

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 503 394**

51 Int. Cl.:

**C08G 77/46** (2006.01)

**C10L 1/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2008 E 08155667 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.07.2014 EP 2011813**

54 Título: **Polisiloxanos organo-funcionalmente modificados y su uso para la eliminación de la espuma de combustibles líquidos con mezclas de biocombustibles**

30 Prioridad:

**05.07.2007 DE 102007031287**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**06.10.2014**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**HÄNSEL, RENE;  
VETTER, ANDREAS;  
HERRWERTH, SASCHA;  
LOHSE, ANDREA;  
VENZMER, JOACHIM y  
SEIDENSTICKER, PETER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 503 394 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

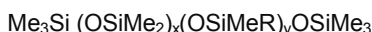
Polisiloxanos organo-funcionalmente modificados y su uso para la eliminación de la espuma de combustibles líquidos con mezclas de biocombustibles

5 La invención se refiere a polisiloxanos organo-funcionalmente modificados y a su uso para la eliminación de espuma de combustibles diesel líquidos con mezclas de biocombustibles.

10 Las mezclas de hidrocarburos, utilizadas como combustible diesel, que también pueden incluir compuestos aromáticos, gasóleo, queroseno y mezclas de biocombustibles, tienen la desagradable propiedad, durante el llenado en depósitos de reserva tales como tanques de almacenamiento y depósitos de combustible de vehículos de motor, de desarrollar espuma en unión con el aire. Esto conduce a una demora en el proceso de llenado y a un llenado insuficiente de los depósitos. Por lo tanto, es una práctica común añadir antiespumantes al combustible diesel. Estos antiespumantes deben ser eficaces en una concentración lo más baja posible y no deben crear residuos nocivos ni afectar negativamente a la combustión del combustible durante la combustión de combustible diesel en el motor.

Antiespumantes a base de polisiloxano se describen en la bibliografía de patentes.

20 Los copolímeros de silicona y poliéter descritos en dicha bibliografía actúan porque son muy poco solubles en el combustible diesel y pueden acumularse y difundirse en la lámina de espuma debido a sus propiedades tensioactivas. La desestabilización de la lámina de espuma y, por lo tanto, la eliminación de espuma es una consecuencia de la difusión de las gotitas de antiespumante. El flujo inducido del líquido en la lámina de espuma conduce al adelgazamiento y, finalmente, a la destrucción de la lámina de espuma. La cadena de siloxano contenida en los copolímeros de silicona y poliéter proporciona la baja tensión superficial necesaria, los grupos orgánicos, unidos como una cadena lateral o grupo extremo en el siloxano, mejoran la compatibilidad en el diesel. Los copolímeros conocidos, que se designan también como poliétersiloxanos o polisiloxanos organo-funcionalmente modificados y que se describen con la fórmula general

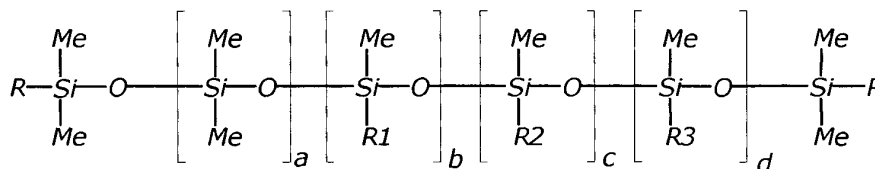


30 contienen, como radical R, un poliéter que se forma a partir de la adición de monómeros tales como óxido de propileno, pero también con mayor frecuencia óxido de etileno, a alcoholes de partida tales como alcohol alílico.

35 El documento GB-B-2 173 510 se refiere a un procedimiento para la eliminación de espuma de combustible diesel o combustible para aviones, en el que al combustible se añade un agente antiespumante basado en un copolímero de silicona y poliéter, cuyo poliéter tiene la fórmula general Q(A)<sub>n</sub>OZ. Q representa un grupo bifuncional que está enlazado a un átomo de Si, A es un grupo oxialquileo, en el que al menos el 80% son unidades de oxietileno y Z es un átomo de hidrógeno u otro grupo monofuncional.

40 Una desventaja de este agente antiespumante consiste en la deficiente eliminación de espuma de combustible diesel húmedo. Por combustible diesel húmedo se entiende un combustible, que contiene 250 ppm de agua o más. Este agua es agua de condensación, que accede a los tanques de almacenamiento en el combustible, o que se incorpora en el combustible durante el transporte en buques petroleros – debido a un vaciado incompleto del agua de los tanques.

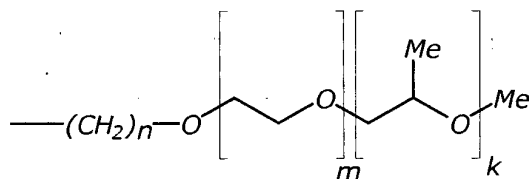
45 En el documento DE-A-10 2004 018 926 se describe el uso de polisiloxanos organo-modificados en calidad de antiespumantes diesel, que son particularmente adecuados para la eliminación de espuma de combustible diesel húmedo. Como polisiloxanos organo-modificados se emplean polisiloxanos de la fórmula general



en donde

- 50 N es a + b + c + d + 2 = 140 a 200, preferiblemente 150 a 180,  
 a es 100 a 170, preferiblemente 110 a 140,  
 b es 6 a 25, preferiblemente 8 a 15,  
 c es 0,5 a 25, preferiblemente 2 a 12,  
 d es 6 a 25, preferiblemente 8 a 15,

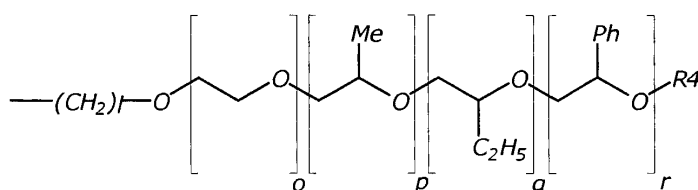
55 los radicales R, independientemente uno de otro, son grupos metilo o R1, R2 o R3, con la condición de que al menos el 50% de los radicales R no sean grupos metilo, los radicales R1, independientemente uno de otro, son radicales poliéter hidrófobos, iguales o diferentes, de la fórmula general



con la condición de que el peso molecular del poliéter sea mayor que 1000 g/mol y que la proporción de óxido de propileno sea mayor que 50%, en donde

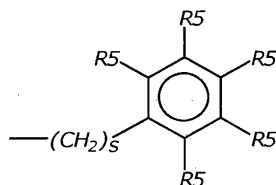
- 5  
n es 3 a 6,  
m es 0 a 30,  
k es 10 a 40,

los radicales R2 son, independientemente uno de otro, radicales poliéter con contenido en butileno, iguales o diferentes, de la fórmula general



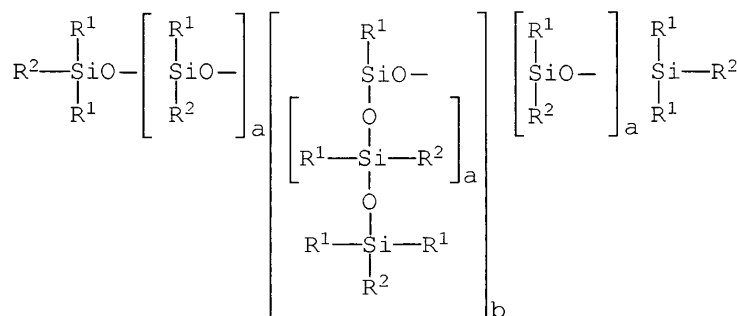
- 10 en donde  
l es 3 a 6,  
o es 0 a 30,  
p es 0 a 25,  
q es 1 a 30,  
15 r es 0 a 30

y R4, independientemente uno de otro, son radicales iguales o diferentes del grupo metilo o hidrógeno, los radicales R3 son, independientemente uno de otro, derivados de fenol, iguales o diferentes, de la fórmula general



- 20 siendo R5, independientemente uno de otro, radicales iguales o diferentes del grupo, alquilo, hidrógeno, hidroxilo o alcoxi, con la condición de que al menos un radical R5 sea un grupo hidroxilo (un derivado de fenol preferido es o-alilfenol).

En el documento DE-C-43 43 235 se describe un procedimiento para la eliminación de espuma combustible diesel, en el que se utilizan polisiloxanos organo-funcionalmente modificados de la fórmula general

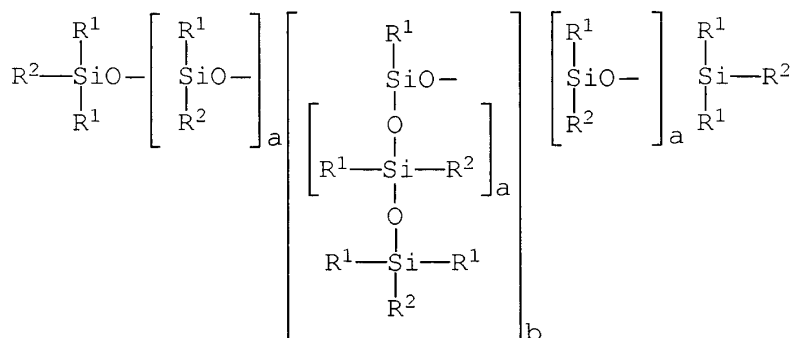


- 25 en donde  
los radicales R<sup>1</sup> son radicales alquilo o arilo,  
los radicales R<sup>2</sup> se seleccionan de varias de las siguientes clases de compuestos: derivados de buteno, derivados de alcohol, poliéter y radicales alquilo. Estos derivados de butileno y poliéter contienen unidades de oxialquileno y unidades de oxipropileno en diferentes composiciones.  
30

También los documentos US 5.542.690 y US 5.334.227 describen el uso de organopolisiloxanos para la eliminación de espuma de combustible diesel. En este caso se emplean terpolímeros de polisiloxano en calidad de antiespumantes diesel, que presentan la estructura MD<sub>x</sub>D\*\*<sub>2</sub>M, con M = O<sub>0,5</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, D = OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, D\* = OSi(CH<sub>3</sub>)R, en donde R =

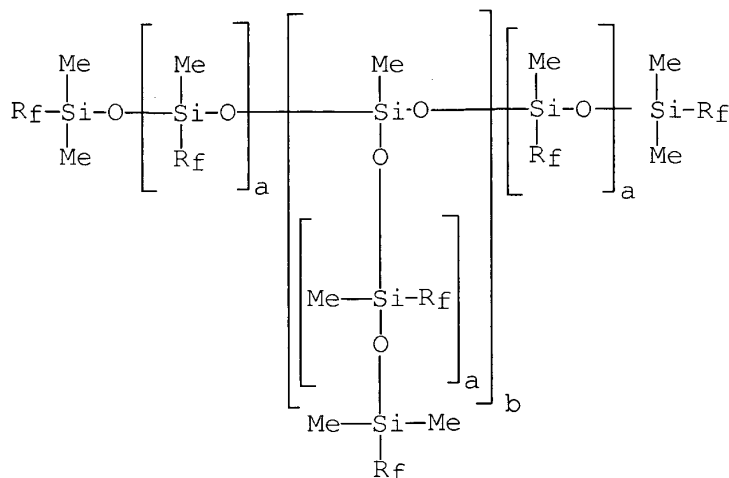
un poliéter,  $D^{**} = \text{OSi}(\text{CH}_3)\text{R}'$ , en donde  $\text{R}' =$  un derivado de fenol, y  $x + y + z = 35$  a  $350$ ,  $x/(y + z) = 3$  a  $6$  e  $y/z = 0,25$  hasta aprox.  $9,0$ . Los organopolisiloxanos descritos en el documento US 5.334.227 contienen poliéteres que contienen se componen en más de 75% de unidades de óxido de etileno y que no presentan unidades de óxido de butileno.

- 5 En el documento DE-C-195 16 360 se describe un procedimiento para la eliminación de espuma de combustible diesel, en el que se utilizan polisiloxanos organo-funcionalmente modificados de la fórmula general



- 10 con  $a = 1$  a  $400$ , y  $b = 0$  a  $10$ , en donde los radicales  $\text{R}^1$  son radicales alquilo o arilo, los radicales  $\text{R}^2$  se seleccionan de manera que se igualan al radical  $\text{R}^1$ , pero al menos el 10% es igual a un derivado de fenol, y otro 10% se selecciona de varias de las siguientes clases de compuestos: derivados de butileno, derivados de alcohol y radicales alquilo. Opcionalmente, se puede utilizar un poliéter que se compone de los monómeros óxido de etileno y óxido de propileno, así como un de alcohol de partida.

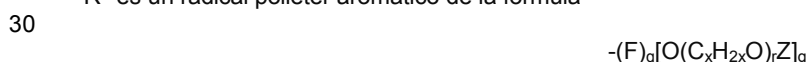
- 15 En el documento EP-A-0 849 352 se describe un procedimiento para la eliminación de espuma de un combustible diesel, en el que se utilizan copolímeros de silicona y poliéter que contienen radicales aromáticos de la fórmula general



- 20 con  $b = 0$  a  $8$  y  $a = 0$  a  $100$ , cuando  $b = 6$  a  $8$ ,  $a = 0$  a  $200$ , cuando  $b = 3$  a  $6$ , y  $a = 0$  a  $300$ , cuando  $b = 0$  a  $3$ , en donde los radicales  $\text{R}_f$  son radicales alquilo o arilo, pero al menos el 80% de los radicales  $\text{R}_f$  son radicales metilo.  $\text{R}_f$  es igual a  $\text{R}^1$ , en donde  $\text{R}^1$  es un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C o es un radical arilo, con la condición de que el 80% de los radicales  $\text{R}_f$  sean radicales metilo, o sean iguales a  $\text{R}^2$  o  $\text{R}^3$ , con la condición de que al menos un radical  $\text{R}_f$  sea el radical  $\text{R}^2$ , en donde  $\text{R}^2$  es un radical poliéter de la fórmula



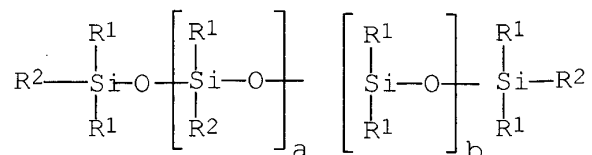
- 25 con  $\text{Y} =$  un radical hidrocarbonado  $(w + 1)$ -valente con 1 a 18 átomos de C y  $\text{Z} =$  hidrógeno o un radical orgánico monovalente, con la condición de que por molécula de copolímero al menos un radical  $\text{R}'$  designa un componente aromático eventualmente sustituido. En este caso,  $c$  es igual a 0 ó 1,  $d$  oscila entre 1 y 3,  $m$  es mayor que o igual a 1,  $x$  es un número entero entre 2 y 4,  $p$  es mayor que o igual a 1,  $w$  oscila entre 1 y 4 y la suma  $m + p$  oscila entre 3 y 100.  $\text{R}^3$  es un radical poliéter aromático de la fórmula



en donde  $g$  puede oscilar entre 1 y 4,  $q$  es igual a 0 ó 1,  $x$  oscila entre 2 y 4,  $r$  es mayor que o igual a 3,  $\text{F}$  es un radical hidrocarbonado  $g$ -valente que también puede estar ramificado, y  $\text{Z}$  está definido como anteriormente.

En este caso, más del 65% de los copolímeros de silicona y poliéter contiene un poliéter aromático.

5 En el documento DE-A-197 26 653 se describe la eliminación de la espuma de los combustibles diesel con polisiloxanos de la fórmula general



en donde

10  $R^1$  son grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o radicales arilo, pero al menos el 80% de los radicales  $R^1$  son radicales metilo,  
 $R^2$  significan los radicales  $R^{2A}$ ,  $R^{2B}$  y  $R^{2C}$ ,  
 eligiéndose los radicales  $R^{2A}$  de los siguientes radicales:

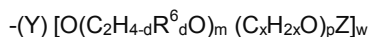
(a) un derivado de fenilo con la fórmula general



en donde

20  $R^3$  es un radical divalente que está compuesto por uno o varios radicales hidrocarbonados con 1 a 18 átomos de carbono, que están eventualmente sustituidos,  
 $R^4$  es un radical hidroxilo, un radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o un radical alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, y  
 $z$ : es un número de 0 a 4,  
 $R^5$  es un radical monovalente, que es igual o diferente y se compone de un radical hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,

(b) un radical poliéter de la fórmula general

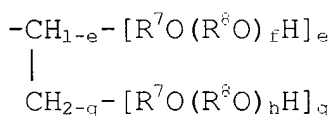


con el significado

35  $d$  1 a 3,  
 $m$   $\geq 1$ ,  
 $x$  2 a 4,  
 $p$   $\geq 1$ ,  
 $w$  1 a 4,  
 suma de  $m + p$ : = 3 a 100,  
 $R^6$  es un radical hidrógeno, un radical hidrocarbonado monovalente con 1 a 18 átomos de carbono, que puede ser también aromático y eventualmente un componente aromático sustituido, cuyos sustituyentes se seleccionan de los grupos radical hidrógeno, radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, radical alcoxi y radical hidroxilo, en donde los radicales  $R^6$  pueden ser diferentes, pero, por cada una de las moléculas de copolímero, al menos un radical  $R^6$  designa un componente aromático eventualmente sustituido,  
 $Z$  es un radical hidrógeno o un radical orgánico monovalente,  
 $Y$  es un radical hidrocarbonado ( $w + 1$ )-valente que puede estar también ramificado,

45 los radicales  $R^{2B}$  se seleccionan entre los siguientes radicales:

(c) un derivado de alqueno de la fórmula general



50 en donde  
 $R^7$  significa un radical de la fórmula  $-CR^9H-$ , con  $R^9$  igual a un átomo de hidrógeno o un radical orgánico monovalente,  
 $R^8$  significa un radical de la fórmula  $C_2H_{4-d}R^{10}_d$  con

- 5  $R^{10}$  un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado monovalente con 1 a 18 átomos de carbono, que puede ser también aromático y eventualmente puede ser también un componente aromático sustituido, cuyos sustituyentes se eligen de los grupos radical hidrógeno, radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, radical alcoxi y radical hidroxilo, pudiendo ser los radicales  $R^{10}$  diferentes,
- e y g son en cada caso 0 ó 1, siendo la suma e + g 1 ó 2,  
 f y h son en cada caso 0 o un número entero, siendo la suma f + h, en promedio, de 0 a 14,
- 10 (d) el radical  $-(CH_2)_iOR^{11}$ ,  
 en donde  
 $R^{11}$  es un radical hidrógeno o un radical orgánico monovalente,  
 i es un número de 2 a 20,
- 15 (e) el radical  $-(CH_2)_jCH_3$ ,  
 en donde  
 j es un número de 5 a 30,
- (f) el radical  $R^{2C}$  es el radical
- 20  $-(CH_2)_k(OC_2H_4)_l(OC_3H_7)_nOR^{12}$
- en donde  
 $R^{12}$  es un radical hidrógeno o un radical orgánico monovalente,  
 k es un número de 2 a 6,  
 25 l es un número de 1 a 50,  
 n es un número de 0 a 20,

30 con la condición de que al menos el 10% de los radicales  $R^2$  sea igual al radical  $R^{2A}$ ,  
 en donde al menos el 10% de los radicales  $R^{2A}$  es igual al radical (a) y al menos el 10% es igual al radical (b),  
 la suma a + b es un número de 2 a 400 y la relación de los números b/a oscila entre 0,2 y 20.

35 Los antiespumantes se incorporan habitualmente en el combustible en unión con paquetes de aditivos. Estos paquetes de aditivos se añaden al diesel bruto para mejorar sus propiedades. Por paquetes de aditivos se entienden mezclas de diversos aditivos tales como, p. ej., agentes para la mejora del rendimiento de la combustión, agentes para reducir la formación de negro de carbono, agentes para reducir la formación de gases de escape nocivos, inhibidores para reducir la corrosión en el motor y sus piezas, sustancias tensioactivas, lubricantes y similares. Paquetes de aditivos de este tipo se describen, p. ej., en el documento GB-A-2 248 068 y en la revista Mineralöltechnik 37(4), 20 y siguientes. Los aditivos del paquete de aditivos están disueltos en este caso en un disolvente orgánico para formar un concentrado madre que se añade al combustible diesel bruto.

40 En los últimos tiempos se añaden por mezcla de biocombustibles a los combustibles diesel. De acuerdo con la norma DIN EN 590 el combustible diesel puede contener hasta cinco por ciento de FAME (siglas alemanas de éster metílico de ácidos grasos). Desde principios de 2004, se practica en Alemania la mezcla de biocombustible (también conocido como biodiesel). Tras consultar con la industria del automóvil, los FAME sólo se utilizan con el producto de partida colza (RME) – es decir, ninguna otra sustancia asimismo admitida por ley. Un combustible diesel con, p. ej. 5% de FAME se designa como diesel B-5.

50 En el estado conocido de la técnica no se encuentra información alguna sobre si los antiespumantes allí descritos son adecuados para eliminar la espuma combustibles diesel que contienen mezclas de biocombustibles. En virtud del diferente poder disolvente, tampoco era de esperar que siloxanos organo-funcionalmente modificados de acuerdo con el estado conocido de la técnica pudieran ser adecuados como antiespumantes para combustibles diesel que contienen mezclas de biocombustibles.

55 Misión de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar antiespumantes que fuesen adecuados para la eliminación de espuma de los combustibles diesel que contienen mezclas de biocombustibles.

60 Sorprendentemente, se ha encontrado que los antiespumantes, que se basan en organopolisiloxanos según la fórmula I o bien la, son especialmente adecuados para la eliminación de espuma de combustibles diesel que contienen mezclas de biocombustibles.

65 Por lo tanto, objeto de la presente invención se refiere a polisiloxanos organo-modificados de la fórmula la tal como se describe en la reivindicación 1, así como a composiciones de combustible que contienen polisiloxanos organo-modificados de la fórmula I como antiespumantes, tal como se describe en la reivindicación 3.

Mediante el uso de los polisiloxanos organo-modificados conforme a la fórmula I o bien la como antiespumantes puede

ahora también eliminarse la espuma de combustibles diesel que presentan mezclas de biocombustibles. Una eliminación de la espuma de este tipo es difícil o incluso imposible con otros organopolisiloxanos según el estado conocido de la técnica. Particularmente en el caso de aumentar la proporción de biocombustible en el combustible diesel, se reduce cada vez más la eficacia de los antiespumantes convencionales, lo cual se exterioriza, p. ej., en una altura inicial mayor de la espuma y en un efecto antiespumante reducido después de almacenamiento.

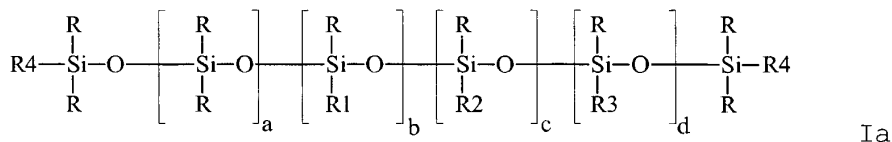
El uso de los antiespumantes de acuerdo con la invención tiene, además, la ventaja de que se consigue una excelente eliminación de la espuma estable a largo plazo en el combustible diesel tanto seco como húmedo. Por combustible diesel húmedo se entiende un combustible diesel que contiene aproximadamente 250 ppm de agua o más, en particular 250 a 1000 ppm de agua.

En particular, mediante el uso de polisiloxanos organo-modificados de la fórmula I o bien la es posible eliminar la espuma de combustibles diesel con mezclas de biocombustibles, a los que se mezclan cantidades mayores a los 5% de FAME permitidos hoy en día.

Además, los polisiloxanos organo-modificados de la fórmula I o bien la presentan una excelente compatibilidad con paquetes de aditivos que se añaden habitualmente a combustibles diesel, en particular aquellos con mezclas de biocombustibles.

Los polisiloxanos organo-modificados de acuerdo con la invención, así como composiciones de combustibles que contienen polisiloxanos organo-modificados se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención deba limitarse a estas formas de realización. Cuando se indican en lo que sigue intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deberán incluir no sólo los intervalos correspondientes o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante la eliminación de valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en el marco de la presente memoria se citan documentos, su contenido debe pertenecer por completo al contenido de divulgación de la presente invención. Si en el marco de la presente invención se describen compuestos tales como, p. ej., polisiloxanos organo-modificados, que pueden presentar diversas unidades, entonces éstos pueden presentarse en estos compuestos de forma estadísticamente distribuida (oligómero estadístico) u ordenada (oligómero de bloques). Datos sobre el número de unidades en tales compuestos deben entenderse como valor medio, promediado de todos los compuestos correspondientes.

Los polisiloxanos organo-modificados de acuerdo con la invención se distinguen por que satisfacen la fórmula general Ia

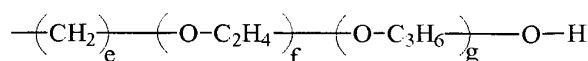


en donde

- N es a + b + c + d + 2 = 60,5 a 1000, preferiblemente 120 a 250,
- a es 50 a 960, preferiblemente 80 a 200, de manera particularmente preferida 100 a 190,
- b es 4 a 85, preferiblemente 6 a 25, de manera particularmente preferida 10 a 20,
- c es 0,5 a 85, preferiblemente 0,5 a 10, de manera particularmente preferida 0,5 a 8,
- d es 4 a 85, preferiblemente 8 a 50, de manera particularmente preferida 10 a 20,

los radicales R, independientemente uno de otro, son radicales hidrocarbonados iguales o diferentes, alifáticos o aromáticos, con 1 a 10 átomos de C, preferiblemente grupos metilo,

los radicales R1, independientemente uno de otro, son radicales poliéter iguales o diferentes de la fórmula general IIa, con la condición de que puede estar presente tanto una disposición estadística como por bloques de las unidades de oxialquileno,



Fórmula IIa

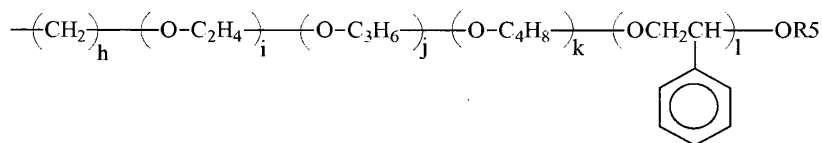
en donde

- e es 3 a 11, preferiblemente 3,
  - f es 0 a 60, preferiblemente 1 a 20,
  - g es 0 a 60, preferiblemente 10 a 30,
- preferiblemente con la condición de que el peso molecular del poliéter sea mayor que 1000 g/mol, preferiblemente mayor que 1000 g/mol a 2000 g/mol y que la proporción de óxido de propileno sea mayor que 50%, preferiblemente

mayor que 65%,

los radicales R2, independientemente uno de otro, son radicales poliéter con contenido en óxido de butileno, iguales o diferentes, de la fórmula general IIIa, con la condición de que pueda estar presente tanto una disposición estadística como una disposición por bloques de las unidades de oxialquileno y, eventualmente, de óxido de estireno,

5

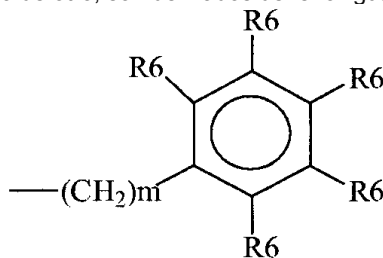


Fórmula IIIa

en donde

- 10 h es 3 a 11, preferiblemente 3 a 6, preferiblemente 3,  
 i es 0 a 60, preferiblemente 1 a 30,  
 j es 0 a 65, preferiblemente 0 a 20,  
 k es 1 a 60, preferiblemente 2 a 10,  
 l es 0 a 60, preferiblemente 0 a 30, preferiblemente 0,

- 15 los radicales R5, independientemente uno de otro, son iguales o diferentes y significan un radical metilo, acetilo o hidrógeno, preferiblemente un radical hidrógeno o metilo, de manera particularmente preferida un radical hidrógeno, los radicales R3, independientemente uno de otro, son derivados de fenol iguales o diferentes de la fórmula general IVa



Fórmula IVa

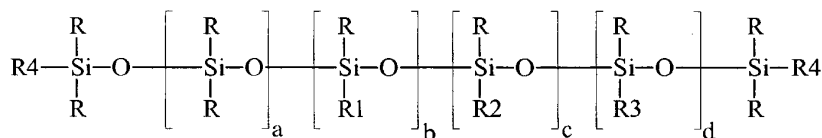
- 20 R6, independientemente uno de otro, son radicales iguales o diferentes del grupo alquilo, hidrógeno, hidroxilo o alcoxi, con la condición de que al menos un radical R6 sea un grupo hidroxilo, en donde el índice m es un número entero de 3 a 11,

- 25 y los radicales R4, independientemente uno de otro, son radicales R, R1, R2 o R3 iguales o diferentes.

- 30 Compuestos de fórmula la particularmente preferidos son aquellos en los que  $N = a + b + c + d + 2 = 120$  a 250,  $a = 100$  a 190,  $b = 10$  a 20,  $c$  es 0,5 a 8,  $d = 10$  a 20, los radicales R son grupos metilo, los radicales R1 son radicales poliéter iguales o diferentes de la fórmula general IIa, en donde  $e = 3$ ,  $f = 1$  a 20,  $g = 10$  a 30, con la condición de que el peso molecular del radical poliéter sea mayor que 1000 g/mol, preferiblemente mayor que 1000 a 2000 g/mol y la proporción de óxido de propileno sea mayor que 65%, los radicales R2 son radicales poliéter con contenido en óxido de butileno, iguales o diferentes, de la fórmula general IIIa, en donde  $h = 3$ ,  $i = 1$  a 30,  $j = 0$  a 20,  $k = 2$  a 10,  $l = 0$  y los radicales R5 son radicales hidrógeno.

- 35 Los polisiloxanos organo-modificados conformes a la fórmula la pueden emplearse, en particular, como antiespumantes para composiciones de combustible que contienen combustible diesel o fuelóleo y preferiblemente biocombustible.

- 40 Las composiciones de combustible de acuerdo con la invención que contienen el combustible diesel o fuelóleo (es decir, componentes de combustibles fósiles), biocombustible y al menos un antiespumante, se distinguen por que como antiespumantes están contenidos polisiloxanos organo-modificados de la fórmula general (I),



I

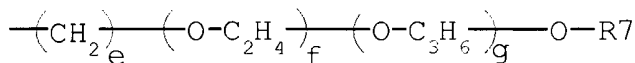
en donde

- 45 N es  $a + b + c + d + 2 = 60,5$  a 1000, preferiblemente 120 a 250,  
 a es 50 a 960, preferiblemente 80 a 200, de manera particularmente preferida 100 a 190,  
 b es 4 a 85, preferiblemente 6 a 25, de manera particularmente preferida 10 a 20,



c es 0,5 a 85, preferiblemente 0,5 a 10, de manera particularmente preferida 0,5 a 8,  
 d es 4 a 85, preferiblemente 8 a 50, de manera particularmente preferida 10 a 20,  
 los radicales R, independientemente uno de otro, son radicales hidrocarbonados iguales o diferentes, alifáticos o aromáticos, con 1 a 10 átomos de C, preferiblemente grupos metilo,

5 los radicales R1, independientemente uno de otro, son radicales poliéter iguales o diferentes de la fórmula general II, con la condición de que puede estar presente tanto una disposición estadística como por bloques de las unidades de oxialquileno,



Fórmula II

en donde

e es 3 a 11, preferiblemente 3,

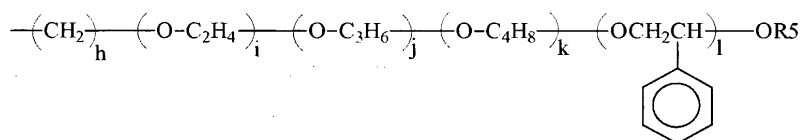
f es 0 a 60, preferiblemente 1 a 20,

g es 0 a 60, preferiblemente 10 a 30,

R7 es H, acetilo o metilo, preferiblemente H,

preferiblemente con la condición de que el peso molecular del poliéter sea mayor que 1000 g/mol, preferiblemente de 1000 g/mol a 2000 g/mol y que la proporción de óxido de propileno sea mayor que 50%, preferiblemente mayor que 65%,

20 los radicales R2, independientemente uno de otro, son radicales poliéter con contenido en óxido de butileno, iguales o diferentes, de la fórmula general III, con la condición de que pueda estar presente tanto una disposición estadística como una disposición por bloques de las unidades de oxialquileno y, eventualmente, de óxido de estireno,



Fórmula III

25 en donde

h es 3 a 11, preferiblemente 3 a 6, preferiblemente 3,

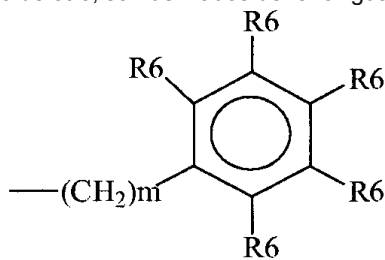
i es 0 a 60, preferiblemente 1 a 30,

j es 0 a 65, preferiblemente 0 a 20,

k es 1 a 60, preferiblemente 2 a 10,

30 l es 0 a 60, preferiblemente 0 a 30, preferiblemente 0,

los radicales R5, independientemente uno de otro, son iguales o diferentes y significan un radical metilo, acetilo o hidrógeno, preferiblemente un radical hidrógeno o metilo, de manera particularmente preferida un radical hidrógeno,  
 los radicales R3, independientemente uno de otro, son derivados de fenol iguales o diferentes de la fórmula general IV



Fórmula IV

35 R6, independientemente uno de otro, son radicales iguales o diferentes del grupo alquilo, hidrógeno, hidroxilo o alcoxi, con la condición de que al menos un radical R6 sea un grupo hidroxilo, en donde el índice m es un número entero de 3 a 11,

40 y los radicales R4, independientemente uno de otro, son radicales R, R1, R2 o R3 iguales o diferentes.

45 Los poliéteres (fórmulas II o bien IIa y III o bien IIIa) se pueden obtener mediante la reacción de adición de monómeros tales como, p. ej., óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de estireno u óxido de butileno a un alcohol de partida tal como, p. ej., alcohol alílico. Cadenas de oxialquilo de este tipo pueden estar dispuestas estadísticamente o pueden tener una estructura de bloques. La preparación de tales poliéteres por catálisis alcalina, por ejemplo con metilato de potasio o de sodio se puede encontrar en la técnica anterior. El radical poliéter R1 en la fórmula II es preferiblemente un radical poliéter hidroxilo-funcional. El radical poliéter R2 en la fórmula III o bien IIIa es un poliéter con contenido en óxido

de butileno. En particular, mediante la presencia de un radical poliéter R2 con contenido en óxido de butileno se consiguen propiedades antiespumantes particularmente buenas cuando se utiliza en composiciones de combustible, que presentan combustible diesel o fuelóleo y un biocombustible.

- 5 Los radicales R3 son preferiblemente un radical fenol o derivado de fenol. Ejemplos de radicales de derivados de fenol correspondientes son radicales eugenol y radicales alilo tales como, p. ej., un radical o-alilfenol.

10 Los radicales orgánicos pueden introducirse en la molécula del polisiloxano mediante la adición de derivados insaturados (p. ej., derivados de alilo o vinilo) a grupos SiH del polisiloxano en presencia de un catalizador de hidrosililación, p. ej., de manera correspondiente al procedimiento del documento US-A-5 334 227 o tal como se describe en "Silicones Chemistry and Technology" Vulkan Verlag Essen.

15 Mediante la elección de los radicales R1, R2 y R3, así como de la relación de estos radicales entre sí se consigue optimizar la compatibilidad del antiespumante y, así, lograr una óptima acción antiespumante. De manera particularmente preferida, la composición de combustible de la invención presenta un organopolisiloxano organo-modificado, que es un siloxano de peso molecular relativamente alto (con  $N \geq 100$ , preferiblemente  $\geq 140$ ), y en el que los radicales R1 son poliéteres iguales o diferentes con un peso molecular entre 1000 y 2000 g/mol y una proporción en propileno mayor que 65% en peso, y los radicales R2 son poliéteres con contenido en óxido de butileno.

20 Muy particularmente preferidas son aquellas composiciones de combustible que, como polisiloxano organo-modificado según la fórmula I contienen un polisiloxano de acuerdo con la fórmula I según la fórmula la.

25 La composición diesel de acuerdo con la invención puede no contener agua alguna ("diesel seco") o bien puede presentar un contenido significativo de agua. Un "diesel húmedo" de este tipo puede presentar, p. ej., una proporción de 250 ppm en masa de agua y, p. ej., se puede producir por adición de agua a diesel seco.

30 Los polisiloxanos organo-modificados según la fórmula I o la, a utilizar de acuerdo con la invención, se pueden añadir directamente al combustible diesel. Sin embargo, en la práctica se prefiere añadir el antiespumante al llamado paquete de aditivos. El paquete de aditivos contiene esencialmente un detergente, un desemulsionante/supresor de la neblina y mejoradores del índice de cetano. Para mejorar la compatibilidad del polisiloxano organo-modificado a utilizar de acuerdo con la invención con el paquete de aditivos, puede ser ventajoso añadir el antiespumante en una mezcla de 2-etilhexanol o glicoles o disolventes con contenido en componentes aromáticos.

35 Dependiendo del comportamiento de la espuma del diesel, la proporción de polisiloxano organo-modificado de acuerdo con la fórmula I o la puede variar en la composición de combustible. Preferiblemente, la proporción de polisiloxano organo-modificado según la fórmula I o la en la composición de combustible es de 2 a 15 ppm en masa, de manera particularmente preferida de 4 a 8 ppm en masa.

40 La proporción de biocombustible en la composición de biocombustible de acuerdo con la invención puede ser, en principio, arbitraria. Preferiblemente, la proporción de biocombustible En la composición de combustible de acuerdo con la invención es mayor que o igual a 4% en peso, preferiblemente mayor que o igual a 5% en peso, y de manera particularmente preferida mayor que o igual a 10% en peso. En la composición de combustible de acuerdo con la invención, pueden estar contenidos uno o varios biocombustibles. Si en la composición de combustible de acuerdo con la invención están contenidos varios biocombustibles, entonces los datos anteriores para la proporción de biocombustible se refieren a la suma de todos los biocombustibles.

45 Como biocombustible, la composición de acuerdo con la invención puede contener, p. ej., un biocombustible basado en FAME (éster metílico de ácidos grasos), basado preferiblemente en éster metílico de aceite de colza.

50 Preparación del antiespumante E1:

Una mezcla a base de polidimetilsiloxano al 22,3% en peso con funcionalidad SiH en posición  $\alpha,\omega$  y en posición central (con  $N = \text{aprox. } 190$  y 0,26% en peso de hidrógeno) se dispone con disolvente al 16,7% en peso con contenido en componentes aromáticos (Solvesso 150). A esto se añade 43,0% en peso de un copolímero iniciado con alcohol alílico que se compone de 80% en peso de unidades de óxido de propileno y 20% en peso de unidades de óxido de etileno con una masa molar de 1400 g/mol (EO/PO-poliéter preparado según el estado conocido de la técnica mediante una reacción catalizada por KOH). Además, se añade 2,1% en peso de alilfenol y 15,9% en peso de un copolímero iniciado con alcohol alílico que se compone de 12 unidades de óxido de etileno y 4 unidades de óxido de butileno, (EO / BO-poliéter preparado según el estado conocido de la técnica mediante una reacción catalizada por KOH). Con agitación, se calienta hasta 90°C. Se añaden 5 ppm en masa de platino en forma de un catalizador de platino. El control de la conversión por medio del valor SiH (determinación volumétrica de los gases) da como resultado una conversión de SiH de 99% después de 5 h. El producto se mezcla con propilenglicol al 5%.

65 Preparación del antiespumante E2:

Una mezcla a base de poldimetilsiloxano al 19,9% en peso con funcionalidad SiH (con N = aprox. 190 y 0,26% en peso de hidrógeno) se dispone con disolvente al 16,7% en peso con contenido en componentes aromáticos (Solvesso 150). A esto se añade 49,2% en peso de un copolímero iniciado con alcohol alílico que se compone de 65% en peso de unidades de óxido de propileno y 35% en peso de unidades de óxido de etileno con una masa molar de 1600 g/mol (EO/PO-poliéter preparado según el estado conocido de la técnica mediante una reacción catalizada por KOH). Además, se añade 1,8% en peso de alilfenol y 12,4% en peso de un copolímero iniciado con alcohol alílico que se compone de 12 unidades de óxido de etileno y 4 unidades de óxido de butileno, (EO / BO-poliéter preparado según el estado conocido de la técnica mediante una reacción catalizada por KOH). Con agitación, se calienta hasta 90°C. Se añaden 5 ppm de platino en forma de un catalizador de platino. El control de la conversión por medio del valor SiH (determinación volumétrica de los gases) da como resultado una conversión de SiH de 99,5% después de 5 h. El producto se mezcla con propilenglicol al 5%.

Capacidad de eliminación de la espuma:

Para examinar la capacidad de eliminación de la espuma de los siloxanos de acuerdo con la invención los antiespumantes se disuelven en un paquete de aditivos según el estado conocido de la técnica. El paquete de aditivos se utiliza de acuerdo con las especificaciones con 320 ppm en masa en el diesel. El paquete de aditivos contiene el antiespumante en una concentración de manera que el antiespumante está incluido en el diesel con 6 ppm en masa. El diesel utilizado en este caso contiene menos de 10 ppm en masa de azufre.

Como comparación se somete a ensayo el antiespumante TEGOPREN (TP) 5851 (copolímero de silicona-poliéter de Goldschmidt GmbH) comercialmente disponible.

La descomposición de la espuma del diesel mezclado con aditivo y antiespumante se somete a ensayo en un sistema de aparatos de presión (Ensayo BNPé: Determinación de la tendencia a la formación de espuma de combustibles diesel, NFM 07-075). Este ensayo se lleva a cabo como sigue: 100 cm<sup>3</sup> de combustible diesel se introducen en un tubo de vidrio y se solicitan a una presión de 0,4 bar. El tubo de vidrio está unido con un cilindro aforado de 250 cm<sup>3</sup> a través de una válvula de solenoide en la parte inferior. A través de la válvula se inyecta el diesel en el cilindro aforado. Después de la inyección, se determina la altura de la espuma inicial, y el tiempo hasta que la espuma se ha descompuesto. Los ensayos de eliminación de la espuma se llevan a cabo con diesel B 5 seco y diesel B 10.

Resultados de los ensayos de eliminación de la espuma:

a) Diesel B 5:

(El valor ciego se entiende como diesel B-5 Diesel y paquete de aditivos sin antiespumante). Por diesel B 5 se entiende una mezcla de 95% en peso de diesel fósil (contenido de azufre < 10 ppm en masa) y 5% en peso de éster metílico de aceite de colza (mezcla de biocombustible).

Antiespumante	Concentración de partida (ppm)	Altura de la espuma 0 días (ml)	Tiempo de descomposición de la espuma (s)	Altura de la espuma 28 días (ml)	Tiempo de descomposición de la espuma (s)
Valor ciego		98	41	102	43
E 1	6	28	1	37	1
E 2	6	31	1	38	1
TP 5851	6	38	5	70	12

Resultados en el diesel húmedo:

(al diesel B 5 se le añadieron 250 ppm en masa de agua)

ES 2 503 394 T3

Antiespumante	Concentración de partida (ppm)	Altura de la espuma 0 días (ml)	Tiempo de descomposición de la espuma (s)	Altura de la espuma 28 días (ml)	Tiempo de descomposición de la espuma (s)
Valor ciego		107	42	101	44
E 1	6	31	1	35	1
E 2	6	35	1	39	1
TP 5851	6	55	8	78	14

- 5 b) Diesel B 10:  
 (Valor ciego se entiende como diesel B 10 y paquete de aditivos son antiespumante). Como diesel B 10 se entiende diesel fósil (contenido en azufre < 10 ppm en masa de azufre) al que se añadió éster metílico de aceite de colza al 10% (mezcla de biocombustible).

Antiespumante	Concentración de partida (ppm)	Altura de la espuma 0 días (ml)	Tiempo de descomposición de la espuma (s)	Altura de la espuma 28 días (ml)	Tiempo de descomposición de la espuma (s)
Valor ciego		105	40	100	45
E 1	6	32	1	39	1
E 2	6	36	1	40	1
TP 5851	6	48	8	78	16

10

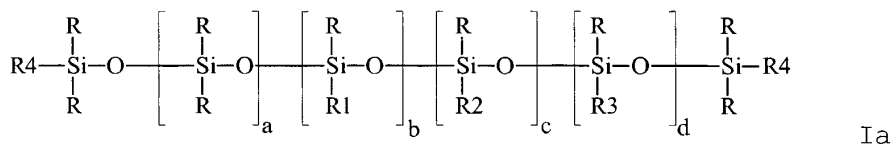
Resultados en el diesel húmedo:  
 (al diesel B 10 se le añadieron 250 ppm en masa de agua)

Antiespumante	Concentración de partida (ppm)	Altura de la espuma 0 días (ml)	Tiempo de descomposición de la espuma (s)	Altura de la espuma 28 días (ml)	Tiempo de descomposición de la espuma (s)
Valor ciego		110	42	104	44
E 1	6	31	1	33	1
E 2	6	30	1	35	1
TP 5851	6	78	18	75	17

15

REIVINDICACIONES

1. Polisiloxanos organo-modificados de la fórmula general Ia



5 en donde

N es  $a + b + c + d + 2 = 60,5$  a 1000,

a es 50 a 960,

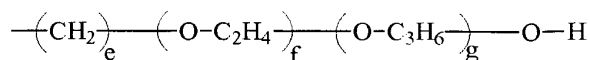
b es 4 a 85,

c es 0,5 a 85,

10 d es 4 a 85,

los radicales R, independientemente uno de otro, son radicales hidrocarbonados iguales o diferentes, alifáticos o aromáticos, con 1 a 10 átomos de C,

15 los radicales R1, independientemente uno de otro, son radicales poliéter iguales o diferentes de la fórmula general IIa, con la condición de que puede estar presente tanto una disposición estadística como por bloques de las unidades de oxialquileno,



Fórmula IIa

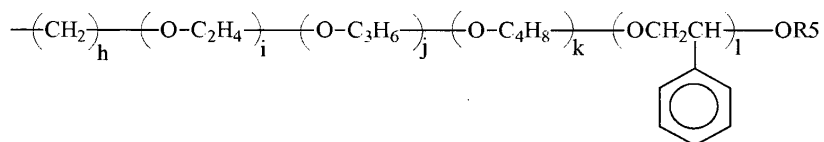
20 en donde

e es 3 a 11,

f es 0 a 60,

g es 0 a 60,

25 los radicales R2, independientemente uno de otro, son radicales poliéter con contenido en óxido de butileno, iguales o diferentes, de la fórmula general IIIa, con la condición de que pueda estar presente tanto una disposición estadística como una disposición por bloques de las unidades de oxialquileno y, eventualmente, de óxido de estireno,



Fórmula IIIa

30 en donde

h es 3 a 11,

i es 0 a 60,

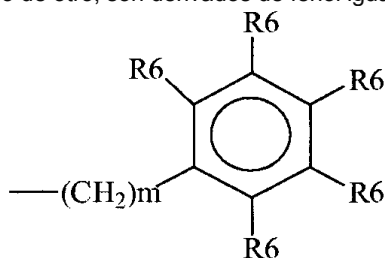
j es 0 a 65,

k es 1 a 60,

35 l es 0 a 60,

los radicales R5, independientemente uno de otro, son iguales o diferentes y significan un radical metilo, acetilo o hidrógeno,

40 los radicales R3, independientemente uno de otro, son derivados de fenol iguales o diferentes de la fórmula general IVa



Fórmula IVa

- los radicales R6, independientemente uno de otro, son radicales iguales o diferentes del grupo alquilo, hidrógeno, hidroxilo o alcoxi, con la condición de que al menos un radical R6 sea un grupo hidroxilo, en donde el índice m es un número entero de 3 a 11,
- 5 y  
los radicales R4, independientemente uno de otro, son radicales R, R1, R2 o R3 iguales o diferentes.
2. Polisiloxanos organo-modificados según la reivindicación 1, caracterizados por que significan  
 $N = a + b + c + d + 2 = 120$  a 250,
- 10  $a = 100$  a 190,  
 $b = 10$  a 20,  
 $c = 0,5$  a 8,  
 $d = 10$  a 20,  
R = grupo metilo,
- 15 R1 = independientemente uno de otro, radicales poliéter iguales o diferentes de la fórmula general IIa, con la condición de que  $e = 3$ ,  $f = 1$  a 20,  $g = 10$  a 30, el peso molecular del radical poliéter sea mayor que 1.000 g/mol y la proporción de óxido de propileno sea mayor que 65% en peso, y  
R2 = radicales poliéter con contenido en óxido de butileno, iguales o diferentes, de la fórmula general IIIa, con
- 20  $h = 3$ ,  
 $i = 1$  a 30,  
 $j = 0$  a 20,  
 $k = 2$  a 10,  $l = 0$  y  
R5 = radical hidrógeno.
- 25 3. Composición de combustible que contiene combustible diesel o fuelóleo, biocombustible y al menos un antiespumante, caracterizada por que como antiespumante están contenidos polisiloxanos organo-modificados según la reivindicación 1.
- 30 4. Composición de combustible según la reivindicación 3, caracterizada por que como polisiloxano organo-modificado está contenido un polisiloxano según la reivindicación 2.
5. Composición de combustible según la reivindicación 3 ó 4, caracterizada por que la proporción de polisiloxano organo-modificado en la composición combustible asciende a 2 hasta 15 ppm en masa.
- 35 6. Composición de combustible según al menos una de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizada por que la proporción de biocombustible asciende a mayor que o igual a 4asciende a mayor que o igual a 4% en peso.
7. Composición de combustible según al menos una de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizada por que como biocombustible está contenido un biocombustible basado en éster metílico de ácidos grasos.