

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 191**

51 Int. Cl.:

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2009 E 09752000 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2337625**

54 Título: **Procedimiento de minimización del diámetro de las gotitas de una solución de urea mediante la utilización de una mezcla de surfactantes de compuestos alcoxilados**

30 Prioridad:

14.10.2008 NO 20084298

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

21.01.2014

73 Titular/es:

**YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)
P.O. Box 2464 Solli
0202 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

**WASOW, GÜNTHER y
STRUTZ, ERNST OLAV**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 439 191 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).

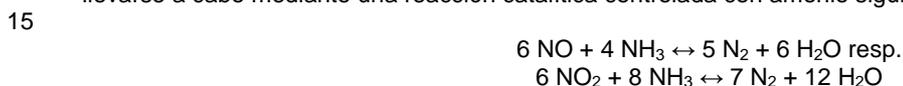
DESCRIPCIÓN

Procedimiento de minimización del diámetro de las gotitas de una solución de urea mediante la utilización de una mezcla de surfactantes de compuestos alcoxilados

5 Los dispositivos de combustión e incineradores deben hacerse funcionar con un ligero exceso de aire para evitar o mantener a un nivel bajo la proporción de componentes no combustionados como el hollín o el monóxido de carbono.

10 El nitrógeno y el exceso de oxígeno reaccionan entre sí a la alta temperatura de combustión, formando NO y NO₂, los denominados gases nitrosos.

Dichos gases nitrosos son contaminantes para el medio ambiente y por lo tanto deben desecharse. Ello puede llevarse a cabo mediante una reacción catalítica controlada con amonio siguiendo las ecuaciones:



20 El amonio por sí mismo es una sustancia volátil, corrosiva y tóxica; por lo tanto, en general se utiliza urea, que se descompone en amonio y dióxido de carbono.

Por lo tanto, se pulveriza una solución acuosa de urea con ayuda de una tobera estrecha y se pulveriza en el flujo de gases de escape. El diámetro de las gotitas debe ser muy reducido para conseguir una temperatura elevada en un tiempo corto en el flujo de gases de escape, dando lugar de esta manera a una hidrólisis exhaustiva de la urea.



30 Las gotitas de mayor tamaño pueden adherirse a las paredes o material del catalizador en el caso de que las gotitas no se distribuyan uniformemente. En este caso, el agua se evapora rápidamente en el flujo de escape caliente y tendrán lugar otras reacciones.

La dimerización de la urea es la primera etapa; se forma biuret y se escinde amonio.



El biuret también puede hidrolizarse en NH₃ y CO₂. Sin embargo, esta reacción no tiene lugar en la práctica debido a que ya no permanece agua en la parte interna de las gotitas secas. Por el contrario se forma melamina en una reacción posterior.

40 La solución de urea debe pulverizarse en el flujo de escape en una distribución muy fina. Las condiciones técnicas con frecuencia son comprometedoras debido a la construcción compacta y parámetros técnicos tales como la presión de pulverización y el diámetro de la tobera. Por lo tanto, la solución de urea debe presentar propiedades óptimas para ser utilizada en diferentes tipos de vehículos y en diferentes sistemas de escape.

45 Además, la solución de urea debe mantenerse soluble incluso a temperaturas inferiores a 0°C. El punto de congelación de una solución de urea al 32,5% es de aproximadamente -11°C. El aditivo no debería precipitar bajo estas condiciones.

50 La reducción de la tensión superficie de una solución de urea puede conseguirse mediante la adición de muchos surfactantes, tal como se describe en la literatura de patentes.

A partir de la solicitud de patente internacional WO 94/08893 se conoce un procedimiento y composición para la reducción de NO_x mediante la reducción no catalítica selectiva en la fase gaseosa. Se utiliza un agente reductor de contaminantes conjuntamente con un surfactante. El agente reductor se selecciona de entre el grupo que consiste en amonio, precursores de amonio, urea, precursores de urea, productos de la hidrólisis de la urea, carbamatos, carbonato amónico, bicarbonato amónico, cianuratos, sales amónicas de ácidos orgánicos, otras composiciones generadoras de amidozina y mezclas de los mismos. El surfactante es un compuesto aniónico, catiónico o no iónico. Preferentemente, el surfactante se selecciona de entre los etoxilatos de alcohol secundario C₁₁-C₁₅, los etoxilatos de alcohol primario lineal C₁₂-C₁₅, los disulfonatos de óxido de difenilo alquilado y nonil-fenol etanol etoxilado y que presenta un EHL (equilibrio hidrofílico/lipofílico) de aproximadamente 10 a 20. No se dan a conocer mezclas. Estos productos muestran una depresión medible del estado de equilibrio.

65 La solicitud de patente francesa 2912932 describe una solución acuosa para el tratamiento de los gases de escape de motor diésel mediante reducción catalítica selectiva (RCS). En determinadas configuraciones de la instalación de la RCS y de la inyección de urea se producían depósitos en el tubo de escape que podían bloquearlo. Estos depósitos están constituidos principalmente de ácido cianúrico procedente de la descomposición incompleta de la

urea. Con el fin de limitar fuertemente los depósitos se utiliza una solución acuosa de urea y sus derivados. Para reducir los depósitos, el aditivo polifuncional preferentemente se selecciona de entre los neutros activos en superficie, iónicos y anfotéricos solubles en agua. El aditivo polifuncional debe presentar un EHL de entre 7 y 17.

5 La depresión conseguida en el estado del equilibrio conocido no resulta suficiente para el uso deseado en la presente invención. Según la técnica anterior sólo se obtiene una pequeña reducción del tamaño de la gotita. Para reducir fuertemente el diámetro de la gotita se requiere una tensión superficial dinámica muy reducida. Además, algunas de las composiciones dadas a conocer en la técnica anterior dañan el catalizador en el caso de que se utilicen en la RCS.

10 El objetivo de la invención es obtener una solución de urea destinada a la utilización para reducir la cantidad de óxidos de nitrógeno en los gases de escape mediante RCS. Otro objetivo de la presente invención es conseguir una distribución uniforme de las gotas de urea con diámetros extraordinariamente reducidos mediante la modificación de las condiciones de pulverización al suministrar un aditivo a la solución de urea. De esta manera, todas las gotas son arrastradas conjuntamente con el flujo de gases de escape sometido a hidrólisis rápida. También resulta importante poder utilizar un aditivo eficiente a bajas concentraciones con el fin de evitar los depósitos. El aditivo no debe ser agresivo con el material catalítico y debe poderse almacenar hasta a -11°C sin precipitar.

15 Dichos objetivos y otros objetivos de la invención se alcanzan con el procedimiento, composición y utilización descritos a continuación. La invención se caracteriza además según las reivindicaciones de patente.

20 Existen dos tipos de tobera para atomizar un líquido. En el primer caso el líquido se rompe en gotas finas mediante un flujo rápido de aire o de otros gases; en el otro caso, el flujo de líquido mismo se comprime por una tobera estrecha a alta velocidad y de esta manera se agita formando gotitas finas.

25 Es conocido que se consiguen gotas extraordinariamente pequeñas mediante la reducción de la viscosidad del líquido. De la misma manera, una reducción de la tensión superficial influye sobre el diámetro de las gotas.

30 Dicho principio se utiliza para la pulverización de pinturas y barnices. Mediante una pulverización fina, seguida de una rápida elevación de la viscosidad mediante evaporación de una parte de los diluyentes puede conseguirse una adhesión resistente de la pintura a la superficie, a partir de una composición especial de los diluyentes. Se consigue una humectación uniforme de la superficie y una extensión rápida de la pintura mediante una tensión superficial baja de la pintura o barniz.

35 El agua presenta una tensión superficial relativamente alta, de aproximadamente 73 mN/m a temperatura ambiente. La adición de surfactantes al agua o a soluciones acuosas produce una depresión fuerte de la tensión superficial. Las partículas hidrófobas y las gotas hidrófobas por ejemplo de hollín o aceite, se encuentran atrapadas en la parte interna de las micelas formadas por los surfactantes.

40 Por lo tanto, se utiliza la adición de surfactantes para la producción de emulsiones, lociones y cremas. La eficacia de los detergentes y agentes limpiadores también se basa en este efecto.

45 El efecto deseado puede alcanzarse a concentraciones relativamente bajas, de entre 10^{-5} y 10^{-3} moles/l de surfactante, dependiendo del agente activo en superficie utilizado. Estas sustancias se denominan "agentes activos en superficie" o surfactantes porque tienden a desplazarse hasta la superficie impulsadas por motivos energéticos. La concentración en las capas próximas a la superficie puede ser de hasta 1.000 veces la concentración en masa. Sin embargo, el transporte hasta la superficie de las moléculas activas en superficie es una función del tiempo, al contrario que la depresión de la tensión superficial mediante adición de solventes orgánicos al agua tales como metanol o etanol (22,6 mN/m) o acetona (23,6 mN/m).

50 La tensión superficial en el equilibrio se encuentra controlada por el transporte hasta la superficie de los surfactantes por el movimiento molecular de Brown, lo que implica que el valor se encuentra controlado por la difusión. Por lo tanto, la tensión superficial que ocurre inmediatamente después de formarse una nueva superficie es la decisiva y no el valor mucho menor que se alcanza en el equilibrio. Lo anterior implica que resulta importante una reducción muy rápida de la tensión superficial dinámica.

55 El volumen de un líquido de salida de una tobera se romperá formando gotas en el caso de que el peso de la gota supere la tensión superficial que intenta minimizar la superficie. De esta manera, el radio de la gota se encuentra directamente controlado por la tensión superficial del líquido inmediatamente después de salir de la tobera. Sin embargo, la eficacia y la solubilidad de un surfactante en una solución concentrada de urea muestra diferencias relevantes con la solución de un surfactante en agua.

60 La presente invención se refiere a un método para minimizar el diámetro de las gotas de una solución de urea mediante el suministro de un aditivo (denominado mezcla de surfactantes en adelante) a la solución de urea, consiguiendo de esta manera una pulverización significativamente más fina que al pulverizar la misma solución de urea sin ningún aditivo y utilizando el mismo dispositivo de pulverización. Asimismo, la invención se refiere a la

solución de urea con surfactantes y a la utilización de la mezcla de surfactantes en una solución de urea para minimizar el diámetro de las gotas de una solución de urea añadida a un flujo de gases de escape.

5 La mezcla de surfactantes consiste en surfactantes no iónicos de diferentes grados de alcoxilación y se añade a la solución de urea en una proporción de entre 50 g/m³ y 2.000 g/m³, preferentemente de entre 150 y 300 g/m³.

10 Dicha mezcla de surfactantes se forma a partir de aductos de alcohol graso-óxido de etileno y/o aductos de amina graso-óxido de etileno y/o alquifenoles etoxilados. Dicha mezcla de surfactantes contiene una proporción de entre 10% y 40% de compuestos de baja alcoxilación, que presentan una velocidad de difusión rápida, por ejemplo un tridecanol con 2 a 5 grupos de poliglicol, y una proporción de entre 60% y 90% con un grado más alto de alcoxilación, por ejemplo un tridecanol con 8 a 20 grupos de poliglicol, garantizando una solubilidad suficiente en la solución concentrada de urea, incluso a temperaturas inferiores a 0°C. Los grupos OH terminales de los compuestos pueden hacerse reaccionar con un alcohol de cadena corta, formando éteres y reduciendo de esta manera la espumabilidad.

15 Preferentemente, la mezcla de surfactantes se prepara a partir de aductos de óxido de etileno con alcoholes de cadena alquilo de 12 a 15 átomos de C y en los que el grado de alcoxilación más alto es de entre 10 y 15.

20 Una mezcla preferida de surfactantes contiene una proporción de 40% de un oxoalcohol etoxilado con una cadena alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 5 y una proporción de 60% de un oxoalcohol etoxilado con una cadena de alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 10. Otra mezcla de surfactantes contiene una proporción de 33% de un oxoalcohol etoxilado con una cadena de alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 3 y una proporción de 67% de un oxoalcohol etoxilado con una cadena alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 12.

25 La mezcla de surfactantes puede contener además glicerol o 100-2.000 g/m³ de poliglicoles con una masa molecular relativa de entre 1.000 y 10.000 para disolver o fundir los depósitos existentes o que aparezcan.

30 Un compuesto de baja alcoxilación presenta una tensión superficial dinámica baja, pero desafortunadamente no es suficientemente soluble ni en agua ni en solución de urea. Se obtiene una solución turbia. Durante el almacenamiento se separa en dos fases, especialmente a temperaturas bajas. En el contexto de la presente invención se ha descubierto que la adición de un compuesto de etoxilación más elevada actuará como solubilizador. Las partes insolubles formarán el núcleo de las micelas y estas micelas serán transportadas al límite de la fase, a la superficie. Los compuestos con cadenas de alquilo ramificado muestran una solubilidad incluso mayor en solución de urea. Se produce una reducción de la tensión superficial por una monocapa de surfactantes, solubles o no, en la fase libre.

35 También se consiguen propiedades de pulverización excelentes mediante la mezcla de un compuesto de baja etoxilación y uno de alta etoxilación. Dicha solución puede utilizarse en sistemas con diferentes diámetros de tobera y presiones de pulverización. Se produce un efecto adicional durante el almacenamiento a baja temperatura. La mayoría de mezclas se mantiene como solución transparente hasta a -11°C, el punto eutéctico de la urea y el agua. La mezcla específica de surfactantes permite alcanzar una depresión rápida de la tensión superficial sólo milisegundos después de salir la solución de urea por la tobera, garantizando una hidrólisis rápida y completa de la misma. Además, los surfactantes bloquean el crecimiento de microcristales y por lo tanto evitan la formación de productos de reacción sólidos de urea.

40 Se ha medido la tensión superficial para una solución acuosa de urea al 32,5% en peso con alcoholes etoxilados con una longitud media de cadena de 13 átomos de C con diferentes grados de etoxilación y añadidos en diferentes cantidades. Se ha determinado la tensión superficial de estas soluciones mediante el método del estalagmómetro. El tiempo entre gotas en caída era de aproximadamente 500 ms. Se muestran los resultados en la Tabla 1.

Tabla 1. Tensión superficial de alcoholes etoxilados con diferente grado de etoxilación disueltos en solución de urea.

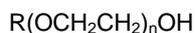
Surfactante	σ [mM/m] a 100 mg/l	σ [mM/m] a 250 mg/l	σ [mN/m] a 500 mg/l
Marlipal* O13/30	35,60	28,15	24,75
Marlipal O13/50	40,20	28,85	25,00
Marlipal O13/60	38,20	29,50	25,15
Marlipal O13/70	38,25	30,05	25,40
Marlipal O13/80	38,70	30,95	25,60
Marlipal O13/90	37,75	31,90	25,60
Marlipal O13/109	42,70	35,90	26,40
Marlipal O13/129	47,65	39,75	28,15

55 *Marlipal es una marca comercial de Sasol. El término O13 representa una longitud de cadena alquilo media de alcoholes de la denominada oxosíntesis. El último número, después de la barra, representa la concentración, 0 es 100% y 9 es 90%. Los números del 3 al 12 después de la barra representan el número medio de unidades añadidas de óxido de etileno (OE) por cada molécula.

ES 2 439 191 T3

Los productos de la serie Marlipal[®] O13 son glicol-éteres de alquilpolietileno y pertenecen a la clase de los surfactantes no iónicos. El isotridecanol, un oxoalcohol C₁₃ preparado a partir de una mezcla de olefinas C₁₂, es el alcohol sintético en el que se basan estos productos.

5 Los grados individuales de la serie Marlipal[®] O13 difieren en el número n de los moles de aducto de óxido de etileno:



10 R=alquilo C₁₃
n=3 a 12, número de moles añadidos de óxido de etileno, grado de etoxilación.

15 Los grados individuales difieren en el número n de moles añadidos de óxido de etileno y, por consiguiente, en la longitud de la cadena de éter de polietilenglicol. La letra 'n' indica el grado medio de etoxilación, ya que se produce un abanico de estadios de etoxilación durante la preparación. De esta manera, los grados de Marlipal[®] O13, al igual que todos los etoxilatos de alcohol, son mezclas de los éteres de alquilpolietilenglicol homólogos.

20 La serie Maprimal[®] se clasifica mediante un sistema de códigos que es descriptivo de la composición del surfactante. De acuerdo con lo anterior, la extensión O13 se refiere al oxoalcohol C₁₃ (isotridecanol). Los números situados después de la barra se refieren al grado de etoxilación 'n', los grados de Maprimal[®] O13 al 100% además presentan un cero como último dígito. En el caso de que, por otra parte, el último dígito sea 9, el producto contiene 90% de éteres de alquilpoliglicol y 10% de agua. Esta adición de agua produce productos líquidos y homogéneos con un comportamiento de almacenamiento en frío mejorado.

Producto	Caracterización química
MARLIPAL [®] O13/30	Isotridecanol + 3 moles de OE/mol
MARLIPAL [®] O13/40	Isotridecanol + 4 moles de OE/mol
MARLIPAL [®] O13/50	Isotridecanol + 5 moles de OE/mol
MARLIPAL [®] O13/60	Isotridecanol + 6 moles de OE/mol
MARLIPAL [®] O13/69*)	Isotridecanol + 6 moles de OE/mol
MARLIPAL [®] O13/70	Isotridecanol + 7 moles de OE/mol
MARLIPAL [®] O13/79*)	Isotridecanol + 7 moles de OE/mol
MARLIPAL [®] O13/80	Isotridecanol + 8 moles de OE/mol
MARLIPAL [®] O13/89*)	Isotridecanol + 8 moles de OE/mol
MARLIPAL [®] O13/90	Isotridecanol + 9 moles de OE/mol
MARLIPAL [®] O13/99*)	Isotridecanol + 9 moles de OE/mol
MARLIPAL [®] O13/100	Isotridecanol + 10 moles de OE/mol
MARLIPAL [®] O13/109*)	Isotridecanol + 10 moles de OE/mol
MARLIPAL [®] O13/120	Isotridecanol + 12 moles de OE/mol
MARLIPAL [®] O13/129*)	Isotridecanol + 12 moles de OE/mol
MARLIPAL [®] O13/939*)	Mezcla de éteres de polietilenglicol de isotridecanol

25 *) forma suministrada al 90%.

La especificación de los productos MAPRIMAL[®] O13 se proporcionan en copias de las hojas de datos actualizados del proveedor según los Ejemplos de la presente descripción.

30 Los números proporcionados en la tabla son de valores promedio de 3 o 4 mediciones.

35 Debe introducirse energía en el sistema para formar una nueva superficie. Cuanto más finas sean las gotas, mayor es la superficie fresca. Se requiere una parte de la energía introducida en los equipos de pulverización para comprimir la solución por la tobera estrecha, superando la viscosidad del líquido; la energía restante se utiliza para dispersar la masa de solución que sale de la tobera. Por lo tanto, cuanto menor sea la tensión superficial, mayor nueva superficie se crea con una cantidad de energía dada. Un primer efecto notable de reducción del diámetro de gota mediante la disminución de la tensión superficial se obtiene a 45 a 50 mN/m, mientras que se obtienen gotitas significativamente más pequeñas con una tensión superficial de entre 28 y 35 mN/m. Los resultados muestran que 40 100 mg/l es una concentración de surfactante insuficiente para obtener las tensiones superficiales preferentes. Además, las especies con 3, 5, 6 y 7 grupos etoxi no son suficientemente solubles.

La etapa siguiente consiste en investigar la tensión superficial para diferentes surfactantes y mezclas de surfactantes con diferentes grados de etoxilación. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores típicos de tensión superficial mediante la adición de 250 mg/l de surfactante a la solución de urea.

Producto	Tensión superficial (mN/m)
Solución de urea	67,00
Solución de urea más 250 mg/l de alcohol graso C ₁₃ :12 OE	39,75
Solución de urea más 200 mg/l de alcohol graso C ₁₃ :12 OE más 50 mg/l de alcohol graso C ₁₃ :3 OE	31,24
Solución de urea más 175 mg/l de alcohol graso C ₁₃ :12 OE más 75 mg/l de alcohol graso C ₁₃ :3 OE	28,95
Solución de urea más 250 mg/l de alcohol graso C ₁₃ :3 OE	28,20

5 Inesperadamente se ha descubierto que la adición de un surfactante no iónico con un grado más alto de etoxilación no sólo garantizaba la necesaria solubilidad, sino que la tensión superficial resultante en gran medida se encontraba controlada por el surfactante con el grado de etoxilación más bajo. La concentración de la suma de aditivos no resultó modificada.

10 Se obtuvo un resultado similar con una mezcla de alcohol graso C₁₃:10 OE y alcohol graso C₁₃:5 OE, tal como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores típicos de tensión superficial mediante la adición de 250 mg/l de surfactante a la solución de urea.

Producto	Tensión superficial (mN/m)
Solución de urea	67,00
Solución de urea más 250 mg/l de alcohol graso C ₁₃ :10 OE	35,92
Solución de urea más 200 mg/l de alcohol graso C ₁₃ :10 OE más 50 mg/l de alcohol graso C ₁₃ :5 OE	32,74
Solución de urea más 175 mg/l de alcohol graso C ₁₃ :10 OE más 75 mg/l de alcohol graso C ₁₃ :5 OE	29,16
Solución de urea más 250 mg/l de alcohol graso C ₁₃ :5 OE	28,87

15 Todas las mezclas resultaban estables durante el almacenamiento hasta a -11°C. Además, se midió la tensión superficial dinámica. Inesperadamente se descubrió que una mezcla de surfactantes que contenía 25% a 40% del surfactante de baja etoxilación mostraba, tras 5 a 50 milisegundos, una depresión mucho mayor de la tensión superficial que la adición única de un producto de baja etoxilación a la misma concentración; ver la Tabla 4. Es decir, resulta importante la región temporal para obtener una reducción drástica del diámetro de gota. Puede obtenerse una reducción del tamaño de entre 65% y 75% debido a la acción sinérgica de la mezcla de surfactantes no iónicos con grados bajo y alto de etoxilación.

Tabla 4. Medición de la tensión superficial dinámica.

Tiempo [s]	250 mg/l de Marlipal O13/12 OE	250 mg/l de Marlipal O13/3 OE	175 mg/l de Marlipal O13/12 OE + 75 mg/l de Marlipal O13/3 OE
0,005	55,2	47,2	44,7
0,010	46,5	38,4	34,8
0,050	43,0	34,0	31,4
0,100	42,0	31,8	30,8
0,500	40,9	30,6	30,1
1,000	40,1	28,6	29,4

25 Se observó el mismo efecto sinérgico con una combinación de 40% de Marlipal O13/50 y 60% de Marlipal O13/100, tal como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Medición de la tensión superficial dinámica.

Tiempo [s]	250 mg/l de Marlipal O13/10 OE	250 mg/l de Marlipal O13/5 OE	175 mg/l de Marlipal O13/10 OE + 75 mg/l de Marlipal O13/5 OE
0,005	54,2	49,1	45,6
0,010	44,8	37,4	33,9
0,050	42,4	33,2	30,4
0,100	41,3	30,8	30,3
0,500	39,9	29,9	30,1
1,000	36,2	29,1	29,4

30

Mediante la presente invención se han obtenido soluciones de urea con surfactantes adecuados para la eliminación de NOx mediante reducción catalítica selectiva. Los surfactantes son inocuos para el catalizador y se evaporan o son combustionados para formar compuestos gaseosos que son inocuos para el catalizador. Se consigue una reducción extraordinariamente fuerte de la tensión superficial dinámica milisegundos después de formar una nueva superficie mediante pulverización, utilizando un efecto sinérgico entre los compuestos de baja y alta etoxilación de la misma especie. Se consigue una fuerte reducción de la tensión superficial ya a bajas concentraciones del aditivo. Además, se consigue una distribución estrecha de tamaños de gota porque no se producen gotitas de mayor tamaño. Los surfactantes presentan una buena solubilidad durante el almacenamiento a bajas temperaturas, de tan sólo -11°C. También se evita la utilización de sustancias perjudiciales para el medio ambiente.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos no limitativos siguientes:

Ejemplo 1

Se añadieron 175 g de oxoalcohol etoxilado con una cadena alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 12 y 75 g de oxoalcohol etoxilado con una cadena alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 3 a 1 m³ de una solución acuosa de urea de concentración 32,5% en masa de urea. La solución se mantuvo ópticamente transparente incluso a una temperatura de -11°C.

La tensión superficial de la solución de urea se reduce de 67 mN/m a 28 mN/m. Un ensayo del patrón de pulverización muestra una fuerte reducción de los diámetros de las gotitas en comparación con una solución de urea sin el aditivo y una distribución incluso más fina que una solución de urea con 250 mg/l de un oxoalcohol etoxilado con una cadena alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 12.

Ejemplo 2

Se añadieron 150 g de oxoalcohol etoxilado con una cadena alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 10 y 100 g de amina grasa etoxilada con una cadena alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 5 a 1 m³ de una solución acuosa de urea de concentración 32,5% en masa de urea. La solución se mantuvo ópticamente transparente incluso a una temperatura de tan sólo -11°C.

La tensión superficial de la solución de urea se reduce de 67 mN/m a 29 mN/m. Un ensayo del patrón de pulverización muestra una fuerte reducción de los diámetros de las gotas en comparación con una solución de urea sin el aditivo e incluso una distribución más fina que una solución de urea con 250 mg/l de un oxoalcohol etoxilado con una cadena alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 10.

Ejemplo 3

Se añadieron 400 g de nonilfenol etoxilado con un grado de etoxilación de 9 y 100 g de un oxoalcohol etoxilado con una cadena alquilo de 11 átomos de C y un grado de etoxilación de 3 a 1 m³ de una solución acuosa de urea de concentración 32,5% en masa de urea. La solución se mantiene transparente incluso a una temperatura de -11°C. La tensión superficial de la solución de urea se reduce de 70 mN/m a 27 mN/m. Un ensayo de patrón de pulverización muestra una reducción muy fuerte de los diámetros de las gotas en comparación con una solución de urea sin el aditivo.

Ejemplo 4

Se añadieron 250 g de oxoalcohol etoxilado con una cadena alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 12 y 50 g de oxoalcohol etoxilado con una cadena alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 5 a 1 m³ de una solución acuosa de urea de concentración 32,5% en masa de urea. La solución se mantuvo ópticamente transparente incluso a una temperatura de -11°C.

La tensión superficial de la solución de urea se redujo de 70 mN/m a 29 mN/m. Un ensayo del patrón de pulverización mostraba una reducción fuerte de los diámetros de las gotas en comparación con una solución de urea sin el aditivo.

Ejemplo 5

Se añadieron 200 g de oxoalcohol etoxilado con una cadena alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 12 y 50 g de amina grasa etoxilada con una cadena alquilo de 12 átomos de C y un grado de etoxilación de 5 a 1 m³ de una solución acuosa de urea de concentración 32,5% en masa de urea. La solución se mantuvo ópticamente transparente incluso a una temperatura de -11°C.

La tensión superficial de la solución de urea se redujo de 70 mN/m a 32 mN/m. Un ensayo del patrón de pulverización mostraba una reducción fuerte de los diámetros de las gotas en comparación con una solución de urea sin el aditivo.

5 **Ejemplo 6**

Se añadieron 500 g de polietilenglicoles con masas moleculares de entre 1.000 g/mol y 10.000 g/mol a una solución de urea según el Ejemplo 2. Las propiedades a las que se hace referencia en el Ejemplo 2 no resultaron modificadas. Además podía apreciarse una influencia de disolución de los productos de condensación de la urea.

10

4.7 Datos técnicos de los productos MARLIPAL® O13

Nombre de producto			O13/30	O13/40	O13/50	O13/60	O13/69	O13/70
MARLIPAL®								
Composición química	Oxoalcohol C13 + n moles OE/mol		n=3	n=4	n=5	n=6	n=6	n=7
Datos técnicos			Líquido,	Líquido,	Líquido,	Líquido,	Líquido,	Líquido,
Apariencia a 20°C			transparente-turbio	transparente-turbio	transparente-turbio	transparente-turbio	transparente-turbio	transparente-turbio
Índice de coloración con yodo	mg l/100ml		máx. 2					
Punto de turbidez	10% en solución de BDG al 25%	°C	48-51	58-61	64-67	69-72	69-72	72-75
	al 2% en agua desmin.	°C	-	-	-	-	-	-
	al 2% en solución de NaCl al 10%	°C	-	-	-	-	-	-
Valor de pH	al 2% en agua desmin.		5-7	5-7	5-7	5-7	5-7	5-7
Densidad	a 20°C	g/ml	-	-	-	-	aprox. 0,99	-
	a 50°C	g/ml	aprox. 0,91	aprox. 0,92	aprox. 0,94	aprox. 0,95	-	aprox. 0,96
Índice refractivo n 20/D			-	-	-	-	aprox. 1,450	-
Índice refractivo n 50/D			aprox. 1,445	aprox. 1,446	aprox. 1,447	aprox. 1,448		aprox. 1,449
Punto de solidificación ¹⁾		°C	<-20	<-10	aprox. -5	aprox. +3	<-20	aprox. +?
Punto de ignición	ISO 2592	°C	>130	>150	>150	>150	n.a.	>150
Temperatura de ignición	DIN 51794	°C	aprox. 320	aprox. 340	aprox. 345	aprox. 355	aprox. 355	aprox. 355
Viscosidad (Brookfield)	a 50°C	mPa·s	aprox. 15	aprox. 18	aprox. 20	aprox. 20	-	aprox. 25
	a 20°C	mPa·s	-	-	-	-	aprox. 110	-
Agua		% en peso	máx. 0,5	máx. 0,5	máx. 0,5	máx. 0,5	aprox. 10	máx. 0,5
Polietilenglicol		% en peso	máx. 2					
Contenido de OE		% en peso	39,8	46,8	52,4	56,9	56,9	60,6

ES 2 439 191 T3

<i>(calculado)</i>							
Valor de EHL	20xMW...	8,0	9,4	10,5	11,4	11,4	12,1
<i>(calculado)</i>							
Número de hidroxilos	mg KOH/g	aprox. 165	aprox. 150	aprox. 13	aprox. 120	-	aprox. 110

Las especificaciones de los productos MARLIPAL[®] O13 se proporcionan en la hoja actual de datos de producto.

O13/79	O13/80	O13/89	O13/90	O13/99	O13/100	O13/109	O13/120	O13/129	O13/939
n=7	n=8	N=8	N=9	N=9	N=10	N=10	N=12	N=12	N=7
líquido, transparente	líquido, transparente turbio	líquido, transparente	líquido, transparente -turbio	líquido, transparente	líquido, transparente -turbio	líquido, transparente	líquido, pastoso	líquido, transparente	líquido, transparente
máx. 2	máx. 2	máx. 2	máx. 2	máx. 2	máx. 2	máx. 2	máx. 2	máx. 2	máx. 2
72-75	76-78	76-78	-	-	-	-	-	-	70-72
-	-	-	56-59	56-59	74-77	74-77	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	54-57	54-57	-
5-7	5-7	5-7	5-7	5-7	5-7	5-7	5-7	5-7	5-7
aprox. 0,99	-	aprox. 1,01-	-	aprox. 1,02	-	aprox. 1,03	-	aprox. 1,03	Aprox. 0,99
-	aprox. 0,97	-	aprox. 0,98	-	aprox. 0,99	-	aprox. 1,00	-	-
aprox. 1,453	-	aprox. 1,453	-	aprox. 1,453	-	aprox. 1,453	-	aprox. 1,454	Aprox. 1,451
-	aprox. 1,450	-	aprox. 1,451	-	aprox. 1,452	-	aprox. 1,453	-	-
<-10	aprox. +11	<-10	aprox. +13	<-10	aprox. +17	aprox. -6	aprox. +20	aprox. -3	<-10
n.a.	>150	n.a.	>180	n.a.	>180	n.a.	>180	n.a.	n.a.
aprox. 355	aprox. 360	aprox. 360	aprox. 360	aprox. 360	aprox. 360	aprox. 360	aprox. 360	aprox. 360	aprox. 355
-	aprox. 30	-	aprox. 30	-	aprox. 35	-	aprox. 40	-	-
aprox. 120	-	aprox. 130	-	aprox. 150	-	aprox. 160	-	aprox. 170	aprox. 100
aprox. 10	máx. 0,5	aprox. 10	máx. 0,5	aprox. 10	máx. 0,5	aprox. 10	máx. 0,5	aprox. 10	aprox. 10
máx. 2	máx. 2	máx. 2	máx. 2	máx. 2	máx. 2	máx. 2	máx. 2	máx. 2	máx. 2
60,6	63,8	63,8	66,4	66,4	68,7	68,7	72,5	72,5	57,5
12,1	12,8	12,8	13,3	13,3	13,7	13,7	14,5	14,5	11,5
-	aprox. 100	-	aprox. 95	-	aprox. 90	-	aprox. 75	-	-

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de minimización del diámetro de las gotitas de una solución de urea durante la pulverización mediante la utilización de un surfactante, caracterizado porque se añade a la solución de urea una mezcla de surfactantes no iónicos que contiene una proporción de 10 a 40% en peso de compuestos de baja alcoxilación con un grado de alcoxilación de 2 a 5 y una proporción de 60 a 90% en peso de compuestos de elevada alcoxilación con un grado de alcoxilación de 8 a 20, preferentemente de 10 a 15, en el que la mezcla de surfactantes se forma a partir de aductos de alcohol graso y óxido de etileno y/o aductos de amina grasa y óxido de etileno y/o alquilfenoles etoxilados, y en el que la solución de urea correspondiente permanece estable durante un almacenamiento a temperaturas que descienden hasta -11°C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de surfactantes se prepara a partir de aductos de óxido de etileno de alcoholes con una cadena de alquilo de 12 a 15 átomos de C.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de surfactantes contiene una proporción de 40% de un oxoalcohol etoxilado con una cadena de alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 5 y una proporción de 60% de un oxoalcohol etoxilado con una cadena de alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 10.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de surfactantes contiene una proporción de 33% de un oxoalcohol etoxilado con una cadena de alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 3 y una proporción de 67% de un oxoalcohol etoxilado con una cadena de alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 12.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de surfactantes se añade a la solución de urea en una cantidad de 50 g/m³ a 2000 g/m³, preferentemente en una cantidad de 150 g/m³ a 300 g/m³.
6. Solución de urea con un surfactante, caracterizada porque la mezcla de surfactantes contiene una proporción de 10 a 40% en peso de compuestos de baja alcoxilación con un grado de alcoxilación de 2 a 5 y una proporción de 60% a 90% de compuestos de elevada alcoxilación con un grado de alcoxilación de 8 a 20, preferentemente de 10 a 15, y en el que la mezcla de surfactantes se forma a partir de aductos de alcohol graso y óxido de etileno y/o aductos de amina grasa y óxido de etileno y/o alquilfenoles etoxilados y la solución de urea correspondiente permanece estable durante un almacenamiento a temperaturas que descienden hasta -11°C.
7. Solución de urea según la reivindicación 6, caracterizada porque la mezcla de surfactantes se prepara a partir de aductos de óxido de etileno de alcoholes con una cadena de alquilo de 12 a 15 átomos de C.
8. Solución de urea según la reivindicación 6, caracterizada porque la mezcla de surfactantes contiene una proporción de 40% de un oxoalcohol etoxilado con una cadena de alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 5 y una proporción de 60% de un oxoalcohol etoxilado con una cadena de alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 10.
9. Solución de urea según la reivindicación 6, caracterizada porque la mezcla de surfactantes contiene una proporción de 33% de un oxoalcohol etoxilado con una cadena de alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 3 y una proporción de 67% de un oxoalcohol etoxilado con una cadena de alquilo de 13 átomos de C y un grado de etoxilación de 12.
10. Solución de urea según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizada porque la solución de urea contiene una mezcla de surfactantes en una cantidad de 50 g/m³ a 2000 g/m³, preferentemente en una cantidad de 150 g/m³ a 300 g/m³.
11. Utilización de una mezcla de surfactantes en la que la mezcla de surfactantes contiene una proporción de 10 a 40% en peso de compuestos de baja alcoxilación con un grado de alcoxilación de 2 a 5, y una proporción de 60% a 90% de compuestos de elevada alcoxilación con un grado de alcoxilación de 8 a 20, preferentemente de 10 a 15, en una solución de urea, con el fin de minimizar el diámetro de las gotitas de una solución de urea añadida a un flujo de escape.
12. Utilización según la reivindicación 11, en la que la mezcla de surfactantes se prepara a partir de aductos de óxido de etileno de alcoholes con una cadena de alquilo de 12 a 15 átomos de C.
13. Utilización según la reivindicación 11, en la que la solución de urea contiene una mezcla de surfactantes en una cantidad de 50 g/m³ a 2000 g/m³, preferentemente en una cantidad de 150 g/m³ a 300 g/m³.