



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **314254**

(13) B1

(51) Int Cl<sup>7</sup>

C 02 F 1/68

## Patentstyret

---

|                   |            |                                      |                            |
|-------------------|------------|--------------------------------------|----------------------------|
| (21) Søknadsnr    | 19976080   | (86) Int. inng. dag og søknadsnummer | 1996.06.04, PCT/EP96/02413 |
| (22) Inng. dag    | 1997.12.23 | (85) Videreføringsdag                | 1997.12.23                 |
| (24) Løpedag      | 1996.06.04 | (30) Prioritet                       | 1995.06.27, EP, 95201746   |
| (41) Alm. tilgj.  | 1997.12.23 |                                      |                            |
| (45) Meddelt dato | 2003.02.24 |                                      |                            |

|                  |                                                                                                                                                                       |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (71) Patenthaver | Huntsman International LLC, 500 Huntsman Way, Salt Lake City, UT 84108, US                                                                                            |
| (72) Oppfinner   | Dirk Gerber, Grimbergen, BE<br>Peter Michel Gerber, Peutie, BE<br>Viviane Gertrude Johanna Neyens, Scherpenheuvel, BE<br>Peter Frans Eugene Maria Stroobants, Ham, BE |
| (74) Fullmektig  | Bryn Aarflot AS, 0104 Oslo                                                                                                                                            |

---

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fjerning av uønsket materiale fra ønsket materiale samt anvendelse av vann som et viskositetsreduserende middel**

(56) Anførte publikasjoner EP A1 370349

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for fjerning av uønsket materiale fra ønsket materiale som inneholder vann ved at en diisocyanat-holdig prepolymer bringes i kontakt med materialene og at prepolymeren får reagere med vannet for å danne et fleksibelt skum, samt at skummet fjernes fra det ønskede materiale.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for å fjerne uønsket materiale fra ønsket materiale under anvendelse av en bestemt polymer samt anvendelse av vann som et viskositetsreducerende middel.

I GB-1 170 959 og US-3 869 385 er det blitt beskrevet spraying av formuleringer egnet for å lage polyuretanskum på vann eller sand for å fjerne olje.

I DE-3 315 596 beskrives anvendelse av polyuretan-prepolymerer, laget av polyeterpolyoler omfattende 70-95 vekt% etylenoksyd-enheter og polyisocyanater, som flokkuleringsmidler for å rense vann som omfatter industrielt avfall. Det flokkulerte avfall faller ut og vil derfor være vanskelig å gjenvinne. To prepolymere med en NCO-verdi på 7 vekt% og som er blitt fremstilt fra en polyol omfattende EO-(oksyetylen) og PO-enheter (oksypropylen-enheter) i et vektforhold på 75/25 og med en nominell funksjonalitet på 3 og en molekylvekt på 4000, er blitt anvendt. Den ene prepolymer er blitt laget av toluen-diisocyanat og den andre av en 50/50 vekt/vekt-blanding av 2,4'- og 4,4'-difenylmetan-diisocyanat. De anvendte prepolymer-mengder er små.

I EP-415 127 beskrives også anvendelse av prepolymerer som flokkuleringsmidler.

I EP-370 349 beskrives anvendelse av en prepolymer med isocyanatendegruppe for fjerning av hydrokarboner, spesielt olje, ved fremstilling av en gel. Fjerning av gelen ville være vanskelig fordi gelens styrke er relativt liten. EP-370 349 beskriver anvendelse av en prepolymer med en NCO-verdi på 4,2 vekt%, og som er blitt fremstilt fra toluen-diisocyanat og en polyeterpolyol som er blitt toppet med ca. 2 vekt% propylenoksyd. Videre beskrives at en prepolymer kan blandes med vann før prepolymeren bringes i kontakt med oljen. I eksemplene kombineres prepolymeren med vann og blandes grundig i 25 sekunder før den kombineres med oljen. Det er å anta at denne forhåndsblending med vann gjøres for å oppnå en viss grad av forhåndsreaksjon mellom prepolymeren og vannet, uten den lange blandetiden, som under feltbetingelser ville være av en upraktisk varighet, samtidig som det bare ville oppnås smuler som ikke kunne gjenvinnes.

Samtidig verserende søknad PCT/EP-95/01517 beskriver anvendelsen av en prepolymer, fremstilt av 4,4'-MDI og en polyol med et oksyetylen-innhold på 50-85 vekt%, for å fjerne oljesøl fra vann. Videre beskrives det at prepolymeren

kan bringes i kontakt med oljen/vannet som et skum som oppnås ved å tilsette vann til prepolymeren. Vi har overraskende funnet at fremgangsmåten for å fjerne olje fra vann ved anvendelse av en slik prepolymer kan forbedres ytterligere ved å tilsette en viss mengde vann til denne prepolymer en liten stund før  
5 prepolymeren bringes i kontakt med oljen/vannet. Anvendelsen av vann reduserer viskositeten for prepolymeren og endrer overflatespenningen i en slik grad at det er lettere å sette prepolymeren til oljen/vannet: Passende sprøytemønster (fine dråper) oppnås spesielt når det anvendes en sprøytepistol hvori prepolymeren og vannet blandes, og det kan oppnås en tilstrekkelig høy produksjons-  
10 mengde av prepolymeren fra en slik sprøytepistol; uten dette vann er produksjonsmengden lav og prepolymeren forlater pistolens dyse som en stråle-strøm. Videre blir det vist at det fleksible skum, som oppnås etter at prepolymer/vannblandingen er blitt kombinert med oljen/vannet og som inneholder oljen, er i stand til å bibeholde oljen meget bra etter at skummet er blitt fjernet fra vann-  
15 overflaten. Ettersom vannet settes til prepolymeren bare en liten stund før prepolymeren bringes i kontakt med oljen/vannet, finner det ikke sted noen merkbar forhåndsreaksjon, spesielt ikke når vannet anvendes ved en temperatur på 5-35°C.

Foreliggende oppfinnelse angår således en fremgangsmåte for fjerning av  
20 uønsket materiale fra ønsket materiale i nærvær av vann, ved å bringe en isocyanat-holdig prepolymer i kontakt med materialene, idet prepolymeren får reagere med minst en del av vannet for å danne et fleksibelt skum, og ved å fjerne det oppnådde skum fra det ønskede materiale, idet prepolymeren har en NCO-verdi (isocyanat-verdi) på 2-10 vekt% og fortrinnsvis 5-10 vekt%, og reaksjonsproduktet er oppnådd ved å reagere en overskuddsmengde av et polymetylen-polyfenylen-polyisocyanat omfattende minst 25 vekt% 4,4'-difenylnmetan-  
25 diisocyanat eller en flytende variant av dette med en polyeterpolyol med en midlere nominell hydroksylfunksjonalitet på fra 2 til 4, en antallsmidlere hydroksylekvivalentvekt på fra 500 til 3000, og et oksyetylen-innhold på minst 50  
30 vekt%, og mengden av prepolymer som anvendes er 5-200 vektdeler pr. 100 vektdeler uønsket materiale, kjennetegnet ved at prepolymeren kombineres med 2-100 og fortrinnsvis 5-50 vektdeler vann pr. vektdel prepolymer maksimalt 20 sekunder, fortrinnsvis maksimalt 10 sekunder og mest foretrukket maksimalt 5

sekunder før den bringes i kontakt med materialene. Denne kombinasjon av 2-100 deler vann og 1 del av prepolymeren kan gjennomføres ved hjelp av fremgangsmåter kjent innenfor fagområdet. Prepolymeren kan settes til vannet eller vannet kan settes til prepolymeren, eventuelt fulgt av blanding, før prepolymeren bringes i kontakt med materialene. Med fordel kan det anvendes en innretning som kan påføre en spray av flytende dråper til en overflate, så som en sprøytepistol, og innretningen er forbundet med en vannforsyning og en prepolymerforsyning; idet forsyningene kombineres til én forsyning før innretningens dyse.

Det ble overraskende funnet at store mengder vann holdt på omgivelsestemperatur (5-35°C) ville forsinke reaksjonen med prepolymeren i en tilstrekkelig lang tidsperiode til at vann kunne anvendes som et viskositetsreducerende middel for polyisocyanat-prepolymeren.

Foreliggende oppfinnelse angår videre anvendelse av vann som et viskositetsreducerende middel for en prepolymer med en NCO-verdi på 2-10 vekt% og som et reaksjonsprodukt oppnådd ved å reagere en overskuddsmengde polymetylenpolyfenylen-polyisocyanat omfattende minst 25 vekt% 4,4'-difenylmetan-diisocyanat eller en flytende variant derav med en polyeterpolyol med en midlere nominell hydroksylfunksjonalitet på fra 2 til 4, en antallsmidlere hydroksyl-ekvivalentvekt på fra 500 til 3000, og et oksyetylen-innhold på minst 50 vekt%, idet vannet anvendes i en mengde på fra 2 til 100 vektdeler pr. vektdel prepolymer.

Selv om andre materialer kan anvendes sammen med prepolymeren, foretrekkes det å anvende prepolymeren uten ytterligere materiale ved fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse.

Uønsket materiale i sammenheng med foreliggende oppfinnelse er et materiale som er i kontakt med et annet materiale - det ønskede materiale - og som betraktes som en forurensning i det ønskede materiale og som derfor skal fjernes eller separeres fra det ønskede materiale.

Ønsket materiale er materialet fra hvilket det uønskede materiale skal fjernes eller separeres.

Kombinasjoner av uønsket/ønsket materiale er f.eks. olje/vann, maling/vann, sverte/vann, olje/sand (strand), olje/bergarter, andre petroleumprodukter/vann og industrielt avfall/vann.

Spesielt er fremgangsmåten nyttig for fjerning av olje eller andre vannuløselige hydrokarboner fra vann.

Mengden av prepolymer som anvendes kan være fra 5 til 200, fortrinnsvis fra 10 til 100, mest foretrukket fra 20 til 80 vektdeler pr. 100 vektdeler uønsket materiale. I praksis kan mengden av uønsket materiale anslås. Dersom mengden blir anslått for lav, kan prosessen gjentas, og dersom mengden blir anslått for høy, dannes noe skum i tillegg.

Blandingen prepolymer/vann kan bringes i kontakt med materialene på hvilken som helst kjent måte, f.eks. ved spraying, helling og pisking. Om ønsket kan prepolymeren blandes med materialene. Prepolymeren får fortrinnsvis reagere ved omgivelsesbetingelser. Fremgangsmåten kan også anvendes ved lav omgivelsestemperatur, så lenge som tilstrekkelig - flytende - vann er til stede. Prepolymeren reagerer med en del av vannet under dannelse av et fleksibelt skum. Generelt er reaksjonen fullstendig i løpet av 1 til 15 minutter. Det oppnådde skum inneholder uønsket materiale som er innesluttet, absorbert og/eller adsorbert. Det fleksible skum fjernes så fra det ønskede materiale på hvilken som helst kjent måte. Det kan tas eller trekkes fra det ønskede materiale, og deretter tørkes og kuttet til mindre stykker og/eller komprimeres. Det oppsamlede skum kan, fortrinnsvis etter tørking, anvendes for energigjenvinning.

Polyisocyanatet anvendt for fremstilling av prepolymeren kan velges fra polymetylen-polyfenylen-polyisocyanater omfattende minst 25, fortrinnsvis minst 50 og mest foretrukket minst 85 vekt% 4,4'-difenylmetan-diisocyanat (4,4'-MDI) eller en flytende variant av dette. Fortrinnsvis har polyisocyanatet en isocyanatfunksjonalitet på 2,0 til 3, mer foretrukket 2,0 til 2,3, mest foretrukket 2,0 til 2,1.

I sammenheng med foreliggende oppfinnelse omfatter betegnelsen polymetylen-polyfenylen-polyisocyanater difenylmetan-diisocyanater og oligomerer av disse, kjent innenfor fagområdet som urent eller polymert MDI, med en isocyanatfunksjonalitet høyere enn 2.

Polyisocyanatet kan i hovedsak bestå av rent 4,4'-difenylmetan-diisocyanat eller blandinger av dette diisocyanat med andre difenylmetan-diisocyanat-isomerer, f.eks. 2,4'-isomerer, eventuelt i forbindelse med 2,2'-isomerer. Polyisocyanatet kan også være en MDI-variant avledet fra en slik polyisocyanatblanding som inneholder minst 25 vekt%, fortrinnsvis minst 50 vekt% og mest

foretrukket minst 85 vekt% 4,4'-difenylmetan-diisocyanat. MDI-varianter er velkjente innenfor fagområdet, og for anvendelse i henhold til oppfinnelsen inkluderer de spesielt flytende produkter oppnådd ved å føre inn uretonimin- og/eller karbodiimid-grupper i polyisocyanatene, så som karbodiimid- og/eller uretonimin-modifisert polyisocyanat, som fortrinnsvis har en NCO-verdi på minst 25 vekt%, og/eller ved å reagere et slikt polyisocyanat med én eller flere polyoler som har en hydroksylfunksjonalitet på 2-6 og en molekylvekt på 62-1000, slik at det oppnås et modifisert polyisocyanat, fortrinnsvis med en NCO-verdi på minst 25 vekt%. Polyisocyanatet kan omfatte små mengder polymetylen-polyfenylen-polyisocyanater med en isocyanatfunksjonalitet høyere enn 2; denne mengde er fortrinnsvis slik at isocyanatfunksjonaliteten for det totale polyisocyanat er 2,0 til 2,5, mer foretrukket 2,0 til 2,3 og mest foretrukket 2,0 til 2,1.

Polyolen anvendt for fremstilling av prepolymeren har fortrinnsvis en midlere nominell hydroksylfunksjonalitet på 2-4 og mest foretrukket på 2,5-3,5, en antallsmidlere hydroksylekvivalentvekt på 1000-3000 og et oksyetylen-innhold på fra 50 til 85 vekt%.

Polyeterpolyolene anvendt ved fremstilling av prepolymeren inkluderer produkter oppnådd ved polymerisasjon av etylenoksyd, eventuelt sammen med et annet cyklisk oksyd, så som tetrahydrofuran, butylenoksyd og - fortrinnsvis - propylenoksyd i nærvær av polyfunksjonelle initiatorer. Egnede initiatorforbindelser inneholder flere aktive hydrogenatomer og inkluderer vann, butandiol, etylenglykol, propylenglykol, dietylenglykol, trietylenglykol, dipropylenglykol, etanolamin, dietanolamin, trietanolamin, toluendiamin, dietyltoluendiamin, fenyl-diamin, difenylmetandiamin, etylendiamin, cykloheksandiamin, cykloheksandimetanol, resorcinol, bisfenol A, glycerol, trimetylolpropan, 1,2,6-heksantriol og pentaerytritol. Blandinger av initiatorer kan anvendes.

Polyolen kan oppnås ved samtidig eller sekvensiell tilsetning av etylenoksyd og det andre cykliske oksyd til initiatoren. Den sekvensielle tilsetning kan gjennomføres i hvilken som helst rekkefølge. Sekvensiell tilsetning vil gi polyoler av den såkalte blokk-kopolymertype. Samtidig tilsetning vil gi polyoler av den såkalte tilfeldige type. Mest foretrukket er tilfeldige polyoksyetylen-polyoksypropylen-polyoler med et oksyetylen-innhold på 50 til 85 vekt%.

For å kunne oppnå den mest foretrukne polyol med en midlere nominell hydroksylfunksjonalitet på 2,5 til 3,5, kan det anvendes en polyol med en nominell hydroksylfunksjonalitet på 3, eller en blanding av polyoler som kan ha en annen midlere nominell hydroksylfunksjonalitet, under den forutsetning at blandingen er innenfor det ovenfor angitte funksjonalitetsområde på 2,5-3,5.

Betegnelsen "midlere nominell hydroksylfunksjonalitet" anvendes her for å angi den midlere funksjonalitet (antall hydroksylgrupper pr. molekyl) for polyolen under den forutsetning at den midlere funksjonalitet for polyoksyalkylenpolyolene som er til stede deri, er identisk med den midlere funksjonalitet (antall aktive hydrogenatomer pr. molekyl) av initiatoren(e) anvendt ved fremstillingen, selv om den i praksis ofte vil være noe lavere på grunn av noe terminal umettethet. Betegnelsen "midlere" betyr tallmidlere i foreliggende beskrivelse.

Prepolymeren fremstilles konvensjonelt ved å reagere polyisocyanatet og polyolen i relative mengder slik at det oppnås en NCO-verdi på 2-10%, og fortrinnsvis 5-10 vekt%, ved en temperatur som fortrinnsvis ligger mellom 40 og 100°C. Prepolymerene fremstilt på denne måte er flytende ved omgivelsesbetingelser. Polyisocyanatene, polyolene, prepolymerene og fremgangsmåter for å fremstille dem er i seg selv kjente; se f.eks. EP-547 765.

Foreliggende oppfinnelse illustreres ved hjelp av de følgende eksempler.

#### **Eksempel 1**

En prepolymer ble fremstilt ved å reagere 30 vektdeler 4,4'-MDI og 70 vektdeler av en EO/PO-polyol med en molekylvekt på 4000, en nominell funksjonalitet på 3 og et EO-innhold på 75 vekt% (tilfeldig). Prepolymerens NCO-verdi var 7,8 vekt% (prepolymer 1).

En 1-liters plastbeholder ble fylt med 120 ml vann, fulgt av 40 g brukt motorolje. Til denne skål ble det tilsatt 400 g vann og 20 g prepolymer 1 etter å ha blitt blandet i 5 sekunder. Deretter ble inneholdet i kolben blandet grundig og fikk reagere. Etter 5 minutter ble et sammenhengende fleksibelt skum fjernet fra vannoverflaten, og skummet inneholdt all oljen. Skummet holdt på oljen mer enn én dag etter at det var blitt fjernet fra vannoverflaten.

**Sammenligningseksempel 2**

En beholder med en diameter på 170 cm ble fylt med vann (høyden på vannoverflaten var 40 cm fra bunnen av beholderen). 1 liter gammel motorolje ble helt på vannet og fikk spre seg ut over overflaten. Deretter ble 300 g prepolymer 1 tilsatt ved hjelp av en sprøytepistol med en dyse med luft-topp. Pistolen hadde en lengde på 12 cm og en diameter på 7 mm; dysen ble holdt på en distanse av 1 meter fra oljeoverflaten. Den maksimalt oppnåelige produksjonsmengde av prepolymeren var 150 g pr. minutt (anvendt pistol-trykk 8 bar abs). Prepolymeren forlot dysen som en stråle. Prepolymeren fikk reagere i 10 minutter. En del av prepolymeren sank til bunnen av beholderen og dannet smuler ved skumming. Deler av det fleksible skum kunne fjernes fra overflaten; dette skum inneholdt mindre enn 2/3 av oljen.

**Eksempel 3**

Eksempel 2 ble gjentatt, med det unntak at vann og prepolymer 1 ble kombinert i et vektforhold på 20:1 i begynnelsen av pistolen (og følgelig 12 cm fra dysen). Blandingen av prepolymer og vann forlot dysen som en spray av fine dråper. Den produserte mengde var 21 liter pr. minutt. Sprayingen ble gjennomført i ca. 30 sekunder ved 6 bar abs. Tiden mellom foreningen av prepolymeren og vannet og kontakten mellom denne kombinasjon og oljen/vannet kan beregnes til ca. 0,1 sekund. Det ble fjernet et sammenhengende skum som inneholdt all olje. Ingen smuler var å se på bunnen. Skummet var i stand til å holde på all olje mer enn én dag.

**Eksempel 4**

Eksempel 4 ble gjentatt, med det unntak at sprøytepistolen hadde en enkel dyse (ingen luft-topping). Resultatet var det samme.

## Patentkrav

1. Fremgangsmåte for fjerning av uønsket materiale fra ønsket materiale i nærvær av vann, ved at en isocyanat-holdig prepolymer bringes i kontakt med materialene, idet prepolymeren får reagere med minst en del av vannet for å danne et fleksibelt skum, og at det oppnådde skum fjernes fra det ønskede materiale, idet prepolymeren har en NCO-verdi på 2-10 vekt% og reaksjonsproduktet oppnådd ved å reagere en overskuddsmengde av polymetylen-polyfenylen-polyisocyanat omfattende minst 25 vekt% 4,4'-difenylmetan-diisocyanat eller en flytende variant av dette med en polyeterpolyol med en midlere nominell hydroksylfunksjonalitet på fra 2 til 4, en antallsmidlere hydroksylekvivalentvekt på fra 500 til 3000 og et oksyetylen-innhold på minst 50 vekt%, hvor mengden av prepolymer som anvendes er 5 til 200 vektdeler pr. 100 vektdeler uønsket materiale,  
karakterisert ved at prepolymeren kombineres med 2-100 vektdeler vann pr. vektdel prepolymer maksimalt 20 sekunder før den bringes i kontakt med materialene.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
karakterisert ved at mengden av prepolymer er 10 til 100 vektdeler pr. 100 vektdeler uønsket materiale.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1-2,  
karakterisert ved at polyisocyanatet omfatter minst 85 vekt% 4,4'-difenylmetan-diisocyanat eller en flytende variant av dette.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1-3,  
karakterisert ved at polyolen har et oksyetyleninnhold på 50 til 85 vekt%.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 1-4,  
karakterisert ved at polyolen er en tilfeldig polyoksyetylen-polyoksypropylen-polyol.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1-5,  
karakterisert ved at vannet bringes i kontakt med prepolymeren  
maksimalt 5 sekunder før prepolymeren bringes i kontakt med materialene i en  
mengde på 5-50 deler vann pr. del prepolymer.

5

7. Fremgangsmåte ifølge krav 1-6,  
karakterisert ved at prepolymerens NCO-verdi er 5-10 vekt%.

8. Anvendelse av vann som et viskositetsreduserende middel for en prepo-  
lymer med en NCO-verdi på 2-10 vekt% og som er reaksjonsproduktet oppnådd  
ved å reagere en overskuddsmengde polymetylen-polyfenylen-polyisocyanat  
omfattende minst 25 vekt% 4,4'-difenylmetan-diisocyanat eller en flytende  
variant derav og en polyeterpolyol med en midlere nominell hydroksylfunksjonali-  
tet på fra 2 til 4, en antallsmidlere hydroksylekvivalentvekt på fra 500 til 3000, og  
et oksyetylen-innhold på minst 50 vekt%, idet vannet anvendes i en mengde på  
fra 2 til 100 vektdeler pr. vektdel prepolymer.

15

9. Anvendelse ifølge krav 8, hvor polyisocyanatet omfatter minst 85 vekt%  
4,4'-difenylmetan-diisocyanat eller en flytende variant derav.

20

10. Anvendelsen ifølge krav 8 og 9, hvor polyolen har et oksyetylen-innhold  
på 50 til 85 vekt%.

11. Anvendelse ifølge krav 8-10, hvor polyolen er en tilfeldig polyoksyetylen-  
polyoksypropylen-polyol.

25

12. Anvendelse ifølge krav 8-11, hvor prepolymerens NCO-verdi er 5-10  
vekt%.