



УКРАЇНА

(19) UA (11) 39900 (13) C2

(51) 7 C02F1/28, C02F 1/40

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ВИДАЛЕННЯ НЕБАЖАНОЇ РЕЧОВИНИ З ПОТРІБНОЇ РЕЧОВИНИ В ПРИСУТНОСТІ ВОДИ

(21) 96124629
(22) 21.04.1995
(24) 16.07.2001
(31) 9409546.0
(32) 12.05.1994
(33) GB
(86) PCT/EP95/01517, 21.04.1995
(46) 16.07.2001, Бюл. № 6, 2001 р.
(72) Кассіді Едвард Френсіс, BE, Блейс Герхард Йозеф, BE
(73) Хантсман Ай Сі Ай Кемікалз ЛЛС, US
(56) 1. EP, AI, 0370349, МПК C02F1/28, 30.05.1990.
2. DE, A, 1944679, 04.03.1971
(57) 1. Способ удаления нежелательного вещества из нужного вещества в присутствии воды путем приведения изоцианатсодержащего преполимера в контакт с этими веществами, создания возможности преполимеру прореагировать с, по меньшей мере, частью воды с целью образования гибкой пены и удаления пены, полученной из нужного вещества, при этом преполимер имеет значение NCO 5-10 вес.%, а количество используемого преполимера составляет 5-200 част. вес. на 100 част. вес. нежелательного вещества, отличающийся тем, что преполимер является продук-

том реакции, полученным реакцией избыточного количества полиметилена полифенилен полиизоцианата или дифенилметан диизоцианата, содержащего, по меньшей мере, 25 вес.% 4,4'-дифенилметан диизоцианата или его жидкой формы, с полиэфирным высокомолекулярным спиртом со средним номинальным значением гидроксильной функциональности 2-4, числом средней гидроксильной эквивалентности 500-3000 и содержанием оксиэтилена, по меньшей мере, 50 вес.%.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что количество преполимера составляет 10-100 част. вес. на 100 част. вес. нежелательного вещества.
3. Способ по пп. 1-2, отличающийся тем, что полиизоцианат включает, по меньшей мере, 85% вес. 4,4'-дифенилметан диизоцианата или жидкую форму этого соединения.
4. Способ по пп. 1-3, отличающийся тем, что содержание оксиэтилена в многоатомном спирте составляет 50-85% вес.
5. Способ по пп. 1-4, отличающийся тем, что многоатомный спирт является статистическим полиоксиэтиленполиоксипропиленовым многоатомным спиртом.

Изобретение относится к способу удаления нежелательного вещества из нужного материала с использованием определенного полимера, а более конкретно, полимера, полученного из толуолдиизоцианата (ТДИ), который дает упругую, легко удаляемую пену.

Документы GB 1170959 и US 3869385 описывают способы разбрызгивания составов, подходящих для образования на воде или на песке полиуретановой пены с целью удаления нефти.

В документе DE 3315596 раскрыто использование полиуретановых преполимеров, изготовленных из полиэфирных многоатомных спиртов, включающих 70-95% вес. единиц окиси этилена, и полиизоцианатов в качестве флокулянтов для очистки воды, содержащей промышленные отходы. Образованные хлопья с отходами осаждаются, что значительно затрудняет регенерацию отходов. Использовали два преполимера со значением NCO, равным 7% вес., полученных из многоатомного спирта, включающего единицы EO и PO

в весовом соотношении равным 75/25, с номинальной функциональностью равной 3 и молекулярным весом равным 4000; один из этих преполимеров получали из толуолдиизоцианата, а другой из 50/50 вес/вес смеси 2,4'- и 4,4'-дифенилметан диизоцианата. Преполимер использовали в малых количествах.

В документе EP-415127 также раскрыто использование преполимеров в качестве флокулирующих агентов.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности является способ удаления нежелательного вещества из нужного вещества в присутствии воды путем приведения изоцианатсодержащего преполимера в контакт с этими веществами, создания возможности преполимеру прореагировать с, по меньшей мере, частью воды с целью образования гибкого легко удаляемого с поверхности воды вещества (Европейский патент EP 0370349, МПК 4C02F1/28, 1990).

(19) UA (11) 39900 (13) C2

Описанный способ предполагает использование преполимера с изоцианатными группами на конце цепи для удаления углеводов, в частности, нефти, путем приготвления геля. Однако, удаление такого геля, например, с поверхности моря затруднительно, поскольку прочность этого геля относительно мала.

В основу предлагаемого изобретения поставлена задача создания такого способа удаления нежелательного вещества из нужного вещества в присутствии воды, который бы позволил, используя определенное количество специального преполимера; удалить нежелательное вещество из нужного вещества в присутствии воды путем приведения такого преполимера в контакт с этими материалами. Эта задача решается путем создания условий для вступления в реакцию преполимера с присутствующей водой и с образованием гибкой пены, которая заключает в себя нежелательный материал. Гибкую пену, в отличие от геля, можно легко удалить из нужного материала.

Поставленная задача решается предлагаемым изобретением, которое, как и известный способ удаления нежелательного вещества из нужного вещества в присутствии воды путем приведения изоцианатсодержащего преполимера в контакт с этими веществами, создания возможности преполимеру прореагировать с, по меньшей мере, частью воды с целью образования гибкого легко удаляемого с поверхности воды вещества, а согласно изобретению, в качестве гибкого легко удаляемого с поверхности воды вещества образуют гибкую пену, при этом преполимер имеет значение NCO 5-10 вес.%, а количество используемого преполимера составляет 5-200 част. вес. на 100 част. вес. нежелательного вещества, а преполимер является продуктом реакции, полученным реакцией избыточного количества полиметилена полифенилен полиизоцианата или дифенилметана диизоцианата, содержащего, по меньшей мере 25 вес.% вес. 4,4'-дифенилметан диизоцианата или его жидкой формы, с полиэфирным высокомолекулярным спиртом со средним номинальным значением гидроксильной функциональности 2-4, числом средней гидроксильной эквивалентности 500-3000 и содержанием оксиэтилена, по меньшей мере, 50 вес.%.

Особенностью предлагаемого изобретения является и то, что количество преполимера составляет 10-100 част. вес. на 100 част. вес. нежелательного вещества.

Особенностью предлагаемого изобретения является и то, что полиизоцианат включает, по меньшей мере, 85% вес. 4,4'-дифенилметан диизоцианата или жидкую форму этого соединения.

Особенностью предлагаемого изобретения является и то, что содержание оксиэтилена в многоатомном спирте составляет 50-85% вес.

Особенностью предлагаемого изобретения является и то, что многоатомный спирт является статистическим полиоксипропиленполиоксипропиленовым многоатомным спиртом.

Следовательно, настоящее изобретение относится к способу удаления нежелательного вещества из нужного вещества в присутствии воды путем приведения изоцианатсодержащего преполимера в контакт с этими веществами, дав воз-

можность преполимеру прореагировать с, по меньшей мере, частью воды для образования гибкой пены и удаления полученной пены из нужного вещества, при этом преполимер имеет значение NCO, равное 5-10% вес. и является продуктом реакции избыточного количества полиметилена полифенилен полиизоцианата или дифенилметана диизоцианата, включающего, по меньшей мере, 25% вес. 4,4'-дифенилметан диизоцианата или жидкой формы этого соединения с полиэфирным многоатомным спиртом со средним номинальным значением гидроксильной функциональности от 2 до 4, средним значением эквивалентного веса гидроксильных групп от 500 до 3000, и содержанием оксиэтилена, по меньшей мере, 50% вес., при этом количество используемого преполимера составляет от 5 до 200 частей по весу на 100 частей по весу нежелательного вещества.

Хотя вместе с преполимером можно использовать и другие материалы, в способе по изобретению является предпочтительным использование преполимера без дополнительных материалов.

Нежелательное вещество в контексте настоящего изобретения является веществом, находящимся в контакте с другим - нужным веществом - и считается загрязняющим это нужное вещество материалом, который, следовательно, нужно удалить или отделить от указанного нужного вещества.

Нужное вещество является веществом, из которого нежелательное вещество должно быть удалено или отделено.

Комбинациями нежелательное/нужное вещество являются, например, нефть/вода, краска/вода, чернила/вода, нефть/мокрый песок (пляж), нефть/мокрые камни и другие нефтепродукты/вода.

В частности, способ используют для удаления нефти или других не растворимых в воде углеводов из воды.

В случае, когда нужное вещество не является водой, оно должно содержать достаточно воды, чтобы преполимер прореагировал с ней. Как правило, количество воды должно составлять, по меньшей мере 20 част. вес. на 100 част. вес. используемого преполимера. Если количество воды меньше, воду необходимо добавить; как правило количество добавленной воды, составляющее от 20 до 500 и предпочтительно от 40 до 400 част. вес. на 100 част. вес. преполимера, будет достаточным. Количество используемого преполимера может составлять от 5 до 200, предпочтительно от 10 до 100, наиболее предпочтительно от 20 до 80 част. вес. на 100 част. вес. нежелательного вещества. На практике можно определить количество нежелательного вещества. Если определили чересчур низкое количество этого вещества, процесс можно повторить, а если его количество слишком высоко, образуется дополнительное количество пены.

Преполимер приводят в контактирование с веществами любым известным способом, например, спреевым разбрызгиванием, вливанием, взбиванием. Если желательно, преполимер можно смешивать с этими веществами. Если желательно, преполимер можно привести в контакт с веще-

ствами в виде пены, которую получают добавлением пара, воды или инертного газа, такого как CO_2 или воздуха к полимеру, например с помощью распылительной форсунки. Далее, если желательно, преполимер можно использовать вместе с разбавителем, таким как сложнэфирный пластификатор, например, фталат и пропилен карбонат. Преполимеру дают вступать в реакцию предпочтительно в условиях окружающей среды. Способ можно даже применять при низкой температуре окружающей среды в течение времени, пока присутствует достаточная жидкости-воды. Преполимер реагирует с, по меньшей мере частью воды, в зависимости от количества присутствующей воды. На море преполимер, конечно же, реагирует лишь с очень незначительным количеством воды. При ограниченном количестве воды, например 20 частей воды на 100 частей преполимера, вся вода может быть использована в реакции. Как правило реакция завершается через 1-15 минут. Полученная пена содержит нежелательное вещество: оно заключено в ней, абсорбировано и/или адсорбировано. Затем гибкую пену удаляют из нужного вещества любым известным способом. Ее можно забрать или вытянуть из нужного вещества, а затем высушить и разрезать на мелкие куски и/или сжать. Собранную пену, предпочтительно после высушивания, подходяще используют в энергетических целях.

Используемый для получения преполимера полиизоцианат может быть выбран из полиметилена полифенилена полиизоцианатов, включающих по меньшей мере 25, предпочтительно, по меньшей мере 50 и наиболее предпочтительно, по меньшей мере 85 % вес. 4,4'-дифенилметан диизоцианата (4,4'-MDI) или из жидких форм этих соединений. Предпочтительно полиизоцианат имеет изоцианатную функциональность 2-3, более предпочтительно 2-2,3, наиболее предпочтительно 2-2,1.

В контексте настоящего изобретения термин "полиметилена полифенилена полиизоцианаты" включает дифенилметан диизоцианаты и их олигомеры, известные из уровня техники как сырые или полимерные MDI, с изоцианатной функциональностью больше 2.

Полиизоцианат может состоять в основном из чистого 4,4'-дифенилметан диизоцианата или смесей этого диизоцианата с другими дифенилметан диизоцианатными изомерами, например, 2,4'-изомером, необязательно в соединении с 2,2'-изомером. Полиизоцианат может быть также MDI вариантом, полученным из полиизоцианатной композиции, содержащей по меньшей мере 25%, предпочтительно, по меньшей мере, 50% и наиболее предпочтительно, по меньшей мере 85% по весу 4,4'-дифенилметан диизоцианата. MDI варианты хорошо известны в технике, и для использования по настоящему изобретению, в частности включают жидкие продукты, полученные путем введения уретониминных и/или карбодимидных групп в указанные полиизоцианаты, при этом такой модифицированный карбодимидом и/или уретониминном полиизоцианат предпочтительно имеет значение NCO, по меньшей мере, 25% вес., и/или реакцией такого полиизоцианата с одним или более многоатомным спиртом с гидроксиль-

ной функциональностью 2-6 и молекулярным весом 62-1000 для получения модифицированного полиизоцианата, предпочтительно имеющего значение NCO, по меньшей мере 25% вес. Полиизоцианат может включать незначительные количества полиметилена полифенилена полиизоцианатов с изоцианатной функциональностью больше 2; это количество предпочтительно является таким, что изоцианатная функциональность всего полиизоцианата составляет 2,0-3, более предпочтительно 2,0-2,3, наиболее предпочтительно 2,0-2,1.

Многоатомный спирт, используемый для приготовления преполимера, предпочтительно имеет средний номинальный показатель гидроксильной функциональности 2,5-3,5, средний показатель эквивалентного веса гидроксильных групп 1000-3000 и содержание оксиэтилена от 50 до 85% вес.

Полиэфирные многоатомные спирты, используемые для приготовления преполимера, включают продукты, полученные полимеризацией окиси этилена необязательно вместе с другим циклическим оксидом, как тетрагидрофуран и, предпочтительно, окиси пропилена в присутствии полифункциональных инициаторов. Подходящие иницирующие соединения содержат множество активных атомов водорода и включают воду, бутандиол, этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, дипропиленгликоль, этаноламин, диэтианоламин, триэтианоламин, толуол диамин, диэтил толуолдиамин, фенилдиамин, дифенилметан диамин, этилендиамин, циклогексан диамин, циклогексан диметанол, резорцинол, бисфенол А, глицерол, триметилпропан, 1,2,6-гексантириол и пентаэритритол. Можно использовать смеси инициаторов.

Многоатомный спирт можно получать одновременно или последовательным добавлением окиси этилена и какого-либо другого циклического оксида к инициатору. Последовательное добавление можно проводить в любом порядке. Последовательное добавление даст многоатомные спирты так называемого блок-сополимерного типа. Одновременное добавление даст многоатомные спирты так называемого случайного типа (random type). Более предпочтительными являются случайные полиоксиэтиленовые полиоксипропиленовые многоатомные спирты с содержанием оксиэтилена 50-85% вес.

В целях получения предпочтительного многоатомного спирта со средним номинальным показателем гидроксильной функциональности 2,5-3,5 можно использовать многоатомный спирт с номинальной гидроксильной функциональностью, равной 3, или смесь многоатомных спиртов с другим номинальным показателем гидроксильной функциональности, при условии, что показатель функциональности для смеси находится в вышеуказанных пределах 2,5-3,5.

Термин "средний номинальный показатель гидроксильной функциональности" используется здесь для указания средней функциональности (количество гидроксильных групп на молекулу) многоатомного спирта, полагая, что средняя функциональность полиоксиалкиленовых многоатомных спиртов, присутствующих в данном способе, идентична средней функциональности (количество активных атомов водорода на молекулу)

инициатора(ов), используемых для их приготовления, хотя на практике она может быть несколько ниже из-за некоторой терминальной ненасыщенности.

Преполимер обычно получают реакцией полиизоцианата и многоатомного спирта в соответствующих количествах, чтобы получить значение NCO 5-10% вес. при температуре предпочтительно между 40 и 100°C. Преполимеры, полученные таким способом, являются жидкими в условиях окружающей среды. Указанные полиизоцианаты, многоатомные спирты, преполимеры и способы их получения известны как таковые, см., например, EP-547765. Стабильность преполимера можно улучшить добавлением небольшого количества органической кислоты или кислоты Льюиса, как, например, бензоил хлорид, тионил хлорид и паратолуолсульфокислота. Изобретение поясняется следующими примерами.

Пример 1

Преполимер получали реакцией 30 част. вес. 4,4'-MDI и 70 част. вес. (pbw) EO/PO многоатомного спирта с молекулярным весом 4000, номинальной функциональностью равной 3 и содержанием EO, равным 75% вес. (случайного типа). Значение NCO преполимера составило 7,8 % вес. (преполимер 1).

Несколько 250-мл стеклянных колб заполняли 120 мл воды, затем 2 г отработанного моторного масла. Колбы тщательно встряхивали для смешивания воды и масла. Затем добавляли определенное количество преполимера, указанного выше. Колбы снова сильно встряхивали в течение 2-3 секунд. На поверхности воды образовывался слой гибкой пены. Пену забирали из воды через 1-3 минуты. В нижеследующей таблице приводятся количества используемого преполимера, тип используемой воды и качество воды после удаления гибкой пены.

Тип воды	Количество преполимера, г	Качество воды
Водопроводная	0,24	Немного масла в виде эмульсии
Водопроводная	0,4	Немного масла в виде эмульсии
Водопроводная	0,5	Масла не видно
Водопроводная	0,9	Масла не видно
Водопроводная	1,6	Масла не видно
Водопроводная	1,3	Масла не видно

Во всех случаях наблюдали небольшое количество белого осадка в воде после удаления пены. Полагают, что этот осадок уже не является реакционноспособным и экологически безвреден, и что он содержит замещенную мочевины, появившуюся в результате реакции продукта реакции MDI и воды с добавочным количеством MDI, которое не участвовало в образовании гибкой пены.

Пример 2

Преполимеры со значением NCO равным 7,8% вес. получали из многоатомного спирта, используемого в примере 1, и толуол диизоцианата (преполимер 2) и 50/50 вес/вес смеси 4,4'-MDI и 2,4'-MDI (преполимер 3). Преполимеры получали как в примере 1. Повторяли опыт удаления масла примера 1 со 150 мл воды, 10 г отработанного моторного масла и различными количествами различных преполимеров. Количества и тип преполимера, а также результаты приведены в нижеследующей таблице.

Преполимер	Количество (г)	Результат
1	2,5	Масла не видно в воде; образована гибкая пена, которая удерживала масло
2	2,5	Образовались свободные куски полимера; не образовалось никакой гибкой пены
3	2,5	Масла не видно в воде; образовалась гибкая пена которая удерживала масло
1	0,15	Гибкая пена низкой прочности; в воде просматривается некоторое количество масла
3	0,15	Гибкая пена низкой прочности; большая часть масла просматривается в воде
1	0,015	Пористая лепешка; большая часть масла в воде
3	0,015	Свободные куски пены; большая часть масла в воде

Испытания с преполимером 2 и с количествами 0,15 и 0,015 г являются сравнительными испытаниями.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
