[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C11D 7/26 (2006.01)
C11D 7/34 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01823835.1

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1279156C

[22] 申请日 2001.11.9 [21] 申请号 01823835.1
[86] 国际申请 PCT/JP2001/009824 2001.11.9
[87] 国际公布 WO2003/040282 日 2003.5.15
[85] 进入国家阶段日期 2004.5.28
[71] 专利权人 樱井次郎
地址 日本大阪府
[72] 发明人 樱井次郎 杉本武
审查员 陈伊诺

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 贾静环 宋 莉

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

金属制品清洁剂

[57] 摘要

本发明提供一种氨基磺酸－羟基羧酸系的清洁剂，其具有防止待清洁金属制品的金属洗脱及金属制品的氢脆的能力。 该清洁剂包含氨基磺酸和至少一种羟基羧酸，并且氨基磺酸与至少一种羟基羧酸的重量混合比例是(60～95)：(40～5)，优选为(80～95)：(20～5)。 特别地，当柠檬酸和苹果酸被用作羟基羧酸，并且氨基磺酸：柠檬酸：苹果酸的重量混合比例为(80～95)：(10～2.5)：(10～2.5)时，该清洁剂可提供防止金属洗脱和氢脆方面的优良性能以及高去垢力。

1. 一种金属制品清洁剂，其包含氨基磺酸、柠檬酸和苹果酸，其中氨基磺酸：柠檬酸：苹果酸的重量比是(80~95):(10~2.5):(10~2.5)。

2. 如权利要求 1 中所述的清洁剂，其中柠檬酸的重量等于苹果酸的重量。

3. 如权利要求 1 中所述的清洁剂，其中氨基磺酸：柠檬酸：苹果酸的重量比是 85：7.5：7.5。

4. 如权利要求 1 中所述的清洁剂，其中氨基磺酸：柠檬酸：苹果酸的重量比是 90：5：5。

5. 通过用水稀释权利要求 1-4 中任一项所述的清洁剂所获得的用于清洁的水溶液。

金属制品清洁剂

技术领域

本发明涉及一种金属制品清洁剂，尤其涉及一种氨基磺酸-羟基羧酸系的清洁剂，该清洁剂当清洁粘附有钙化合物的金属制品时，具有优良的去垢力和防止金属洗脱及金属氢脆的能力。

背景技术

一直以来，当食物残渣分解产生的水不溶性有机物质粘附到厨房排水管的内壁，或人类排泄物如尿的分解产生的钙化合物粘附到马桶排水管的内壁时，那些排水管的堵塞都是棘手的难题。

具有将这种外来杂质（所谓的水垢）从排水管中清除掉的能力的有效的化学制品是无机强酸如盐酸和硫酸。然而，这些化学制品会导致排水管材料的腐蚀。另外，清洁产生的废水引起环境的污染也是一个问题。

另一方面，可以采用物理方法从排水管中清除粘附的水垢。然而这种清洁操作既脏又困难。尤其是，当排水管在狭小的空间里被布置得很杂乱时，拆除/清洁操作将成为费时费力的艰苦作业。

为了解决由于强酸性化学制品的使用而产生的这些问题，具有高效水垢去除能力的氨基磺酸-羟基羧酸系的清洁剂受到了广泛关注。例如，日本专利申请公开 2000-63890 公开了一种去除剂，其包含至少一种氨基磺酸和至少一种羟基羧酸如苹果酸和柠檬酸的组合物。这种清洁剂能有效地去除粘附在排水管上的水垢和钙化的牙石，它们曾经是用无机酸或无机碱去除。另外存在的优势就是该清洁剂可以安全地用作易处理的、对生态环境友好的清洁剂。

另一个方面，日本专利申请公开 2000-64069 公开了一种包含羟基羧酸和氨基磺酸作为必要组分的水垢去除剂。作为羟基羧酸，优选使用例如羟基乙酸和苹果酸。另外，它还公开了氨基磺酸：羟基羧酸的优选重量混合比例是 5:95~30:70。该去除剂表现出了对粘附到透析机等的水垢（通常是碳酸钙）的优良的溶解能力。另外，存在的就是和使用常规的酸性清洁剂相

比，金属的腐蚀量变小了。而且，该去除剂无味，对人体和环境具有更高的安全性。

因此，氨基磺酸-羟基羧酸系的清洁剂能有效地清洁粘附有钙化合物的物品。然而，不论有机酸或无机酸，当大量的酸接触金属时都会产生氢。当产生的氢被吸附在金属中时，以至于氢原子蓄积在晶界中或者扩散到晶格空隙，金属中就会出现裂缝。也就是，产生了金属的氢脆。另一方面，已知当氨基磺酸接触金属时，其具有很强的导致金属离子洗脱的能力。上述清洁剂和去除剂在水垢去除能力和对人体及环境的安全性方面都优良。然而，它们在减少待清洁物品的金属洗脱以及防止物品的氢脆方面却有待提高。特别地，至于在日本专利申请公开 2000-64069 中公开的去除剂，由于羟基羧酸的量比氨基磺酸的量大，氢脆是否会引起严重的问题取决于待清洁物品的材料。

发明概述

因此，本发明主要涉及提供一种氨基磺酸-羟基羧酸系的清洁剂，该清洁剂在防止金属氢脆和金属洗脱方面表现出了优良的性能，在清洁粘附有钙化合物的金属制品时也表现出了高的去垢力。

也就是，本发明的清洁剂包括氨基磺酸和至少一种羟基羧酸，其特征是：氨基磺酸与至少一种羟基羧酸的重量混合比例是(60~95):(40~5)，优选为(80~95):(20~5)。

特别地，当柠檬酸和苹果酸被用作羟基羧酸，并且氨基磺酸：柠檬酸：苹果酸的重量比是(80~95):(10~2.5):(10~2.5)时，清洁剂在防止氢脆和金属洗脱方面提供了最大的性能，还提供了优良的去垢力。

本发明的其它特征和由此带来的效果将可以从下列详细描述的本发明的最佳实施方式中得到理解。

发明的最佳实施方式

作为用在本发明清洁剂中的氨基磺酸，可使用例如氨基磺酸、氨基磺酸的 N-烷基和 N-烯丙基衍生物等。

另一方面，羟基羧酸是分子结构中包含醇羟基和羧基的化合物的通用名称。例如，可以使用选自苹果酸、柠檬酸、羟基乙酸、乳酸、酒石酸、

羟基丙酸、α-羟基丁酸、甘油酸、羟基丙二酸、水杨酸、间羟基苯甲酸、对羟基苯甲酸、五倍子酸、扁桃酸以及托品酸中的至少一种。尤其可以使用苹果酸和/或柠檬酸。

在本发明中，氨基磺酸与羟基羧酸的混合比例十分重要。也就是，氨基磺酸：羟基羧酸的重量混合比例优选为(60~95):(40~5)，更优选为(80~95):(20~5)。当羟基羧酸的混合比例大于40时，可以保持其去垢力，但会引起待清洁物品的金属氢脆。另一方面，当羟基羧酸的混合比例小于5时，氨基磺酸-羟基羧酸系的清洁剂的去垢力会削弱，并且随着氨基磺酸的过量，金属离子的洗脱量会极大地增加。

特别地，优选苹果酸和柠檬酸被用作羟基羧酸，并且氨基磺酸：柠檬酸：苹果酸的重量混合比例是(80~95):(10~2.5):(10~2.5)。在这种情况下，也优选柠檬酸的量等于苹果酸的量。如下列实施例中所示，本发明的清洁剂在去垢力及防止待清洁物品金属洗脱和物品氢脆的能力方面表现出了显著提高的性能。

实施例

本发明的金属制品清洁剂将根据实施例在下面作出详细说明。

实施例1~7以及比较例1~5

（1）清洁溶液的制备

根据表1中所列的混合数量，混合氨基磺酸、柠檬酸及苹果酸以制备清洁剂。然后将所需量的水加到清洁剂中以获得10%的水溶液。如此获得的水溶液被用作实施例1~7以及比较例1~5的清洁溶液。

表1

重量%	氨基磺酸	柠檬酸	苹果酸
实施例1	90	5	5
实施例2	85	7.5	7.5
实施例3	85	15	0
实施例4	85	0	15
实施例5	80	10	10

实施例 6	70	15	15
实施例 7	60	20	20
比较例 1	100	0	0
比较例 2	10	0	90
比较例 3	20	40	40
比较例 4	40	60	0
比较例 5	0	100	0

（2）去垢力

将 500ml 制得的清洁溶液放入烧杯，然后将所需量的碳酸钙（固体）加到清洁溶液中。在缓慢搅拌（大约每分钟 30 转）的同时，在每一预定的时刻测量碳酸钙的洗脱量。结果示于表 2 中。

表 2

洗脱量（g）	从试验开始所经过的时间			
	5 分钟	10 分钟	15 分钟	20 分钟
实施例 1	12	20	24	29
实施例 2	11	18	20	22
实施例 3	11	18	20	22
实施例 4	11	18	20	22
实施例 5	10	17	18	20
实施例 6	10	17	18	20
实施例 7	10	15	17	19
比较例 1	15	25	30	40
比较例 2	5	10	12	15
比较例 3	5	10	12	15
比较例 4	7	12	15	18
比较例 5	3	7	9	10

（3）防止金属洗脱的性能

测量钛离子从物品中的洗脱量，以评价由清洁溶液引起的待清洗物品的腐蚀程度。使用 15cm × 15cm × 6mm（JIS SS41：普通结构的轧制钢板）大小的刚板作为测量对象。试验温度是 20℃。从试验开始后的第 1 小时、24 小时、48 小时及 120 小时，用电感耦合等离子体发射光谱化学分析测量钛离子的洗脱量。结果示于表 3 中。

表 3

钛离子的洗脱量(μg/ml)	从试验开始所经过的时间			
	1 小时	24 小时	48 小时	120 小时
实施例 1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
实施例 2	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
实施例 3	< 0.1	0.18	0.25	0.30
实施例 4	< 0.1	0.16	0.21	0.25
实施例 5	< 0.1	0.15	0.20	0.22
实施例 6	< 0.1	0.16	0.21	0.25
实施例 7	< 0.1	0.16	0.21	0.25
比较例 1	< 0.1	0.30	0.40	0.55
比较例 2	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
比较例 3	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.10
比较例 4	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.15
比较例 5	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1

（4）防止氢脆的性能

将钛的试样浸在每一个实施例 1~7 以及比较例 1~5 的清洁溶液中 1 个星期，以评价由清洁溶液引起的待清洁物品的氢脆。随后对各个试样反复施加压力负荷进行压力负荷试验。计算反复施加直至试样出现裂缝的压力负荷的总数。使用 2mm（厚）× 20mm（宽）× 100mm（长）大小的钛板作为试样。在压力负荷试验中，将在清洁溶液中浸泡了 1 周的钛板的一端固定在悬臂式结构上。一根直径 10mm 的圆条被用作推杆。在压力大约 2kg、冲程宽度（stroke width）2mm、试验温度 20℃和挤压频率 1 次/秒的条件下，在距离钛样品的另一端约 25mm 的位置反复施加压力负荷。试验持续进行

直到通过目视检查确定钛板上出现裂缝。因此，这意味着裂缝出现所需的压力负荷总数越小，氢脆对钛板材料恶化的影响就越大。换句话说，这表示裂缝出现所需的压力负荷总数越大，清洁溶液就具有越强的防止氢脆的能力。结果示于表4中。

表4

	裂缝出现所需的压力负荷总数
实施例1	3525
实施例2	3530
实施例3	3550
实施例4	3510
实施例5	3580
实施例6	2815
实施例7	2803
比较例1	3550
比较例2	1800
比较例3	1815
比较例4	2500
比较例5	1800

（5）结果

从上面实验结果可知，当使用100%氨基磺酸的清洁剂（比较例1）时，避免氢脆问题是可能的。然而，由于金属离子（钛）的洗脱量太大，该清洁剂是不合格的。另外，当使用100%柠檬酸的清洁剂（比较例5）时，金属洗脱量减少了。然而，去垢力也极大地降低了，还容易发生氢脆。因此，该清洁剂由于不符合本发明的目的，也是不合格的。此外，至于与本发明组成不同的比较例2-4的氨基磺酸-羟基羧酸系的清洁剂，它们表现出一定水平的去垢力以及金属洗脱的减少。然而，由于氢脆的发生，当压力负荷总数比较小的时候，裂缝就出现了。这些结果表明比较例的组合物不能提供所有下列三方面性质都优良的清洁剂：(1)去垢力，(2)防止金属洗脱的能力以及(3)防止氢脆的能力。

正相反，实施例 1-7 的结果表明具有防止氢脆及金属洗脱的能力以及可提供高去垢力的清洁剂可以在本发明的组成范围中获得。特别地，当清洁剂是依照实施例 1 或 2 的组合物制备，以致清洁剂包含多数（80%或更多）的氨基磺酸及余量的柠檬酸和苹果酸，并且柠檬酸的量等于苹果酸的量的时候，可以保持 100%氨基磺酸去垢力中的约 70%或更多，并且金属离子的洗脱量小于 1/5。另外，至于防止氢脆的能力，它比得上 100%氨基磺酸。

因此，为了提高 100%氨基磺酸的防止金属洗脱的拙劣能力，其是 100%氨基磺酸最糟糕的弱点，同时又保持由 100%氨基磺酸带来的高去垢力及防止氢脆的能力，尤其优选使用实施例 1 或 2 的清洁剂，即，氨基磺酸:柠檬酸：苹果酸的混合比例为(80~95):(10~2.5):(10~2.5)的清洁剂。

工业实用性

如上所述，本发明的金属制品清洁剂包含氨基磺酸和至少一种羟基羧酸，其特征是氨基磺酸与至少一种羟基羧酸的重量混合比例是(60~95):(40~5)，优选为(80~95):(20~5)，该清洁剂在去垢力及防止待清洁物品的金属氢脆和金属洗脱的能力方面表现出了优异的性能。

在把“安全服务”看作重头戏的工业如航空、船舶及铁道系统中，当选择用于飞机、轮船及有轨车的清洁剂时，他们关注可能成为金属疲劳原因的氢脆的问题。另一方面，为了处理拥挤的时间表，选择具有高去垢力的清洁剂对于节约清洗及维持所需的时间也是很重要的。作为满足这些苛刻要求的清洁剂，推荐使用例如权利要求 1 或 2 的清洁剂，其中柠檬酸和苹果酸被用作羟基羧酸，并且氨基磺酸：柠檬酸：苹果酸的混合比例为(80~95):(10~2.5):(10~2.5)。

因此，除飞机、轮船及有轨车之外，本发明的金属制品清洁剂还可以用在将氢脆和金属洗脱看作要解决的问题的各个应用领域之中，并且作为具有高去垢力的，对生态环境友好的清洁剂具有很宽的工业适用范围。