



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103603003 B

(45) 授权公告日 2016.05.04

(21) 申请号 201310508506.9

(22) 申请日 2013.10.25

(73) 专利权人 张绪伟

地址 266001 山东省青岛市市北区重庆南路  
27号1号楼2单位402室

(72) 发明人 孙霞

(74) 专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务  
所(普通合伙) 11350

代理人 汤东风

(51) Int. Cl.

C23G 1/26(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1056904 A, 1991.12.11,

CN 101979711 A, 2011.02.23,

CN 102888614 A, 2013.01.23,

CN 102345137 A, 2012.02.08,

JP S5486508 A, 1979.07.10,

KR 101135915 B1, 2012.04.16,

谢斌等. 0, 0'-二苯基二硫代磷酸-N, N-二乙铵的合成及其缓蚀性能. 《材料保护》. 2011, 第44卷(第12期),

葛君等. 咪唑啉基季铵盐型双子表面活性剂的合成与性能. 《精细化工》. 2011, 第28卷(第5期), 第447-450页.

审查员 张改璐

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

环保型金属去污液

(57) 摘要

本发明提供了一种具有防腐蚀功能的环保型金属去污液, 其包括: 消泡剂 0.3%~5%、阳离子表面活性剂 1%~15%、阴离子表面活性剂 1%~10%、非离子表面活性剂 3%~15%、清洗主剂 20%~40%、缓蚀剂 2%~5% 和余量去离子水, 所述缓蚀剂由双子阳离子咪唑啉季铵盐和 0', 0'-二苯基二硫代磷酸-N, N-二乙铵构成。本发明提供的金属去污液提供一种低碱、低泡、环保, 在较低温度下即有很强去油效果, 且腐蚀性非常低的高效金属清洗剂。

1. 一种金属去污液,其特征在于:由消泡剂质量百分比 0.3%~5%、阳离子表面活性剂质量百分比 1%~15%、阴离子表面活性剂质量百分比 1%~10%、非离子表面活性剂质量百分比 3%~15%、清洗主剂质量百分比 20%~40%、缓蚀剂 2%~5% 质量百分比和余量去离子水构成,所述缓蚀剂由双子阳离子咪唑啉季铵盐和 0,0'-二苯基二硫代磷酸-N,N-二乙铵构成;

所述清洗主剂由磷酸钠和硅酸钠构成,磷酸钠和硅酸钠之间的重量比为 2~4:1;

所述双子阳离子咪唑啉季铵盐和 0,0'-二苯基二硫代磷酸-N,N-二乙铵的质量比为 1:2~1:4。

2. 如权利要求 1 所述的金属去污液,其特征在于:所述阳离子表面活性剂为氯化二硬脂基二甲基铵、氯化月桂基三甲基铵、甲硫酸烷基三甲基铵、氯化椰油基三甲基铵和西吡氯铵中的一种或几种混合。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的金属去污液,其特征在于:所述阴离子表面活性剂为烷基羧酸盐,聚烷氧基羧酸盐,醇乙氧化物羧酸盐,壬基苯酚乙氧化物羧酸盐,磺酸盐,硫酸盐或磷酸酯。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的金属去污液,其特征在于:所述非离子表面活性剂为氯-、苜基-、甲基-、乙基-、丙基-、丁基-封端的脂肪醇的聚乙二醇醚,烷基聚糖苷,脱水山梨醇,氧化胺,醇烷氧化物,壬基苯酚乙氧化物,聚氧乙二醇醚,羧酸酯或羧酸酰胺。

5. 如权利要求 1 所述的金属去污液,其特征在于:所述双子阳离子咪唑啉季铵盐的制备方法具体为,

第一步,取 34.8g 油酸和 15.3g 二乙烯三胺、0.2g 三氧化二铝催化剂放入到装有温度计、回流冷凝管和分水器的三口烧瓶中,同时加入带水剂二甲苯 40mL,采用 140℃、170℃、220℃ 阶梯升温法,进行脱水,直至不再有水生成,降至 140℃ 减压蒸馏,脱去二甲苯,生成酰胺并环化得到咪唑啉中间体;

第二步,将咪唑啉中间体与氯化苜按摩尔比 1:1 加入到三口烧瓶中,装上冷凝管和温度计,搅拌升温至 90℃~110℃ 反应 4h,再加入环氧氯丙烷 4mL,维持温度不变,继续反应 5h,冷却至室温,得到粗产物,用丙酮/异丙醇重结晶 5 次,50℃ 真空干燥 48h,得到双子阳离子咪唑啉季铵盐。

6. 如权利要求 1 所述的金属去污液,其特征在于:所述 0,0'-二苯基二硫代磷酸-N,N-二乙铵的制备方法具体为将 22.2g 五硫化二磷,37.6g 苯酚加入到 250mL 三口烧瓶中,加入 70mL 甲苯作溶剂;边搅拌边逐渐将温度升高到 100℃ 反应 45min;再升温直到回流,回流 3h,反应过程中固体逐渐消失;溶液稍冷,加入少量活性炭煮沸脱色,趁热过滤,滤液冷却至室温;将所得滤液转移至烧杯中,水浴冷却并在搅拌下逐滴滴加 22mL 二乙胺,反应体系放出大量的热,液体颜色逐渐变为橘红色,用玻璃棒快速搅拌,有沉淀产生,室温下静止放置一夜;减压过滤,用甲苯洗涤至白色,产品为白色针状晶体;甲苯重结晶,减压过滤,真空干燥,得白色晶体,即得纯品。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的金属去污液,其特征在于:所述消泡剂选自辛醇、矿物油、磷酸三丁酯中的一种或多种。

## 环保型金属去污液

### 技术领域

[0001] 本发明涉及清洗剂技术领域,尤其涉及一种具有防腐蚀功能的环保型金属去污液。

### 背景技术

[0002] 在机加工和机械设备、汽车等的维护与修理时,大多采用柴油、煤油或汽油作清洗液来清洗零件。这不仅浪费能源,且存在着潜在的不安全因素,稍有不慎,则可能酿成火灾。近年来,一种新型的金属清洗剂逐渐得到了广泛的应用,它能够很好地替代柴油、煤油和汽油来清洗零件,而且价格便宜,使用安全,很适合于机械化清洗作业。它可以为金属洗涤,而不会有锈斑。

[0003] 目前,市面上的金属清洗剂大多含有强酸、强碱、磷酸盐以及铝盐等有害化学成分,这些化学成分不仅会给金属表面带来一定的损害,而且也会对环境造成一定的危害,同时由于工艺复杂,成本较高。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的就是针对上述问题,提供一种低碱、低泡、环保,在较低温度下即有很强去油效果,且腐蚀性非常低的高效金属去污液。

[0005] 本发明提供一种金属去污液,其包括:消泡剂 0.3%~5%、阳离子表面活性剂 1%~15%、阴离子表面活性剂 1%~10%、非离子表面活性剂 3%~15%、清洗主剂 20%~40%、缓蚀剂 2%~5%和余量去离子水。

[0006] 其中,所述清洗主剂由磷酸钠和硅酸钠构成,磷酸钠和硅酸钠之间的重量比为 2~4:1。

[0007] 其中,所述阳离子表面活性剂可以为氯化二硬脂基二甲基铵、氯化月桂基三甲基铵、甲硫酸烷基三甲基铵、氯化椰油基三甲基铵和西吡氯铵中的一种或几种混合。

[0008] 其中,所述阴离子表面活性剂可以为烷基羧酸盐(羧酸盐)和聚烷氧基羧酸盐,醇乙氧化物羧酸盐,壬基苯酚乙氧化物羧酸盐,和类似物;磺酸盐,例如烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基芳基磺酸盐,磺化脂肪酸酯,和类似物;硫酸盐,例如硫酸化醇、硫酸化醇乙氧化物,硫酸化烷基苯酚,烷基硫酸盐,磺基琥珀酸盐,烷基醚硫酸盐,和类似物;和磷酸酯,例如烷基磷酸酯,和类似物。例举的阴离子表面活性剂包括烷基芳基磺酸钠,α-烯属磺酸盐和脂肪醇硫酸盐。

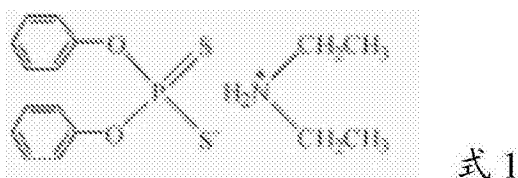
[0009] 其中,所述非离子表面活性剂可以为例如氯-、苄基-、甲基-、乙基-、丙基-、丁基-和其他类似烷基封端的脂肪醇的聚乙二醇醚;不含聚亚烷基氧化物的非离子表面活性剂,例如烷基聚糖苷;脱水山梨醇和蔗糖酯,及其乙氧化物;氧化胺,例如烷氧化乙二胺;醇烷氧化物,例如醇乙氧丙氧化物,醇丙氧化物,醇丙氧乙氧丙氧化物,醇乙氧丁氧化物,和类似物;壬基苯酚乙氧化物、聚氧乙二醇醚和类似物;羧酸酯,例如甘油酯,聚氧亚乙基酯,脂肪酸的乙氧化和二元醇酯,和类似物;羧酸酰胺,例如二乙醇胺缩合物、单烷醇胺缩合物,聚

氧亚乙基脂肪酰胺,和类似物;和聚环氧烷嵌段共聚物,其中包括环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物,例如以商品名 **PLURONIC®** 商购的那些 (BASF-Wyandotte),和类似物;和其它类似的非离子化合物。也可使用有机硅表面活性剂,例如 **ABIL®** B8852。

[0010] 所述的缓蚀剂由双子阳离子咪唑啉季铵盐和 0',0' - 二苯基二硫代磷酸 -N,N- 二乙铵构成。

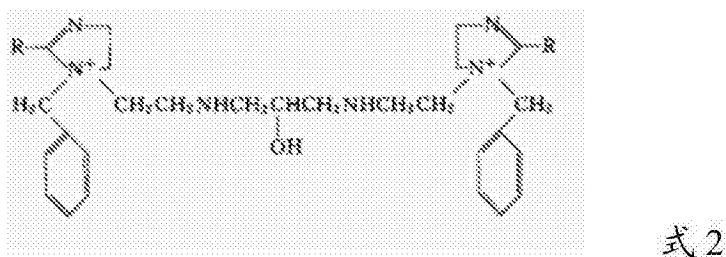
[0011] 所述 0',0' - 二苯基二硫代磷酸 -N,N- 二乙铵如式 1 所示。

[0012]



[0013] 所述双子阳离子咪唑啉季铵盐如式 2 所示。

[0014]



[0015] 所述双子阳离子咪唑啉季铵盐和 0',0' - 二苯基二硫代磷酸 -N,N- 二乙铵的质量比为 1 : 2 ~ 1 : 4。

[0016] 所述双子阳离子咪唑啉季铵盐的制备方法具体为：

[0017] 第一步,取 34.8g 油酸和 15.3g 二乙烯三胺、0.2g 三氧化二铝催化剂放入到装有温度计、回流冷凝管和分水器的三口烧瓶中,同时加入带水剂二甲苯 40ml,采用 140℃、170℃、220℃阶梯升温法,进行脱水,直至不再有水生成,降至 140℃减压蒸馏,脱去二甲苯,生成酰胺并环化得到咪唑啉中间体；

[0018] 第二步,将咪唑啉中间体与氯化苄按摩尔比 1 : 1 加入到三口烧瓶中,装上冷凝管和温度计,搅拌升温至 90℃ ~ 110℃ 反应 4h,再加入环氧氯丙烷 4ml,维持温度不变,继续反应 5h,冷却至室温,得到粗产物,用丙酮 / 异丙醇重结晶 5 次,50℃ 真空干燥 48h,得到式 2 所示的双子阳离子咪唑啉季铵盐。

[0019] 所述 0',0' - 二苯基二硫代磷酸 -N,N- 二乙铵的制备方法具体为：

[0020] 将 22.2g 五硫化二磷 (0.1mol),37.6g 苯酚 (0.4mol) 加入到 250mL 三口烧瓶中,加入 70mL 甲苯作溶剂;边搅拌边逐渐将温度升高到 100℃ 左右反应 45min;再升温直到回流,回流 3h,反应过程中固体逐渐消失;溶液稍冷,加入少量活性炭煮沸脱色,趁热过滤,滤液冷却至室温;将所得滤液转移至烧杯中,水浴冷却并在搅拌下逐滴滴加 22mL 二乙铵 (0.2mol),反应体系放出大量的热,液体颜色逐渐变为橘红色,用玻璃棒快速搅拌,有沉淀产生,室温下静止放置一夜;减压过滤,用甲苯洗涤至白色,产品为白色针状晶体;甲苯重结晶,减压过滤,真空干燥,得白色晶体,即得。

[0021] 其中,所述消泡剂选自辛醇、矿物油、磷酸三丁酯中的一种或多种。

[0022] 本发明的有益效果：

[0023] 本发明提供的金属去污液具有低碱、低泡、环保的优势，在较低温度下即有很强去油效果，且腐蚀性非常低。

### 具体实施方式

[0024] 本发明提供一种金属去污液，其包括：消泡剂 0.3%~5%、阳离子表面活性剂 1%~15%、阴离子表面活性剂 1%~10%、非离子表面活性剂 3%~15%、清洗主剂 20%~40%、缓蚀剂 2%~5% 和余量去离子水。

[0025] 所述清洗主剂由磷酸钠和硅酸钠构成，磷酸钠和硅酸钠之间的重量比为 2~4 : 1。

[0026] 所述阳离子表面活性剂可以为氯化二硬脂基二甲基铵、氯化月桂基三甲基铵、甲硫酸烷基三甲基铵、氯化椰油基三甲基铵和西吡氯铵中的一种或几种混合。

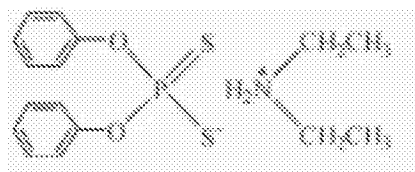
[0027] 所述阴离子表面活性剂可以为烷基羧酸盐（羧酸盐）和聚烷氧基羧酸盐，醇乙氧化物羧酸盐，壬基苯酚乙氧化物羧酸盐，和类似物；磺酸盐，例如烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基芳基磺酸盐，磺化脂肪酸酯，和类似物；硫酸盐，例如硫酸化醇、硫酸化醇乙氧化物，硫酸化烷基苯酚，烷基硫酸盐，磺基琥珀酸盐，烷基醚硫酸盐，和类似物；和磷酸酯，例如烷基磷酸酯，和类似物。例举的阴离子表面活性剂包括烷基芳基磺酸钠， $\alpha$ -烯属磺酸盐和脂肪醇硫酸盐。

[0028] 所述非离子表面活性剂可以为例如氯-、苄基-、甲基-、乙基-、丙基-丁基-和其他类似烷基封端的脂肪醇的聚乙二醇醚；不含聚亚烷基氧化物的非离子表面活性剂，例如烷基聚糖苷；脱水山梨醇和蔗糖酯，及其乙氧化物；氧化胺，例如烷氧化乙二胺；醇烷氧化物，例如醇乙氧丙氧化物，醇丙氧化物，醇丙氧乙氧丙氧化物，醇乙氧丁氧化物，和类似物；壬基苯酚乙氧化物、聚氧乙二醇醚和类似物；羧酸酯，例如甘油酯，聚氧亚乙基酯，脂肪酸的乙氧化和二元醇酯，和类似物；羧酸酰胺，例如二乙醇胺缩合物、单烷醇胺缩合物，聚氧亚乙基脂肪酰胺，和类似物；和聚环氧烷嵌段共聚物，其中包括环氧乙烷 / 环氧丙烷嵌段共聚物，例如以商品名 **PLURONIC®** 商购的那些 (BASF-Wyandotte)，和类似物；和其它类似的非离子化合物。也可使用有机硅表面活性剂，例如 **ABIL®** B8852。

[0029] 所述的缓蚀剂由双子阳离子咪唑啉季铵盐和 0', 0' - 二苯基二硫代磷酸 -N, N- 二乙铵构成。

[0030] 所述 0', 0' - 二苯基二硫代磷酸 -N, N- 二乙铵如式 1 所示。

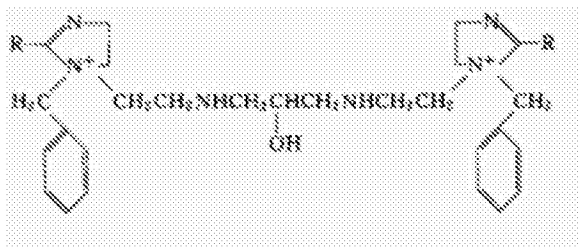
[0031]



式 1

[0032] 所述双子阳离子咪唑啉季铵盐如式 2 所示。

[0033]



式 2

[0034] 所述双子阳离子咪唑啉季铵盐和 0', 0' - 二苯基二硫代磷酸 -N, N- 二乙铵的质量比为 1 : 2 ~ 1 : 4。

[0035] 所述双子阳离子咪唑啉季铵盐的制备方法具体为：

[0036] 第一步，取 34.8g 油酸和 15.3g 二乙烯三胺、0.2g 三氧化二铝催化剂放入到装有温度计、回流冷凝管和分水器的三口烧瓶中，同时加入带水剂二甲苯 40ml，采用 140℃、170℃、220℃ 阶梯升温法，进行脱水，直至不再有水生成，降至 140℃ 减压蒸馏，脱去二甲苯，生成酰胺并环化得到咪唑啉中间体；

[0037] 第二步，将咪唑啉中间体与氯化苄按摩尔比 1 : 1 加入到三口烧瓶中，装上冷凝管和温度计，搅拌升温至 90℃ ~ 110℃ 反应 4h，再加入环氧氯丙烷 4ml，维持温度不变，继续反应 5h，冷却至室温，得到粗产物，用丙酮 / 异丙醇重结晶 5 次，50℃ 真空干燥 48h，得到式 2 所示的双子阳离子咪唑啉季铵盐。

[0038] 所述 0', 0' - 二苯基二硫代磷酸 -N, N- 二乙铵的制备方法具体为：

[0039] 将 22.2g 五硫化二磷 (0.1mol)，37.6g 苯酚 (0.4mol) 加入到 250mL 三口烧瓶中，加入 70mL 甲苯作溶剂；边搅拌边逐渐将温度升高到 100℃ 左右反应 45min；再升温直到回流，回流 3h，反应过程中固体逐渐消失；溶液稍冷，加入少量活性炭煮沸脱色，趁热过滤，滤液冷却至室温；将所得滤液转移至烧杯中，水浴冷却并在搅拌下逐滴滴加 22mL 二乙铵 (0.2mol)，反应体系放出大量的热，液体颜色逐渐变为橘红色，用玻璃棒快速搅拌，有沉淀产生，室温下静止放置一夜；减压过滤，用甲苯洗涤至白色，产品为白色针状晶体；甲苯重结晶，减压过滤，真空干燥，得白色晶体，即得纯品。

[0040] 所述消泡剂选自辛醇、矿物油、磷酸三丁酯中的一种或多种。

[0041] 本发明还提供了上述金属去污液的制备方法，在去离子水中按比例加入消泡剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、清洗主剂和缓蚀剂，搅拌 30 分钟左右，即得。

[0042] 以下采用实施例来详细说明本发明的实施方式，借此对本发明如何应用技术手段来解决技术问题，并达成技术效果的实现过程能充分理解并据以实施。

[0043] 实施例 1 双子阳离子咪唑啉季铵盐的制备

[0044] 取 34.8g 油酸和 15.3g 二乙烯三胺、0.2g 三氧化二铝催化剂放入到装有温度计、回流冷凝管和分水器的三口烧瓶中，同时加入带水剂二甲苯 40ml，采用 140℃、170℃、220℃ 阶梯升温法，进行脱水，直至不再有水生成，降至 140℃ 减压蒸馏，脱去二甲苯，生成酰胺并环化得到咪唑啉中间体；将咪唑啉中间体与氯化苄按摩尔比 1 : 1 加入到三口烧瓶中，装上冷凝管和温度计，搅拌升温至 90℃ ~ 110℃ 反应 4h，再加入环氧氯丙烷 4ml，维持温度不变，继续反应 5h，冷却至室温，得到粗产物，用丙酮 / 异丙醇重结晶 5 次，50℃ 真空干燥 48h，得到双子阳离子咪唑啉季铵盐。

[0045] 实施例 20', 0' - 二苯基二硫代磷酸 -N, N- 二乙铵的制备

[0046] 将 22.2g 五硫化二磷 (0.1mol), 37.6g 苯酚 (0.4mol) 加入到 250mL 三口烧瓶中, 加入 70mL 甲苯作溶剂; 边搅拌边逐渐将温度升高到 100°C 左右反应 45min; 再升温直到回流, 回流 3h, 反应过程中固体逐渐消失; 溶液稍冷, 加入少量活性炭煮沸脱色, 趁热过滤, 滤液冷却至室温; 将所得滤液转移至烧杯中, 水浴冷却并在搅拌下逐滴滴加 22mL 二乙铵 (0.2mol), 反应体系放出大量的热, 液体颜色逐渐变为橘红色, 用玻璃棒快速搅拌, 有沉淀产生, 室温下静止放置一夜; 减压过滤, 用甲苯洗涤至白色, 产品为白色针状晶体; 甲苯重结晶, 减压过滤, 真空干燥, 得白色晶体, 即得纯品。

[0047] 实施例 3: 金属去污液 1

[0048] 将消泡剂磷酸三丁酯 2g、阳离子表面活性剂氯化二硬脂基二甲基铵 8g、阴离子表面活性剂甲基磺酸钠 6g、作为非离子表面活性剂商品名为 **PLURONIC®** 的硅表面活性剂 12g、磷酸钠 20g 和硅酸钠 10g、实施例 1 制备的双子阳离子咪唑啉季铵盐 1g, 实施例 2 制备的 0', 0' - 二苯基二硫代磷酸 -N, N- 二乙铵 3g 溶解在去离子水中, 搅拌 30 分钟左右, 即得。

[0049] 比较例 1 金属去污液 2

[0050] 将消泡剂磷酸三丁酯 2g、阳离子表面活性剂氯化二硬脂基二甲基铵 8g、阴离子表面活性剂甲基磺酸钠 6g、作为非离子表面活性剂商品名为 **PLURONIC®** 的硅表面活性剂 12g、磷酸钠 20g 和硅酸钠 10g、实施例 1 制备的双子阳离子咪唑啉季铵盐 4g 溶解在去离子水中, 搅拌 30 分钟左右, 即得。

[0051] 比较例 2 金属去污液 3

[0052] 将消泡剂磷酸三丁酯 2g、阳离子表面活性剂氯化二硬脂基二甲基铵 8g、阴离子表面活性剂甲基磺酸钠 6g、作为非离子表面活性剂商品名为 **PLURONIC®** 的硅表面活性剂 12g、磷酸钠 20g 和硅酸钠 10g、实施例 2 制备的 0', 0' - 二苯基二硫代磷酸 -N, N- 二乙铵 4g 溶解在去离子水中, 搅拌 30 分钟左右, 即得。

[0053] 比较例 3 金属去污液 4

[0054] 将消泡剂磷酸三丁酯 2g、阳离子表面活性剂氯化二硬脂基二甲基铵 8g、阴离子表面活性剂甲基磺酸钠 6g、作为非离子表面活性剂商品名为 **PLURONIC®** 的硅表面活性剂 12g、磷酸钠 20g 和硅酸钠 10g 溶解在去离子水中, 搅拌 30 分钟左右, 即得。

[0055] 将实施例 1 和比较例 1-3 获得的金属去污液进行金属铝清洗表面油污清洗, 结果见表 1。

[0056] 清洗率: 清洗率 = 清洗掉的油污重 / 油污原重;

[0057] 腐蚀性: 评级标准: 0 级表面无锈, 无明显变化。

[0058] 1 级表面无锈, 轻微变色或失光。

[0059] 2 级表面轻锈或不均匀变色。

[0060] 3 级表面大面积锈蚀。

[0061] 稳定性: 混合后的组合物放置 4 小时后, 观察其分层情况, 稳定为不分层不浑浊, 不稳定为分层或浑浊。

[0062] 表 1

[0063]

组别	防腐蚀性	清洗率	稳定性
实施例 3	0 级	96.2	稳定
比较例 1	2 级	93.9	稳定
比较例 2	2 级	92.7	稳定
比较例 3	3 级	90.3	稳定

[0064] 所有上述的首要实施这一知识产权,并没有设定限制其他形式的实施这种新产品和 / 或新方法。本领域技术人员将利用这一重要信息,上述内容修改,以实现类似的执行情况。但是,所有修改或改造基于本发明新产品属于保留的权利。

[0065] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对本发明作其它形式的限制,任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。