

(11) Número de Publicação: PT 101311 B

(51) Classificação Internacional: (Ed. 7)

C08J003/09 A C10L007/04 B

C10L007/02 B C08J003/11 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1993.07.16	(73) Titular(es): CANDLE CORPORATION OF AMERICA 100 FIELD POINT ROAD GREENWICH CONNECTICUT 06830 US
(30) Prioridade: 1992.07.20 US 916457	
(43) Data de publicação do pedido: 1994.04.29	(72) Inventor(es): AMMANUEL MEHRETEAB US AMJAD FAROOQ US JOHN N. WESLEY US FRANCIS T. BARBATO US
(45) Data e BPI da concessão: 08/99 1999.08.05	(74) Mandatário(s): ANTÓNIO MARIA PEREIRA RUA SILVA CARVALHO, 234, 7º AND. 1250 LISBOA PT

(54) Epígrafe: SOLUÇÃO POLIMÉRICA ÚTIL COMO LÍQUIDO ORGÂNICO GELIFICADO, CONTENDO UM POLÍMERO ANIÓNICO NEUTRALIZADO POR AMINA, E PROCESSO PARA A SUA OBTENÇÃO

(57) Resumo:

LÍQUIDO ORGÂNICO GELIFICADO



INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 8753 08

FOLHA DO RESUMO

Modalidade e n.º (11)	T.D.	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)
101311		93.07.16	

Requerente (71): COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, norte-americana, industrial, com sede em 300 Park Avenue, New York, N.Y. 10022, Estados Unidos da América do Norte

Inventores (72): JOHN N. WESLEY, AMJAD FAROOQ, AMMANUEL MEHRETEAS e FRANCIS T. BARBATO, residentes nos Estados Unidos da América do Norte

Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)
Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido	
20.07.92	E.U.A.	7/916,457	
Epígrafe: (54) "SOLUÇÃO POLIMÉRICA ÚTIL COMO LÍQUIDO ORGÂNICO GELIFICADO, CONTENDO UM POLÍMERO ANIÓNICO NEUTRALIZADO POR AMINA, E PROCESSO PARA A SUA OBTENÇÃO"			

Resumo: (máx. 150 palavras) (57)

O presente invento diz respeito a líquidos orgânicos que podem ser eficazmente gelificados em particular a uma solução polimérica e ao processo para a sua obtenção, utilizando-se um aditivo reológico auxiliar em combinação com um polímero aniônico neutralizado por amina. O aditivo reológico auxiliar é uma substância que aumenta a linearidade do polímero aniônico e as suas propriedades tixotrópicas. Os aditivos reológicos auxiliares adequados são óxidos anfotéricos e/ou ácidos gordos e/ou sais de ácidos gordos. Os líquidos orgânicos que podem ser eficazmente gelificados são solventes orgânicos, incluindo combustíveis tais como hidrocarbonetos e alcoóis.

A referida solução polimérica compreende, em peso, em valores aproximados: (a) 0,1 a 10,0%, em peso, de um polímero aniônico pelo menos parcialmente neutralizado pela utilização de pelo menos uma base orgânica; (b) 0,1 a 10%, em peso, de um aditivo

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS



INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2/3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 5308

FOLHA DO RESUMO (Continuação)

Modalidade e n.º (11)	T.D.	Data do pedido (22)	Classificação Internacional (51)
-----------------------	------	---------------------	----------------------------------

Resumo (continuação) (57)

reológico auxiliar; e (c) sendo o resto constituído por pelo menos um solvente.

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS



DESCRIÇÃO

Fundamentação do Invento

O presente invento diz respeito a líquidos orgânicos gelificados cuja estrutura foi modificada de líquidos de livre fluxo para líquidos que não fluem e são considerados sólidos segundo ASTM D4359-84. Mais particularmente, este invento diz respeito a líquidos orgânicos que podem ser utilizados como combustíveis que são gelificados até ao ponto em que são considerados sólidos segundo ASTM D4359-84.

É necessário, em muitos produtos, aumentar substancialmente a viscosidade de líquidos orgânicos e estes líquidos orgânicos podem ser misturados com água. É mais simples aplicar um líquido orgânico numa superfície quando se encontra em estado espesso do que como um líquido de livre fluxo. Este é particularmente o caso em superfícies verticais. Os produtos que têm maior utilidade espessados incluem tintas de base orgânica, removedores de tinta e corrosão, removedores de verniz das unhas, loções, cremes, bálsamos, "shampoos", produtos de limpeza domésticos e comerciais, fluidos para lubrificação de brocas durante o seu funcionamento, combustíveis e fluidos mais leves de carvão vegetal. Existem, contudo, muitas outras utilizações para líquidos orgânicos espessados. Quando o líquido orgânico é gelificado, ele terá também uma velocidade de evaporação significativamente reduzida. Devido a uma substancialmente reduzida velocidade de evaporação, a eficácia do líquido orgânico é maior.

Uma área particularmente útil para líquidos orgânicos gelificados é a de combustíveis gelificados. Estes podem ser combustíveis para uso estacionário ou móvel. Os combustíveis gelificados em veículos de transporte reduzem o risco de incêndio num acidente. Estes combustíveis gelificados podem ser utilizados em automóveis, caminhões, autocarros, barcos e aviões e podem ser gasolina ou diesel gelificados. Para além disso, os combustíveis gelificados podem ser utilizados como fontes fixas de calor, nomeadamente para cozinhar. Um combustível escolhido para um tal fim é um álcool, normalmente metanol ou etanol, mas também pode ser propanol, butanol, pentanol ou hexanol. Tanto o metanol como o etanol são combustíveis normalmente usados para cozinhar. Numa forma de utilização, o metanol ou o etanol gelificado está num recipiente com uma capacidade de cerca de 200 ou 500 ml. Este recipiente é colocado por baixo de um rescaldeiro e inflamado para manter quentes os alimentos do rescaldeiro. Estes recipientes estarão a arder durante cerca de 2 a 5 horas, dependendo do volume de combustível no recipiente.

Combustíveis que se destinem a ser eficazmente utilizados sem um pavio que transporte o fuel para uma superfície de queima devem ser gelificados. Para além disso, estes combustíveis devem ser gelificados para serem classificados como sólidos segundo ASTM D4359-84. O combustível não se deve separar do gel em repouso ou no momento de aplicação de pressão. A principal razão é segurança. Se um combustível gelificado é classificado como um sólido segundo ASTM D4359-84, ele será sujeito a regulamentações menos rigorosas para transporte e armazenamento.

Um agente gelificante normalmente utilizado para combustíveis comercializados, tais como metanol ou etanol, é nitrocelulose. A nitrocelulose retém o combustível numa matriz tipo esponja. No entanto, não se trata de um gel verdadeiro.

Parte do combustível pode ser fisicamente separado da nitrocelulose, dando como resultado que, num recipiente, poderá estar presente combustível livre. Isto não é desejável.

Na Patente dos E.U. 3.759.674 são reveladas dispersões de determinados copolímeros de etileno-ácido acrílico e emulsificantes de amina em água para formarem géis estáveis quando misturados com alcoóis. As dispersões contêm de 10 a 20 partes, em peso, de copolímero de etileno-ácido acrílico e de cerca de 3 a 4 partes, em peso, de um emulsificante à base de amina. Haverá cerca de 10 a 30%, em peso, de sólidos. Na Patente dos E. U. 3.148.958 revela-se a gelificação de um combustível de álcool através do uso de polímeros carboxivinílicos neutralizados com uma base de amina fraca. Isto resulta num combustível de álcool gelificado dito como tendo boas características de queima. A Patente dos E. U. 4.261.700 e a Patente dos E. U. 4.365.971 revelam ambas o uso de um agente gelificante à base de copolímero de etileno e ácido acrílico, "Carbopol 934", para um combustível de álcool. O "Carbopol 934" é neutralizado para formar o gel por meio de uma base de amina fraca. Na Patente dos E. U. 3.214.252 revela-se a utilização de copolímeros de olefina-anidrido maleico como agentes gelificantes para alcoóis. Estes são gelificados por compostos capazes de fornecer um grupo hidroxilo. Na Patente dos E. U. 4.536.188 revela-se a incorporação de compostos de álcool-metal solúvel num combustível à base de álcool para aumentar a visibilidade das chamas de outro modo invisíveis. Também se conhece, a partir da Patente dos E.U. 2.890.257 a adição de sílica gel ou aluminas activadas para estabilizar combustíveis de nafta. Estes não são combustíveis gelificados. É também conhecida a gelificação de uma série de solventes utilizando-se polímeros de ácido poliacrílico neutralizado com amina.

As revelações destas referências são interessantes, mas não existem directrizes para gelificar um solvente através de um composto alcalino, nomeadamente de um polímero aniónico neutralizado por amina, contendo um aditivo reológico auxiliar para aumentar a linearidade do polímero aniónico. Um aditivo reológico auxiliar é uma substância que aumenta a viscosidade de uma solução do polímero aniónico neutralizado por amina. Quando o polímero aniónico é dissolvido e neutralizado, existe um aumento de linearidade do polímero aniónico. Esta linearidade é ainda mais aumentada pela utilização de um aditivo reológico auxiliar. Verificou-se também que quando o solvente é um combustível, nomeadamente um combustível à base de álcool, o uso de um agente para estruturação do polímero, nomeadamente um óxido de metal anfotérico e, facultativamente, um ácido gordo ou um sal de ácido gordo, provoca uma queima mais eficaz do combustível. Parece que um óxido de metal anfotérico sólido reduz a tendência da superfície de queima para formar uma vedação pelicular contínua. Quando se forma uma vedação pelicular, o combustível tem que irromper através dessa película ou crosta para arder. Isto provoca barulho e uma queima irregular. Tal não acontece quando se utiliza um aditivo reológico auxiliar à base de óxido anfotérico. Existe também um gel melhor.

Breve Sumário do Invento

O presente invento dirige-se à produção de melhores solventes gelificados e, em particular, solventes orgânicos. Os solventes orgânicos gelificados incluem alcanos, alquenos, aromáticos, ácidos, cetonas, aldeídos, óleos, etileno-glicóis, polietileno-glicóis, aminas, alcoóis e ésteres. Os solventes gelificados têm uma vasta área de utilização. Uma área específica de utilização é como combustíveis gelificados, e numa forma



preferida, como combustíveis gelificados para cozinhar e aquecer alimentos.

Os solventes gelificados conterão cerca de 0,1 a 10%, em peso, de um polímero aniônico neutralizado por uma base, 0,1 a 10%, em peso, de um aditivo reológico auxiliar, sendo o resto constituído por pelo menos um solvente, e principalmente um solvente orgânico. O polímero aniônico neutralizado é, de preferência, um polímero aniônico de ligação cruzada neutralizado por uma amina, nomeadamente um polímero de ácido poliacrílico de ligação cruzada e tem um peso molecular de cerca de 60 000 a 10 000 000. O polímero de ácido poliacrílico é neutralizado por meio de uma base de amina. A presença de um aditivo reológico auxiliar, que serve para desenrolar ainda mais o polímero aniônico e aumentar assim a sua linearidade, aumenta as propriedades tixotrópicas do solvente orgânico gelificado. Existe um aumento de viscosidade de cerca de 10 a 300% relativamente à viscosidade de um solvente gelificado semelhante que não contém o aditivo reológico auxiliar.

Descrição Detalhada do Invento

O presente invento diz respeito a solventes gelificados e, em particular, a solventes orgânicos gelificados. Os solventes orgânicos gelificados podem conter alguma água, mas dado o factor orgânico ser predominante, considerar-se-á como se tratando de um solvente orgânico gelificado. O teor em água pode variar de cerca de 0 a cerca de 45%, em peso, e em muitos casos 0,1 a 35%, em peso, da composição gelificada. Numa forma particular de realização, o invento dirige-se a combustíveis gelificados. O componente combustível orgânico pode ser um alcano, alqueno, álcool, um aromático ou misturas destes hidrocarbonetos. Numa forma de



realização preferida, o combustível é um álcool de 1 a 6 átomos de carbono.

A combinação do polimérico aniônico de ligação cruzada neutralizado por uma base, e normalmente neutralizada por amina, e o aditivo reológico auxiliar resulta em melhores propriedades tixotrópicas. O aditivo reológico auxiliar aumentará a viscosidade do solvente gelificado em cerca de 10 a 300%. Isto é um aumento significativo para a adição de uma quantidade relativamente pequena de aditivo.

Os agentes espessantes poliméricos e os aditivos reológicos auxiliares contribuem ambos para a reologia viscoelástica das composições espessadas do presente invento. Como aqui utilizado, o termo "viscoelástico" ou "viscoelasticidade" significa que os módulos elásticos (armazenamento) (G') e os módulos viscosos (perda) (G'') são ambos substancialmente independentes de tensão, pelo menos numa gama de força de torção aplicada de 1 a 150 micro N.m (metro Newton). Mais especificamente, a composição é considerada como sendo viscoelástica linear para os objectivos deste invento, se, acima da gama de força de torção de 1 a 150 micro N.m, o módulo elástico G' tem um valor mínimo de pelo menos 2 500 dines/cm², de preferência pelo menos 3 500 dines/cm², sendo a variação inferior a 500 dines/cm², de preferência inferior a 400 dines/cm², e muito preferivelmente inferior a 370 dines/cm². Tipicamente, a variação em módulo de perda G'' será inferior à de G' . Uma outra característica das composições viscoelásticas lineares preferidas é o facto de a relação de G''/G' ($\tan \delta$) ser inferior a 1, de preferência inferior a 0,4, e mais preferivelmente inferior a 0,2, pelo menos numa gama de força de torção de 1 a 150 micro N.m.



Como forma de explicação, o módulo elástico (armazenamento) G' é uma medida de energia armazenada e recuperada quando uma tensão é aplicada à composição, enquanto que o módulo viscoso (perda) G'' é uma medida relativa à quantidade de energia dissipada em forma de calor, quando a tensão é aplicada. Assim, um valor de $\text{tg}\delta$

$$0,05 < \text{tg}\delta < 1,$$

de preferência

$$0,2 > \text{tg}\delta < 0,8$$

significa que as composições reterão energia suficiente quando é aplicada uma força ou tensão. As composições com valores $\text{tg}\delta$ dentro destas gamas terão também, por conseguinte, uma elevada propriedade coesiva, nomeadamente, quando uma tensão ou corte são aplicados a uma porção da composição para a fazer fluir, as partes circundantes segui-la-ão. Em resultado desta característica coesiva das composições viscoelásticas em questão, as composições fluirão facilmente, uniforme e homogeneamente, contribuindo desse modo para a estabilidade física (de fases) da formulação que caracteriza as presentes composições. A propriedade viscoelástica também contribui para uma melhor estabilidade física contra separação de fases de quaisquer partículas não dissolvidas em suspensão, fornecendo resistência ao movimento das partículas devido à tensão exercida por uma partícula no meio fluido circundante.

Um meio para melhorar ainda mais a estruturação das formulações em gel com vista à obtenção de melhor viscosidade bem como valores G' e G'' é formar uma solução de um solvente orgânico, um polímero aniónico de ligação cruzada neutralizado, nomeadamente um agente espessante de ácido poliacrílico de ligação



cruzada neutralizado, procedendo-se à mistura, à temperatura ambiente até uma temperatura ligeiramente elevada, seguindo-se a mistura para neutralizar os grupos aniônicos, nomeadamente os grupos de ácido carboxílico, pela adição de mais um material básico, nomeadamente uma amina orgânica, para formar um polímero aniônico de ligação cruzada neutralizado, por exemplo, um polímero de ácido poliacrílico de ligação cruzada tendo um peso molecular de cerca de 60 000 a 10 000 000. À solução do polímero aniônico de ligação cruzada neutralizado por amina adiciona-se, com mistura, um aditivo reológico auxiliar, nomeadamente um óxido de metal anfotérico, que é um particulado insolúvel coloidal, tal como óxido de alumínio e/ou um ácido gordo e/ou um sal de um ácido gordo. O polímero aniônico de ligação cruzada neutralizado, nomeadamente um polímero de ácido poliacrílico de ligação cruzada, em combinação com o aditivo reológico auxiliar fornece melhores valores G' e G'' , bem como melhor viscosificação da solução polimérica orgânica, que tem um pH de cerca de 7 a 14, em comparação com o emprego apenas do polímero aniônico de ligação cruzada neutralizado. Existe a teoria de que a melhoria na viscosificação resulta de um aumento de teor em sólidos e da associação do óxido de metal anfotérico e do polímero aniônico de ligação cruzada neutralizado no solvente orgânico, ocorrendo um desenrolamento da cadeia polimérica do polímero aniônico de ligação cruzada e neutralizado, nomeadamente ácido poliacrílico, que provoca uma maior estruturação da estrutura polimérica dentro do solvente orgânico. À solução do polímero de ácido poliacrílico de ligação cruzada neutralizado, solvente e aditivo reológico auxiliar, podem ser adicionados vários outros ingredientes para formar composições combustíveis, um gel para depois da barba, uma composição detergente, uma composição de limpeza de superfícies duras ou qualquer uma das composições anteriormente mencionadas. Pode-se formar outras composições comerciais e industriais para uma série de aplicações, tais como produtos de limpeza de

tecidos, "shampoos", produtos de limpeza para o soalho, produtos de limpeza para azulejos, unguentos e pastas, produtos de limpeza para o forno, suspensões farmacêuticas, pastas de carvão concentrado, lamas de perfurar a óleo, produtos de pré-limpeza localizada e tintas à base de solvente orgânico. Estas composições podem ser formuladas pela adição de químicos apropriados à solução polimérica de ácido poliacrílico de ligação cruzada neutralizado, solvente orgânico e aditivo reológico auxiliar para formar a composição desejada. A solução orgânica de solvente orgânico, polímero aniônico de ligação cruzada neutralizado, nomeadamente polímero de ácido poliacrílico, e aditivo reológico auxiliar, nomeadamente um óxido de metal anfotérico, tem uma viscosidade complexa à temperatura ambiente a 10 radianos/segundo de 1 a 1 000 dines/segundo/cm², mais preferivelmente 30 a 800 dines/segundo/cm². A solução orgânica é constituída por 0,1 a 10,0%, em peso, mais preferivelmente 0,2 a 4,0%, em peso, de um aditivo reológico auxiliar, 0,1 a 10,0%, em peso, mais preferivelmente 0,1 a 5,0%, em peso, de um polímero aniônico de ligação cruzada neutralizado por uma base, nomeadamente um polímero poliacrílico de ligação cruzada neutralizado por uma amina, sendo o resto formado por um solvente orgânico, misturas de solventes orgânicos, ou misturas de solventes orgânicos e água, em que a solução polimérica tem um valor G' de pelo menos 2 500 dines/cm² a uma frequência de 10 radianos/segundo, um valor G'' de pelo menos 200 dines/cm² a uma frequência de 10 radianos/segundo e a relação de G''/G' é inferior a 1 e G' é substancialmente constante numa gama de força de torção de 1 a 150 micro N.m.

Se a solução orgânica tem um valor G' de pelo menos 80 dines/cm² a uma frequência de 10 radianos/segundo, e o valor G'' é de pelo menos 10 dines/cm² a uma frequência de 10 radianos/segundo, em que G' é substancialmente constante numa gama de força de torção de 1 a 100 micro N.m. e a relação de G''/G' é inferior

a 1 e uma tensão de cedência de pelo menos 5 dines/cm², mais preferivelmente 1 a 1200 dines/cm², a solução orgânica será um gel que pode funcionar como um meio de suspensão para uma série de partículas sólidas, gotículas líquidas imiscíveis ou bolhas gasosas. As partículas sólidas, gotículas líquidas ou bolhas gasosas podem ser inorgânicas, orgânicas ou poliméricas. O material sólido, gotículas líquidas ou bolhas gasosas que não são solúveis no solvente não devem decompor-se no solvente ou reagir com os grupos aniônicos do polímero aniônico. A concentração das partículas sólidas, gotículas líquidas ou bolhas gasosas no meio de suspensão é de 0,1 a 70%, em peso, mais preferivelmente 1 a 50%, em peso.

A tensão de cedência mínima estimada do meio de suspensão em forma de gel, que é necessária para suspender cada uma das partículas esféricas sólidas, gotículas líquidas ou bolhas gasosas, para que as partículas, gotículas ou bolhas permaneçam suspensas durante pelo menos sete dias no meio de suspensão em forma de gel, é expressa pela equação:



$$\text{tensão de cedência mínima} = \frac{4 (\Delta P) g R^3}{3A}$$

em que R é igual ao raio de cada uma das partículas sólidas, gotículas líquidas e/ou bolhas gasosas; g é igual à constante gravitacional; ΔP é igual à diferença entre a densidade do meio de suspensão em forma de gel e a densidade de cada uma das partículas sólidas, gotículas líquidas ou bolhas gasosas e A é igual à área de superfície de cada uma das partículas sólidas, gotículas líquidas ou bolhas gasosas.

Adicionalmente, e como forma de explicação, é necessário realçar claramente que, para reduzir ao mínimo a taxa e quantidade de sedimentação de partículas sólidas que são insolúveis no meio de suspensão, o meio de suspensão deve apresentar módulos independentes de tensão. Para materiais que apresentam independência de tensão dos módulos viscoelásticos (G'), estes materiais tendem a exibir uma propriedade crítica conhecida por tensão de cedência, que previne a sedimentação de partículas insolúveis provenientes do meio de suspensão. É também muito importante para a compreensão dos dados tal como apresentados neste invento que, por gel viscoelástico linear se pretende significar que G' é substancialmente constante numa gama de força de torção de 1 a 150 micro N.m. A tensão de cedência mínima estimada para o gel, que é necessária para suspender cada uma das partículas esféricas no gel, para que cada partícula se não precipite do gel, é expressa pela equação:

$$\text{tensão de cedência mínima} = \frac{4 (\Delta P) g R^3}{3A} \text{ dines/cm}^2$$

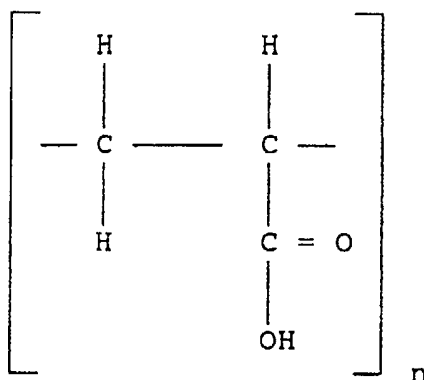
em que R é igual ao raio de cada uma das partículas sólidas, A é igual à área de superfície de cada uma das partículas sólidas, g



é igual à constante gravitacional e ρ_p é igual à diferença entre a densidade do gel e a densidade de cada uma das partículas sólidas.

São ilustrativos de polímeros aniônicos neutralizados por amina, contemplados no âmbito do presente invento, para além dos polímeros de ácido poliacrílico, nomeadamente os "Carbopol": polímeros sulfonados contendo uma funcionalidade sulfonato, como definidos nas Patentes dos E.U. Nos. 3.642.728, 4.608.425, 4.619.773, 4.626.285, 4.637.882, 4.640.945, 4.647.603, 4.710.555, 5.730.028, 4.963.032, 4.970.260 e 4.975.821, sendo todas estas patentes aqui incorporadas como referência, bem como polímeros e monómeros contendo uma funcionalidade ácido carboxílico como definidos nas Patentes dos E.U. Nos. 4.612.332, 4.673.716, 4.694.046, 4.694.058, 4.709.759, 4.734.205, 4.780.517, 4.960.821 e 5.036.136, sendo todas estas patentes aqui incorporadas como referência, bem como copolímeros contendo uma funcionalidade anidrido maleico, tal como um "Gantrez" de ligação cruzada, desde que haja uma associação entre os sais destes polímeros neutralizados por amina, nas patentes atrás referidas, e o aditivo reológico auxiliar suficiente para criar um gel viscoelástico tendo as propriedades G' e G'' conforme aqui definido.

São exemplos dos agentes espessantes de tipo ácido poliacrílico de ligação cruzada os produtos vendidos por B. F. Goodrich com a sua marca registada "Carbopol", especialmente "Carbopol 941", que é o de maior insensibilidade iônica desta classe de polímeros, e "Carbopol 676" e "Carbopol 940" e "Carbopol 934". As resinas de "Carbopol", também conhecidas por "Carbomer", são polímeros de ácido acrílico de ligação cruzada, hidrofílicos e de elevado peso molecular, tendo um peso equivalente médio de 76 e a estrutura geral ilustrada pela fórmula seguinte:



"Carbopol 941" tem um peso molecular de 1 250 000, "Carbopol 940" tem um peso molecular de aproximadamente 4 000 000 e "Carbopol 934" tem um peso molecular de aproximadamente 3 000 000. As resinas de "Carbopol" formam ligação cruzada com poliéter polialquênico, por exemplo 1% de um éter polialílico de sacarose tendo uma média de 5,8 grupos alilo para cada molécula de sacarose. Mais informação detalhada sobre as resinas de "Carbopol" encontra-se em B.F.Goodrich, veja-se, por exemplo, B.F.Goodrich catalog GC-67, "Carbopol Water Soluble Resins".

Embora se tenham obtido bons resultados com a resina poliacrítica "Carbopol 941", podem também ser utilizados nas composições deste invento outros agentes espessantes de tipo de ácido poliacrílico de ligeira ligação cruzada. Como aqui utilizado, a expressão "tipo de ácido poliacrílico" refere-se a homopolímeros de ácido acrílico ou ácido metacrílico ou copolímeros destes ácidos, dos seus sais, ésteres ou amidas, uns com os outros ou com um ou mais outros monómeros etilenicamente insaturados, tais como, por exemplo, estireno, ácido maleico, anidrido maleico, 2-hidroxietilacrilato, acrilonitrilo, acetato vinílico, etileno, propileno e afins.

As resinas da série "Carbopol 600" são as mais úteis no presente invento. Elas são ácidos poliacrílicos de elevado peso

molecular, insensíveis ao sal, que formam ligação cruzada com éter polialquênílico. Para além da natureza ramificada ? destas resinas, elas são de maior ligação cruzada do que as resinas da série 900 e têm pesos moleculares entre 1 000 000 e 4 000 000, aproximadamente. Entre as resinas da série "Carbopol 600", é muito útil a "Carbopol 614". A "Carbopol 614" é também muito estável a quaisquer condições de temperatura de armazenagem antecipada, desde temperaturas de congelação a temperaturas tão elevadas como 48,89°C (120°F), de preferência 60°C (140°F) e especialmente 71,11°C (160°F), por períodos tão longos como vários dias a várias semanas ou meses, ou mais.

Os homopolímeros ou copolímeros caracterizam-se pelo seu elevado peso molecular, na gama de 60 000 a 10 000 000, de preferência 500 000 a 5 000 000, especialmente de 1 000 000 a 4 000 000, e pela sua solubilidade solvente orgânica. Estes agentes espessantes são utilizados na sua forma ligeiramente de ligação cruzada, em que a formação de ligação cruzada pode ser alcançada por meios conhecidos na técnica da especialidade relativamente a polímeros, como por irradiação ou, de preferência, pela incorporação, na mistura monomérica a ser polimerizada, de conhecidos agentes monoméricos químicos de ligação cruzada, tipicamente monómeros poli-insaturados (por exemplo dietilenicamente insaturados, tais como, por exemplo, divinil-benzeno, éter divinílico de dietileno-glicol, N, N'-metileno-bisacrilamida, poliéteres polialquênílicos (tais como os descritos anteriormente e afins). Tipicamente, as quantidades de agente de ligação cruzada a incorporar no polímero final podem variar de 0,01 a 1,5%, de preferência de 0,05 a 1,2%, e muito preferivelmente de 0,1 a 0,9%, em peso de agente de ligação cruzada relativamente ao peso do polímero total. De uma forma geral, os peritos na técnica da especialidade verificarão que o grau de ligação cruzada deve ser suficiente para produzir algum enrolamento do composto

polimérico de outro modo geralmente linear. É claro que a intumescência em água do polímero que fornece as desejadas propriedades espessantes e viscosas depende geralmente de um ou dois mecanismos, nomeadamente, conversão dos polímeros contendo o grupo ácido nos sais correspondentes, por exemplo, sódio, gerando cargas negativas ao longo da espinha dorsal do polímero, provocando desse modo que as moléculas enroladas expandam e espessem a solução aquosa; ou por formação de ligações a hidrogénio, por exemplo, entre os grupos carboxilo do polímero e um doador hidroxilo. Este último mecanismo é especialmente importante no presente invento e, por conseguinte, os agentes espessantes do tipo de ácido poliacrílico preferidos conterão grupos de ácido carboxílico livre (COOH) ao longo da espinha dorsal do polímero. É igualmente claro que o grau de ligação cruzada não deve ser tão elevado que torne o polímero de ligação cruzada completamente insolúvel ou não dispersível em água e/ou solventes orgânicos ou que iniba ou previna mais enrolamento das moléculas do polímero na presença de óxido de metal anfotérico.

A quantidade de polímero aniônico de ligação cruzada, nomeadamente ácido poliacrílico de ligação cruzada, de elevado peso molecular, ou outro agente espessante de tipo de ácido poliacrílico de ligação cruzada, hidrofílico, de elevado peso molecular, necessária para fornecer a desejada propriedade reológica de viscoelastecidade linear, situar-se-á geralmente na gama de 0,1 a 10%, de preferência de 0,1 a 5%, em peso, com base no peso da composição, embora a quantidade dependa do agente de ligação cruzada específico, resistência iónica da composição, doadores hidroxilo e afins.

O aditivo reológico auxiliar é um espessante coloidal e é, de preferência, um óxido de metal anfotérico que tem partículas em dispersão com dimensões de diâmetro médio de cerca de 0,05

a 2,0 micron, mais preferivelmente cerca de 0,05 a cerca de 1,1 micron. Dado a sua dimensão de partículas ser inferior a 1 micron, estes óxidos de metal anfotérico são não abrasivos. A dispersão do óxido de metal contem cerca de 60 a cerca de 90%, em peso, de óxido de metal e a dispersão tem um pH de cerca de 3 a cerca de 4. Quando a dispersão ácida do óxido de metal é adicionada à solução básica do polímero aniônico neutralizado, a dispersão acídica do óxido de metal é neutralizada, tornando desse modo a dispersão do óxido de metal eficaz como um aditivo reológico auxiliar. Um óxido de metal preferido é óxido de alumínio. As dispersões de óxido de alumínio úteis são vendidas por Vista Chemical Company de Houston, Texas, com o nome comercial de "Dispall Alumina 23 N4-80", "Dispall Alumina 23 N4-20" ou "Dispall Alumina T23". O aditivo reológico auxiliar pode também conter um ácido gordo ou um sal de um ácido gordo e ainda um ácido gordo ou um sal de um ácido gordo sózinho ou em combinação com o anfotérico, que pode funcionar como aditivo reológico auxiliar.

O polímero aniônico de ligação cruzada pode ser neutralizado com uma amina orgânica. A amina orgânica que pode ser utilizada para neutralizar o polímero aniônico pode ser uma amina alifática primária, secundária ou terciária, amina aromática ou uma amina heterocíclica, sendo as aminas alifáticas especialmente preferidas. Por exemplo, no caso de um polímero "Carbopol" de ligação cruzada neutralizado por amina, algumas aminas que podem ser utilizadas para neutralizar o polímero "Carbopol" de ligação cruzada são di-isopropanol-amina, "Ethomeen C-25", Di-2 etil-hexil-amina, trietanol-amina, triamil-amina, dimetil-aminopropionitrilo, alamina, dodecil-amina, um copolímero de etileno/vinil-pirideno e morfolina. Podem por vezes ser utilizados sistemas mistos de um polímero aniônico de ligação cruzada neutralizado por metal alcalino e um polímero aniônico de ligação cruzada

neutralizado por amina, em que a relação do polímero neutralizado por metal para o polímero neutralizado por amina pode ser de 100/1 a 1/100 e mais preferivelmente 10/1 a 1/10. A selecção do agente neutralizante para o polímero aniónico é regida, em parte, pelo sistema solvente da composição. Os solventes típicos, que podem ser utilizados para dissolver os polímeros aniónicos de ligação cruzada neutralizados por amina e que são consequentemente gelificados, são ilustrados no Quadro I. A gelificação dá-se com o emprego das aminas anteriormente enumeradas.

QUADRO I

%Solvente A %Solvente B	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
90 Etanol 10 DMF		x									
90 Etanol 10 Metanol	x	x	x								
90 Etanol 10 Água	x	x	x		x						
Etil formamida	x	x	x								x
Etileno glicol	x	x									x
90 Etileno glicol 10 DMF	x	x									
90 Etileno glicol 10 Metanol	x	x									x
90 Etileno glicol 10 Água	x	x									x
Óxido de Etileno		x	x					x			
Glicerol	x										x
80 Hexano 20 Metanol										x	
90 Isopropanol 10 Água		x									
90 Metaxileno 10 Metanol										x	
Metanol	x	x	x		x				x		
90 Metanol 10 DMF	x	x	x								x
Metil Celosolve	x	x	x								
n-metil-2- pirrolidona			x								

QUADRO I

%Solvente A %Solvente B	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
90 Alcoóis minerais 10 Metanol								x		x	
Nitrobenzeno		x									
90 Nitrobenzeno 10 DMF		x									
90 Nitrobenzeno 10 Metanol		x									
Acetato de fenilo			x								
90 Diacetona álcool 10 Água		x	x		x						?
Dietil acetamida		x	x								
Dietil formamida		x	x		x			x			
90 Dietil formamida 10 DMF		x	x		x			x			
90 Dietil formamida 10 Metanol		x	x		x			x			
Dietileno glicol	x	x	x								
Dimetil acetamida		x	x					x			
1,4 Dioxano			x							x	
Dipropil sulfona		x	x					x		x	
Dimetil formamida (DMF)	x	x	x					x	x	x	
95 DMF 5 Etileno glicol		x	x								
90 DMF 10 Metanol	x	x	x					x	x	x	
90 DMF 10 Água		x								x	

QUADRO I

%Solvente A %Solvente B	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
50 DMF											
50 Acetona			x	x							
50 DMF											
50 Tolueno				x							
Dimetil sulfóxido (DMSO)	x	x	x	x	x			x		x	x
90 DMSO											
10 DMF		x	x	x							x
90 DMSO											
10 Metanol			x	x							
90 DMSO											
10 Água			x								
Etanol		x	x	x		x					
95 Etanol											
5 Etileno glicol		x	x	x							
90 Etanol											
10 Etileno glicol		x	x	x							
90 Acetona											
10 Metanol			x	x		x					?
80 Acetona											
20 Metanol			x	x		x					
90 Acetona											
10 Água			x	x		x					
80 Acetona											
20 Água		x	x	x		x					
Acetonitrilo		x	x	x				x			
95 Acetonitrilo											
5 Etileno glicol		x	x	x	x	x		x			
90 Acetonitrilo											
10 DMF			x			x					

QUADRO I

%Solvente A %Solvente B	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
90 Acetonitrilo 10 Metanol	x	x	x			x					
90 Acetonitrilo 10 Água	x	x	x	x	x			x	x	x	x
Acetil acetona			x	x							
Acrilonitrilo			x	x							
Anilina			x	x							
Benzonitrilo			x	x					x		x
Álcool benzílico	x	x									
Butil Carbitol				x							
Butil Celosolve				x							
Butirol acetona	x			x							
Butirolactona	x	x	x								
70 Carbitol 30 Metanol			x								
90 tetracloreto carbono 10 Metanol			x	x							
Diacetona álcool			x	x							
90 Diacetona álcool 10 DMF				x							
90 Diacetona álcool 10 Etileno glicol			x	x							
90 Diacetona álcool 10 Metanol			x	x							
n-propanol			x								
90 n-propanol 10 Água			x			x					

QUADRO I

%Solvente A											
%Solvente B	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)

Propiolactona	x	x	x								
Propionitrilo			x	x				x		x	
Propileno glicol	x	x	x		x						x
90 Propileno glicol 10 Metanol	x	x									
90 Propileno glicol 10 Água	x	x									
Estireno	x	x	x								x
90 Tolueno 10 Etanol											x
90 Tolueno 10 Metanol											x
Água	x	x			x	x	x	x	x	x	x
90 Xileno 10 Metanol											x
90 Ortóxileno 10 Metanol											x
90 Paraxileno 10 Metanol											x

- (1) Di-isopropanolamina
- (2) Ethomeen (BASF-Wyandatte Corp)
- (3) Di2 (etil hexil)amina
- (4) Trietanolamina
- (5) Triamilamina
- (6) Jeffamine D-1000 (Jefferson Chemical Company Inc.)
- (7) b-Dimetilaminopropionitrile
- (8) Armeen (Armak Industrial Chemical Division)
- (9) Alamine 7D (Henkel Corporation)
- (10) Dodecilamina
- (11) Morfolina

O ácido gordo de cadeia longa, ou seu sal monovalente ou polivalente, pode ser utilizado sózinho como um aditivo reológico auxiliar ou em combinação com os óxidos anfotéricos coloidais anteriormente referidos. Embora não seja ainda perfeitamente clara a maneira por que o ácido gordo ou sal contribui para a reologia e estabilidade da composição, é colocada a hipótese de que ele pode funcionar como um agente de ligação a hidrogénio ou agente de ligação cruzada.

Os ácidos gordos de cadeia longa preferidos são os ácidos gordos alifáticos superiores tendo de 8 a 22 átomos de carbono, mais preferivelmente de 10 a 20 átomos de carbono, e mais preferivelmente ainda de 12 a 18 átomos de carbono incluindo o átomo de carbono do grupo carboxilo do ácido gordo. O radical alifático pode ser saturado ou insaturado e pode ser linear ou ramificado. São preferidos os ácidos gordos saturados de cadeia linear. Podem usar-se misturas destes ácidos, tais como os derivados de fontes naturais, nomeadamente ácido gordo de sebo, ácido gordo de coco, ácido gordo de soja, misturas destes ácidos, etc. São preferidos o ácido esteárico e ácidos gordos mistos, por exemplo, ácido esteárico/ácido palmítico.

Quando é usada directamente a forma de ácido livre do ácido gordo, ela associar-se-á geralmente a quaisquer iões potássio e sódio para formar o correspondente sabão de ácido gordo de metal alcalino. No entanto, os sais de ácido gordo podem ser directamente adicionados à composição na forma de sal de sódio ou sal de potássio, ou como um sal de metal polivalente, embora os sais de metais alcalinos dos ácidos gordos sejam os sais de ácidos gordos preferidos.

Os metais polivalentes preferidos são os metais bi- e trivalentes dos Grupos IIA, IIB e IIIB, nomeadamente magnésio,

cálcio, alumínio e zinco, embora se possam também utilizar outros metais polivalentes, nomeadamente os dos Grupos IIIA, IVA, VA, IB, IVB, VB, VIB, VIIB e VIII da Tabela Periódica de Elementos. Exemplos específicos desse outros metais polivalentes incluem Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Sn, Sb, Bi, etc. Geralmente, os metais podem estar presentes no estado bivalente a pentavalente. De preferência, os sais de metal são usados nos seu estado de oxidação superior.

A quantidade de estabilizante de ácido gordo ou sal de ácido gordo e/ou espessante coloidal necessária para a obtenção do desejado aumento de estabilidade física dependerá de factores como a natureza do ácido gordo ou seu sal, a natureza e quantidade do agente espessante polimérico, a natureza e quantidade do solvente orgânico e outros ingredientes, bem como condições de armazenamento e expedição antecipadas.

Geralmente, porém, quantidades de agentes estabilizantes de ácido gordo ou sal de ácido gordo na gama de 0,02 a 2%, de preferência 0,04 a 1%, mais preferivelmente 0,01 a 0,8%, e mais preferivelmente ainda 0,08 a 0,4%, fornecem uma estabilidade de longa duração e ausência de separação de fases, quer em repouso quer durante o transporte, tanto a baixas como elevadas temperaturas, tal como é exigido para um produto comercialmente aceitável.

Um outro meio para melhorar o espessamento das soluções poliméricas do presente invento consiste em se utilizar, em combinação com o polímero aniônico neutralizado, uma argila inorgânica de formação coloidal, em camadas, nomeadamente argila de laponite, argila de esmectite, ou argila de atapulgite. A concentração da argila na presente composição é de cerca de 0,1 a

cerca de 10,0%, em peso, mais preferivelmente cerca de 0,2 a cerca de 4%, em peso.

As argilas esméticas incluem montmorilonite (bentonite), hectorite, esmectite, saponite e afins. São preferidas as argilas de montmorilonite e são comercializadas com nomes como "Thixogel" (Marca Registrada) No. 1 e "Gelwhite" (Marca Registrada) GP, H, etc., por Georgia Kaolin Company; e "ECCAGUM" (Marca Registrada) GP, H, etc. por Luthern Clay Products. As argilas de atapulgite incluem os materiais comercializados com o nome de "Attagel" (Marca Registrada), isto é, "Attagel 40", "Attagel 50" e "Attagel 150" por Engelhard Minerals and Chemicals Corporation. São igualmente úteis para este fim misturas de tipos esmectite e atapulgite, em relações, em peso, de 4:1 a 1:5. Os agentes espessantes ou de suspensão dos tipos anteriores são bem conhecidos na técnica da especialidade, sendo descritos, por exemplo, na Patente dos E.U. 3.985.668 atrás referida.

Os minerais argilosos em camadas adequados para utilização no presente invento pertencem às classes geológicas das esmectites, caulinos, ilites, clorites, atapulgites e argilas mistas em camadas. São exemplos típicos de argilas específicas pertencentes a estas classes:

esmectites, por exemplo, montmorilonite, bentonite,
pirofilite, hectorite, saponite, sauconite, nontronite,
talco, beidelite, volchonskoite, vermiculite;
caulinos, por exemplo, caulinite, dickite, nacrite,
antigorite, anauxite, haloisite, indelite, crisolite;
ilites, por exemplo, bravaisite, muscovite, paragonite,
flogopite, biotite;
clorites, por exemplo, corrensite, peninite, donbassite,
sudoite, penine, clinoclóro;



atapulgites, por exemplo, sepiolite, poligorskyte;
argilas mistas em camadas, por exemplo, alevardite,
vermiculitebiotite.

Os minerais argilosos em camadas podem ser de proveniência natural ou sintética. Os minerais argilosos preferidos para emprego no presente invento são hectorites, montmorilonites e bentonites naturais ou sintéticas e, destas, são especialmente preferidas as hectorites. Muitas das argilas atrás mencionadas são comercializadas e são exemplos típicos de hectorites comerciais as "Laponites" de Laporte Industries Ltd., Inglaterra; "Veegum Pro" e "Veegum F" de R.T. Vanderbilt, E.U.A., as "Barasyms", "Macaloids" e "Propaloids" da National Lead Comp., Baroid Division, E.U.A.

Um procedimento útil para preparar os presentes líquidos orgânicos gelificados consiste em se dissolver o polímero aniônico no solvente orgânico. Isto é normalmente conseguido com mistura moderada. A mistura prossegue até haver uma solução homogênea. O aditivo reológico auxiliar, sózinho ou na forma de uma dispersão ou solução aquosa ou orgânica, é a seguir adicionado à solução do polímero aniônico. A adição faz-se com mistura moderada. Adiciona-se um óxido anfotérico, na forma de uma dispersão em água, ou um líquido orgânico. Depois do aditivo reológico auxiliar ter sido adicionado e se ter formado uma mistura homogênea, a amina é adicionada para neutralizar o polímero. Durante a adição inicial, a mistura homogênea pode espessar rapidamente e a seguir tornar-se viscosa. Isto é de esperar. A amina é adicionada enquanto a mistura homogênea está a ser vigorosamente misturada. O líquido orgânico gelificado resultante tem propriedades tixotrópicas muito boas.

EXEMPLOS 1 - 6

Neste conjunto de operações, os Exemplos 1 - 3 são composições em gel combustíveis à base de etanol, que contêm um agente espessante de ácido poliacrílico, mas não alumina, enquanto os Exemplos 4 - 6 são composições em gel combustíveis à base de etanol, que contêm um agente espessante de ácido poliacrílico e alumina. O polímero de poliacrilato é "Carbopol 676" de B.F. Goodrich e a alumina é "Dispall Alumina 23N4-80" comercializada por Vista Chemical Corporation.

As composições gelificadas de etanol foram preparadas de acordo com o procedimento seguinte. O polímero de "Carbopol 676" foi lentamente peneirado (malha 16 ou 20) e adicionado ao etanol, com mistura, a uma temperatura de cerca de 25°C e a operação de mistura prosseguiu por quinze minutos. Preparou-se uma solução da alumina, adicionando-se lentamente, com mistura, a "Dispall Alumina 23N4-80" e a operação de mistura prosseguiu por dez minutos aproximadamente. A di-isopropanolamina foi adicionada, com mistura e à temperatura ambiente, à solução de água e "Dispall Alumina 23N4-80" e a operação de mistura prosseguiu por dez minutos. À solução do polímero de "Carbopol 676" e etanol foi rapidamente adicionada, com mistura, a solução da di-isopropanolamina e "Dispall Alumina 23N4-80" e a operação de mistura prosseguiu por dois minutos.

A composição do etanol gelificado é dada no Quadro 2. A viscosidade do etanol gelificado é dada no Quadro 3. A viscosidade é uma viscosidade de Brookfield a 10 rpm com um fuso #7, à temperatura ambiente. Verifica-se que as composições contendo alumina têm uma viscosidade inicial e de longa duração superior à das composições que não contêm alumina. Para além disso, com o

passar do tempo as composições contendo alumina mantêm uma viscosidade superior em comparação com as composições que não contêm alumina.

QUADRO 2

EXEMPLO

COMPONENTES	1	2	3	4	5	6
Polímero Poliacrilato	0,75	0,65	0,55	0,75	0,65	0,55
Etanol	71	71	71	71	71	71
Água	27,25	27,35	27,45	26,75	26,85	26,95
Alumina	0	0	0	0,5	0,5	0,5
Di-isopropanolamina	1	1	1	1	1	1



QUADRO 3

EXEMPLO

Dias	1	2	3	4	5	6
Inicial	86 000	76 000	68 000	116 800	103 600	89 200
1	86 400	76 000	71 200	131 600	116 400	92 000
2	87 200	81 200	63 200	136 400	120 000	102 800
7	86 400	84 000	76 400	130 000	126 000	113 600
14	90 000	90 400	78 000	134 000	127 200	116 000
28	93 200	89 200	82 000	132 000	126 400	110 400
42	94 000	96 000	84 000	130 000	132 400	110 400
56	81 600	93 600	78 000	128 400	125 600	126 000
84	104 000	89 200	81 600	159 600	132 000	128 000

EXEMPLOS 7 - 12

Neste conjunto de operações, os Exemplos 7 - 9 são composições em gel combustíveis à base de metanol, que contêm um agente espessante de poliacrilato, mas não alumina, enquanto os Exemplos 10 - 12 são composições em gel combustíveis à base de metanol, que contêm um agente espessante de poliacrilato e alumina. O polímero de poliacrilato é "Carbopol 676" de B.F. Goodrich e a alumina é "Dispall Alumina 23N4-80" comercializada por Vista Chemical Corporation.

As composições gelificadas de metanol foram preparadas de acordo com o procedimento seguinte. O polímero de "Carbopol 676" foi lentamente peneirado (malha 16 ou 20) e adicionado ao metanol, com mistura, a uma temperatura de cerca de 25°C e a operação de mistura prosseguiu por quinze minutos. Preparou-se uma solução da alumina, adicionando-se lentamente, com mistura, a "Dispall Alumina 23N4-80" e a operação de mistura prosseguiu por dez minutos aproximadamente. A di-isopropanolamina foi adicionada, com mistura e à temperatura ambiente, à solução de água e "Dispall Alumina 23N4-80" e a operação de mistura prosseguiu por dez minutos. À solução do polímero de "Carbopol 676" e metanol foi rapidamente adicionada, com mistura, a solução da di-isopropanolamina e "Dispall Alumina 23N4-80" e a operação de mistura prosseguiu por dois minutos.

A composição do metanol gelificado é dada no Quadro 4. A viscosidade do metanol gelificado é dada no Quadro 5. A viscosidade é uma viscosidade de Brooksfeld 10 rpm com um fuso #7, à temperatura ambiente. Verifica-se que as composições contendo alumina têm uma viscosidade inicial e de longa duração superior à das composições que não contêm alumina. Para além disso, com o

passar do tempo as composições contendo alumina mantêm uma viscosidade superior em comparação com as composições que não contêm alumina.

QUADRO 4

EXEMPLO

COMPONENTES	7	8	9	10	11	12
Polímero Poliacrilato	0,75	0,65	0,55	0,75	0,65	0,55
Metanol	72	72	72	72	72	72
Água	26,25	26,35	26,45	25,75	25,85	25,95
Alumina	0	0	0	0,5	0,5	0,5
Di-isopropanolamina	1	1	1	1	1	1

QUADRO 5

EXEMPLO

Dias	7	8	9	10	11	12
Inicial	82 400	73 200	60 000	100 400	97 600	66 000
1	94 000	79 200	58 000	118 800	114 400	84 800
2	87 200	84 000	64 800	132 000	127 600	106 000
7	98 400	79 200	71 200	136 000	117 600	80 000
14	91 600	91 600	76 400	124 000	112 000	112 000
28	84 400	80 000	70 400	144 000	132 000	116 800
42	92 400	86 800	81 600	156 800	137 600	92 000
56	94 400	77 200	79 600	144 000	134 800	109 200

EXEMPLO 13

A composição do Exemplo 6 foi preparada e introduzida, até encher, em recipientes moldados de alumina tendo um diâmetro interno de 8,64 cm e uma altura de 6,35 cm. A abertura de topo é de 5,08 cm. O peso médio do combustível de etanol gelificado é de 221,7 g.

É colocado um recipiente sob um rescaldeiro contendo 3 litros de água a 43°C no receptáculo destinado a água do rescaldeiro e 2 litros de água a 43°C no da comida. Este recipiente é posto ao fogo e, a partir dos termoelementos nos receptáculos da água e da comida, são registadas as temperaturas da água nestes receptáculos. Os dados médios nas operações são os seguintes:

Tempo de queima	-	131 minutos
Velocidade de queima	-	1,49 g/min
Min. para 65,5°C		
Rec. Água	-	24,25 minutos
Min. para 65,5°C		
Rec. Comida	-	54 minutos
Min. para Max. T°C		
Rec. Água	-	122 minutos
Min. para Max. T°C		
Rec. Comida	-	129,75 minutos
Max. T°C		
Rec. Água	-	99,1°C
Max. T°C		
Rec. Comida	-	89,1°C

Este exemplo revela que os combustíveis enlatados têm um satisfatório tempo de queima assim como perfil de temperaturas.

EXEMPLO 14

Os combustíveis do Exemplo 13 foram testados para verificação da sua conformidade com os testados segundo ASTM D 4359-84. O título deste teste é "Determining Whether A Material Is A Liquid Or A Solid" ("Determinação Se Um Material É Um Líquido Ou Um Sólido"). Os combustíveis foram colocados em latas de 1/4 de galão até encher até ao nível de pelo menos 85%. As latas foram vedadas por meio de tampas de atrito e colocadas num forno a $38^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas. As latas foram a seguir removidas do forno e as tampas retiradas. As latas foram colocadas em repouso, em posição invertida, durante 3 minutos. Mediu-se o nível do combustível gelificado na lata no início e no final do período de 3 minutos. É aceitável um fluxo de 5 cm ou inferior e o material é considerado como sendo um sólido. As amostras de combustível em lata que foram testadas não apresentaram fluxo. Foram classificadas como sólidos de acordo com ASTM D 4359-84.

EXEMPLOS 15 - 36

	Carbopol 676	Di-isopropam- notamina 85%	NaOH 50%	Alumina (Dis- pal 23N4-80)	Água D.I.	Eta- nol 95%	Meta- nol 100%	Viscosidade Inicial Brookfield fuso #7, 10rpm TA (cPs)
15	0,85	0,35	----	0	27,8	71		86 000
16	0,85	0	0,08	0	28,07	71		31 600
17	0,85	----	0,5	----	28,10	71		34 400
18	0,75	1,0	----	0	27,25	71		86 000
19	0,75	1,0	----	0,5	26,75	71		116 800
20	0,65	1,0	----	0	27,35	71		76 000
21	0,65	1,0	----	0,5	26,85	71		103 600
22	0,55	1,0	----	0	27,45	71		68 000
23	0,55	1,0	----	0,5	26,95	71		89 200
24	0,45	1,0	----	0	27,55	71		50 000
25	0,45	1,0	----	0,5	27,05	71		59 600
26	0,75	1,0	----	0	26,25		72	82 400
27	0,75	1,0	----	0,5	25,75		72	100 400
28	0,65	1,0	----	0	26,35		72	73 200
29	0,65	1,0	----	0,5	25,85		72	97 600
30	0,55	1,0	----	0	26,35		72	60 000
31	0,55	1,0	----	0,5	25,85		72	66 000
32	0,45	0,75	----	0	26,80		72	45 200
33	0,45	0,75	----	0,5	26,30		72	40 400
34	0,45	1,0	----	0	26,55		72	45 200
35	0,45	1,0	----	0,5	26,05		72	57 200
36	0,35	0,65	----	0,5	26,5		72	33 200

EXEMPLOS 15 - 36

As fórmulas (15 - 36) foram preparadas de acordo com o procedimento seguinte. O polímero de "Carbopol 676" foi lentamente peneirado (malha 16 ou 20) e adicionado ao metanol ou etanol, com mistura, a uma temperatura de cerca de 25°C e a operação de mistura prosseguiu por quinze minutos. Preparou-se uma solução da alumina, adicionando-se lentamente, com mistura, a "Dispall Alumina 23N4-80" e a operação de mistura prosseguiu por dez minutos aproximadamente. A di-isopropanolamina foi adicionada, com mistura e à temperatura ambiente, à solução de água e "Dispall Alumina 23N4-80" e a operação de mistura prosseguiu por dez minutos. À solução do polímero de "Carbopol 676" e metanol (ou etanol) foi rapidamente adicionada, com mistura, a solução da di-isopropanolamina e "Dispall Alumina 23N4-80" e a operação de mistura prosseguiu por dois minutos. As viscosidades de Brookfield foram medidas à temperatura ambiente utilizando-se um fuso #7 a 10 rpm.

EXEMPLO 37

Foram obtidas as Viscosidades Complexas (Pa.S), os Módulos de Armazenagem G' (N/m^2), e os Módulos de Perda G'' (N/m^2) das Composições a 150 micro N.m. e 10 rad/s (Experiência de Curva de Tensão). Metanol (34) = 0,45% Carbopol, Metanol (35) = 0,45% Carbopol mais 0,5% Alumina, Etanol (24) = 0,45% Carbopol, Etanol (25) = 0,45% Carbopol mais 0,5% Alumina.

	Etanol(24)	Etanol(25)	Metanol(34)	Metanol(35)
Viscosidade Complexa(Pa.s)	40,13	52	39,10	75,28
G' (N/m^2)	398,9	517,6	389,2	750,6
G'' (N/m^2)	44,58	49,48	37,64	57,79
Tensão de cedência (N/m^2)	85,53	124,6	87,37	91,08

$$Pa = NM^2$$

$$N/m^2$$

$$39,10 Pa.s = 391,0 \text{ dines.cm}^{-2}$$

$$389,2 N/m^2 = 3892 \text{ dines.cm}^{-2}$$

Lisboa, 16 de Julho de 1993



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VITOR GOMES

121344

REIVINDICAÇÕES:

1ª. - Solução polimérica caracterizada por compreender, em peso, em valores aproximados:

(a) 0,1 a 10,0%, em peso, de um polímero aniônico pelo menos parcialmente neutralizado pela utilização de pelo menos uma base orgânica;

(b) 0,1 a 10%, em peso, de um aditivo reológico auxiliar;
e

(c) sendo o resto constituído por pelo menos um solvente.

2ª. - Solução polimérica de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por pelo menos uma base orgânica ser uma amina.

3ª. - Solução polimérica de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por o aditivo reológico auxiliar ser um óxido anfotérico.

4ª. - Solução polimérica de acordo com a reivindicação 3, caracterizada por o aditivo reológico auxiliar ser uma alumina.

5ª. - Solução polimérica de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por o aditivo reológico auxiliar ser um ácido gordo ou um seu sal.

6ª. - Solução polimérica de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por o referido polímero aniônico ser um ácido poliacrílico de ligação cruzada.

7ª. - Solução polimérica de acordo com a reivindicação 6, caracterizada por o referido aditivo reológico auxiliar ser um óxido anfotérico.

8ª. - Solução polimérica de acordo com a reivindicação 7, caracterizada por o referido aditivo reológico auxiliar ser alumina.

9ª. - Solução polimérica de acordo com a reivindicação 6, caracterizada por o referido aditivo reológico auxiliar ser um ácido gordo ou um seu sal.

10ª. - Solução polimérica de acordo com a reivindicação 6, caracterizada por o referido aditivo reológico auxiliar ser seleccionado do grupo formado por óxidos anfotéricos, ácidos gordos, sais de ácidos gordos e suas misturas.

11ª. - Solução polimérica de acordo com a reivindicação 10, caracterizada por o referido solvente ser um combustível.

12ª. - Solução polimérica de acordo com a reivindicação 11, caracterizada por o referido combustível ser seleccionado do grupo formado por alcanos, alquenos, alcoóis de 1 a 6 átomos de carbono, hidrocarbonetos aromáticos e suas misturas.

13ª. - Solução polimérica de acordo com a reivindicação 12, caracterizada por o referido álcool ser seleccionado do grupo formado por metanol, etanol e suas misturas.

14ª. - Solução polimérica de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por o referido solvente ser um combustível.

15ª. - Solução polimérica de acordo com a reivindicação 14, caracterizada por o referido combustível ser seleccionado do grupo formado por alcanos, alquenos, alcoóis de 1 a 6 átomos de carbono, hidrocarbonetos aromáticos e suas misturas.

16ª. - Processo para a preparação de uma solução polimérica caracterizado por compreender a adição de um polímero aniónico a um solvente, para formar uma solução intermédia, seguida pela adição de um aditivo reológico auxiliar à referida solução intermédia e adição de pelo menos uma base orgânica à solução intermédia contendo o aditivo reológico auxiliar, para neutralizar, pelo menos parcialmente, o referido polímero aniónico.

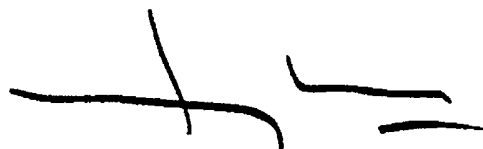
17ª. - Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por o referido polímero aniónico ser ácido poliacrílico.

18ª. - Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por o referido solvente ser um combustível e o aditivo reológico auxiliar ser seleccionado do grupo formado por óxidos anfotéricos, ácido gordo, ácidos, sais de ácidos gordos e suas misturas.

19ª. - Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por o referido combustível ser seleccionado do grupo formado por alcanos, alquenos, alcoóis de 1 a 6 átomos de carbono e hidrocarbonetos aromáticos.

20ª. - Solução polimérica de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por o referido álcool ser metanol, etanol e suas misturas.

Lisboa, 16 de Julho de 1993



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10 - A 3.º
1200 LISBOA