[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C11D 3/00
C11D 1/835
//C11D1/62,C11D1/72

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02809515.4

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1226403C

[22] 申请日 2002.3.13 [21] 申请号 02809515.4
[30] 优先权
[32] 2001. 4. 9 [33] US [31] 09/829,257
[86] 国际申请 PCT/EP2002/002776 2002.3.13
[87] 国际公布 WO2002/081610 英 2002.10.17
[85] 进入国家阶段日期 2003.11.7
[71] 专利权人 阿克佐诺贝尔股份有限公司
地址 荷兰阿纳姆
[72] 发明人 A·K·约翰逊 R·J·富兰克林
审查员 李 伟

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称 含有烷氧基化季铵化合物的低泡/消泡组合物

[57] 摘要

本发明一般涉及含有由一种或多种水溶助长性烷氧基化季铵化合物和至少一种基于支化醇的非离子型表面活性剂组成的增效组合的低泡和/或消泡清洁配制剂。 非离子型表面活性剂可选自具有 3 – 12 摩尔乙氧基单元的结构，但是优选具有呈窄或者宽范围分布的平均 3 – 6 摩尔乙氧基单元。

ISSN1008-4274

1. 一种含有至少一种水溶助长性烷氧基化季铵化合物和至少一种基于乙氧基化支化醇的非离子型表面活性剂的低泡清洁配制剂，其中所述水溶助长性烷氧基化季铵化合物如式(I)所示：

$$R_1R_2R_3R_4N^+X^- \qquad (I)$$

其中 R_1 为线性或者支化的、饱和或者不饱和的 C_6-C_{22} 烷基；

R_2 是 C_1-C_6 烷基或者 R_1；

R_3 和 R_4 是 C_2-C_4 无规或者嵌段聚氧化烯基团；和

X^- 是阴离子，

且所述非离子型表面活性剂如式(III)所示：

$$R\text{-}O\text{-}(CH_2CH_2O)_nH \qquad III$$

其中 R 为含有 3-12 个碳原子的支化烷基，且 n 平均为 3-12，并且其中非离子型表面活性剂以 0.1-12 重量%的量存在，和烷氧基化季铵化合物以 1-20 重量%的量存在。

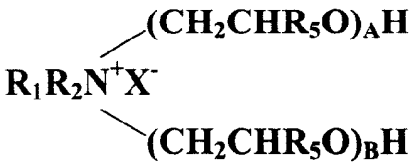
2. 根据权利要求 1 的配制剂，其中 X^- 选自氯离子、甲基硫酸根、溴离子、碘离子、乙酸根和碳酸根。

3. 根据权利要求 1 的配制剂，其中所述非离子型表面活性剂具有呈窄或者宽范围分布的平均 3-12 摩尔乙氧基单元。

4. 根据权利要求 1 的配制剂，其中 R 衍生自含有至多 12 个碳原子的格尔伯特醇，且其中所述非离子型表面活性剂的乙氧基单元呈窄或者宽范围分布，n 平均为 3-6。

5. 根据权利要求 1 的配制剂，其中所述非离子型表面活性剂选自聚氧乙烯(3)2-乙基己醇、聚乙二醇-4 乙基己基醚、聚乙二醇-5 乙基己醇、聚氧乙烯(4)2-乙基庚醇、聚氧乙烯(5)异癸醇、聚氧乙烯(5)2-丙基庚醇及它们的混合物。

6. 根据权利要求 1 的配制剂，其中所述水溶助长性烷氧基化季铵化合物如下式所示：



其中 R_1 为线性或者支化的、饱和或者不饱和的 C_6-C_{22} 烷基；

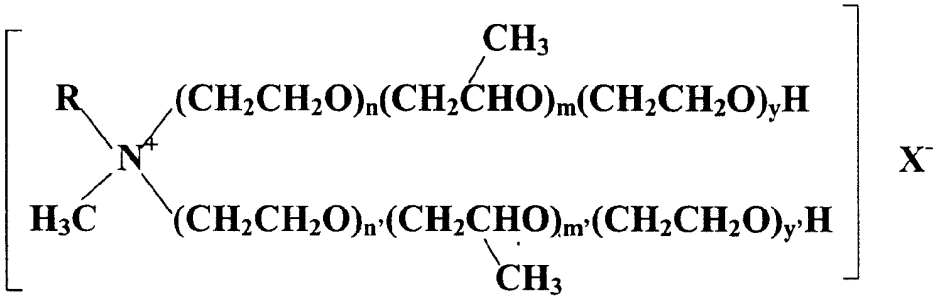
R_2 是 C_1-C_6 烷基；

X^- 是阴离子；

R_5 在每次出现时各自独立地为 C_1-C_2 烷基或 H，条件是 R_5 在至少一次出现时为 C_1-C_2 烷基；和

A 和 B 为大于或者等于 1 的整数，其中 A+B 为 2-50。

7. 根据权利要求 6 的配制剂，其中所述水溶助长性烷氧基化季铵化合物如下式所示：



其中 R 为线性或者支化的、饱和或者不饱和的 C_{12}-C_{22} 烷基，n+n'=0-10，m+m'=1-20，y+y'=1-20，X^- 是阴离子，条件是当 n+n'=0 时，y+y' 至少为 1。

8. 根据权利要求 7 的配制剂，其中 X^- 是氯离子或甲基硫酸根。

9. 根据权利要求 7 的配制剂，其中 R 为牛油烷基，n+n'=2，m+m'=12，y+y'=5 以及 X 为甲基硫酸根。

10. 根据权利要求 1 的配制剂，其中所述水溶助长性烷氧基化季铵化合物基本选自乙氧基化/丙氧基化的甲基硫酸双(羟乙基)甲基牛油烷基铵；椰油烷基双(2-羟烷基)甲基氯化铵；聚氧化烯(15)椰油烷基甲基氯化铵；油基双(2-羟烷基)甲基氯化铵；聚氧化烯(15)硬脂基甲基氯化铵；N,N-双(2-羟烷基)-N-甲基十八烷基氯化铵；N-牛油烷基-N,N'-二甲基-N-N'-聚(亚烷基)二醇-丙二铵双(甲基硫酸盐)；聚氧化烯(3)牛油烷基丙二铵二(甲基硫酸盐)；甲基硫酸椰子五烷氧基甲基铵；甲基硫酸聚氧化烯(15)椰油烷基铵；异癸基丙基二羟烷基甲基氯化铵；异十三烷基丙基二羟烷基甲基氯化铵；甲基

二羟烷基异二十烷氧基丙基氯化铵；以及它们的混合物。

11. 一种清洁硬表面的方法，其包括向所述表面上施用有效清洁量的根据权利要求 1-10 中任一项的低泡清洁配制剂，之后从所述表面除去该清洁配制剂。

12. 根据权利要求 1 的配制剂，其含有 2-4 重量%的非离子型表面活性剂和 4-8 重量%的烷氧基化季铵化合物。

含有烷氧基化季铵化合物的低泡/消泡组合物

发明领域

本发明涉及例如在自动洗碟机、在线清洗(CIP)、自动地板洗涤机、封闭部件的清洗等中要求低泡或者无泡清洁配制剂的洗涤应用。在这些体系中产生的任何泡沫应当不稳定且迅速破裂以避免在工艺过程中积聚泡沫。

发明背景

通常硬表面清洁配制剂包括非离子型表面活性剂或溶剂组分、电解质组分(螯合物或助洗剂)以及水溶助长性辅助表面活性剂(两性的、阴离子型或阳离子型表面活性剂)。季铵化合物可以用作水溶助长性辅助表面活性剂。

在清洁工业中存在几种特殊的清洗，其特点在于起泡对清洗非常有害。这些配制剂的实例包括在线清洗用配制剂、自动地板洗涤机用配制剂、自动洗碟机用配制剂、再循环金属部件用清洗剂等。这些类型的配制剂要求泡沫少且快速破裂以避免溢出、产物损失、泵的气蚀以及干燥后被处理表面上留下条纹/膜。如果清洁配制剂具有任何发泡倾向，那么由于刷涂或喷水导致的高湍流将产生泡沫。

为了解决发泡问题，配方设计师常常添加油类或者硅质消泡剂以减少或消除泡沫。这些添加剂经常在表面上留下膜和沉积物，使得表面清洁质量差。其次在高浓度碱盐条件下，例如以含水浓缩物的形式(通常将清洁组合物以此形式提供给最终用户)，这些添加剂无法溶解。

配方设计师还在这些清洁配制剂中使用低泡或者消泡的非离子型表面活性剂来最大限度地减少泡沫。实例包括环氧乙烷/环氧丙烷的嵌段共聚物、支化醇乙氧基化物、封闭醇乙氧基化物等。然而，添加将电解质组分和低泡/消泡的非离子型组分结合在一起的水溶助长剂或者水溶助长性辅助表面活性剂可导致泡沫稳定、泡沫增加或泡沫增长因而抵消低泡或消泡的非离子型组分的效果。这一点已使很多配方设计师避免在清洁配制剂中

使用水溶助长剂。此外，当在高于清洁配制剂浊点的温度下进行清洗时，这些清洁配制剂具有最低泡沫分布型，结果形成不稳定且效率差的清洗溶液。而且，这些配制剂易出现损耗问题，特别是在封闭的再循环体系中。这就要求补充非离子型表面活性剂以避免产生瞬间泡沫。

本发明通过提供含有烷氧基化季铵化合物和至少一种具有特殊结构的非离子型化合物的低泡和/或消泡配制剂解决了已有技术的不足。

发明概述

本发明一般涉及含有由一种或多种水溶助长性烷氧基化季铵化合物和至少一种基于支化醇的非离子型表面活性剂组成的增效组合的低泡和/或消泡清洁配制剂。非离子型表面活性剂可选自具有 3-12 摩尔乙氧基单元的结构，但是优选具有呈窄或者宽范围分布的平均 3-6 摩尔乙氧基单元。

发明详述

本发明一般涉及含有由一种或多种水溶助长性烷氧基化季铵化合物和至少一种基于支化醇的非离子型表面活性剂组成的增效组合的低泡和/或消泡清洁配制剂。

水溶助长性烷氧基化季铵化合物优选选自如下通式 I 所示的化合物：

$$R_1R_2R_3R_4N^+X^- \qquad (I)$$

其中 R_1 是线性或者支化的、饱和或者不饱和的 C_6-C_{22} 烷基；

R_2 是 C_1-C_6 烷基或者 R_1；

R_3 和 R_4 是 C_2-C_4 无规或者嵌段聚氧化烯基团；和

X^- 是阴离子，优选氯离子、甲基硫酸根、溴离子、碘离子、乙酸根、碳酸根等。

在通式 I 范围内优选的化合物由如下通式 II 表示：

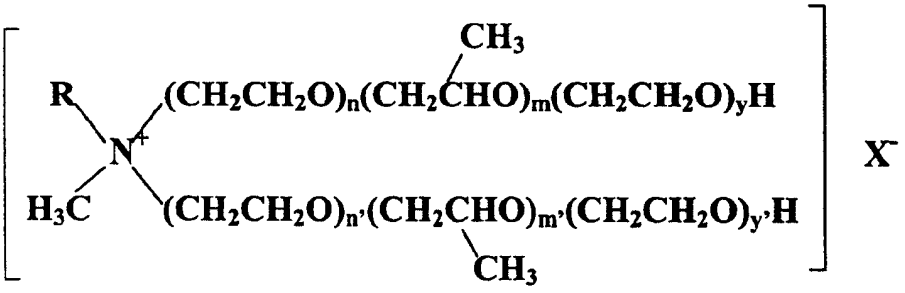
$$R_1R_2N^+X^-\begin{cases}(CH_2CHR_5O)_AH\\(CH_2CHR_5O)_BH\end{cases} \qquad (II)$$

其中 R_1、R_2 和 X^- 定义同上；

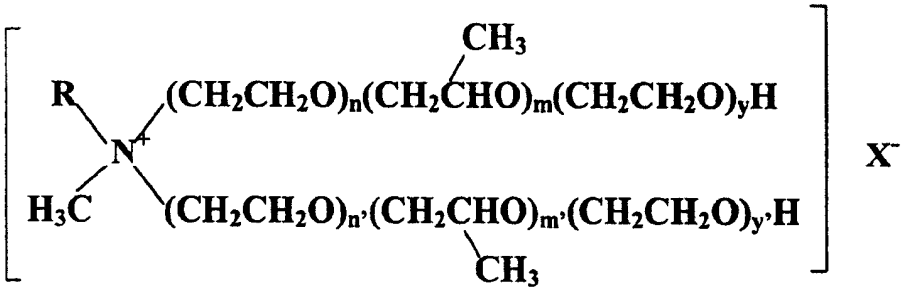
R_5 在每次出现时各自独立地为 C_1-C_2 烷基或 H，条件是 R_5 在至少一次出现时为 C_1-C_2 烷基；

A 和 B 为大于或者等于 1 的整数，其中 A+B 为 2-50。

本发明范围内最优选的水溶助长性季铵化合物如下所示，其中 R=线性或者支化的、饱和或者不饱和的 C_{12}-C_{22} 烷基，n+n'=0-10，m+m'=1-20，y+y'=0-20，X^-是阴离子，优选氯离子或甲基硫酸根，条件是当 n+n'=0 时，y+y'至少为 1。



一种特别优选的水溶助长性季铵化合物是可以从美国伊利诺州芝加哥市的 Akzo Nobel Surface Chemistry LLC 获得的 Berol CHLF:



其中 R 为牛油烷基，n+n'=2，m+m'=12，y+y'=5 以及 X 为甲基硫酸根。

可以通过使用已知方法例如在这里用作参考的美国专利 5,885,932 中描述的方法对下面所述的起始氨基化合物进行季铵化来制备本发明所述的季铵化合物。通过季铵化作用引入氨基氮上的第四个取代基优选为选自具有 1-4 个碳原子的烷基或链烯基的基团。可以采用任何适宜的阴离子。优选的阴离子包括但不限于选自主要由甲基硫酸根、碳酸根、氯离子、氟离子、溴离子、乙酸根等组成的集合中的一种。

可以通过将选自 R_1-NH_2 和 R_1R_2NH(其中 R_1 和 R_2 同结构(I)中的定义)的胺与至少一个氧化丙烯和至少一个烯化氧反应制备起始氨基。优选的烯化氧包括但不限于氧化乙烯、氧化丙烯、氧化异丁烯、氧化丁烯及它们的混合物。本发明的化合物以在氨基氮上引入不同数目的烯化氧单元的方式制备。引入的烯化氧基团可能全部相同，例如一个或多个氧化乙烯单元，

或者这些烯化氧基团可能并不相同，从而形成例如氧化乙烯和氧化丙烯单元组成的嵌段共聚物链、含有几个分别由两种或多种不同烯化氧组成的单元的无规共聚物链、或者含有两种或者多种烯化氧的交替单元的无规共聚物链。可以在氨基氮中每个可利用的位置上引入由至多 50 个烯化氧单元组成的任何可能组合。例如，氨基氮可能含有与其相连的两个不同烯化氧分子链或者两个相同分子链。

在一个优选实施方案中，采用氧化乙烯与氧化丙烯或氧化丁烯中的一种或多种组成的嵌段共聚物分子链。优选本发明所用化合物的摩尔质量小于 8000，但可以采用更高分子量的化合物。

适用于本发明的常用化合物包括但不限于乙氧基化/丙氧基化的甲基硫酸双(羟乙基)甲基牛油烷基铵；椰油烷基双(2-羟烷基)甲基氯化铵；聚氧化烯(15)椰油烷基甲基氯化铵；油基双(2-羟烷基)甲基氯化铵；聚氧化烯(15)硬脂基甲基氯化铵；N,N-双(2-羟烷基)-N-甲基十八烷基氯化铵；N-牛油烷基-N,N'-二甲基-N-N'-聚(亚烷基)二醇-丙二铵双(甲基硫酸盐)；聚氧化烯(3)牛油烷基丙二铵二(甲基硫酸盐)；甲基硫酸椰子五烷氧基甲基铵；甲基硫酸聚氧化烯(15)椰油烷基铵；异癸基丙基二羟烷基甲基氯化铵；异十三烷基丙基二羟烷基甲基氯化铵；甲基二羟烷基异二十烷氧基丙基氯化铵；以及它们的混合物。

本发明中使用的非离子型表面活性剂优选选自如下通式 III 所示的化合物

$$R\text{-}O\text{-}(CH_2CH_2O)_nH \qquad III$$

其中 R 为含有 3-12 个碳原子的支化烷基，优选衍生自式 $R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_2\text{-}OH$ 的含有 10 个或更少碳原子的格尔伯特醇和/或它们的混合物，且 n=3-12，但优选具有窄或宽范围分布的 3-6 摩尔乙氧基单元。本发明范围内采用的非离子型表面活性剂的具体实例包括但不限于：聚氧乙烯(3)2-乙基己醇、聚乙二醇-4 乙基己基醚、聚乙二醇-5 乙基己醇、聚氧乙烯(4)2-乙基庚基、聚氧乙烯(5)异癸醇和聚氧乙烯(5)2-丙基庚醇。

本发明的配制剂通常含有约 0.1-12 重量%的非离子型表面活性剂，优

选约 1-8%且更优选约 2-4%。该配制剂还优选含有与所述非离子型化合物结合的约 1-20 重量%的烷氧基化季铵化合物，优选 2-约 10%，更优选约 4-8%。一种或多种水溶助长性烷氧基化季铵化合物和至少一种基于支化醇的非离子型表面活性剂构成的增效组合制得了透明稳定的清洁配制剂，而且它在常用清洁添加剂如 NaOH、EDTA、TKPP、二醇、缓蚀剂、膦酸酯、溶剂、碳酸盐、硼酸盐、柠檬酸盐、酸类、硅酸盐等的存在下具有非同寻常的消泡性能。

本发明的低泡/消泡清洁组合物适合于要求泡沫少且迅速破裂以避免溢出、产品损失、泵气蚀和干燥后被处理表面留有条纹或膜的应用。几种符合该标准的特殊清洗包括但不限于在线清洗用清洁配制剂、自动地板洗涤机用清洁配制剂、自动洗碟机用清洁配制剂、再循环金属部件清洗用清洁配制剂等。

本发明的特殊清洁配制剂还可使用该技术领域已知的成分配制。作为非限定性实例，这些配制剂可包含水溶助长剂或偶联剂、表面活性剂、增稠剂、螯合剂、助洗剂、消泡剂和防沫剂、缓蚀剂等。水溶助长剂或者偶联剂包括但不限于二醇醚、醇类、丙烯酸系聚合物、二甲苯磺酸钠、磷酸酯、两性表面活性剂、烷氧基化羧酸盐、氨基丙酸酯、甘油、烷基多葡糖苷、链烷醇酰胺、季铵化合物或者这些物质的混合物。

表面活性剂包括但不限于两性、阳离子型、非离子型、阴离子型表面活性剂以及它们的混合物。

增稠剂包括但不限于缔合聚合物和共聚物、丙烯酸系聚合物、酰胺、汉生胶、纤维素聚合物、改性粘土、胺氧化物、乙氧基化胺、二氧化硅、硅酸盐、聚乙烯基吡咯烷酮及它们的混合物。

电解质组分可以包括螯合剂或助洗剂。螯合剂包括但不限于葡糖酸盐、柠檬酸、乙二胺四乙酸钠、膦酸酯、膦酸、磷酸盐、多磷酸盐、硝基三乙酸、乙二胺双(2-羟苯基乙酸)以及它们的混合物。助洗剂包括但不限于纯碱、丙烯酸系聚合物、硅酸盐、膦酸酯、磷酸盐、碳酸盐、柠檬酸盐、氢氧化钠、氢氧化钾、三乙醇胺以及它们的混合物。

缓蚀剂包括但不限于链烷醇酰胺、脂族羧酸、酰胺、胺、二胺、多胺、

磷酸、硼酸盐、噁唑啉、磷酸酯、苯并三唑、吡咯类、咪唑啉、两性表面活性剂、硅酸盐、膦酸酯、葡糖酸盐、脂肪酸、硫代吡咯类及它们的混合物。

本发明的配制剂可包含其他可选择的组分。这些组分包括但不限于液态载体例如水、pH 调节剂、酶、漂白剂、漂白活性剂、荧光增白剂、去污剂、抗静电剂、润滑剂、防腐剂、香料、着色剂、抗再沉积剂、分散剂、酸化剂和溶剂。

现通过以下非限定性实施例说明本发明。实施例中使用以下化学药品且下面提供了它们的资料。

来自 Akzo Nobel Surface Chemistry LLC.的

Berol®260—具有 4 摩尔乙氧基单元(窄范围)的 C_{9-11} 醇

Berol®840—具有 4 摩尔乙氧基单元(窄范围)的 2-乙基己基

Berol OX-91-4—具有 4 摩尔乙氧基单元(标准范围)的 C_{9-11} 醇

Berol OX-91-8—具有 8 摩尔乙氧基单元(标准范围)的 C_{9-11} 醇

Ethoquad C/25 MS—甲基硫酸椰油烷基甲基乙氧基化(15)铵

Ethoquad®T/25—牛油烷基甲基乙氧基化(15)氯化铵

Propoquad®C/12—甲基硫酸椰油烷基甲基-双(2-羟基-2-甲基乙基)季铵盐

Ampholak®YJH-40—低泡水溶助长剂，辛基亚氨基二丙酸盐

来自 Condea Vista 的

Novel® II 12-4—带 4 摩尔乙氧基单元(窄范围)的 2-丁基辛醇

来自 Akcros Chemicals 的

Versilan® MX332-用于低泡清洗金属部件的含有阴离子和非离子型表面活性剂的专有混合物

来自 Harcros 的

T-Det A-134-含有 4 摩尔乙氧基化物(标准范围)的异十三烷醇

来自 BASF 的

Pluronic L-62-非离子型嵌段聚合物，一种用于清洗金属的低泡洗涤剂

Pluronic L-64-非离子型嵌段聚合物，一种用于清洗金属的分散剂

来自 Union Carbide(Dow)的

Tergitol® 15-S-3-具有 3 摩尔乙氧基单元(标准范围)的 C_{11-15} 仲醇

Tergitol® 15-S-5-具有 5 摩尔乙氧基单元(标准范围)的 C_{11-15} 仲醇

Tergitol® 15-S-40-具有 40 摩尔乙氧基单元(标准范围)的 C_{11-15} 仲醇

其他

SXS—二甲苯磺酸钠，一种标准的水溶助长剂

EDTA—40%乙二胺四乙酸钠溶液

TKPP—焦磷酸四钾

实施例 1

表 1 根据清洁能力、配方稳定性和发泡性能比较了前面所述各种配制剂的清洁能力。

表 1：清洁配制剂概要表

	清洁配制剂类型			
	传统	低泡非离子型	硅消泡剂	本发明
清洁	良好-优秀	中等-差	中等-差	良好-优秀
稳定性	是	否	否	稳定
泡沫	很多	少量*	少量*	迅速消失

*需要补充

为了说明上述发明，制备具有以下成分的清洁配制剂：

	配方 A
7%	EDTA(40%钠盐溶液)
4%	TKPP
2.5%	非离子型(可在 0.5%-4%之间变化)
6%	水溶助长剂(或者 X 量直至透明且稳定)

用蒸馏水将试验配制剂稀释 10 倍，取出 100ml 样品注入混合器中。于 1600rpm 混合试验溶液 60 秒，再倾析入量筒。分别于开始时及之后间隔 1 分钟和 5 分钟测定泡沫体积。通过记录初始泡沫体积并将它除以达到没有泡沫所用时间(以秒为单位)来确定消泡速率。如果 5 分钟时泡沫仍旧存在，那么从初始体积中扣除最终泡沫体积，再除以 300 秒。采用这种测试方法说明在机械搅拌下由清洁配制剂产生的任何泡沫的稳定性。

研究了非离子型表面活性剂类型、水溶助长剂类型和 Berol CHLF 结构变化对清洁配制剂的消泡速率的影响。此外，改变配方中非离子型的百分比确定它对消泡速率的影响。

表 2：对应不同非离子型和水溶助长剂的泡沫产生及消失速率

配方		如下时间后的泡沫体积(ml)			消失速率(ml/sec)
非离子型	水溶助长剂	0min	1min	5min	
Berol 840*	-	0	0	0	无法测定
-	Berol CHLF	200	86	0	1.6
-	-	40	12	4	0.12
Berol 840	Berol CHLF	205	0	0	6
Novel I 12-4	Berol CHLF	190	120	40	0.5
T-DET A-134	Berol CHLF	194	104	48	0.5
Berol 260	Berol CHLF	200	170	52	0.5
Berol 840	SXS	350	320	166	0.6
Novel I 12-4	SXS	170	124	52	0.4
T-DET A-134	SXS	168	106	54	0.4

*浑浊不稳定配方

上述结果显示配方中仅有 Berol CHLF 时消泡速率约为 1.6ml/sec(五批料的平均值，这些值处于 1.2-2.1ml/sec 之间)。在大部分情况下当这种水溶助长剂与各种低泡非离子型表面活性剂结合时，消泡速率降至约 0.5ml/sec 或者更低。然而，当 Berol CHLF 与 Berol 840 结合时，消泡速率增加了 3 倍达到约 6ml/sec(五批料的平均值，这些值处于 4.7-8.7ml/sec 之间)。然而，将 Berol 840 与传统水溶助长剂如二甲苯磺酸钠(SXS)结合由于泡沫稳定将导致泡沫体积增加且消泡速率降低，如表 2 所示。测试的其他两种非离子

型表面活性剂在泡沫稳定性或基于所选水溶助长剂产生的泡沫量上没有显著变化。

表 3：不同结构的 Berol CHLF 和各种水溶助长剂对 Berol 840 的消泡速率的影响

水溶助长剂	类型	消泡速率(ml/sec)
Berol CHLF	2EO+12PO+5EO 甲基硫酸盐	6
Berol CHLF 型	2EO+12PO+6EO 氯化物	5.2
Berol CHLF 型	5EO+12PO 甲基硫酸盐	5.2
SXS	二甲苯磺酸钠	0.6
Ampholak YJH-40	两性辛基亚氨基二丙酸盐	0.4
Ethoquad C/25 MS	椰油烷基季铵盐类化合物 15 EO	0.7
Ethoquad T/25	牛油烷基季铵盐类化合物 15 EO	0.6
Propoquad C/12	椰油烷基季铵盐类化合物 2 PO	0.5

通过改变 EO/PO 含量或者相反离子来调节烷氧基化阳离子型水溶助长剂的结构可以获得与 Berol CHLF 和 Berol 840 配制剂相当的高消泡速率(表 3)。使用比较传统的水溶助长剂导致清洁配制剂的消泡速率下降，甚至当使用低泡水溶助长剂如 Ampholak YJH-40 时也是如此。上面的数据表明烷氧基化基团中的丙氧基化是影响消泡行为的关键性因素。

表 4：各种非离子型表面活性剂对 Berol CHLF 的消泡速率的影响

烷基类型	EO摩尔数	乙氧基化类型	HLB	消泡速率(ml/sec)
2-乙基己基		R	1.2	6
2-乙基己基		R	3	4.5
2-乙基己基		R		0.6
2-乙基己基		R	6	2
2-乙基己基		R	6	2
2-丙基庚基		R		0.3
2-丁基辛基		R	0	0.5
C_{6-10}	0.5	R		0.5
C_{8-10}	0.5	R	1	0.7
C_8		R	1.6	2
C_{10}		R	0.5	1

C_{8-11}		R	0.5	0.5
甲基封端的 C_{8-10}		R		
苄基封端的 C_{9-11}		R		
异十三烷基		R		0.5
C_{11-15}(仲型)		R	0.6	0.5
C_{11-16}(仲型)		R	0.3	0.5

NR=窄范围乙氧基化物；SR=标准(宽)范围乙氧基化物

调节配方中非离子型表面活性剂的类型表明 2-乙基己醇中 2 摩尔 EO 不足以达到与更多乙氧基化物(Berol 840)相当的快速消泡作用。然而，由工艺条件决定的乙氧基化分布并不影响这些配方中乙氧基化 2-乙基己基的消泡能力。这一点可以从带有 5 摩尔 EO 的 2-乙基己基配方看出，该配方和基于 Berol 840 的配方产生的结果相似。通过产生宽分布 EO 的传统乙氧基化技术制得含有 5 摩尔 EO 的 2-乙基己基。将 Berol 840 在制备窄分布 EO(如表 4 所示)的条件下加工。基于略微高级的格尔伯特醇的非离子型物质如含有 5 摩尔 EO 的 2-丙基庚基具有与 2-乙基己基相同的效果。然而，较长的格尔伯特醇象 2-丁基辛基在这些配制剂中并没有产生与 Berol CHLF 相同的效果。

从使用含有 8 摩尔乙氧基化物的 2-乙基己基与使用仅含 Berol CHLF 的配方具有相似消泡速率看出高含量乙氧基化导致消泡速率下降。对其他类型具有不同烷基、HLB、EO 摩尔数和乙氧基化类型的非离子型表面活性剂的筛选结果也可见表 4。短链格尔伯特醇以外的支化烷基并不能达到同样迅速的消泡作用。线性脂肪烷基链不能提高消泡速率，但是一般随着链长减小，对 Berol CHLF 的消泡速率的影响也将减小。乙氧基化物封端似乎并不影响消泡速率，如表 4 中苄基、甲基封端的非离子型物质所示。

非离子型物质的量对这种类型配制剂的消泡速率有显著影响，如图 1 所示。随着 Berol 840 的量增加，该配制剂的消泡速率增加。当非离子型物质含量高于 2%时消泡速率显著增加，且在约 2.5%和 3.5% Berol 840 之间达到最大值。然而，可以看到被测试的另外两种支化低泡非离子型物质的趋势与之相反。随着试验配制剂中非离子型物质的量增加，Novel II 12-4

和 T-Det A 134 非离子型表面活性剂的消泡速率降低. 结果列于表 5.

表 5: 非离子型表面活性剂含量对 Berol CHLF 的消泡速率的影响

非离子型物质量(%)	泡沫体积(ml)		达到无泡沫的时间	消泡速率(ml/sec)
	初始	5min		
Berol 840				
0.5	230	0	135	0.9
1	220	0	120	1.3
1.5	220	0	110	1.8
2	220	0	77	2.5
2.5	210	0	45	4.7
3	220	0	42	4.9
3.5	220	0	67	3.3
4	240	0	206	1.2
Novel II 12-4				
0.5	210	0	140	1.5
1	210	0	225	0.9
1.5	210	39	-	0.6
2	220	40	-	0.6
2.5	190	40	-	0.5
T-Det A 134				
0.5	210	0	245	0.9
1	210	30	-	0.6
1.5	210	48	-	0.5
2	210	58	-	0.5
2.5	194	48	-	0.5

清洁性能

用三种非离子型表面活性剂(其中两种为已知脱脂剂)制备具有清洁配方 A 的试验溶液，如表 6 所示. 用蒸馏水将这些试验配制剂稀释 10 倍，再用下述方法确定它们去除实际污垢(火车发动机的油脂/油污)的能力. 结果表明 Berol CHLF 结合 Berol 840 可以产生与 Berol 260 和 T-DET A-134(这二者被认为是优异的脱脂剂)统计学上相似的清洁能力.

配方 A:

7% EDTA(40%钠盐溶液)

4% TKPP

2.5% 非离子型表面活性剂

6% Berol CHLF

表 6: 含有不同非离子型表面活性剂的配方 A 的清洁能力

非离子型物质	脱脂(%)
Berol 840	58 ± 11
Berol 260	70 ± 5
T-DET A-134	69 ± 11

实施例 2

比较使用如下所示配方 B_1 和配方 B_2 的两种配制剂。前文已经比较了这两种表面活性剂体系的发泡和清洁能力。配方 B_1 含有 3.5%Berol 840 和 6%Berol CHLF，配方 B_2 含有 9.5%Versilan MX332(Akcros)和相同助洗剂。Versilan MX332 已经被公开推荐为清洗金属用低泡清洁表面活性剂共混物。如表 7 所示，Versilan MX332 的低泡性能依赖于温度。结果显示在非机械条件下脱脂时，Berol 840/Berol CHLF 组合至少比 Versilan MX332 的效果高出 8 倍。

配方 B_1:

7% EDTA(40%钠盐溶液)

4% TKPP

3.5% Berol 840

6% Berol CHLF

与以下配方比较

配方 B_2:

7% EDTA(40%钠盐溶液)

4% TKPP

9.5% Versilan MX332

表 7：本发明配方和低泡配方的对比

配方	泡沫体积(ml)			消泡速率(ml/sec)	脱脂(%)	外观
	min	min	min			
Berol 840/Berol CHLF	20		*	0.3	0 ± 10	透明
130°F	0	6	*	0.3		透明
Versilan MX332	34	6	0	0.3	± 2	透明
130°F	30	5	8	0.3		浑浊

达到无泡沫需要的时间为 67 秒，在 130°F 下该时间为 240 秒.

这些结果还表明 Berol 840 与 Berol CHLF 组合在低温下生成的泡沫非常不稳定，而在高温下生成略微稳定的泡沫，但泡沫体积显著更低。含有 Versilan MX332 的配方产生的泡沫体积小幅下降，但在初始下降后泡沫体积似乎十分稳定。此外还可以看出含有 Versilan MX332 的配方比 Berol 840 与 Berol CHLF 组合更不稳定。

实施例 3

清洗部件试验

对含有 Berol CHLF 的配方在旋转喷射 I 滚筒系统(Cyclo Jet I Tumbling System)中进行外部实验。

部件信息

部件名称：汽车发动机和传动部件

材料：钢、铝

每天产率：不同

轮换：8 小时

待除去的污染物：油、油脂、污垢

是否有孔：是

孔是否需要清洗：是

工艺信息

后续操作：再次安装

部件放入机器中：手动

现有清洗方法：手动

试验清洗要求的步骤： 洗涤：是

冲洗：是

干燥：是

表 8 中的结果显示 Berol CHLF 配制剂可以将弄脏的汽车部件洗净，而且不产生泡沫且经旋转喷射 I 滚筒系统清洗后不在部件上留下任何条纹或膜。

表 8：循环参数及清洁结果

	循环参数					
测试	洗涤		冲洗		干燥	
	时间(min)	温度(°F)	时间(min)	水	时间(min)	温度(°F)
1	3	170	2	干净的	3	275
	结果：部件干净且干燥					
2	4	170	1.5	干净的	3	250
	结果：部件干净且干燥					
3	8	160	1.5	干净的	3	250
	结果：部件干净且干燥					

实施例 4

用几种非离子型表面活性剂、SXS 和阳离子水溶助长剂制备具有清洁配方 C_1 的试验溶液。用蒸馏水将这些试验配方稀释 100 倍，再用下述方法确定它们分散颗粒(Sanders-Lambert 污垢)的能力。结果显示与其他水溶助长剂不同，Berol CHLF 具有分散颗粒并帮助低泡表面活性剂如 Berol 840 进行清洁的能力。

配方 C_1:

4%	硅酸钠
6%	TKPP
9%	表面活性剂

表 9：含有不同非离子型表面活性剂的配方 C_1 的清洁能力

非离子型物质	去除(%)
Berol OX-91-4	43 ± 6
Berol OX-91-8	54 ± 5
Berol 260	40 ± 10
Tergitol 15-S-5	48 ± 8
Tergitol 15-S-15	55 ± 8
Tergitol 15-S-40	28 ± 7
Pluronic L-62	27 ± 6
Pluronic L-64	28 ± 6
水溶助长剂	
二甲苯磺酸钠	31 ± 1
Berol CHLF	69 ± 14

清洁试验方法

非机械清洁评价(黑箱试验)

范围：

一种适于可稀释的工业用清洁剂的非机械清洁试验方法，它可以用来评定表面活性剂在清洁溶液中的作用。

说明：

试剂

1.1 通用化学药品

Berol 226

40%乙二胺四乙酸钠(EDTA)溶液

焦磷酸四钾(TKPP)

蒸馏/去离子水

异丙醇(IPA)

对比溶液

冲洗用自来水

污垢

Urban Lambert 污垢(试剂来源在下文中介绍)

1.2 对比溶液

Berol 226 标准配方 D:

Berol 226	9%
EDTA(40%)	9%
TKPP	4%
水	78%

1.3 污垢

1.3.1 实际污垢

欧洲和美国的火车发动机中获取的污垢.

1.3.2 合成污垢

污垢配方:

Sander-Lambert 污垢(颗粒混合物)	16g
非洗涤剂的马达油	7g
异丙醇	200g

Sander-Lambert 污垢颗粒混合物含有以下成分: Hyperhumus 38%、卜特兰水泥 15%、低炉碳黑 1.5%、合成铁红颜料 0.3%、粉状二氧化硅 200~300 目 15%、带状黑粘土 16.7%、硬脂酸 1.5%、油酸 1.5%、棕榈油 3%、胆固醇 1%、植物油 1%、十八碳烯 2%、亚麻酸 2%和矿物油 1.5%。该颗粒混合物可以按照如下方法自行制备或者从美国新泽西州 Fairfield 市的 SGS US Testing Company，Inc.定购预制成品。将上述组分一同混合，再供入球磨，之后用大(1.25 英寸直径×1.25 英寸)陶瓷圆筒和小(0.5 英寸直径×0.5 英寸)陶瓷圆筒混合 18 小时.用平板输送污垢并对其进行空气干燥。一旦污垢完全干燥便将其研磨成粉末，再通过 300 目的筛网。

仪器

1. 100ml 和 25ml 的 Pyrex 烧杯
2. 分光光度计或者反射计(任何能够准确测定物质反射度变化的仪器，例如 Minolta CM-508D 分光光度计)
3. 1 英寸的漆刷
4. 喷雾器

5. 带有喷水嘴的水槽
6. 涂底漆、漆(白色)及两层清漆的 1 × 140 × 220mm 钢板，与汽车表面相似。

程序

1. 使用前将板用洗涤剂洗涤，之后用 IPA 清洗并使其干燥。
2. 将分光光度计放在标记处，记录基线读数(记作 ΔL_B、Δa_B 或 Δb_B-基线读数)。
3. 如果需要，按照上述方法制备合成污垢或者选取实际污垢用于试验。
4. 用刷子将实际污垢涂在测试板上，然后在其表面上用 Kimwipe 将污垢抹平直至获得尽可能均匀的涂层。如果使用合成污垢，那么在测试板上用喷雾器喷涂污垢一次，一旦 IPA 从表面蒸发就立即喷涂第二层涂层。然后在测试前使该板保持 12 小时。
5. 将分光光度计放在染污板上的标记处，再记录染污后的读数(记作 ΔL_S、Δa_S 或 Δb_S-染污后的读数)。
6. 制备 100mls 试验溶液，再用蒸馏/去离子水将其稀释 10-120 倍。
7. 将每种被稀释的试验清洁剂 20ml 倒在染污板上(每板三种溶液)。在每块测试板上测试 20ml 稀释 10 倍的对比溶液并用作产物/板性能的参考。
8. 测试溶液停留 20 秒。然后用低压喷水将板洗净。从底部清洗这些测试板直至去除乳化污垢。
9. 使各板在空气中干燥。将分光光度计放在标记处并记录最终读数(记作 ΔL_C、Δa_C 或 Δb_C-清洁后的读数)。
10. 按照 CIE Lab 或者 L*a*b*颜色空间标准使用 Δ 值计算出从测试板上除去的污垢量。

$$\Delta E_1 = \sqrt{(\Delta L_S - \Delta L_B)^2} + (\Delta a_S - \Delta a_B)^2 + (\Delta b_S - \Delta b_B)^2$$

$$\Delta E_2 = \sqrt{(\Delta L_C - \Delta L_B)^2} + (\Delta a_C - \Delta a_B)^2 + (\Delta b_C - \Delta b_B)^2$$

ΔE_1 为基线读数和染污后读数的色差。ΔE_2 为基线读数和清洁后读数的

色差。由 ΔE_2 和 ΔE_1 之间的差值计算出污垢去除百分比，如下所示：

$$\text{污垢去除(\%)}=\left(\left(\Delta E_1-\Delta E_2\right)/\Delta E_1\right)\times 100$$

11. 之后对每种配方测试三次并计算出标准偏差。但是，如果每次测试的标准偏差大于 15%，那么重新测试该配方并除去任何偏离点。在某些情况下重复研究并没有显示偏离点且将两组数据结合起来。对比溶液应当达到 95±7%的去污量。

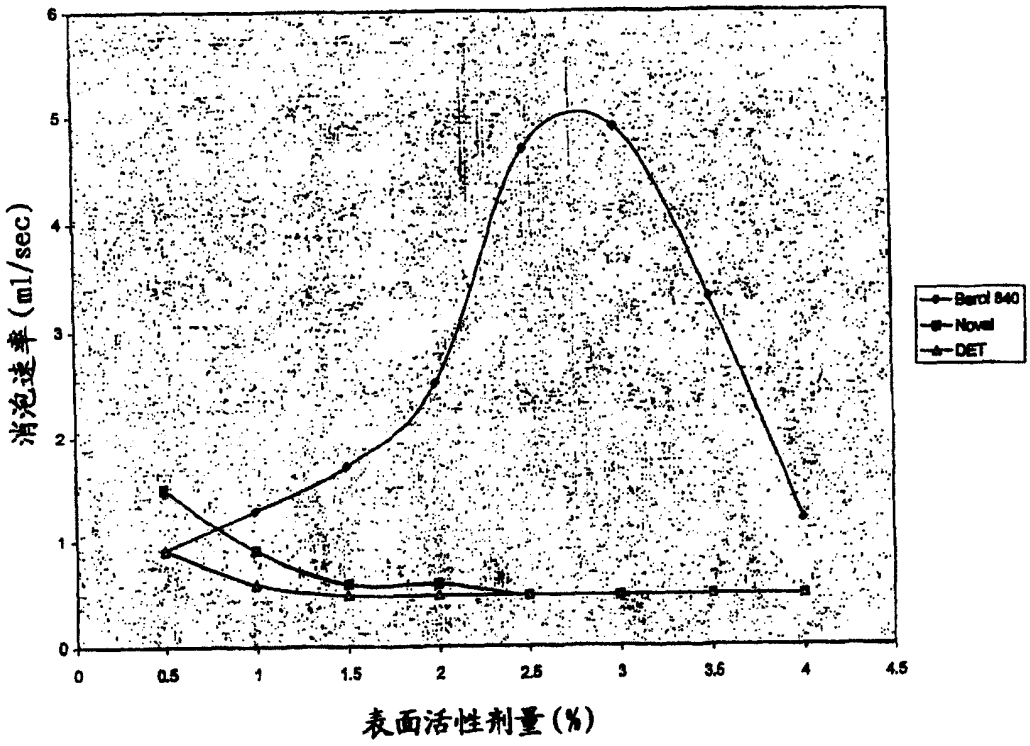

消泡速率(ml/sec)
表面活性剂量(%)
Berol 840
Novel
DET
0
1
2
3
4
5
6
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5

图1