

POLISILOXANOS ORGANOMODIFICADOS Y USO DE LOS MISMOS PARA
LA ELIMINACIÓN DE ESPUMA DE COMBUSTIBLES

La invención se refiere a polisiloxanos organomodificados,
5 composiciones, en particular composiciones de combustible, que comprenden
estos polisiloxanos organomodificados, y el uso de los polisiloxanos
organomodificados para la eliminación de espuma de combustibles.

Los combustibles diésel comprenden mezclas de hidrocarburos de
alcanos, cicloalcanos y aromáticos. La porción predominante de estas mezclas
10 de hidrocarburos se obtiene mediante fraccionamiento del petróleo y se
desulfura. Las mezclas de hidrocarburos utilizadas para los combustibles diésel
son, por ejemplo, queroseno y gasóleo. Además de las mezclas de
hidrocarburos a base de petróleo, los combustibles diésel también pueden
comprender adicionalmente combustibles que no están basados en petróleo,
15 tales como, por ejemplo, biocombustibles (biodiésel).

Los combustibles diésel tienen la desagradable propiedad de generar
espuma junto con el aire cuando se llenan en recipientes de depósito, tales
como tanques de almacenamiento y contenedores de combustible de vehículos
de motor. Esto conduce a un retraso en el procedimiento de llenado y a un
20 llenado insuficiente de los tanques de almacenamiento y los contenedores de
combustible. Por ese motivo, es habitual agregar antiespumantes al
combustible diésel. Estos antiespumantes están destinados a ser eficaces a

una concentración mínima y no deben formar ningún residuo dañino ni afectar negativamente la combustión del combustible cuando el combustible diésel se quema en el motor. La adición de biocombustibles generalmente da como resultado que la humedad se absorba en un grado mayor, con el resultado de

5 que están presentes pequeñas cantidades de agua en forma finamente dispersa en el combustible diésel. La estabilización asociada de la espuma y el retraso de la desintegración de la espuma son indeseables. Los antiespumantes que se han desarrollado para combustibles diésel que tienen poco o ningún contenido de biocombustible a menudo muestran una eficacia

10 reducida cuando se utilizan en combustibles diésel que tienen un alto contenido de biocombustible. Los esfuerzos para aumentar la proporción de materias primas renovables en los combustibles diésel también conducen a una mayor demanda de eficacia de los antiespumantes. Como resultado de las crecientes demandas de minimización de las emisiones de las nuevas piezas del motor y

15 como resultado de la adición de combustibles no derivados del petróleo, los desafíos para los antiespumantes de los combustibles diésel han aumentado enormemente. Esto se ve agravado por el hecho de que la diversidad de fuentes de materia prima para el combustible diésel y las posibles diferencias de temperatura cuando se utiliza el combustible diésel requieren una alta

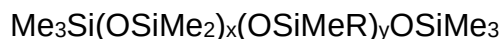
20 flexibilidad del antiespumante.

Los antiespumantes a base de copolímeros de silicona-poliéter, que también se denominan polietersiloxanos, polisiloxanos organofuncionalmente

modificados o polisiloxanos organomodificados, son conocidos por la técnica anterior y se han descrito de diversas formas en la bibliografía de patentes.

Sin estar limitado por ninguna teoría, se asume que los copolímeros de silicona-poliéter descritos en la presente memoria funcionan como
5 antiespumantes porque son muy poco solubles en el combustible diésel y, debido a sus propiedades tensioactivas, se pueden acumular y extender sobre la laminilla de espuma. La desestabilización de la laminilla de espuma, que generalmente se produce en unos pocos segundos, y la eliminación de espuma asociada, es consecuencia de la dispersión de la gota antiespumante. El flujo
10 inducido del líquido en la laminilla de espuma conduce a un adelgazamiento y finalmente a la destrucción de la laminilla de espuma. La cadena de siloxano presente en el copolímero de silicona-poliéter proporciona la tensión superficial baja necesaria; los radicales poliéter, unidos de forma colgante y/o terminal a la cadena de siloxano, mejoran la compatibilidad con el combustible diésel. Los
15 radicales poliéter se derivan habitualmente de poliéteres insaturados que se obtienen por adición de óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, sobre alcoholes iniciadores insaturados, por ejemplo alcohol alílico.

El documento GB 2173510 (A) se refiere a un procedimiento para
20 eliminación de espuma del combustible diésel o combustible de aviación, donde un antiespumante basado en un copolímero de silicona-poliéter de fórmula general



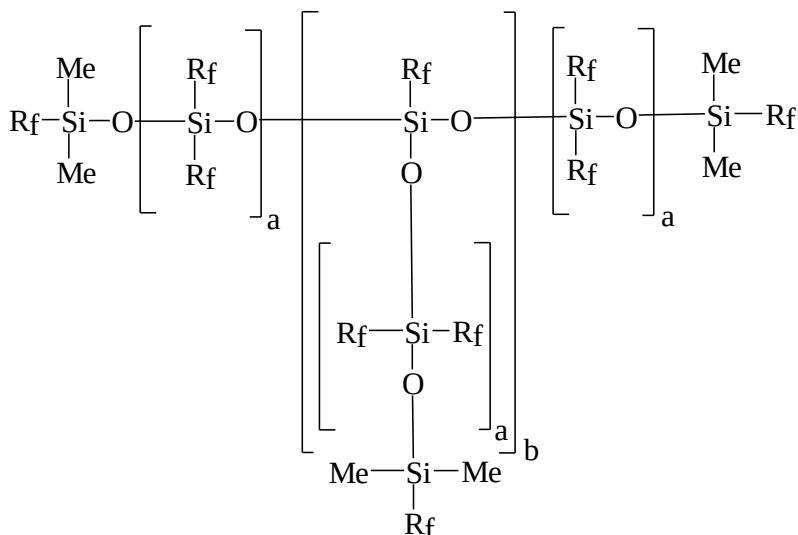
se agrega al combustible. Este copolímero de silicona-poliéter contiene uno o más radicales poliéter R que se describen por la fórmula general $\text{Q}(\text{A})_n\text{OZ}$. En la presente memoria, Q representa un grupo difuncional que está unido a un átomo de Si, A es un grupo oxialquileno, donde al menos el 80 % de los grupos oxialquileno son grupos oxietileno, y Z es un átomo de hidrógeno u OCR", donde R" es un grupo monovalente.

Una desventaja del antiespumante descrito en el documento GB 2173510 (A) es la mala eliminación de espuma del combustible diésel húmedo. El agua presente en el combustible es agua de condensación, que se introduce en el combustible durante el almacenamiento en los tanques de almacenamiento, o se introduce en el combustible durante el transporte en petroleros - los tanques se vacían de forma incompleta - y permanece allí en forma extremadamente finamente dispersa.

En el documento EP 0 849 352 A1 se describe una eliminación de espuma mejorada del combustible diésel húmedo. De acuerdo con este documento, la eliminación de espuma del diésel húmedo está destinada a mejorar significativamente con respecto a los antiespumantes empleados normalmente, en más del 65 % de los copolímeros de silicona-poliéter utilizados como antiespumante, que incluyen un poliéter que contiene un sistema aromático.

Los copolímeros de silicona-poliéter descritos en el documento EP 0 849

352 A1 son polisiloxanos organomodificados de fórmula general



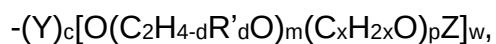
donde el radical Rf

5 puede ser el radical R^1 , donde

R^1 es un radical alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono o el radical arilo, pero al menos 80 % de los radicales Rf son radicales metilo,

o es el radical R^2 o R^3 , con la condición de que al menos un radical Rf sea el radical R^2 , donde

10 R^2 es un radical poliéter de la fórmula II



con las definiciones

$c = 0$ o 1 ,

$d = 1$ a 3 ,

15 $m \geq 1$,

$x = 2$ a 4 ,

$p \geq 1$,

$w = 1$ a 4 ,

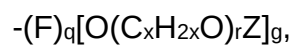
suma de $m + p = 3$ a 100 ,

- 5 $R' =$ un radical hidrógeno, un radical hidrocarburo monovalente que tiene 1 a 18 átomos de carbono y también puede ser aromático y opcionalmente también un aromático sustituido, cuyos sustituyentes se seleccionan de los grupos de radical hidrógeno, radical alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, radical alcoxi y radical hidroxilo, donde
- 10 los radicales R' pueden ser diferentes, pero para cada molécula de copolímero al menos un radical R' denota un aromático opcionalmente sustituido,

$Z =$ un radical hidrógeno o un radical orgánico monovalente,

- $Y =$ un radical hidrocarburo $(w+1)$ -valente que tiene 1 a 18 átomos
- 15 de carbono y también puede ser ramificado,

R^3 es un radical poliéter de la fórmula III



con las definiciones

$g =$ 1 a 4,

- 20 $q =$ 0 o 1,

$x =$ 2 a 4,

$r \geq$ 3,

F = un radical hidrocarburo (g+1)-valente que tiene 1 a 18 átomos de carbono y también puede ser ramificado,

y donde

b es un número desde 0 hasta 8,

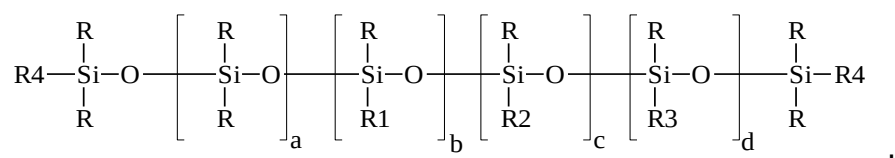
5 a es un número desde 1 hasta 100 cuando b es un número desde 6 hasta 8;

a es un número desde 1 hasta 200 cuando b es un número desde 3 hasta 6;

a es un número desde 1 hasta 300 cuando b es un número desde 0 hasta 3.

Sin embargo, los polisiloxanos organomodificados divulgados en el documento EP 0 849 352 A1 se deben utilizar en concentraciones
10 relativamente altas para mostrar una buena acción de eliminación de espuma. Aparte de la mayor cantidad requerida, esto tiene adicionalmente el inconveniente de una mayor liberación de SiO₂ durante la combustión del combustible. Más aún, se ha encontrado que la estabilidad en frío de estos polisiloxanos organomodificados frecuentemente no es suficientemente alta.
15 Además, los polisiloxanos organomodificados del documento EP 0 849 352 A1 se han descrito solo para su uso en combustibles diésel que contienen azufre sin contenido de base biológica. En los combustibles diésel modernos, los polisiloxanos organomodificados del documento EP 0 849 352 A1 se disuelven más fácilmente por medio de la más alta polaridad y el mayor contenido de
20 agua en el combustible diésel y tienden a emulsionar el agua en el combustible diésel y a no eliminar la espuma suficientemente del combustible diésel.

El documento DE 10 2007 031 287 A1 describe polisiloxanos organomodificados que se mejoran en comparación con el documento EP 0 849 352 A1. Estos polisiloxanos organomodificados son especialmente adecuados para la eliminación de espuma de combustibles diésel líquidos con adiciones de biocombustible. Los polisiloxanos organomodificados descritos en el documento DE 10 2007 031 287 A1 son polisiloxanos de fórmula general



donde

$$N \quad a + b + c + d + 2 = 60,5 \text{ a } 1000,$$

$$10 \quad a \quad \text{es } 50 \text{ a } 960,$$

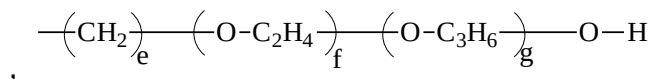
$$b \quad \text{es } 4 \text{ a } 85,$$

$$c \quad \text{es } 0,5 \text{ a } 85,$$

$$d \quad \text{es } 4 \text{ a } 85,$$

los radicales R son independientemente radicales hidrocarburos alifáticos o aromáticos idénticos o diferentes que tienen 1 a 10 átomos de carbono,

los radicales R1 son independientemente radicales de poliéter idénticos o diferentes de la fórmula general



con la condición de que es posible una disposición tanto estadística como por bloques de las unidades de oxialquileno,

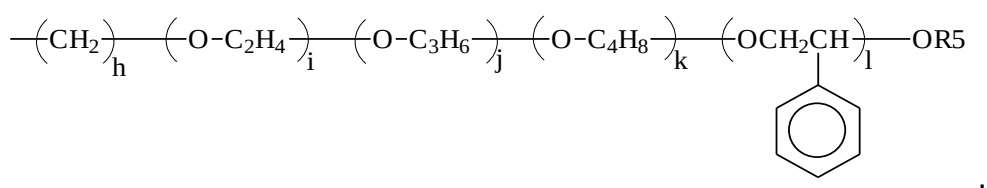
donde

e es 3 a 11,

f es 0 a 60,

g es 0 a 60,

5 los radicales R2 son independientemente radicales poliéter que contienen óxido de butileno idénticos o diferentes de la fórmula general



con la condición de que es posible una disposición tanto estadística como por bloques de las unidades de oxialquileno y cualquier unidad de óxido de estireno

10 presente,

donde

hes 3 a 11,

i es 0 a 60,

i es 0 a 65,

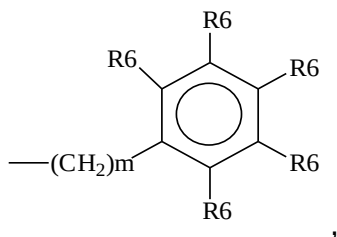
15 k es 1 a 60,

l es 0 a 60,

los radicales R5 son independientemente idénticos o diferentes y denotan radicales metilo, acetilo o hidrógeno,

los radicales R3 son independientemente derivados de fenol idénticos o

20 diferentes de la fórmula general



los radicales R6 son independientemente radicales idénticos o diferentes del grupo de alquilo, hidrógeno, hidroxilo o alcoxi, con la condición de que al menos un radical R6 es un grupo hidroxilo,

5 en el que el índice m es un entero desde 3 hasta 11,

y

los radicales R4 son independientemente radicales idénticos o diferentes R, R1, R2 o R3.

Los ejemplos del documento DE 10 2007 031 287 A1 se basan en un
 10 hidrosiloxano que tiene un valor de SiH de 2,6 mmol/g. La relación cuantitativa de $[R_2SiO]$ a $[RHSiO]$ del hidrosiloxano es por tanto menor que 7:1. Esto da como resultado una relación de $a/(b+c+d)$ menor que 7:1.

Los polisiloxanos organomodificados del documento DE 10 2007 031 287 A1 muestran una alta estabilidad al frío, pero se deben utilizar en
 15 concentraciones relativamente altas para que se pueda lograr una buena acción de eliminación de espuma. Aparte de una mayor cantidad de polisiloxanos organomodificados necesarios, esto tiene adicionalmente el inconveniente de una mayor liberación de SiO_2 durante la combustión del combustible. Más aún, los polisiloxanos organomodificados deben portar dos

radicales poliéter diferentes. La síntesis de estos polisiloxanos organomodificados es, por tanto, comparativamente compleja. Además, se ha descubierto que, después de procedimientos que implican la circulación por bombeo de combustible húmedo, el agua a menudo no se desmulsiona con la
5 suficiente rapidez.

Los antiespumantes se incorporan normalmente al combustible junto con paquetes de aditivos. Estos paquetes de aditivos se agregan al diésel crudo para mejorar sus propiedades. Se entiende por paquetes de aditivos las mezclas de diversos aditivos, por ejemplo, agentes para mejorar el rendimiento
10 de la combustión, agentes para reducir la formación de hollín, agentes para reducir la formación de gases de escape nocivos, inhibidores para reducir la corrosión en el motor y partes del mismo, superficie- sustancias activas, lubricantes y similares. Paquetes de aditivos de este tipo se han descrito, por ejemplo, en el documento GB 2 248 068 (A) y en la revista Mineralöltechnik, 37
15 (4), p. 20 ff. En la presente memoria, los aditivos del paquete de aditivos se disuelven en un disolvente orgánico para formar un concentrado de reserva que se agrega al combustible diésel crudo.

Más recientemente, los combustibles diésel se están mezclando con biocombustibles. Los biocombustibles que se van a utilizar y sus
20 concentraciones de uso están regulados en la norma DIN EN 590. Esta norma se adapta a los requisitos en constante cambio. Por ejemplo, la DIN EN 590 se adaptó (edición de mayo de 2010) a los requisitos de la Directiva EC 98/70/EC

para satisfacer la cuota de biocombustible, de acuerdo con la cual una mezcla de ésteres de metilo de ácidos grasos (FAME) de hasta 7 vol. % ahora está permitido. Los límites de FAME no se aplican a otros hidrocarburos (no derivados del petróleo), como el aceite vegetal hidrogenado (HVO), los
5 hidrocarburos de los procedimientos GTL (gas-a-líquidos) o los procedimientos BTL (biomasa-a-líquido). En el mercado alemán, una pluralidad de tipos de combustibles diésel a base de aceite mineral para automóviles están actualmente disponibles, de los cuales todos deben satisfacer los requisitos de DIN EN 590 según § 4 del 10º BImSchV [German Federal Immission Control
10 Ordinance]. La tendencia es desear un aumento en la proporción de biocombustible en los combustibles diésel y una reducción en la proporción de aceite mineral. Esto hace necesario un desarrollo adicional constante de los antiespumantes.

Con ese fin, el problema abordado por la presente invención fue el de
15 proporcionar antiespumantes que superen al menos una desventaja de la técnica anterior.

El problema abordado fue especialmente el de proporcionar antiespumantes que tengan una alta estabilidad en frío y muestren una alta acción de eliminación de espuma incluso a bajas concentraciones de uso, con
20 el resultado de que se pueden reducir las cantidades de uso necesarias y, por lo tanto, se puede reducir la liberación de SiO_2 durante la combustión del combustible. Además, los antiespumantes preferentemente deben ser

fácilmente accesibles sintéticamente y prepararse a partir de pocos precursores. En este caso, los antiespumantes deben ser adecuados para la eliminación de espuma de combustibles diésel, en particular diésel húmedo, que además de los combustibles a base de aceite mineral, especialmente de petróleo, también comprenden combustibles que no están basados en aceite mineral, especialmente no basados en petróleo, en particular los biocombustibles (biodiésel).

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que este problema se resuelve mediante la provisión de antiespumantes basados en polisiloxanos organomodificados de fórmula general (I).

Por tanto, el problema abordado por la presente invención se resuelve mediante la materia objeto de las reivindicaciones independientes. Las configuraciones ventajosas de la invención se especifican en las reivindicaciones subordinadas, los ejemplos y la descripción.

La materia objeto de la invención se describe a continuación a modo de ejemplo, pero sin ninguna intención de que la invención se limite a estas realizaciones ilustrativas. Cuando se especifican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos a continuación, se pretende que abarquen no solo los intervalos o grupos de compuestos correspondientes que se mencionan explícitamente, sino también todos los subintervalos y subgrupos de compuestos que se pueden obtener al extraer valores individuales (intervalos) o compuestos. Cuando se citan documentos dentro del contexto de la presente

descripción, se pretende que todo el contenido de los mismos sea parte de la divulgación de la presente invención.

Cuando se indiquen valores promedios a continuación, estos valores son promedios numéricos a menos que se indique lo contrario. Cuando los valores de medición, los parámetros o las propiedades del material determinados por medición se indiquen a continuación, estos son, a menos que se indique lo contrario, valores de medición, parámetros o propiedades del material que se miden a 25 °C y también preferentemente a una presión de 101325 Pa (presión estándar) y más preferentemente adicionalmente a una humedad relativa del aire del 50 %. El peso molecular promedio numérico M_N se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) según la norma DIN 55672:2016, preferentemente según la norma DIN 55672-1:2016.

Cuando los intervalos numéricos en la forma “X a Y” se informan a continuación donde X e Y representan los límites del intervalo numérico, esto es sinónimo de la declaración “desde al menos X hasta e incluyendo Y”, a menos que se indique lo contrario. Por tanto, las declaraciones de intervalos incluyen los límites de intervalo X e Y, a menos que se indique lo contrario.

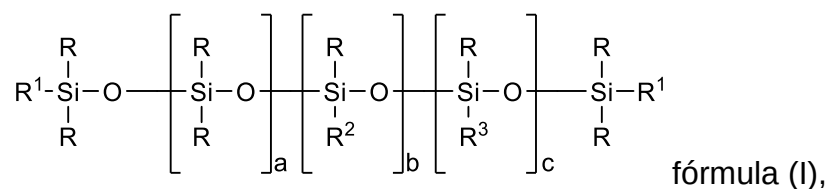
Siempre que las moléculas/fragmentos de moléculas tengan uno o más estereocentros o puedan diferenciarse en isómeros debido a simetrías o puedan diferenciarse en isómeros debido a otros efectos, por ejemplo rotación restringida, todos los isómeros posibles están incluidos en la presente invención.

Las fórmulas (I), (II), (IIa) y (IIb) a continuación describen compuestos o radicales que se construyen a partir de unidades de repetición, por ejemplo, fragmentos de repetición, bloques o unidades monoméricas, y pueden tener una distribución de masa molar. La frecuencia de las unidades de repetición se informa mediante índices. Los índices utilizados en las fórmulas deben considerarse como promedios estadísticos (promedios numéricos). Por tanto, se entiende que los índices utilizados y también los intervalos de valores de los índices indicados son promedios de la posible distribución estadística de las estructuras realmente presentes y/o mezclas de las mismas. Los diversos fragmentos o unidades de repetición en las fórmulas (I), (II), (IIa) y (IIb) a continuación se pueden distribuir estadísticamente. Las distribuciones estadísticas son de construcción en bloques con cualquier número de bloques deseado y con cualquier secuencia deseada o están sujetas a una distribución aleatoria; también pueden tener una construcción alterna o bien formar un gradiente sobre la cadena, donde está presente; en particular, también pueden formar todas las formas mezcladas en las que grupos con diferentes distribuciones pueden opcionalmente seguirse entre sí. Cuando, en el contexto de la presente invención, se describen compuestos, tales como, por ejemplo, polisiloxanos organomodificados, que pueden tener diferentes unidades varias veces, estos pueden aparecer en estos compuestos de forma desordenada, por ejemplo distribuida estadísticamente, o de manera ordenada. La información sobre el número de unidades en dichos compuestos se debe

entender como un promedio (promedio numérico) ponderado sobre todos los compuestos correspondientes. Realizaciones específicas pueden conducir a restricciones de las distribuciones estadísticas como resultado de la realización. No hay ningún cambio en la distribución estadística para todas las regiones que

5 no se ven afectadas por la restricción.

La presente invención proporciona en primer lugar un polisiloxano organomodificado de fórmula general (I),



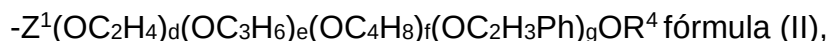
en la que

10 R en cada caso independientemente se selecciona del grupo que consiste en radicales hidrocarburos, preferentemente que tienen 1 a 10 átomos de carbono, particularmente preferentemente metilo;

R¹ en cada caso independientemente se selecciona del grupo que consiste en R, R² y R³, preferentemente R, particularmente preferentemente

15 metilo;

R² en cada caso independientemente se selecciona del grupo que consiste en radicales de poliéter de la fórmula general (II),



preferentemente de la fórmula general (IIa),

20 -Z¹(OC₂H₄)_d(OC₃H₆)_eOR⁴ fórmula (IIa),

particularmente preferentemente de la fórmula general (IIb),

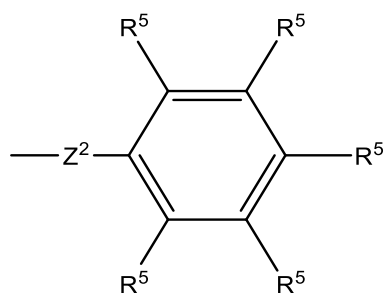
$-(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_d(\text{OC}_3\text{H}_6)_e\text{OH}$ fórmula (IIb);

Z^1 en cada caso independientemente se selecciona del grupo que consiste en radicales hidrocarburos alifáticos divalentes que tienen 2 a 10, preferentemente 3 a 4, particularmente preferentemente 3, átomos de carbono;

Ph es un radical fenilo;

R^4 en cada caso independientemente se selecciona del grupo que consiste en un radical hidrógeno, radicales alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono y radicales acilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono; preferentemente se selecciona del grupo que consiste en un radical hidrógeno, un radical metilo y un radical acetilo; particular y preferentemente es un radical hidrógeno,

R^3 en cada caso independientemente se selecciona del grupo que consiste en radicales de la fórmula general (III),



fórmula (III),

Z^2 en cada caso independientemente se selecciona del grupo que consiste en radicales hidrocarburos alifáticos divalentes que tienen 2 a 10,

preferentemente 3 a 4, particularmente preferentemente 3, átomos de carbono;

5 R^5 en cada caso independientemente se selecciona del grupo que consiste en un radical hidrógeno, un grupo hidroxilo, radicales alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono y radicales alcoxi que tienen 1 a 4 átomos de carbono, con la condición de que al menos un radical R^5 es un grupo hidroxilo;

donde:

10 a = 50 a 960, preferentemente 80 a 200, particularmente preferentemente 100 a 190;

b = 4 a 85, preferentemente 6 a 25, particularmente preferentemente 8 a 20;

c = 0,5 a 10, preferentemente 0,8 a 8, particularmente preferentemente 1 a menor que 4,5;

15 d = 0 a 60, preferentemente 5 a 20, particularmente preferentemente 10 a 15;

e = 0 a 60, preferentemente 1 a 30, particularmente preferentemente 2 a 5;

f = 0 a 60, preferentemente 0 a 10, particularmente preferentemente 0;

g = 0 a 60, preferentemente 0 a 10, particularmente preferentemente 0;

20 con la condición de que:

$d+e+f+g = 1$ a 60, preferentemente 5 a 30, particularmente preferentemente 10 a 20; y

$a/(b+c)$ es mayor que 7, preferentemente > 7 a 13, particularmente preferentemente 8 a 12, especialmente 9 a 11.

Los polisiloxanos organomodificados de la invención de la fórmula (I) en particular se pueden utilizar como antiespumantes para las composiciones de combustible que comprenden combustible diésel o aceite de calefacción y preferentemente biocombustible.

Lo siguiente preferentemente aplica para el polisiloxano organomodificado de la fórmula (I): $a+b+c+2 = 60$ a 1000, preferentemente 90 a 220, particularmente preferentemente 130 a 170. La suma $(a+b+c+2)$ en la presente memoria representa el número de átomos de silicio del polisiloxano organomodificado/la longitud de la cadena del polisiloxano organomodificado.

Se puede disponer como se desee las unidades de siloxano $[R_2SiO]$, $[RR^2SiO]$ y $[RR^3SiO]$ y también los grupos oxialquileo (OC_2H_4), (OC_3H_6), (OC_4H_8) y (OC_2H_3Ph) de los polisiloxanos organomodificados de la fórmula (I). Por tanto, se pueden disponer en bloques con cualquier número de bloques y cualquier secuencia deseada o distribuir estadísticamente; también se pueden disponer de forma alterna, o formar un gradiente a lo largo de la cadena con respecto a su frecuencia, o tener, a lo largo de la cadena, una distribución que resulte de una posible diferencia de reactividad de los precursores o que se deba a equilibrios termodinámicos.

Los grupos oxialquileo del radical poliéter R^2 se derivan de los correspondientes óxidos de alquileo monoméricos, es decir (OC_2H_4) a partir

de óxido de etileno, (OC_3H_6) a partir de óxido de propileno, (OC_4H_8) a partir de óxido de butileno y ($\text{OC}_2\text{H}_3\text{Ph}$) a partir de óxido de estireno. Los poliéteres en los que los radicales poliéter R^2 se basan se pueden obtener mediante la adición de los óxidos de alquileo monoméricos sobre un alcohol iniciador, preferentemente alcohol alílico. La técnica anterior divulga la preparación de dichos poliéteres mediante catálisis alcalina, por ejemplo con metóxido de potasio o sodio, o mediante catálisis de cianuro de doble metal (catálisis de DMC) con catalizadores de cianuro de doble metal (catalizadores de DMC). El radical poliéter R^2 es preferentemente un radical poliéter que tiene funcionalidad hidroxil.

La cadena de polioxilalquileo del radical poliéter R^2 se conecta a través de un radical divalente Z^1 a la cadena de polisiloxano del polisiloxano organomodificado de la fórmula general (I). El radical divalente Z^1 preferentemente en cada caso independientemente se selecciona del grupo que consiste en radicales alquileo divalentes de la fórmula $-(\text{CH}_2)_n-$ donde $n = 2$ a 10 , preferentemente 3 a 4 , particularmente preferentemente 3 . Z^1 se selecciona preferentemente en la presente memoria de radicales etileno divalente, propileno, 1-metilpropileno y 1,1-dimetilpropileno, especialmente preferentemente $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

El radical poliéter R^2 preferentemente no tiene ningún grupos derivados de óxido de butileno, es decir, no hay grupos oxibutileno (OC_4H_8). Por lo tanto, lo siguiente preferentemente se aplica para el polisiloxano organomodificado de

fórmula general (I): $f = 0$. También se prefiere que el radical poliéter R^2 no tenga ningún grupo derivado de óxido de estireno, es decir grupos oxialquileo de la fórmula (OC_2H_3Ph) . Por lo tanto, lo siguiente preferentemente se aplica para el polisiloxano organomodificado de fórmula general (I): $g = 0$.

- 5 Adicionalmente es preferente que el radical poliéter R^2 no tenga ningunas unidades de oxialquileo que se deriven de óxido de butileno u óxido de estireno. Por tanto, es preferente que lo siguiente se aplique para el polisiloxano organomodificado de fórmula general (I): $f = 0$ y $g = 0$. Además, es preferente que el radical poliéter R^2 se derive adicionalmente de alcohol alílico.
- 10 Por tanto, se aplica más preferentemente lo siguiente: $f = 0$ y $g = 0$ y $Z^1 = -(CH_2)_3-$. Además, es preferente particularmente que el radical poliéter R^2 se termine por un grupo hidroxilo. Por tanto, se prefiere especialmente que se aplique lo siguiente: $f = 0$ y $g = 0$ y $Z^1 = -(CH_2)_3-$ y $R^4 = H$.

- El peso molecular promedio numérico M_N del radical poliéter R^2 es
- 15 preferentemente desde 500 g/mol hasta 1400 g/mol, más preferentemente desde 600 g/mol hasta 1200 g/mol, particularmente preferentemente desde 700 g/mol hasta 900 g/mol. El peso molecular promedio numérico M_N del radical poliéter R^2 es idéntico en la presente memoria al peso molecular promedio numérico M_N del correspondiente poliéter monoinsaturado en el que
- 20 se basa el radical poliéter R^2 .

Más aún es preferente que el radical poliéter R^2 , calculado sin Z^1 y calculado sin OR^4 , tenga una masa molar $M(PE)$ desde 450 g/mol hasta

1350 g/mol, preferentemente desde 550 g/mol hasta 1150 g/mol, particularmente preferentemente desde 650 g/mol hasta 850 g/mol. La masa molar $M(PE)$ se calcula en la presente memoria de acuerdo con la ecuación $M(PE) = 44 \text{ g/mol} * d + 58 \text{ g/mol} * e + 72 \text{ g/mol} * f + 120 \text{ g/mol} * g$, donde d, e, f y g se refieren a los índices en la fórmula (II), (IIa) y (IIb), donde para la fórmula (IIa) y (IIb) de acuerdo con lo anterior $f = 0$ y $g = 0$,

Es preferente que la proporción en masa de los grupos oxietileno (OC_2H_4), en base a la masa total de todos los grupos oxialquileno, sea más de 50 %, preferentemente 60 % a 90 %, particularmente preferentemente 70 % a 80 %.

La proporción en masa de los grupos oxipropileno (OC_3H_6), en base a la masa total de todos los grupos oxialquileno, es preferentemente menor que 50 %, más preferentemente desde 10 % a 40 %, particularmente preferentemente desde 20 % a 30 %.

Más aún es preferente que la proporción en masa de los grupos oxibutileno (OC_4H_8), en base a la masa total de todos los grupos oxialquileno, sea menor que 20 %, preferentemente menor que 10 %, particularmente preferentemente 0 %.

Más aún es preferente que la proporción en masa de los grupos oxialquileno derivados de óxido de estireno (OC_2H_3Ph), en base a la masa total de todos los grupos oxialquileno, sea menor que 20 %, preferentemente menor que 10 %, particularmente preferentemente 0 %.

Con preferencia, la proporción en masa de los grupos oxietileno (OC_2H_4), en base a la masa total de todos los grupos oxialquileno, es al menos 50 %, preferentemente 60 % a 90 %, particularmente preferentemente 70 % a 80 %, la proporción en masa de los grupos oxipropileno (OC_3H_6), en base a la
5 masa total de todos los grupos oxialquileno, es a lo sumo 50 %, preferentemente 10 % a 40 %, particularmente preferentemente 20 % a 30 %, la proporción en masa de los grupos oxibutileno (OC_4H_8), en base a la masa total de todos los grupos oxialquileno, es 0 % y la proporción en masa de los grupos oxialquileno derivados de óxido de estireno ($\text{OC}_2\text{H}_3\text{Ph}$) es 0 %, con la
10 condición de que la suma de la proporción en masa de los grupos oxietileno (OC_2H_4) y de los grupos oxipropileno (OC_3H_6), en base a la masa total de todos los grupos oxialquileno, sumen juntos el 100 %.

Además del radical poliéter R^2 , el polisiloxano organomodificado de la fórmula (I) tiene un radical aromático R^3 . Este radical R^3 preferentemente tiene,
15 como radical divalente Z^2 , un radical seleccionado del grupo que consiste en radicales alquileno divalentes de la fórmula $-(\text{CH}_2)_n-$ donde $n = 2$ a 10, preferentemente 3 a 4, particularmente preferentemente 3. El radical R^3 se selecciona preferentemente de un radical fenol o radicales derivados de fenol. Por lo tanto, el radical R^3 preferentemente tiene exactamente un grupo
20 hidroxilo. Particularmente los radicales R^3 preferentes se derivan de eugenol o alilfenol, especialmente de o-alilfenol.

La siguiente aplica para un radical R^3 derivado de eugenol: Z^2 es un radical propileno $-(CH_2)_3-$; tres radicales R^5 son radicales hidrógeno, un radical R^5 es un grupo hidroxilo y un radical R^5 es un grupo metoxi, es decir: $R^3 = -(CH_2)_3[C_6H_3(OCH_3)]OH$.

- 5 La siguiente aplica para un radical R^3 derivado de alilfenol: Z^2 es un radical propileno $-(CH_2)_3-$; cuatro radicales R^5 son radicales hidrógeno y un radical R^5 es un grupo hidroxilo, es decir: $R^3 = -(CH_2)_3(C_6H_4)OH$.

Los radicales orgánicos R^2 y R^3 se pueden introducir en la molécula del polisiloxano mediante la adición de precursores insaturados apropiados (por ejemplo, compuestos de alilo o vinilo) sobre grupos SiH de un polisiloxano con función SiH correspondiente en presencia de un catalizador de hidrosililación, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento de US 5,334,227 (A) o como se describe en *"Silicones: chemistry and technology"*, Vulkan-Verlag, Essen. Por lo tanto, los polisiloxanos organomodificados de fórmula (I) se preparan preferentemente por medio de hidrosililación de la manera conocida por el experto en la técnica. Esto implica el uso de procedimientos conocidos para hacer reaccionar los correspondientes polisiloxanos hidrosilil-funcionales con compuestos olefínicamente insaturados. Los compuestos olefínicamente insaturados son poliéteres olefínicamente insaturados, preferentemente alil poliéteres y derivados de fenol olefínicamente insaturados, preferentemente 2-
20 alilfenol y/o eugenol. La reacción de hidrosililación en la presente memoria se cataliza preferentemente con la ayuda de catalizadores del grupo platino

familiares para el experto en la técnica, más preferentemente con la ayuda de catalizadores de Karstedt.

La cadena de polisiloxano del polisiloxano organomodificado de fórmula (I) tiene radicales colgantes y opcionalmente también terminales (es decir, en la posición α , ω) seleccionados del grupo que consiste en R^2 y R^3 . La cadena de polisiloxano del polisiloxano organomodificado tiene preferentemente solo radicales colgantes seleccionados del grupo que consiste en R^2 y R^3 . En particular, existen razones económicas para ello.

El grado de ramificación del polisiloxano organomodificado se puede indicar mediante el cociente $(b+c)/(a+b+c+2)$. Preferiblemente: $(b+c)/(a+b+c+2) = 0,05$ a $0,30$, más preferentemente $0,07$ a $0,15$, particularmente preferentemente $0,09$ a $0,11$.

Mediante la elección de los radicales R , R^1 , R^2 y R^3 y también relaciones cuantitativas de los mismos, es posible ajustar de forma óptima la acción de eliminación de espuma y la estabilidad en frío del antiespumante.

Lo siguiente preferentemente aplica para el polisiloxano organomodificado de la fórmula general (I):

R en cada caso independientemente se selecciona del grupo que consiste en radicales hidrocarburos que tienen 1 a 10 átomos de carbono, particularmente preferentemente metilo;

R^1 es un radical R , particularmente preferentemente metilo;

- R^2 en cada caso independientemente se selecciona del grupo que consiste en radicales de poliéter de la fórmula general (IIa),
 $-Z^1(OC_2H_4)_d(OC_3H_6)_eOR^4$ fórmula (IIa),
 particularmente preferentemente de la fórmula general (IIb),
 $5 \quad -(CH_2)_3(OC_2H_4)_d(OC_3H_6)_eOH$ fórmula (IIb);
- Z^1 en cada caso independientemente se selecciona del grupo que consiste en radicales hidrocarburos alifáticos divalentes que tienen 3 a 4, particularmente preferentemente 3, átomos de carbono;
- $10 \quad R^4$ en cada caso independientemente se selecciona del grupo que consiste en un radical hidrógeno, un radical metilo y un radical acetilo; particular y preferentemente es un radical hidrógeno;
- $15 \quad Z^2$ en cada caso independientemente se selecciona del grupo que consiste en radicales hidrocarburos alifáticos divalentes que tienen 3 a 4, particularmente preferentemente 3, átomos de carbono;
- $20 \quad R^5$ en cada caso independientemente se selecciona del grupo que consiste en un radical hidrógeno, un grupo hidroxilo, radicales alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono y radicales alcoxi que tienen 1 a 4 átomos de carbono, con la condición de que al menos un radical R^5 es un grupo hidroxilo;

- a = preferentemente 80 a 200, particularmente preferentemente 100 a 190;
- b = preferentemente 6 a 25, particularmente preferentemente 8 a 20;
- 5 c = preferentemente 0,8 a 8, particularmente preferentemente 1 a menor que 4,5;
- d = preferentemente 5 a 20, particularmente preferentemente 10 a 15;
- e = preferentemente 1 a 30, particularmente preferentemente 2 a 5;
- 10 f = preferentemente 0 a 10, particularmente preferentemente 0;
- g = preferentemente 0 a 10, particularmente preferentemente 0;
- con la condición de que:
- d+e = 5 a 30, particularmente preferentemente 10 a 20; y
- a/(b+c) = 7 a 13, particularmente preferentemente 8 a 12,
- 15 especialmente 9 a 11.

La siguiente aplica para particularmente polisiloxanos organomodificados preferentes de la fórmula general (I):

- R = metilo;
- R¹ = metilo;
- 20 R² = -(CH₂)₃(OC₂H₄)_d(OC₃H₆)_eOH;
- R³ = -(CH₂)₃(C₆H₄)OH o -(CH₂)₃[C₆H₃(OCH₃)]OH, especialmente - (CH₂)₃(C₆H₄)OH;

a = 100 a 190;

b = 8 a 20;

c = 1 a menor que 4,5;

d = 10 a 15;

5 e = 2 a 5;

f = 0;

g = 0;

con la condición de que:

d+e = 10 a 20; y

10 $a/(b+c)$ = 8 a 12, especialmente 9 a 11.

Los polisiloxanos organomodificados de la invención de fórmula (I) se pueden agregar directamente al combustible como antiespumante. Sin embargo, en la práctica se prefiere agregar el antiespumante al denominado paquete de aditivos. El paquete de aditivos contiene esencialmente un
 15 detergente, un desemulsionante/agente reductor de turbidez y un mejorador del número de cetano. Para mejorar la compatibilidad del polisiloxano organomodificado de fórmula (I) con el paquete de aditivos, puede ser ventajoso utilizar el antiespumante en una mezcla con 2-etilhexanol o glicoles o disolventes que contengan sistemas aromáticos.

20 Por lo tanto, la invención se refiere adicionalmente a una composición que comprende los componentes:

- (a) al menos un antiespumante seleccionado del grupo que consiste en polisiloxanos organomodificados de la fórmula (I);
- (b) al menos un desemulsionante seleccionado del grupo que consiste en acetilendiol, poliéteres de acetilendiol, alcoxilatos de alcohol graso y poliéter siloxanos que difieren de los polisiloxanos organomodificados de la fórmula (I);
- (c) opcionalmente al menos un disolvente seleccionado del grupo que consiste en alcoholes grasos que tienen 6 a 11 átomos de carbono.

Los acetilendiol/poliéteres de acetilendiol del componente (b) se seleccionan preferentemente de compuestos de la fórmula general $R'R''(R''''O)C-C\equiv C-C(OR''')R'R'$;

donde R' y R'' en cada caso se seleccionan independientemente del grupo que consiste en radicales alquilo, arilo y alcoxialquilo lineales y ramificados, sustituidos y no sustituidos que tienen 1 a 10 átomos de carbono; y donde

R'''' en cada caso independientemente se selecciona del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y radicales de poliéter.

Los radicales de poliéter se pueden obtener en la presente memoria al hacer reaccionar un alquilenodiol apropiado $R'R''(HO)C-C\equiv C-C(OH)R'R'$ con óxidos de alquilenos seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. R'''' es preferentemente un radical poliéter de la fórmula $-(CH_2CH_2O)_n-H$ donde $n = 1$ a 60.

Los alcoxilatos de alcoholes grasos del componente (b) se pueden preparar mediante alcoxilación, es decir, reacción con óxido de etileno (etoxilatos de alcohol graso, FAEO), óxido de propileno (FAPO) u óxido de butileno, pero preferentemente etoxilación de alcoholes grasos u oxo lineales o ramificados, preferentemente ramificados en presencia de catalizadores básicos o ácidos a temperaturas de 120 – 200 °C y presiones de 1 – 10 bar. Los alcoholes grasos utilizados en la presente memoria se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en alcoholes grasos que tienen de 6 a 16 átomos de carbono. Estos alcoholes grasos son preferentemente alcoholes saturados, particularmente preferentemente alcoholes primarios saturados seleccionados del grupo que consiste en C₆H₁₃OH, C₇H₁₅OH, C₈H₁₇OH, C₉H₁₉OH, C₁₀H₂₁OH, C₁₁H₂₃OH, C₁₂H₂₅OH, C₁₃H₂₇OH, C₁₄H₂₉OH, C₁₅H₃₁OH, C₁₆H₃₃OH. Los alcoholes grasos se ajustan a la polaridad deseada mediante la alcoxilación. Una medida adecuada para la polaridad es el valor HLB, que se determina preferentemente por el procedimiento de Griffin (Griffin (W. C. Griffin: *Classification of surface active agents by HLB*, J. Soc. Cosmet. Chem. 1, 1949, pp 311–326). El valor HLB de los alcoxilatos de alcoholes grasos se encuentra preferentemente entre 5 y 10.

El componente (c) es al menos un disolvente seleccionado del grupo que consiste en alcoholes grasos que tienen 6 a 11 átomos de carbono. Los alcoholes grasos pueden ser lineales o ramificados. Son preferentemente alcoholes grasos ramificados. Adicionalmente es preferente que los alcoholes

grasos sean alcoholes saturados, particularmente preferentemente alcoholes primarios saturados seleccionados del grupo que consiste en $C_6H_{13}OH$, $C_7H_{15}OH$, $C_8H_{17}OH$, $C_9H_{19}OH$, $C_{10}H_{21}OH$, $C_{11}H_{23}OH$, por ejemplo 2-etilhexanol o isononanol.

5 Es preferente en la presente memoria que:

 el componente (a) esté presente en una proporción en masa de 20 % a 80 %, preferentemente de 30 % a 70 %, particularmente preferentemente de 40 % a 60 %; y

 el componente (b) esté presente en una proporción en masa de 1 % a 10 25 %, preferentemente de 2 % a 20 %, particularmente preferentemente de 4 % a 15 %;

en base a la masa total de la composición de acuerdo con la invención.

 En la composición, los componentes (a) y (b) preferentemente están presentes en una relación en peso de (a) a (b) desde 2:1 hasta 15:1, 15 preferentemente desde 3:1 hasta 13:1, particularmente preferentemente desde 4:1 hasta 11:1.

 Esta composición que comprende el polisiloxano organomodificado de la invención de la fórmula (I) se agrega al combustible como paquete de aditivos.

 Los siguientes productos disponibles comercialmente pueden estar 20 presentes a modo de ejemplo en el paquete de aditivos:: Surfynol® 420, Surfynol® 440, Surfynol® 2502, TEGO® Antifoam MR 465, TEGO® Antifoam MR 467, TEGO® Antifoam MR 507, TEGO® Antifoam KS 911, TEGO® Surten

W 111, TEGO® Surten W 133, TEGO® SQS 25, TEGOPREN® 5801, TEGOPREN® 5803, TEGOPREN® 5831, TEGOPREN® 5851, TOMAMINE® PA 14, TOMAMINE® PA 17, TOMAMINE® EC 2, TOMADOL® 25-3, ADOGEN® 570, ADOGEN® 141 D, ADOGEN® 172, VARINE® O, VARONIC® K 202 LC.

Específicamente, dichos paquetes de aditivos pueden contener, por ejemplo:

- mejoradores del número de cetano, por ejemplo, nitrato de 2-etilhexilo;
- 10 - detergentes, por ejemplo, ADOGEN® 570, derivados de poliisobuteno;
- inhibidores de corrosión, por ejemplo, ADOGEN® 141 D, VARINE® O;
- agentes reductores de turbidez y estabilizadores, por ejemplo
15 TOMAMINE® EC 2, TOMADOL® 25-3;
- mejoradores de lubricidad, por ejemplo TOMAMINE® PA 17, ácidos grasos;
- antiespumantes, por ejemplo TEGO® Antifoam 507.

A este respecto, las cantidades y la combinación se adaptan a los
20 requisitos respectivos. La elección de las materias primas y el ajuste de las proporciones cuantitativas se llevan a cabo, por tanto, en función del perfil de propiedad requerido.

Como alternativa, el polisiloxano organomodificado de la invención de fórmula (I) se puede agregar directamente al combustible.

Por lo tanto, la invención se refiere adicionalmente a una composición de combustible que comprende combustible diésel, dicho combustible diésel
5 preferentemente comprende biocombustible, y al menos un polisiloxano organomodificado de la fórmula (I) o una composición de la invención comprende los componentes (a), (b) y opcionalmente (c).

Los combustibles diésel son en este caso preferentemente aquellos combustibles que cumplen los requisitos de la norma DIN EN 590 (edición de
10 octubre de 2017).

La composición de combustible de acuerdo con la invención puede ser ya sea anhidra (“diésel seco”) o contener agua. En particular, la composición de combustible puede ser una composición de combustible “húmeda”, es decir una
15 composición de combustible que tiene un contenido de al menos 250 ppm en masa de agua en base a la composición de combustible.

La proporción de polisiloxanos organomodificados de la fórmula (I) en la composición de combustible se selecciona preferentemente dependiendo del comportamiento de formación de espuma del diésel. Por lo tanto, puede variar la proporción de polisiloxanos organomodificados de la fórmula (I) en la
20 composición de combustible. Es preferente que la proporción en masa de al menos un polisiloxano organomodificado, en base a la masa total de la composición de combustible, sea desde 1 ppm hasta 40 ppm, preferentemente

desde 2 ppm hasta 25 ppm, particularmente preferentemente desde 4 ppm hasta 15 ppm.

Para lograr una liberación menor de SiO_2 cuando se quema la composición de combustible, la proporción de silicio se debe establecer para que sea lo más baja posible. Por tanto, es preferente la proporción en masa de silicio, en base a la masa total de la composición de combustible, sea desde 0,2 ppm hasta 2 ppm, preferentemente desde 0,4 ppm hasta 1,5 ppm, particularmente preferentemente desde 0,5 ppm hasta 0,8 ppm.

La proporción de biocombustible en la composición de combustible de acuerdo con la invención puede ser, en principio, cualquier proporción deseada. Sin embargo, es preferente que la proporción en masa de biocombustible, en base a la masa total de la composición de combustible, sea al menos 4 %, preferentemente desde 4 % a 20 %, particularmente preferentemente desde 4 % a 8 %. Uno o más biocombustibles pueden estar presentes en la composición de combustible de acuerdo con la invención. Si una pluralidad de biocombustibles está presente en la composición de combustible de acuerdo con la invención, las declaraciones hechas anteriormente con respecto a la proporción de biocombustible se refieren a la suma total de todos los biocombustibles.

El biocombustible se selecciona preferentemente del grupo que consiste en ésteres de metilo de ácidos grasos, aceites vegetales hidrogenados,

hidrocarburos a partir de procedimientos de biomasa a líquido e hidrocarburos a partir de procedimientos de gas a líquidos.

El biocombustible se selecciona más preferentemente del grupo que consiste en ésteres de metilo de ácidos grasos, aceites vegetales hidrogenados e hidrocarburos a partir de procedimientos de biomasa a líquido.

Particularmente preferentemente, la composición de combustible comprende un biocombustible en base a ésteres de metilo de ácidos grasos (FAME), en particular en éster de metilo de aceite de colza como FAME.

Los polisiloxanos organomodificados de la fórmula (I) son particularmente también adecuados para la eliminación de espuma de combustibles diésel que comprenden biocombustibles.

Por lo tanto, la invención se refiere adicionalmente al uso de un polisiloxano organomodificado de la fórmula (I) o una composición de la invención que comprende los componentes (a), (b) y opcionalmente (c) a la eliminación de espuma de combustibles líquidos, preferentemente de combustibles diésel, particularmente preferentemente de combustibles diésel que comprenden biocombustibles.

La presente invención se ilustra a modo de ejemplo en los ejemplos enumerados a continuación, sin ninguna intención de que la invención, cuyo alcance de aplicación es evidente a partir de la totalidad de la descripción y de las reivindicaciones, se limite a las realizaciones mencionadas en los ejemplos.

.

Ejemplos

Antiespumante 1 (ejemplo de la invención):

Se preparó el antiespumante 1 de la siguiente manera:

Un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con agitador de vidrio de
5 precisión adherido, condensador de reflujo y termómetro interno se cargó
inicialmente con 117,3 g de un copolímero de
polidimetil(metilhidrógeno)siloxano, que tiene una longitud de cadena promedio
de 155 y que tiene un contenido de hidrógeno de 1,12 eq de SiH/kg, y 93,7 g
de un alquil polialquileo hidroxilo funcional, que tiene un peso molecular
10 promedio de 832 g/mol (determinado de acuerdo con el número de yodo), una
proporción de óxido de propileno de 74 % en peso y una proporción de óxido
de etileno de 26 % en peso (% en peso en base a la masa total de óxido de
propileno y óxido de etileno, poliéter EO/PO preparado de acuerdo con la
técnica anterior por medio de una reacción catalizada por KOH con alcohol
15 alílico como alcohol iniciador), junto con 7,6 g de 2-alilfenol, y la mezcla se
calentó a 90°C mientras que se agitó. La reacción exotérmica se inició
mediante la adición de 10 ppm de platino en la forma del catalizador de
Karstedt (1,5 % en peso de Pt en decametilciclopentasiloxano) y después de
que la exotermicidad disminuyó la mezcla se agitó adicionalmente a 90 °C. La
20 conversión de SiH determinada por medios volumétricos de gas fue de 99,5 %
después de 1,5 horas. La adición de 10,8 g de propilenglicol y la filtración a

través de un filtro estriado proporcionó un líquido transparente de color amarillo parduzco que tenía una viscosidad de 5540 mPa s a 25°C.

Antiespumante 2 (ejemplo comparativo):

Se preparó el antiespumante 2 de la siguiente manera:

- 5 Un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con agitador de vidrio de precisión adherido, condensador de reflujo y termómetro interno se cargó inicialmente con 90,2 g de un copolímero de polidimetil(metilhidrógeno)siloxano, que tiene una longitud de cadena promedio de 155 y que tiene un contenido de hidrógeno de 1,12 eq de SiH/kg, y 108,16 g
- 10 de un alquil polialquileo hidroxilo funcional, que tiene un peso molecular promedio de 832 g/mol (determinado de acuerdo con el número de yodo), una proporción de óxido de propileno de 74 % en peso y una proporción de óxido de etileno de 26 % en peso (% en peso en base a la masa total de óxido de propileno y óxido de etileno, poliéter EO/PO preparado de acuerdo con la
- 15 técnica anterior por medio de una reacción catalizada por KOH con alcohol alílico como alcohol iniciador), y la mezcla se calentó a 90°C mientras que se agitó. La reacción exotérmica se inició mediante la adición de 10 ppm de platino en la forma del catalizador de Karstedt (1,5 % en peso de Pt en decametilciclopentasiloxano) y después de que la exotermicidad disminuyó la
- 20 mezcla se agitó adicionalmente a 90°C. La conversión de SiH determinada por medios volumétricos de gas fue de 100 % después de una hora. La adición de 9,8 g de propilenglicol y la filtración a través de un filtro estriado proporcionó un

líquido transparente de color amarillo parduzco que tenía una viscosidad de 5568 mPa s a 25°C.

El antiespumante 2 difiere del antiespumante 1 en que no tiene el radical aromático R³ y en cambio exclusivamente radicales de poliéter R².

5 Antiespumante 3 (ejemplo comparativo):

El antiespumante 3 corresponde al antiespumante E1 del documento DE 10 2007 031 287 A1 y se preparó de acuerdo con las instrucciones de preparación divulgadas allí, de la siguiente manera:

10 Un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con agitador de vidrio de precisión adherido, condensador de reflujo y termómetro interno se cargó inicialmente con 58,6 g de un polidimetilsiloxano SiH funcional de forma terminal y pendiente, que tiene una longitud de cadena promedio de 155 y que tiene un contenido de hidrógeno de 2,40 eq de SiH/kg, y 127,2 g de un alquil polialquileo hidroxilo funcional, que tiene un peso molecular promedio de 15 1471 g/mol (determinado de acuerdo con el número de yodo), una proporción de óxido de propileno de 88 % en peso y una proporción de óxido de etileno de 12 % en peso (% en peso en base a la masa total de óxido de propileno y óxido de etileno, poliéter EO/PO preparado de acuerdo con la técnica anterior por medio de una reacción catalizada por KOH con alcohol alílico como alcohol 20 iniciador), 4,1 g de un alquil polialquileo hidroxilo funcional, que tiene un peso molecular promedio de 903 g/mol (determinado de acuerdo con el número de yodo), una proporción de óxido de butileno de 36 % en peso y una proporción

de óxido de etileno de 64 % en peso (% en peso en base a la masa total de óxido de butileno y óxido de etileno, poliéter EO/BO preparado de acuerdo con la técnica anterior por medio de una reacción catalizada por KOH con alcohol alílico como alcohol iniciador), y también 12,2 g de 2-alilfenol, y la mezcla se
5 calentó a 90°C mientras que se agitó. La reacción exotérmica se inició mediante la adición de 10 ppm de platino en la forma del catalizador de Karstedt (1,5 % en peso de Pt en decametilciclopentasiloxano) y después de que la exotermicidad disminuyó la mezcla se agitó adicionalmente a 90°C. La conversión de SiH determinada por medios volumétricos de gas fue de 100 %
10 después de una hora. La adición de 12 g de propilenglicol y 40,4 g de Solvesso® 150 (disolvente en base a hidrocarburos aromáticos, disponibles comercialmente de Brenntag) y la filtración a través de un filtro estriado proporcionó un líquido amarillo claro que tenía una viscosidad de 834 mPa s a 24°C.

15 Antiespumante 4 (ejemplo comparativo):

El antiespumante 4 está disponible comercialmente bajo el nombre TEGOPREN® 5851 (TP 5851) de Evonik Industries AG. Es un polisiloxano modificado con poliéter que no tiene ningún de los grupos aromáticos R³.

Procedimientos de prueba de rendimiento:

20 Capacidad de eliminación de espuma:

Para la prueba de la capacidad de eliminación de espuma de los antiespumantes, estos últimos se disuelven en un paquete de aditivos de

acuerdo con la técnica anterior. El paquete de aditivos con antiespumante se utiliza en el diésel según se especifica a 320 ppm en masa (calculado como paquete de aditivos sin antiespumante). Esto implica agregar antiespumante al paquete de aditivos en una cantidad tal que se obtenga el contenido de Si

5 indicado en la Tabla 2.

La composición del paquete de aditivos sin antiespumante se puede encontrar en la Tabla 1:

Tabla 1:

Función	Materia prima	Proporción en masa en el paquete de aditivos
Inhibidor de corrosión	alcohol graso C13 de 24 propoxilato de	21 %
Mejorador de lubricidad	PIB-fenol-formaldehído-amina	21 %
Mejorador de número de cetano	nitrato de isoamilo	30 %
Desemulsionante/agente reductor de turbidez	acetilenodiol alcoxilado	2 %
Disolvente	alcohol etilhexílico	26 %

La desintegración de la espuma del combustible diésel mezclado con el paquete de aditivos y el antiespumante se prueba en un aparato de presión (prueba BNPé: Productos líquidos del petróleo - Determinación de la tendencia a la formación de espuma de los combustibles diésel NFM 07-075:1997). Esta

5 prueba se realiza de la siguiente manera: se cargan 100 cc de combustible diésel en un tubo de vidrio y se somete a una presión de 0,4 bar. El tubo de vidrio está conectado a través de una válvula solenoide en la base a un cilindro de medición de 250 cc. El diésel se inyecta en el cilindro de medición a través de la válvula. Después de la inyección, se determinan la altura inicial de la

10 espuma [ml] y el tiempo [s] hasta que la espuma se desintegra. Se realizan al menos determinaciones dobles. Si los resultados del tiempo de desintegración están separados por más de 4 s y aquellos de la medición de la altura de la espuma están separados por más de 10 ml, se debe realizar una medición adicional. La altura de la espuma viene dada por la diferencia entre la altura

15 máxima de la espuma y la altura del líquido. El tiempo de desintegración de la espuma indica el tiempo necesario hasta que la superficie del líquido sea visible por primera vez. Los valores informados en la Tabla 2 son promedios. Las pruebas de eliminación de espuma se realizan con diésel B0 y diésel B10. Se entiende en la presente memoria por diésel B10 un combustible diésel

20 compuesto por un 90 % en peso de diésel fósil según DIN EN 590 (edición de octubre de 2017) y un 10 % en peso de éster de metilo de aceite de colza (adición de biocombustible). Se entiende por diésel B0 un combustible diésel

compuesto al 100 % en peso de diésel fósil según DIN EN 590 (edición de octubre de 2017) sin adición de biocombustible. Los combustibles diésel B0 diésel y B10 diésel investigados son también combustibles diésel húmedos que tienen un contenido de 250 ppm en masa de agua.

5 Tensión superficial:

La tensión superficial se determina según la norma ISO 19403-3:2017. Dado que los antiespumantes no son solubles en agua, para ello se elige una mezcla de disolvente/agua que disuelva el antiespumante y también tenga una tensión superficial que corresponda a la de un combustible diésel mezclado con biodiésel. La mezcla de disolvente/agua consiste en 45 % en peso de butilglicol y 55 % en peso de agua y presenta una tensión superficial de aproximadamente 27,4 mN/m. Para la determinación de la tensión superficial, se disuelve 1 g de antiespumante en 1 l de la mezcla de disolvente/agua. Las tensiones superficiales determinadas de esta manera se enumeran en la Tabla 2. Para conseguir un efecto de eliminación de espuma, es necesario que la tensión superficial de la mezcla de disolvente/agua con antiespumante sea menor que la de la mezcla de disolvente/agua sin antiespumante.

Punto de fluidez

El punto de fluidez del antiespumante puro es una medida de la estabilidad en frío y se determina según DIN ISO 3016:2017-11.

Resultados de la prueba de rendimiento:

Los resultados de las pruebas de rendimiento se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2:

	Antiespumante				Blanco
	1	2	3	4	[1]
Tensión superficial [mN/m]	22,6	23,8	26,5	26,3	27,4
Punto de fluidez [° C]	<-25	-5	<-25	-18	-3
Contenido de Si en OMS [% en peso] [2]	15	15	9	12	-
Contenido de OMS de la composición de combustible [ppm en peso] [3]	4	4	12	12	0
Contenido de Si en la composición de combustible [ppm en peso] [4]	0,6	0,6	1,0	1,4	0
Altura de la espuma B0 [ml]	29	35	45	60	132
Tiempo de desintegración de la espuma B0 [s]	1	1	1	1	38
Altura de la espuma B10 [ml]	59	62	60	103	135
Tiempo de desintegración de la espuma B10 [s]	1	1	1	9	42

- [1] El blanco se refiere a una composición correspondiente sin antiespumante
- [2] Contenido de silicio del polisiloxano organomodificado en % en peso (% en masa, proporción en masa de silicio en el siloxano organomodificado)
- 5 [3] Concentración del polisiloxano organomodificado en la composición del combustible que consiste en diésel B10/B0 y paquete de aditivos con/sin antiespumante en ppm en peso (ppm en masa, proporción en masa del polisiloxano organomodificado en base a la composición total)
- [4] Contenido de silicio de la composición del combustible consistente en diésel
- 10 B10/B0 y paquete de aditivos con/sin antiespumante en ppm en peso (ppm en masa, proporción en masa de silicio en base a la composición total)

El antiespumante 1 de la invención, ya en una concentración de uso muy baja, conduce a una tensión superficial suficientemente baja, tiempos de

15 desintegración de espuma cortos, alturas de espuma bajas y un punto de fluidez bajo, y es mejor que los antiespumantes 2 a 4 no de la invención en términos de al menos una de estas propiedades.

Más aún, debido a la eficacia mejorada del antiespumante 1, se necesitan cantidades de uso más pequeñas. Esto conduce a una menor

20 liberación de SiO_2 durante la combustión. Por tanto, los filtros diésel de larga duración deben absorber mucho menos material. Se reduce la carga en partículas de SiO_2 .

Es especialmente evidente que, para un tiempo de desintegración de la espuma de menos de 5 segundos y una reducción en la altura de la espuma a menos del 50 % del blanco, se requieren antiespumantes en una cantidad de 0,6 ppm en peso de Si, en base a la composición del combustible, en lugar de las cantidades habituales hasta ahora de 0,75 a 1 ppm en peso, como se menciona en la técnica anterior. Esto significa una reducción del 25 al 70 % en la carga de SiO_2 para el filtro de diésel.