



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 936**

51 Int. Cl.:

C10L 1/28 (2006.01)

B01D 19/04 (2006.01)

C08G 77/46 (2006.01)

C08G 77/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99124053 .2**

96 Fecha de presentación : **09.12.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **1010748**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.06.2000**

54 Título: **Composición antiespumante de combustible diésel.**

30 Prioridad: **15.12.1998 US 211901**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.05.2011

73 Titular/es:
MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS Inc.
22 Corporate Woods Boulevard
Albany, New York 12211, US

72 Inventor/es: **Grabowski, Wojciech y**
Haubrichs, Rolf

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 357 936 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

5 El combustible diésel es una mezcla de una variedad de hidrocarburos. La mayoría de los hidrocarburos son alifáticos, pero pueden estar presentes compuestos aromáticos en hasta del veinte al veinticinco por ciento en peso del combustible. La mezcla puede incluir también queroseno o gasóleo. El combustible diésel se utiliza comúnmente en vehículos automóviles, y presenta una tendencia a formar espuma abundantemente cuando se vierte en el depósito de combustible de un vehículo automóvil. Por tanto, es deseable reducir dicha formación de espuma, lo cual puede lograrse mediante la adición de un antiespumante.

10 Las compañías petrolíferas tratan el combustible diésel con aditivos orgánicos, tales como detergentes, mejoradores de cetano, reductores de la viscosidad y ocasionalmente perfumes, frecuentemente como una mezcla precombinada de aditivos denominados conjuntamente "DAP". Cada compañía petrolífera tiene su propio DAP preferido que utiliza típicamente sólo para mezclar con su propio combustible. Todos estos aditivos orgánicos deben ser compatibles con el antiespumante.

15 Los combustible diésel suministrados a las gasolineras pueden contener también cierta cantidad de agua dispersada o disuelta que puede afectar de manera adversa a las características de funcionamiento de antiespumantes conocidos anteriormente. El agua provoca una reducción en las características antiespumantes y, en algunos casos extremos, puede hacer que el antiespumante potencie la formación de espuma, en lugar de suprimirla. Dichos antiespumantes húmedos pueden dar como resultado también un aumento de la deposición de sedimentos en el depósito de combustible.

20 Es conocido que determinadas siliconas desespuman el combustible diésel. Sin embargo, la introducción de silicio en sistemas de motor puede presentar efectos adversos, de tal modo que existe la necesidad de proporcionar sistemas antiespumantes de bajo contenido en silicio para aplicaciones de combustible diésel.

25 La patente US nº 4.690.688 concedido a Adams *et al.* da a conocer un polisiloxano para su utilización como antiespumante, en el que el polisiloxano es un copolímero con cadenas laterales de poliéter que proporcionan por lo menos el 25 por ciento en peso del copolímero. Sin embargo, estos copolímeros de polisiloxano no funcionan bien en combustible diésel húmedo porque los éteres, como material hidrófilo, tenderán a estabilizar la formación de espuma del combustible húmedo. Adicionalmente, para funcionar de manera apropiada, estos polisiloxanos deben estar presentes a niveles en el combustible diésel por encima de los deseables en sistemas de motor.

30 El documento DE 4032006 describe un procedimiento para desespumar y/o desgasificar sistemas orgánicos, incluyendo gasoil, mediante la adición de un supresor de la espuma que contiene un organopolisiloxano con cadenas laterales insaturadas. Un inconveniente de este supresor de la espuma es que contiene altos niveles de silicio, lo que puede ser perjudicial para los motores. Además, puede ser incompatible con algunos DAP y no envejece bien.

35 La patente US nº 5.542.960 describe una clase de terpolímeros de organosilicona que pueden utilizarse para mitigar la formación de espuma del combustible diésel. Los terpolímeros se preparan injertando sustituyentes de derivado de fenol y sustituyentes de poliéter en un polimetilsiloxano, de manera que el polímero de siloxano final incluye unidades de dimetildisiloxilo, metilfenolicdisiloxilo y metilpoliéterdisiloxilo en el mismo.

40 El documento EP 741182 describe antiespumantes para diésel de silicona que incluyen, en la estructura principal de poliorganosiloxano, una mezcla de grupos metilo, grupos polihidroxilados insaturados, grupos poliéter y grupos fenol.

El documento WO 97/38067 describe un tipo de polímeros de polidiorganosiloxano útiles como agentes

antiespumantes para combustible diésel que presentan un determinado contenido en grupos orgánicos saturados que incluyen por lo menos dos grupos hidroxilo o derivados de los mismos.

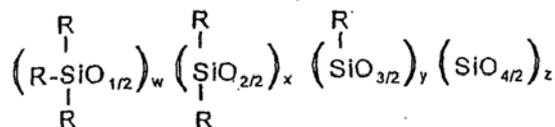
Especificaciones recientes para combustible diésel han dado como resultado paquetes de aditivos rediseñados que conllevan un aumento de los problemas de compatibilidad con los antiespumantes de silicona, creando, de este modo, la necesidad de mejoras adicionales en la eficacia antiespumante de la silicona.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un sistema de antiespumante para combustible diésel que comprende una nueva combinación sinérgica de polímeros de silicona y/o un polímero de silicona que presenta una nueva combinación de sustituyentes orgánicos en el mismo. El nuevo sistema de antiespumante proporciona una compatibilidad excelente con los paquetes de aditivos, incluyendo paquetes de aditivos recién introducidos. Se observa que las mejoras en la compatibilidad se deben a una tasa de tratamiento con silicona muy baja utilizando los sistemas de antiespumante de la invención y al hecho de que se emplean estructuras principales de silicona de peso molecular moderado, que son más solubles en la combinación de aditivos.

En un aspecto, la invención es una composición de antiespumante para combustible diésel que comprende: una mezcla de siliconas A) y B), en la que las siliconas A y B están presentes a una razón en peso de A/B de desde 0,1 hasta 10,

en la que la silicona A es una silicona polihidroxilada de fórmula:



en la que los grupos R son independientemente R¹, R², R³, R⁴ o R⁵; R¹ es un grupo de hidrocarburo alifático aromático o saturado; R² es un grupo organo producido mediante hidrosilación de un compuesto polihidroxilado seleccionado de entre el grupo constituido por monoalil éter de trimetilolpropano, alil éter de pentaeritritol etoxilado, alil éter de pentaeritritol propoxilado, alil éter de tri-isopropanolamina, alil-sorbitol etoxilado, 1,3-aliloxipropanodiol y 2-butino-1,4-diol; R³ es un grupo poliéter que comprende el 50% o más de unidades de óxido de etileno y que presenta un peso molecular de hasta 1.500; R⁴ es un grupo fenólico orgánico; R⁵ es un grupo tal como se define para R² excepto porque los grupos hidroxilo del mismo se han hecho reaccionar para formar grupos diéster, diéter, acetal o cetal; w=2+y+2z; y=0-2; z=0-2; y+z=0-2; w+x+y+z=20-60; la razón R¹/R², correspondiente al número de grupos R¹ dividido entre el número de grupos R², es de 3 a 19; y la razón (R³+R⁴+R⁵)/R², correspondiente al número total de grupos R³, R⁴ y R⁵ dividido entre el número de grupos R², es de 0 a 2, y

la silicona B es un poliéter que contiene silicona, en el que la silicona B es un producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD43D'11.5M, y un poliéter de OE/OP de 750 MW, empezado en aliilo, terminado en hidroxilo, con el 75 por ciento en peso de OE o un producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD13D'4.5M, y un poli(óxido de etileno) de 350 MW empezado en aliilo, terminado en hidroxilo,

siendo M una unidad de trimetilsiloxilo, D una unidad de dimetildisiloxilo y D' una unidad de metilhidrogenodisiloxilo.

En otro aspecto, la invención es una formulación de combustible diésel que comprende una composición de antiespumante de silicona tal como se describió anteriormente.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "grupo orgánico polihidroxilado" se refiere a un grupo orgánico que presenta dos o más grupos hidroxilo en el mismo. Grupos orgánicos preferidos son grupos éter saturado o de hidrocarburo saturado. Pueden emplearse grupos alifáticos insaturados polihidroxilados pero generalmente se prefieren menos.

La silicona A puede producirse de manera adecuada a partir de siliconas hidrurofuncionales utilizando reacciones de hidrosilación apropiadas para introducir los grupos R^2 , R^3 y R^4 y, si se desea, para introducir una variación en los grupos R^1 .

Las siliconas utilizadas en las composiciones de antiespumante de la invención presentan un tamaño molecular relativamente bajo. De manera adecuada, el número total de unidades de repetición de siloxano es de 20 a 60 para la silicona A. De manera deseable, no más de aproximadamente 2 unidades de repetición por molécula son unidades de trisiloxilo o de tetrasiloxilo.

En las definiciones de silicona A, facilitadas anteriormente, R^1 es un grupo de hidrocarburo alifático aromático o saturado. Los ejemplos específicos incluyen metilo, etilo, propilo, octilo, decilo, dodecilo, estearilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, feniletilo, ciclohexilo, metilciclohexilo y similares. Grupos R^1 preferidos son alquilo, de la manera más adecuada metilo, opcionalmente con cantidades relativamente minoritarias de grupos alquilo C_6-C_{22} . Los grupos alquilo más largos pueden introducirse mediante hidrosilación de una olefina C_6-C_{22} correspondiente. Por ejemplo, puede utilizarse un polidimetilsiloxano que presenta un contenido específico en unidades de metilhidrogenodisiloxilo y/o de dimetilhidrogenosiloxilo en el mismo para hidrosilar una olefina superior tal como deceno para producir un contenido deseado en grupos decilo injertados en la molécula de polímero. En la preparación de los copolímeros de silicona utilizados en la presente invención, tales hidrosilaciones pueden ser deseables para consumir cualquier funcionalidad hidruro de silicio en exceso en el polímero de hidruro-silicona de partida con respecto a lo necesario para introducir los grupos R^2 , R^3 y/o R^4 respectivos en la molécula. También pueden introducirse grupos alquilo de cadena larga para modificar la solubilidad o las propiedades de equilibrio hidrófilo/hidrófobo.

Los grupos orgánicos polihidroxilados R^2 que están presentes en la silicona A pueden ser grupos de hidrocarburo dihidroxi-sustituido de bajo peso molecular, alifáticos, opcionalmente interrumpidos con un átomo de oxígeno de éter y que presentan por lo menos dos grupos hidroxilo en los mismos. El grupo R^2 presenta preferentemente un peso molecular comprendido entre aproximadamente 134 y aproximadamente 644, y más preferentemente entre aproximadamente 134 y aproximadamente 400. El grupo R^2 preferentemente está completamente saturado, tal como se da a conocer en el documento WO 97/38067, aunque grupos polihidroxilados insaturados tales como los dados a conocer en el documento DE 4032006 también muestran una mejora sinérgica en el funcionamiento antiespumante cuando se combinan con una silicona B según la presente invención. El grupo R^2 puede proporcionarse en la molécula mediante una reacción de injerto por hidrosilación en la que puede utilizarse un polímero de silicona que presenta un contenido en grupos hidruro de silicio, presentes normalmente como unidades de repetición de metilhidrogenodisiloxilo y/o dimetilhidrogenosiloxilo, para hidrosilar un grupo de hidrocarburo insaturado en un compuesto polihidroxilado que presenta un sitio insaturado, tal como un grupo alilo, metalilo o vinilo.

Ejemplos de compuestos que pueden hidrosilarse de esta manera para formar grupos R^2 incluyen monoalil éter de trimetilolpropano (TMPMAE), alil éter de pentaeritritol etoxilado, alil éter de pentaeritritol propoxilado, alil éter de tri-isopropanolamina, alil-sorbitol etoxilado o 1,3-aliloxipropanodiol. Pueden emplearse compuestos

polihidroxilados que presentan insaturación acetilénica, tales como 2-butino-1,4-diol, para proporcionar grupos polihidroxilados para la silicona A, pero se prefieren menos que los compuestos polihidroxilados olefinicamente insaturados .

5 Los grupos R^3 son grupos poliéter que comprenden el 50% o más en peso de óxido de etileno (excluyendo grupos iniciales y terminales) y que presentan un peso molecular de hasta aproximadamente 1.500. Pueden proporcionarse en una estructura principal de silicona mediante una reacción de injerto por hidrosilación utilizando una silicona funcional de hidruro de silicio y poliéter que presenta un grupo de extremo insaturado olefinico o acetilénico, tal como un grupo alilo. Grupos poliéter preferidos se derivan de poliéteres de poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno) o poli(óxidos de etileno) empezados en alilo que presentan un peso molecular de 10 aproximadamente 100 a aproximadamente 350. También preferentemente el contenido en óxido de etileno del poliéter es de por lo menos el 75% en peso, lo más preferentemente el 100%. El grupo poliéter puede terminarse de manera adecuada con un grupo hidroxilo, alcoxilo o acetoxilo.

15 Los grupos R^4 se derivan de manera adecuada de compuestos de fenol que presentan un grupo insaturado olefínico o acetilénico en los mismos. Puede utilizarse una reacción de hidrosilación similar a las descritas anteriormente. Un ejemplo típico de un compuesto de fenol que puede injertarse en un polímero de silicona de esta manera es eugenol (es decir, 4-alil-2-metoxifenol). Otros compuestos de fenol que pueden emplearse incluyen vinilfenol, vinilguaiacol y alilfenol (es decir, 4-alilfenol).

20 Puede hacerse reaccionar un poliol o alcohol insaturado para formar ésteres, éteres, acetales o cetales según reacciones bien conocidas y derivados de los mismos hidrosilados de manera similar para formar grupos R^5 , si se desea. Por ejemplo, puede transformarse un diol insaturado en un formal cíclico correspondiente por medio de la reacción con formaldehído, y las olefinas cíclicas resultantes pueden injertarse en la estructura principal de siloxano mediante hidrosilación. Alternativamente, un poliorganosiloxano que presenta grupos polihidroxilados R^2 puede presentar una parte seleccionada de los grupos polihidroxilados convertidos en derivados de diéster, diéter, acetal o cetal utilizando tales reacciones bien conocidas con el fin de ajustar los parámetros de solubilidad de la silicona A.

25 La silicona A que presenta grupos R^3 , R^4 y/o R^5 , además de R^1 y grupos R^2 , puede prepararse mediante hidrosilación de una mezcla de compuestos polihidroxilados insaturados con compuestos de poliéter insaturado y/o de fenol insaturado. También puede emplearse un proceso de hidrosilación secuencial, en el que los diferentes compuestos insaturados se añaden secuencialmente a la silicona que presenta un exceso de grupos SiH, con respecto a cada uno de los compuestos insaturados individualmente.

30 Un ejemplo de una silicona polihidroxilada dentro de la definición de silicona A se proporciona en el ejemplo 2 del documento WO 97/38067.

35 Durante la fabricación, es a menudo ventajoso añadir un disolvente para garantizar que los reactivos se mezclan bien por toda la reacción. Los disolventes utilizados para estos fines incluyen DPG (dipropilenglicol), tolueno y cualquier otro disolvente que presente características de solubilidad adecuadas, tales como 2-etilhexanol, isopropanol, diversos disolventes aromáticos tales como Solwesso 150, alcoholes de ésteres alifáticos tales como Texanol (monoisobutirato de 2,2,4,-trimetil-1,3-pentanodiol), isoforona, mezclas de los mismos y similares. Con los copolímeros de la invención, no es necesario eliminar el disolvente con el fin de que los copolímeros sean eficaces como antiespumantes. Sin embargo, por motivos de un transporte seguro, opcionalmente pueden eliminarse los 40 disolventes volátiles tales como tolueno e isopropanol. Los disolventes no volátiles o los que tienen un punto de inflamación alto (por ejemplo, DPG y etilhexanol) no plantean los mismos problemas de seguridad, y no hay

necesidad alguna de eliminarlos.

Las siliconas A y B combinadas se emplean de manera adecuada en la composición de antiespumante a una razón en peso de A/B de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, preferentemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 y más preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3.

5 En formulaciones de combustible diésel las siliconas A y B se emplean de manera deseable en una cantidad que proporciona un peso total de silicona de aproximadamente 15 ppm o inferior, preferentemente de aproximadamente 8 ppm o inferior y más preferentemente de aproximadamente 5 ppm o inferior.

Uso de los copolímeros

10 Para los antiespumantes, el polisiloxano modificado se combina normalmente con un DAP y se añade al producto de petróleo en una refinería. Se encuentran disponibles DAP patentados a partir de varias fuentes comerciales.

15 Los antiespumantes de silicona de la invención deben añadirse al combustible diésel en una cantidad que asciende a aproximadamente 15 ppm o inferior, preferentemente inferior a 10 ppm y de manera más preferida aproximadamente 3 ppm o inferior, basándose en el contenido total en silicona. Preferentemente, se utiliza una cantidad mínima de copolímero de polisiloxano.

Las siliconas A y B pueden combinarse también con otros antiespumantes de silicona, con aceite de silicona y/o con sílice para proporcionar formulaciones de antiespumante.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

EJEMPLOS

20 Funcionamiento antiespumante para diésel

Se evalúa el funcionamiento del antiespumante o bien en cuanto al volumen de espuma obtenido inyectando 100 cc de una formulación de combustible en un cilindro graduado y observando el volumen de espuma inicial y tiempo de colapso relativo de la espuma en comparación con un blanco. Los detalles de este procedimiento se describen en la patente US nº 5.542.960, que menciona que: "se añadieron 1.000 ppm de agua a combustible diésel comercialmente disponible de Shell Oil Co., junto con 200-300 ppm de DAP. A continuación, se añadió también un antiespumante. Se agitó la mezcla durante 15 minutos utilizando un agitador Burrell modelo 75 a velocidad máxima. A continuación, se dejó reposar la mezcla durante un periodo de tiempo especificado para cada prueba". Menores alturas de la espuma y/o menores tiempos de colapso indican un antiespumante más eficaz.

En los siguientes ejemplos, se utilizan las siguientes abreviaturas:

30 Unidades de siloxano:

- M trimetilsiloxilo
- D dimetildisiloxilo
- D' metilhidrogenodisiloxilo

Silicona polihidroxilada A:

- 35 A-1 Producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD44D'11M y monoalil éter de trimetilolpropano.
- A-2 Producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD16D'4M y monoalil éter de trimetilolpropano.
- A-3 Producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD24D'6M y monoalil éter de trimetilolpropano.
- A-4 Producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD42D'7M y monoalil éter de trimetilolpropano.
- 40 A-5 Producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD42D'7M y combinación molar 40/60 de un poliéter empezado en alilo, acabado en metilo con una estadística de 8 moles de óxido de etileno, y monoalil éter de trimetilolpropano.

- A-6 Producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD44D'11M y 2-butino-1,4-diol.
- A-7 Producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD44D'11M y combinación molar 60/40 de TMPAE y eugenol.
- A-8* Producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD43D'11.5M y glicerín-1-alil éter.
- 5 A-9 Producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD43D'11.5M y 2-butino-1,4-diol.
- A-10 Producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD43D'11.5M, y combinación molar 33/33/33 de 2-butino-1,4-diol, eugenol y poliéter empezado en alilo, acabado en metilo, con una estadística de 8 moles de óxido de etileno.
- 10 A-11 Producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD43D'11.5M y combinación molar 33/33/33 de 2-butino-1,4-diol, eugenol y 1-deceno.
Silicona de poliéter B:
- B-1 Producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD43D'11.5M y un poliéter de OE/OP de 750 MW, empezado en alilo, terminado en hidroxilo, con el 75 por ciento en peso de OE.
- B-2* Producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD42D'7M y un poliéter de OE/OP de 750 MW, empezado en alilo, terminado en hidroxilo, con el 75 por ciento en peso de OE.
- 15 B-3* Producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD13D'4.5M y un poli(óxido de etileno) de 550 MW, empezado en alilo, terminado en hidroxilo.
- B-4* Producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD42D'7M y un poliéter de OE/OP de 1.500 MW empezado en alilo, acabado en metilo, con el 75 por ciento en peso de OE.
- 20 B-5 Producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD13D'4.5M y un poli(óxido de etileno) de 350 MW, empezado en alilo, terminado en hidroxilo.

* no dentro del alcance de las reivindicaciones

Se sometieron a prueba varias combinaciones de combustible diésel/DAP de la manera indicada anteriormente utilizando los aditivos antiespumantes de silicona mostrados en las tablas 1 ó 2, en las que las muestras identificadas mediante denominación de series de letras son ejemplos comparativos y las identificadas con denominación numérica son ejemplos de la invención. Se indican paquetes de DAP patentados de diferentes fabricantes mediante las denominaciones DAP-01, DAP-02, DAP-17 y DAP-FB, respectivamente. Es conocido que estos DAP presentan diferentes perfiles de compatibilidad con antiespumantes de silicona de la técnica anterior. Se añadieron las siliconas A y C como el 25-50% de componente activo en dipropilenglicol o 2-etilhexanol, determinándose las cantidades indicadas basándose en el componente activo.

Tabla 1

Ejemplo	SILICONA polihidroxilada A		SILICONA de poliéter B		Razón en peso A/B	Silicona total (ppm)	Volumen de espuma (ml)	Tiempo de desespumación (s)
	Estructura	(ppm)	Estructura	(ppm)				
DIESEL D0097, 700 ppm DAP-17								
A	-	-	-	-	-	-	135	35
B	A-1	1,88	-	-	-	1,88	60	10

C	A-1	3,75	-	-	-	3,75	5	4
D	-		B-2	15	-	15	33	11
E	-		B-3	15	-	15	40	9
1*	A-1	2,5	B-2	5	0,5	7,5	33	7
2*	A-1	2,5	B-3	5	0,5	7,5	1	1
3*	A-1	1,67	B-3	3,33	0,5	5	2	3
4*	A-1	2	B-3	2	1	4	5	4
5*	A-1	1,67	B-4	3,33	0,5	5	40	7
6	A-1	1,67	B-1	3,33	0,5	5	1	1
7	A-1	1,67	B-5	3,33	0,5	5	1	1

Tabla 1 (continuación)

Ejemplo	SILICONA polihidroxilada A		SILICONA de poliéter B		Razón en peso A/B	Silicona total (ppm)	Volumen de espuma (ml)	Tiempo de desespumación (s)
	Estructura	(ppm)	Estructura	(ppm)				
8*	A-1	2,5	B-3	5	0,5	7,5	1	1
9*	A-1	3	B-3	3	1	6	1	1
10*	A-1	2,5	B-4	5	0,5	7,5	10	5
11	A-1	2,5	B-1	5	0,5	7,5	1	1
12	A-1	2,5	B-5	5	0,5	7,5	1	1
13	A-1	0,83	B-5	1,67	0,5	2,5	10	4
14	A-1	1,25	B-5	2,5	0,5	3,75	2	2
15	A-1	1	B-5	1	1	2	13	5
16	A-1	1,5	B-5	1,5	1	3	3	2
17	A-1	0,83	B-1	1,67	0,5	2,5	30	6
18	A-1	1,25	B-1	2,5	0,5	3,75	3	4
19	A-1	1	B-1	1	1	2	10	4
20	A-1	1,5	B-1	1,5	1	3	2	3
21	A-1	1,04	B-1	0,83	1,25	1,87	20	5
22	A-1	1,56	B-1	1,25	1,25	2,81	3	2
DIESEL CEC: 700 ppm DAP-01								
F	-	-	-	-	-	0	130	35
G	-	-	B-1	15	-	15	37	9

H	A-1	1,25	-	-	-	1,25	120	14
I	A-1	1,88	-	-	-	1,88	87	11
J	A-1	3,75	-	-	-	3,75	33	12
23	A-1	1	B-1	1	1	2	13	8
K	A-2	2,5	-	-	-	2,5	107	11
L	A-2	7,5	-	-	-	7,5	77	9
24	A-2	2	B-1	1	2	3	110	10
M	A-3	2,5	-	-	-	2,5	67	11
N	A-3	7,5	-	-	-	7,5	10	8
25	A-3	2	B-1	1	2	3	5	5

Tabla 1 (continuación)

Ejemplo	SILICONA polihidroxilada A		SILICONA de poliéter B		Razón en peso A/B	Silicona total (ppm)	Volumen de espuma (ml)	Tiempo de desespumación (s)
	Estructura	(ppm)	Estructura	(ppm)				
O	A-4	2,5	-	-	-	2,5	87	20
P	A-4	7,5	-	-	-	7,5	60	15
26	A-4	2	B-1	1	2	3	10	4
Q	A-5	2,5	-	-	-	2,5	100	14
R	A-5	7,5	-	-	-	7,5	80	16
28	A-5	2	B-1	1	2	3	80	12
S	A-6	2,5	-	-	-	2,5	110	15
T	A-6	7,5	-	-	-	7,5	100	15
29	A-6	2	B-1	1	2	3	60	18
U	A-7	2,5	-	-	-	2,5	130	16
30	A-7	2	B-1	2	-	4	70	8
V	-	-	-	-	-	0	130	39
W	A-8	2,5	-	-	-	2,5	120	21
X	A-8	7,5	-	-	-	7,5	67	13
31*	A-8	2	B-1	1	2	3	120	17
Y	-	-	-	-	-	0	130	42
32	A-1	1	B-1	1	1	2	37	9
33	A-1	1,5	B-1	1,5	1	3	10	9

34	A-1	1	B-1	1	1	2	40	9
35	A-1	1,5	B-1	1,5	1	3	10	11
36	A-1	1	B-1	1	1	2	40	10
37	A-1	1	B-1	1	1	2	40	10
38	A-1	1	B-1	1	1	2	40	9
39	A-1	1	B-1	1	1	2	40	9
40	A-1	1	B-1	1	1	2	40	9
41	A-1	1,5	B-1	1,5	1	3	10	9
Z	-	-	-	-	-	0	130	33
AA	A-9	1,25	-	-	-	1,25	123	19

Tabla 1 (continuación)

Ejemplo	SILICONA polihidroxilada A		SILICONA de poliéter B		Razón en peso A/B	Silicona total (ppm)	Volumen de espuma (ml)	Tiempo de desespumación (s)
	Estructura	(ppm)	Estructura	(ppm)				
AB	A-10		1,25	-	-	1,25	140	27
AC	A-11	1,25	-	-	-	1,25	130	94
42	A-9	1	B-1	1	1	2	90	12
43	A-10	1	B-1	1	1	2	103	13
44	A-11	1	B-1	1	1	2	127	21
DIESEL CEC, 700 ppm DAP-02								
AD	-	-	-	-	-	0	132	36
AE	-	-	B-1	15	-	15	20	7
AF	A-1	1,25	-	-	-	1,25	100	11
AG	A-1	1,88	-	-	1,88		67	9
AH	A-1	3,75	-	-	-	3,75	10	8
45	A-1	1	B-1	1	1	2	5	6
46	A-1	1,5	B-1	1,5	1	3	2	3
DIESEL CEC, 700 ppm DAP-17								
AI	-	-	-	-	-	0	135	36
AJ	-	-	B-1	15	-	15	20	7
AK	A-1	1,25	-	-	-	125	100	12
AL	A-1	1,88	-	-	-	1,88	22	10

AM	A-1	3,75	-	-	-	15	5	4
47	A-1	1	B-1	1	1	2	5	5
48	A-1	1,5	B-1	1,5	1	3	2	3
DIESEL CEC, 470 ppm DAP-FB								
AN	-	-	-	-	-	0	130	37
AO	A-1	3,75	-	-	-	3,75	8	11
AP	-	-	B-1	15	-	15	40	6
49	A-1	1	B-1	1	1	2	10	8
50	A-1	1,5	B-1	1,5	1	3	5	7

Tabla 1 (continuación)

Ejemplo	SILICONA polihidroxilada A		SILICONA de poliéter B		Razón en peso A/B	Silicona total (ppm)	Volumen de espuma (ml)	Tiempo de desespumación (s)
	Estructura	(ppm)	Estructura	(ppm)				
DIESEL D0997, 700 ppm DAP-17								
AQ	-	-	-	-	-	0	135	35
AR	A-1	1,88	-	-	-	1,88	60	10
AS	A-1	3,75	-	-	-	3,75	5	4
AT	-	-	B-2	15	-	15	33	11
AU	-	-	B-3	15	-	15	40	9
51*	A-1	2,5	B-2	5	0,5	7,5	33	7
52*	A-1	2,5	B-3	5	0,5	7,5	1	1
53*	A-1	1,68	B-3	3,34	0,5	5	2	3
54*	A-1	2	B-3	10	0,2	12	5	4
55*	A-1	1,68	B-4	3,34	0,5	5	40	7
56	A-1	1,68	B1	3,34	0,5	5	1	1
57	A-1	1,68	B-5	3,34	0,5	5	1	1
58*	A-1	1,68	B-3	3,34	0,5	5	1	1
59*	A-1	3	B-3	3	1	6	1	1
60*	A-1	2,5	B-4	5	0,5	7,5	10	5
61	A-1	2,5	B-1	5	0,5	7,5	1	1
62	A-1	2,5	B-5	5	0,5	7,5	1	1
63	A-1	0,83	B-5	1,66	0,5	2,5	10	4

64	A-1	1,25	B-5	2,5	0,5	3,75	2	2
65	A-1	0,83	B-5	1,66	0,5	2,5	13	5
66	A-1	1,25	B-5	2,5	0,5	3,75	3	2
67	A-1	0,83	B-1	1,66	0,5	2,5	30	6
68	A-1	1,25	B-1	2,5	0,5	3,75	3	4
69	A-1	1	B-1	1	1	2	10	4
70	A-1	1,5	B-1	1,5	1	3	2	3
71	A-1	1,04	B-1	0,83	1,25	1,87	20	5
72	A-1	1,56	B-1	1,25	1,25	2,81	3	2
* no dentro del alcance de las reivindicaciones								

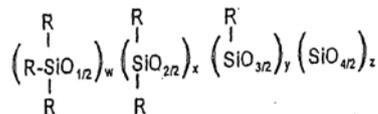
A partir de la tabla 1 puede observarse que las combinaciones de silicona polihidroxilada A y silicona de poliéter B daban normalmente un menor volumen de espuma y/o un tiempo de desespumación más rápido de lo que se esperaba de un simple efecto aditivo de las siliconas empleadas. Este efecto sinérgico es inesperado y proporciona en la mayoría de los casos resultados extraordinariamente superiores.

5

REIVINDICACIONES

1. Composición de antiespumante para combustible diésel que comprende:
una mezcla de siliconas A) y B), en la que las siliconas A y B están presentes a una razón en peso de A/B
de desde 0,1 hasta 10,

en la que la silicona A es una silicona polihidroxilada de fórmula:



en la que los grupos R son independientemente R¹, R², R³, R⁴ o R⁵; R¹ es un grupo de hidrocarburo alifático aromático o saturado; R² es un grupo organo producido mediante hidrosilación de un compuesto polihidroxilado seleccionado de entre el grupo constituido por monoalil éter de trimetilolpropano, alil éter de pentaeritritol etoxilado, alil éter de pentaeritritol propoxilado, alil éter de tri-isopropanolamina, alil-sorbitol etoxilado, 1,3-aliloxipropanodiol y 2-butino-1,4-diol; R³ es un grupo poliéter que comprende el 50% o más de unidades de óxido de etileno y que presenta un peso molecular de hasta 1.500; R⁴ es un grupo fenólico orgánico; R⁵ es un grupo tal como se define para R² excepto porque los grupos hidroxilo del mismo se han hecho reaccionar para formar grupos diéster, diéter, acetal o cetal; w=2+y+2z; y=0-2; z=0-2; y+z=0-2; w+x+y+z=20-60; la razón R¹/R², correspondiente al número de grupos R¹ dividido entre el número de grupos R², es de 3 a 19; y la razón (R³+R⁴+R⁵)/R², correspondiente al número total de grupos R³, R⁴ y R⁵ dividido entre el número de grupos R², es de 0 a 2, y

la silicona B es un poliéter que contiene silicona, en la que la silicona B es un producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MD43D'11.5M, y un poliéter de OE/OP de 750 MW, empezado en alilo, terminado en hidroxilo, con el 75 por ciento en peso de OE o un producto de reacción de hidrosilación de silicona SiH, MP13D'4.5M, y un poli(óxido de etileno) de 350 MW, empezado en alilo, terminado en hidroxilo,

siendo M una unidad de trimetilsiloxilo, D una unidad de dimetildisiloxilo y D' una unidad de metilhidrogenodisiloxilo.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que R¹ es alquilo.

3. Composición según la reivindicación 1, en la que R¹ es metilo, las siliconas A y B están presentes a una razón en peso de A/B de 0,5 a 3, los grupos R² comprenden grupos (2,2-dihidroxi metilbutoxi)propilo.

4. Composición según la reivindicación 1, en la que R³ es un grupo producido mediante hidrosilación de un compuesto de poliéter que presenta un grupo terminal olefínico o acetilénico, en la que el 50% o más de las unidades de repetición no terminales del compuesto de poliéter son unidades de óxido de etileno.

5. Composición según la reivindicación 4, en la que por lo menos el 75% o más de las unidades de repetición no terminales del compuesto de poliéter son unidades de óxido de etileno.

6. Composición según la reivindicación 1, en la que R⁴ es un grupo producido mediante hidrosilación de un compuesto de fenol seleccionado de entre el grupo constituido por eugenol, vinilfenol, vinilguaiacol y alilfenol.

7. Formulación de combustible diésel que comprende un combustible diésel y una composición de antiespumante según la reivindicación 1.

8. Formulación de combustible diésel según la reivindicación 7, en la que la concentración en peso total de siliconas en dicha formulación de combustible es de 15 ppm o inferior.

9. Formulación de combustible diésel según la reivindicación 7, en la que las siliconas A y B están presentes a una razón en peso de A/B de 0,5 a 3, los grupos R² comprenden grupos (2,2-ihidroxi metil)butoxipropilo.