0	0,8
5	terc-butil-estireno: acrilamida	98 : 5	$1,4 \times 10^{-6}$	6,5	0,2
6	terc-butil-estireno: metacrilato de hidroxietilo	95 : 5	$1,52 \times 10^{-6}$	3,4	0,4
7	terc-butil-estireno: acrilato de 2-etilhexilo: ácido acrílico	70 : 25 : 5	$1,4 \times 10^{-6}$	9,2	0,2
8	terc-butil-estireno: acrilato de etilo: ácido acrílico	80 : 15 : 5	$1,4 \times 10^{-6}$	8,4	0,2
9	terc-butil-estireno: ácido metacrílico	95 : 5	$2,9 \times 10^{-7}$	4,0	0,05

402738

- 12 -

Ejemplo	Copolímero	Relación de monómeros	Nº de m grupos grado d a la co eficaz
2	terc-butil-estireno: ácido acrílico	99,5 : 0,5	5,6 x
3	terc-butil-estireno: ácido acrílico	99 : 1	1,12 x
4	terc-butil-estireno: ácido acrílico	98 : 2	2,24 x
5	terc-butil-estireno: acrilamida	98 : 5	1,4 x
6	terc-butil-estireno: metacrilato de hidro xi etilo	95 : 5	1,52 x
7	terc-butil-estireno: acrilato de 2-etil- hexilo: ácido acrílico	70 : 25 : 5	1,4 x
8	terc-butil-estireno: acrilato de etilo: ácido acrílico	80 : 15 : 5	1,4 x
9	terc-butil-estireno: ácido metacrílico	95 : 5	2,9 x



402738

Nº de moles-gramo de grupos polares por gramo de combustible a la concentración eficaz	Viscosidad intrínseca en AVTUR 50 a 25°C (dl/g)	Concentración (% en peso) necesaria para la supresión completa de niebla e ignición
$5,6 \times 10^{-7}$	6,5	0,8
$1,12 \times 10^{-6}$	6,0	0,8
$2,24 \times 10^{-6}$	7,0	0,8
$1,4 \times 10^{-6}$	6,5	0,2
$1,52 \times 10^{-6}$	3,4	0,4
$1,4 \times 10^{-6}$	9,2	0,2
$1,4 \times 10^{-6}$	8,4	0,2
$2,9 \times 10^{-7}$	4,0	0,05



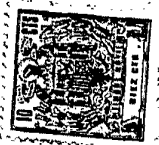
- A pesar de que todos los ejemplos anteriores están relacionados con los copolímeros de adición basados en terc-butilestireno, la invención podría también ser ejemplificada con otros copolímeros de adición de
5. alquil(C<sub>3-20</sub>)estirenos conteniendo grupos polares adecuados que forman enlaces intermoleculares asociativos.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica,
10. 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 patente presentada en Inglaterra con el N<sup>o</sup>
15. 14.642/71 de 13 de mayo de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita 2<sup>a</sup> Certificado de Adición en España, sobre: Mejoras introducidas
20. en el objeto de la patente principal N<sup>o</sup> 365.923, concedida el 19 de febrero de 1.970, por: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COMBUSTIBLE DE HIDROCARBURO LIQUIDO; caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la
25. patente principal N<sup>o</sup> 365.923, concedida el 19 de febrero de 1.970, por: Procedimiento para la obtención de un combustible de hidrocarburo líquido, con un punto de inflamación de 32<sup>o</sup>C por lo menos, adecuado para emplearse en aviones de motor de turbina de gas y que posee una
30. tendencia reducida a la diseminación particulada tras

ME



- someterse a choque, en cuyo procedimiento se disuelve en el combustible un polímero de peso molecular superior a  $10^6$  (promedio de viscosidad) o de viscosidad intrínseca superior a 2,5 dl/g, en una concentración tal
5. que se produce una superposición molecular de las moléculas del polímero en el líquido, conteniendo el polímero disuelto grupos polares que forman enlaces intermoleculares asociativos que surgen de la atracción electrostática entre cargas polares y/o dipolares de los grupos polares, siendo dichos enlaces, enlaces de hidrógeno o electrovalentes; caracterizadas porque el polímero a disolver es un copolímero de adición de un alquilestireno, cuyo grupo alquilo contiene de 3 a 20 átomos de carbono.
- 10.
15. 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el grupo alquilo del alquilestireno contiene de 3 a 8 átomos de carbono.
20. 3.- Mejoras según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque el grupo alquilo del alquilestireno contiene de 3 a 4 átomos de carbono.
25. 4.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque el polímero es un copolímero de tercbutilestireno y ácido acrílico.
30. 5.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque el polímero es un copolímero de tercbutilestireno y ácido metacrílico.
- 6.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque el polímero es un copolímero de tercbutilestireno y acrilamida.
- 7.- Mejoras según cualquiera de las reivindi-

ME

402738

- 15 -

13



caciones anteriores, caracterizadas porque la concentración de grupos polares en el combustible líquido es de  $10^{-7}$  a  $10^{-4}$  moles-gramo de grupo polar por gramo de combustible.

5. 8.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el polímero se disuelve en el combustible en una cantidad de 0,05 a 1 % en peso.

10. 9.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la viscosidad del combustible es inferior a 1 poise.

15. 10.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 365.923, concedida el 19 de febrero de 1.970, por: Procedimiento para la obtención de un combustible de hidrocarburo líquido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

13 MAYO 1972

Madrid,

20.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

**I. GOMEZ ACEBO Y MOJER**  
P. P. Firmados L. Geste Fernández