

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 156543 B



(21) Patentansøgning nr.: 4276/82

(51) Int.Cl.⁴ B 01 F 17/34

(22) Indleveringsdag: 27 sep 1982

(41) Alm. tilgængelig: 28 apr 1983

(44) Fremlagt: 11 sep 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 27 okt 1981 FR 8120118

(71) Ansøger: *LABOFINA S.A.; 33 rue de la Loi; B-1040 Bruxelles, BE

(72) Opfinder: Alain Gustave Rene *Charlier; BE, Andre *Lepain; BE

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Magnus Jensens Eftf.

(54) Materiale indeholdende overfladeaktivt stof og opløsningsmiddel til dispergering af oliepletter

(56) Fremdragne publikationer

DE freml. skrift nr. 2018798

DE pat. nr. 2160698

GB pat. nr. 1557182

SE freml. skrift nr. 391876

(57) Sammendrag:

4276-82

Overfladeaktive præparater
og fremgangsmåde til dispergering af oliepletter

Et overfladeaktivt præparat til dispergering af oliepletter på vand består af

- 65-75 vægtprocent af en blanding af sorbitanmonoester af en fed syre, et polyalkylenoxidaddukt af en sorbitanmonoester af en fed syre og en 75%'s vandig opløsning af et alkalimetalsalt af et dialkylsulfosuccinat, idet vægtprocenten af saltet, på basis af tørt salt og tør blanding, er 30-40%, og vægtforholdet mellem sorbitanmonoesteren af den fede syre og adduktet er 60:40-40:60, og

- 35-25 vægtprocent af en carbonhydridfri opløsningsmiddelblanding af vand og en monoether og en glycol, idet vægtforholdet mellem vand og ether i blandingen er 60:40-40:60,

idet den totale mængde vand i præparatet er mindst 20 vægtprocent.

DK 156543 B

Opfindelsen angår et materiale indeholdende overfladeaktivt stof og et opløsningsmiddel til dispergering af oliepletter.

5 Forurening af havvand ved olier (råolie eller fraktioner af råolie), som forårsages ved ulykker, boring i havbunden, udtømning af ballastvand eller udslip fra olietankere, resulterer i dannelsen af en kontinuerlig oliehinde eller
10 -plet, som søger at brede sig jævnt. Denne oliehinde er uønskværdig, fordi den udgør en barriere for transport af den luft og det lys fra atmosfæren, som er uundværlige til opretholdelse af marint liv.

En metode til eliminering af sådan forurening består i bru-
15 gen af oliesamlende præparater. De hældes på randen af oliepletten og frastøder olien, som således samles i et mindre område og kan fjernes ved hjælp af gængse mekaniske midler. Denne sammentrængning af en olieplet er imidlertid kun mulig i tilfælde af en forholdsvis rolig sø. Desuden er
20 præparaterne kun effektive en meget kort tid på grund af deres opløselighed i olien.

En anden metode består i brugen af overfladeaktive midler, som sønderdeler den sammenhængende olieagtige hinde i små-
25 dråber, som dispergeres i vandet i form af en flere meter dyb vandsøjle under overfladen. Hinden brydes således itu, og der sker atter transport af luft og lys fra atmosfæren.

Nogle overfladeaktive stoffer er yderst effektive til dis-
30 pergering af oliepletter, men deres brug har medført en alvorlig beskadigelse af det marine liv, fordi de er for giftige over for den akvatiske flora og fauna. Andre overfladeaktive stoffer, som er mindre giftige, er ofte ineffektive som olie-dispergerende midler på åbent hav. Vandet
35 udvasker dem nemlig for hurtigt af den olieplet, på hvilken de udsprøjtes, så at olie-dråberne klæber sammen eller reag-

glomererer og atter danner en olieplet.

Af denne grund bruges overfladeaktive stoffer normalt sammen med et opløsningsmiddel, især et opløsningsmiddel med lav giftighed såsom paraffiniske og cycloparaffiniske carbonhydrider og lavere alkoholer. Brugen af et opløsningsmiddel frembyder mange fordele: Opløsningsmidlet nedsætter præparatets flydepunkt. Det nedsætter viskositeten af olien i oliepletten, det virker som fortyndingsmiddel for det overfladeaktive stof, som således fordeles lettere og mere ensartet i oliepletten, og det nedsætter den tid, som kræves til blanding af dispergeringsmidlet med olien.

Et andet problem, som opstår ved brugen af overfladeaktive stoffer som dispergeringsmidler for oliespild, er deres vandopløselighed. Nogle af disse midler opløses for hurtigt i vand og trænger således ikke ind i oliepletten. Af denne grund har man foreslået at bruge dispergeringspræparater, som indeholder mindst to overfladeaktive stoffer. Der fås bedre dispergering ved brugen af blandinger af overfladeaktive stoffer, hvis indbyrdes forhold vælges således, at hydrofil-lipofil-balancen (HLB) falder mellem bestemte grænser.

Udviklingen går derfor i retning af at bruge blandinger af overfladeaktive midler i blanding med et opløsningsmiddel. Engelsk patentskrift nr. 1.404.684 beskriver et sådant præparat, hvor olie-dispergeringsmidlet omfatter en blanding af estere af fede syrer og polyoxyalkylenglycol og estere af fede syrer og sorbitan (HLB af blandingen: 9-10,5), opløst i et carbonhydridopløsningsmiddel indeholdende mindre end 3 vægtprocent aromatiske forbindelser. Opløsningen kan indeholde 5-50 vægtprocent af den overfladeaktive blanding, idet en mængde på 8-10 vægtprocent især foretrækkes. Andre patentskrifter angiver brugen af præparater, som indeholder en monoester mellem en fed syre og sorbitan og et polyalkylenoxidaddukt af en monoester af en fed syre og sorbitan

(engelsk patentskrift nr. 1.255.394) eller indeholdende disse forbindelser i blanding med 25-35 rumfangsprocent (eksklusive opløsningsmidlet) af en 75%'s vandig opløsning af dialkylsulfosuccinatsalt (USA patentskrift nr. 3.793.218). Der skal også henvises til DE-fremlægelses-
5 skrift 20 18 798, DE-patentskrift 21 60 698, hvor der omtales brug af 50-95 vægtprocent carbonhydrider sammen med de overfladeaktive stoffer, mens der ifølge GB-patentskrift 1 557 182 anvendes mere koncentrerede materialer, som indeholder 40-80 vægtprocent dispergeringsmiddel og ethere i
10 stedet for carbonhydrid. De bedste resultater ved dispergering af oliepletter opnås ved præparater indeholdende ca. 40% af en blanding af overfladeaktive stoffer og ca. 60% af et isoparaffinisk carbonhydridopløsningsmiddel.

15

Brugen af et opløsningsmiddel frembyder de ovennævnte fordele, men der kan opstå nogle problemer, når dispergeringsmiddelblandinger fortyndes med store mængder opløsningsmiddel. Opbevaring af præparater indeholdende flygtige opløsningsmidler kan forøge brandfaren og føre til eksplosioner. Tilstedeværelsen af en stor mængde opløsningsmiddel i et præparat betyder, at der er en mindre mængde overfladeaktivt stof til rådighed til dispergering af oliepletten. Desuden kan nogle flygtige bestanddele af opløsningsmidlet
20 gå tabt ved fordampning, når præparatet benyttes ved påsprøjtning på oliepletten, navnlig når præparatet påføres fra en flyvemaskine eller fra en båd fra stor afstand, og fordelene ved inkorporering af et opløsningsmiddel i præparatet går da delvis tabt.

30

For at være effektivt til dispergering af oliepletter skal et materiale i form af en opløsning af overfladeaktive stoffer opfylde følgende betingelser:

- det må have et højt indhold af aktive stoffer,
- 35 - det må have en tilstrækkelig og tilstrækkelig langvarig dispergeringsvirkning,
- det må være håndterbart ved lave temperaturer og have

5 en passende viskositet, som gør det muligt for præpa-
ratet at påsprøjtes fra både eller fra flyvemaskiner
uden nogen forøgelse i viskositeten på grund af for-
dampning af flygtigt opløsningsmiddel under påførin-
gen,

- det må være en homogen og klar væske, som er fri for uopløseligt materiale og for uklårheder,
- det må have et flammepunkt over 61°C, så at det opfylder regulativerne vedrørende håndtering af kemika-
10 lier,
- det må være ugiftigt og biologisk nedbrydeligt, og
- det må være let og billigt at fremstille.

15 Formålet med den foreliggende opfindelse er at anvise et materiale, som opfylder ovennævnte betingelser.

Dette opnås ifølge opfindelsen ved, at materialet er sammensat som angivet i krav 1's kendetegnende del.

20 Fordelagtige udførelsesformer er angivet i krav 2-10.

Sorbitanmonoesteren af en fedtsyre er normalt en ester af en alifatisk monocarboxylsyre indeholdende 10-20 carbonato-
mer såsom oliesyre, laurinsyre, palmitinsyre eller stearin-
25 syre eller en blanding af disse syrer.

Polyalkylenoxidadduktet fås ved omsætning af en sorbitanmo-
noester af en fedtsyre med ethylenoxid og/eller propylen-
oxid. Normalt indeholder adduktet 12-15 oxyethylenenheder
30 eller 6-12 oxypropylenenheder pr. molekyle.

Udvælgelsen af disse overfladeaktive stoffer afhænger af deres tilgængelighed, pris og renhed. Normalt er de foretrukne stoffer sorbitanmonooleat og dets polyethylenoxidaddukt indeholdende i gennemsnit ca. 20 oxyethylenenheder pr.
35 molekyle.

Den tredje bestanddel af blandingen af de overfladeaktive stoffer er et alkalimetalsalt af et dialkylsulfosuccinat, især natriumsaltet af di-(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat, som normalt går i handelen i form af en 75 vægtprocent vandig opløsning.

Blandingen af disse overfladeaktive stoffer har en HLB-værdi på 9-10,5, især 9,4-10,5.

Opløsningsmidlet for blandingen af overfladeaktive stoffer er en blanding af vand og en monoalkylglycolether, hvor alkylgruppen indeholder 1-4 carbonatomer. Egnede glycolethere er ethylenglycolmonobutylether, diethylenglycolmonobutylether, diethylenglycolmonomethylether og dipropylenglycolmonomethylether.

Det har vist sig, at dispergeringsmaterialer indeholdende 65-75 vægtprocent af en blanding af ovennævnte overfladeaktive stoffer, medens resten består af opløsningsmiddelblandingen, har særlig fordelagtige egenskaber, når blandingen (som tør blanding) indeholder 35-40 vægtprocent tørt succinat, og præparatet indeholder mindst 20% vand på basis af den totale vægt af præparatet. Den totale mængde vand i præparatet bør ikke overstige ca. 27,5%.

Når et carbonhydridopløsningsmiddel bliver benyttet i stedet for den vandige opløsningsmiddelblanding eller bliver blandet med det vandige opløsningsmiddel, er det fremkomne præparat normalt uklart og udviser en ringere effektivitet i henseende til oliedispergering.

Materialet ifølge opfindelsen kan også indeholde et antal valgfrie bestanddele såsom næringsstoffer, korrosionsforebyggende midler og andre normale additiver. F.eks. kan det være fordelagtigt at tilsætte et flydepunktnedsættende stof såsom diethylenglycol i en mængde, som normalt ikke overstiger 5% af den totale vægt af præparatet.

Effektiviteten af dispergeringspræparaterne er blevet undersøgt under anvendelse af metoden ifølge Warren Spring Laboratory (Department of Trade and Industry, Stevenage, Herfordshire). Ved denne prøve sættes materialet dråbevis til en afmålt mængde olie, som flyder på overfladen af en søjle af havvand i en skilletragt. Tragten omrystes derpå til dispergering af olien. Den mængde olie, som er blevet dispergeret i vandsøjlen, bestemmes, efter at man har ladet vandsøjlen henstå i et bestemt tidsrum. Effektiviteten af et materiale udtrykkes ved den procent af olien, som er blevet dispergeret i vandfasen.

Forsøgsresultaterne i nedenstående eksempler illustrerer præparaterne ifølge opfindelsen. Hvis ikke andet angives, er alle procent udtrykt som vægtprocent.

Der benyttes følgende forkortelser i eksemplerne:
DOSS = natriumsalt af di-(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat
EGBE = ethylenglycolmonobutylether
SMO = sorbitanmonooleat
SMOE = ethoxileret sorbitanmonooleat (ca. 20 mol ethylenoxid)
DEG = diethylenglycol.

25 Eksempel 1

En blanding af overfladeaktive midler fremstilles af SMO, SMOE og 75% vandig opløsning af DOSS. Vægtprocentsatserne af disse bestanddele (på basis af tørre bestanddele) er henholdsvis 34,5 for SMO, 28,3 for SMOE og 37,2 for DOSS. HLB-værdien af denne blanding er 9,44.

En opløsningsmiddelblanding fremstilles af vand (48,2%) og EGBE (51,8%).

35

Et præparat indeholdende 70,1% af denne blanding af overfladeaktive materialer og 29,9% af denne

opløsningsmiddelblanding har en effektivitet på 79,0%.

Det samlede vandindhold i materialet (vand i den vandige opløsning af DOSS plus vand i opløsningsmidlet) er 22,15%,
5 på basis af vægten af materialet.

Til sammenligningsformål fremstilles også følgende materialer:

10 Sammenligningsmateriale A

64% af ovenstående blanding af overfladeaktive stoffer opløses i 36% af ovenstående opløsningsmiddelblanding. Effektiviteten af sammenligningsmateriale A er kun 71,3%.
15 Denne sammenligning viser, at et materiale indeholdende mindre end 65% af blandingen af overfladeaktive stoffer er mindre effektiv. Dette betyder, at blandingen ifølge opfindelsen ikke kræver en stor mængde vandigt opløsningsmiddel ifølge opfindelsen til let indtrængning i
20 og dispergering af oliepletten.

Sammenligningsmateriale B

Dette materiale fremstilles ved blanding af 74,25% af en
25 blanding indeholdende 38,5% SMO, 31,5% SMOE og 30% DOSS med 25,75% af den ovenfor beskrevne opløsningsmiddelblanding. Effektiviteten af sammenligningsmateriale B er kun 53,4%. Denne sammenligning viser, at et materiale fremstillet af en blanding af overfladeaktive materialer indeholdende
30 mindre end 35% DOSS er mindre effektiv.

Sammenligningsmateriale C

Dette materiale fremstilles ved blanding af 75% af en
35 blanding indeholdende 32,5% SMO, 26,6% SMOE og 40,0% DOSS med 25% af en opløsningsmiddelblanding indeholdende 37,5% vand og 62,5% EGBE. Den samlede mængde vand i dette

materiale er mindre end 20% på basis af den totale vægt af materialet. Effektiviteten af sammenligningsmaterialet C er kun 41,3%.

5 Eksempel 2

Også dette eksempel illustrerer den uventede fordel, som fås ved brug af et materiale indeholdende mindst 20% vand på basis af den totale vægt af materialet.

10

Der fremstilles et materiale ud fra følgende bestanddele:

	SMO	:	23,1%
	SMOE	:	18,9%
15	DOSS (75%'s vandig opløsning)	:	32,15%(24,11% af tørt DOSS + 8,04% H ₂ O)
	H ₂ O	:	12,85%
	EGBE	:	13,0%

20 HLB-værdien af dette materiale er 9,44. Procentsatsen af tørt DOSS i blandingen af overfladeaktive stoffer er 36,46%, og det totale vandindhold i hele materialet er 20,89%. Til denne blanding sættes 3% DEG. Materialet er klart, og dets uklarhedspunkt er -22°C.

25

Til sammenligning fremstilles samme materiale, men med den forskel, at mængden af vand på basis af den totale vægt af præparatet kun er 16%. Trods tilsætningen af DEG er materialet uklart ved 20°C.

30

Eksempel 3

Nedenstående materialer (se tabellen) fremstilles, og deres hovedegenskaber bestemmes.

35

Tabel

	Bestanddele	Materiale		
		1	2	3
5	SMO	20,9	18,0	15,2
	SMOE	17,1	20,0	22,8
	DOSS (75%'s vandig opløsning)	30,0	30,0	30,0
	H ₂ O	14,0	14,0	14,0
	EGBE	15,0	15,0	15,0
10	DEG	3,0	3,0	3,0
	Udseende ved 20°C	klar	klar	klar
	Effektivitet:	78,0	77,4	75,3
	Viskositet (centistoke ved -10°C)	519	527	559
15	Uklarhedspunkt (°C)	-21	-23	-28
	Flydepunkt (°C)	-33	-35	<-40
	HLB	9,44	9,96	10,45

20 I disse materialer holdes den totale mængde af SMO + SMOE konstant, men forholdet mellem SMO og SMOE er henholdsvis 55:45, 47,4:52,6 og 40:60.

25 Til sammenligning fremstilles der et lignende materiale, men med den forskel, at forholdet mellem SMO og SMOE er 70:30. Effektiviteten af dette materiale er kun 18,1%.

Eksempel 4

30 Der fremstilles to materialer i lighed med materiale 1 i eksempel 3, men med den forskel, at man benytter henholdsvis diethylenglycolmonobutylether og diethylenglycolmonomethylether i stedet for EGBE. Effektiviteten af disse materialer er henholdsvis 76,1% og 77,2%.

Eksempel 5

Der fremstilles et materiale af følgende bestanddele:

5	SMO	: 20,9%
	SMOE	: 17,1%
	DOSS (75%'s vandig opløsning)	: 30,0%
	H ₂ O	: 17,0%
	EGBE	: 15,0%

10

Dette materiale er en klar væske, som forbliver stabil uden dannelse af krystaller eller andre aflejringer ved opbevaring.

15

Til sammenligning fremstilles der et lignende materiale, men med den forskel, at der benyttes et isoparaffinisk carbonhydridopløsningsmiddel i stedet for blandingen af H₂O og EGBE. Dette sidste materiale er uklart, og der dannes krystaller efter 24 timer ved 20°C.

20

Der udføres et yderligere sammenligningseksempel med et materiale indeholdende ovennævnte overfladeaktive stoffer, men uden noget opløsningsmiddel. Effektiviteten af dette materiale er mindre end 10%.

25

Resultaterne af ovenstående forsøg, som er udført med materialer ifølge opfindelsen og med sammenligningsmaterialer, viser, at blandingen af overfladeaktive stoffer skal være opløst i et opløsningsmiddel for at være effektiv til dispergering af en olieplet. Det har også vist sig, at et opløsningsmiddel bestående af en blanding af vand og en glycoether i det angivne forhold giver uventede resultater med hensyn til effektivitet, stabilitet, flydepunkt og uklarhedspunkt.

35

Den synergistiske virkning mellem blandingen af overflade-

aktivt middel og carbonhydridfrit opløsningsmiddel optræder kun,

- 1) når blandingen af overfladeaktive materialer udgør 65-75 vægtprocent af den samlede blanding,
- 5 2) når blandingen af overfladeaktive materialer indeholder 35-40% af et alkalimetalsalt af dialkylsulfosuccinat (som tørt salt) på basis af vægten af tør blanding, og
- 3) når opløsningsmiddelblandingen, som består af vand og en glycolmonoether, indeholder vand i en sådan mængde, at det
- 10 totale vandindhold i det samlede præparat er mindst 20 vægtprocent.

Særlig fordelagtige materialer indeholder 70-75% af blandingen af overfladeaktive stoffer og 30-25% af den vandige opløsningsmiddelblanding. En foretrukket overfladeaktiv

15 blanding indeholder sorbitanmonooleat og dets polyoxyethylenaddukt i et vægtforhold på ca. 55:45.

Disse materialer påføres let en olieplet som en fin forstøvning, selv ved lave temperaturer. Olien dispergeres hurtigt under indflydelse af havets bølgevirkning. I nogle tilfælde kan det være fordelagtigt at benytte mekanisk bevægelse til forbedring af dispergeringen.

20

Materialerne er frie for flygtige bestanddele, og viskositeten af materialerne forøges ikke under sprøjtningen. Viskositeten af materialerne ifølge opfindelsen er af størrelsesordenen 475-575 centistoke ved -10°C . Disse materialer påføres let oliepletter ved udsprøjtning fra en flyvemaskine eller fra en båd, selv ved lave temperaturer, uden nogen

25

30 forøgelse af viskositeten under sprøjtningen.

P a t e n t k r a v

1. Materiale indeholdende overfladeaktivt stof og opløsningsmiddel til dispergering af oliepletter,
5 k e n d e t e g n e t ved, at det overfladeaktive stof, som udgør 65-75 vægtprocent af materialet, er en blanding af en fedtsyresorbitanmonoester, et polyalkylenoxidaddukt af en fedtsyresorbitanmonoester samt en 75 vægtprocent vandholdig opløsning af et alkalisalt af et
10 dialkylsulfosuccinat, hvorved vægtprocentandelen af saltet, regnet som tørt salt og af den tørre blanding, udgør 35-40%, og vægtforholdet mellem fedtsyresorbitanmonoester og polyalkylenoxidaddukt udgør fra 60:40 til 40:60, og at opløsningsmidlet, som udgør 35-25 vægtprocent af
15 materialet, er en carbonhydridfri blanding af vand og en glycolmonoether, hvorved vægtforholdet mellem vand og etheren i blandingen er fra 60:40 til 40:60, og den totale mængde vand i materialet er mindst 20% regnet ud fra materialets totale vægt.
20
2. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at fedtsyren er en alifatisk monocarboxylsyre, som indeholder 10-20 carbonatomer, fortrinsvis oliesyre.
- 25 3. Materiale ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at dialkylsulfosuccinatsaltet er natriumsaltet af di-(ethylhexyl)-sulfosuccinat.
- 30 4. Materiale ifølge krav 1, 2 eller 3, k e n d e t e g n e t ved, at glycolmonoetheren er en monoalkylether af en glycol valgt blandt monoethylenglycol, diethylenglycol, monopropylenglycol og dipropylenglycol, hvor alkylgruppen indeholder 1-4 carbonatomer og fortrinsvis er en methyl- eller butylgruppe, særlig
35 monoethylenglycolmonobutylether, diethylenglycolmonobutylether eller diethylenglycolmonomethylether.

5. Materiale ifølge krav 1, kendt ved, at det indeholder 70-75 vægtprocent af en blanding af en oliesyresorbitanmonoester, et polyethylenoxidaddukt af oliesyresorbitanmonoester samt en 75 vægtprocent vandholdig opløsning af di-(ethylhexyl)-sulfosuccinatnatriumsalt, hvor vægtforholdet mellem oliesyresorbitanmonoester og dens polyethylenoxidaddukt er 55:45, og 30-25 vægtprocent af en opløsningsmiddelblanding af vand og en monoalkylether af monoethylenglycol, diethylenglycol, monopropylenglycol eller dipropylenglycol, hvor alkylgruppen indeholder 1-4 carbonatomer.

6. Materiale ifølge krav 5, kendt ved, at alkylgruppen er en methylgruppe eller en butylgruppe.

7. Materiale ifølge krav 5, kendt ved, at glycolmonoetheren er monoethylenglycolmonobutylether, diethylenglycolmonobutylether eller diethylenglycolmonomethylether.

8. Materiale ifølge krav 1-7, kendt ved, at vandindholdet i hele materialet ligger i området fra 20 til 27,5 vægtprocent.

9. Materiale ifølge krav 1-8, kendt ved, at blandingen af de overfladeaktive midler har en HLB-værdi i området fra 9 til 10,5, fortrinsvis fra 9,4 til 10,5.

10. Materiale ifølge krav 5-9, kendt ved, at materialet har en viskositet i området fra 475 til 575 cST ved -10°C .