[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C11D 7/52
C23G 5/024
//(C11D7/52,
C11D7:24,C11D7:26)

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91105985.7

[45]授权公告日 1998 年 4 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1037979C

[22]申请日 91.8.27 [24]颁证日 97.11.29
[21]申请号 91105985.7
[30]优先权
[32]90.8.27 [33]US[31]573,602
[73]专利权人 彼得罗弗姆有限公司
地址 美国佛罗里达州
[72]发明人 K·T·迪斯哈特 D·S·莱蒙德
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王景朝
审查员 4612

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 不损害环境的清洗方法及该方法使用的清洗组合物

[57]摘要

一种清洗基材的方法，这包括使用基本与水不相容的清洗组合物和用水洗涤，然后将清洗组合物与水分离，并将水循环使用。

权 利 要 求 书

1. 从一个选自钢、不锈钢、铝及含铝合金、含铁合金、含镍合金、塑料、玻璃及其结合物的基材表面上除去选自重润滑油、轻润滑油、金属加工液、切削液、钻液和机加工油、油脂、阻尼液和研磨液、沥青、高熔点蜡、粒子污染及其结合物的污染物的方法，它包括如下各步:

(a)在第一件基材的表面上涂敷清洗组合物;

(b)用水洗涤此基材表面以除去此清洗组合物;

(c)收集污染物、清洗组合物和洗涤水的混合物，并让含有污染物的清洗组合物与水分离;

(d)将至少一部分来自(c)步骤的水循环到已涂有清洗组合物的第二件基材的洗涤步骤中;

这里，所述清洗组合物含有51-95%重量的闪点高于100°F的液态烃类溶剂、 1-25%重量的该溶剂的乳化剂和 1-25%重量的二元酸酯; 并且，当该组合物与水混合时，具有相分离的能力。

2. 权利要求1的方法，其中萜烯不在所述液态烃溶剂的定义范围之内。

3. 权利要求2的方法，其中所述液态烃溶剂是脂族烃。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述二元酸酯包括二元酸二异丁酯。

5. 权利要求 3 的方法，其中所述二元酸酯包括二元酸二异丁酯。

6. 权利要求1的方法，其中在步骤(a)中所述的清洗组合物中基本不含有水。

7. 权利要求 1 的方法，其中在步骤(a)中所述的清洗组合物中含有水。

8. 权利要求 1 的方法，其中

(i)的含量为 80 ~ 90%;

(ii)的含量为 5 ~ 12%;

(iii)的含量为 1 ~ 8%。

9. 权利要求 6 的方法，其中二元酸酯包括二元酸二异丁酯。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述基材是金属。

11. 权利要求 10 的方法，其中所述污染物是油或油脂。

12. 权利要求 1 的方法，其中所述基材是含铁基材，所述清洗组合物中含有缓锈剂。

13. 权利要求 1 的方法，其中在步骤(c)之后，至少有一部分清洗组合物被焚烧。

说　明　书

不损害环境的清洗方法及该方法使用的清洗组合物

本发明涉及使用水洗的方法从基材表面上除去污染，而水可重新使用的对环境是无害的清洗方法。本发明也涉及在这种方法中使用的清洗组合物。

曾有几个专利的目标是从特定基材表面上清除污染。

Dean的美国专利4，673，524公开了一种适于洗手和难除去的有害物质（如现代自催化漆、快干印刷油墨）的清洗剂，使用的是一种多组分组合物。这种组合物含有25～65%（重量）的琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯和己二酸二甲酯的二元酸酯混合物、5～25%（重量）的二丙二醇甲醚、5～25%（重量）的无味矿油精、4～9%（重量）的三乙醇胺、5～15%（重量）的辛基酚聚乙氧基乙醇、1～3%（重量）的壬基酚醇醚和8～18%（重量）的妥尔油脂肪酸。

Jackson 的美国专利4，780，235公开了一种低毒油漆去除剂，这种组合物含有C_4～C_6的二元脂肪酸的C_1～C_4二烷基酯、活化剂、稀释剂、表面活性剂和至少一种另外的不含卤素有机溶剂。

Hayes 等人的美国专利4，640，719公开了用萜烯化合物清洗印刷书写板的方法。这个专利公开了用萜烯化合物，如蒎烯（包括α和β异构体）、γ－萜品烯、δ－3－蒈烯、苎烯和双戊烯，最好是苎烯和双戊烯清洗残留焊剂、特别是松香焊剂及胶带残留物的方法。双戊烯是苎烯旋光异构体的外消旋混合物。这个专利还公开了这些萜烯化合

物在水中几乎是完全不溶的，而且不能用水直接洗掉。因此，在较好的实例中，萜烯化合物要与一种或几种能将萜烯和水进行乳化的乳化表面活性剂一起使用，使其易于去除。

Dishart 等人的美国专利4，867，800公开了用二元酸酯和萜烯一起清洗印刷电路板基的方法。

Futch 等人的美国专利4，934，391公开了用二元酸酯和乳化表面活性剂除去松香焊剂和掩焊剂残留物的方法。在一个特定实例中，公开了共同使用萜烯和二元酸酯的方法。随着对于CFC化合物和氯代烃溶剂的使用出现的严格限制，金属加工和其它制造厂商面临着在许多可能的物质中进行选择以满足其清洗的要求。这包括易燃的醇类、高闪点溶剂、以萜烯或萜烯－二元酸酯为主成份的半水溶性清洗剂，以及水溶性清洗剂。醇类的清洗效果好但是易燃，高闪点溶剂会留下干得很慢的残留液，而萜烯的闪点太低是不希望的，而且有有害的气味，二元酸酯对油和脂都是劣溶剂而水溶性清洗剂对于从小间隙中清除重油和脂是无效的。此外，水溶性和半水溶性清洗剂，除非将除下的污物与废水有效地分开，否则还有造成污染的问题。

因此要求有一种半水溶性清洗剂，这种清洗剂应能有效地除去污染物（如油和脂）、有生物降解性、低毒、易与清洗的水分离，而且气味柔和且有高闪点。

本发明涉及从基材表面除去污染的方法，它包括如下几步：

(a) 将一种清洗组合物施加到第一块基材的表面上；

(b) 用水清洗该基材的表面以除去污染物和清洗组合物；

(c) 收集此污染物、清洗组合物和清洗水三者的混合物，并让清洗组合物、污染物与水分离；

(d) 循环至少一部分由步骤(c) 得到的水到第二块基材的清洗步骤中，而这个基材上已经施加好了清洗组合物。

这里，清洗组合物包括(i) 闪点高于100°F的一种液态烃溶剂：(ii)烃类溶剂的乳化剂，和(iii)一种二元酸酯，其中清洗组合物最好是基于溶剂、乳化剂和二元酸酯的液态烃类溶剂，而且当这种清洗组合物与水混合时，具有相分离的能力。

本发明还涉及例如具体用于清洗基材的清洗组合物。

本发明的关键特征是有以对环境无危害的方式进行清洗过程的能力。本方法是在一个基材表面上涂布清洗组合物，然后用水清洗，将污染物与清洗组合物一起除去。本发明据认为克服了先有技术方法中的不足，在先有技术中存在着处置清洗剂和清洗物质的问题。

用来除去污染物的基材可以是各种类型的。最适用的基材包括钢、不锈钢、铝及其合金、铜及其合金、高铁合金（如Hastelloy 合金）和镍合金（如Monel 合金）。也可以清洗用塑料和玻璃制成的制品。在本发明的一个方面，推荐的基材是含铁合金、清洗组合物除了下面要详细叙述的其它组分外还可含有缓锈剂。

要从基材上除去的污染物也可以是多种多样，比如可以包括重润滑油、轻润滑油、金属加工液（切削液，钻液或机加工油）、油脂、阻尼液或研磨液、沥青、高熔点蜡以及粒子污染等。

在本发明中，关键的特征是使用了特殊配方的清洗组合物，它在水中是不溶或基本不溶的，所以很容易进行相分离。本发明方法的第一步，是将清洗组合物涂于基材表面上。清洗组合物的涂布方法并不严格，可以包括例如：将基材浸入清洗组合物中或将清洗组合物喷在基材之上。在进行浸涂操作时，一般希望对清洗浴进行一点搅拌，比如用浸入式液

体射流、机械搅拌或超声波等。

在第一步，即将清洗组合物涂布在基材表面之后，就采用水清洗的第二步。在这之后的第三步当中，将清洗组合物、除掉的污染物和洗涤水的混合物收集在一个容器中。将此混合物静置，清洗组合物和洗涤水就发生相分离。从不危害环境的角度出发，烃组分以滴状悬浮于连续相的水中要比水悬浮在烃中更好。相分离的时间最好是几乎立刻，比如在一分钟之内。不过分离时间也可更长，如长达1小时或3小时，不过这时有个缺点是生产率降低了。采用高温可提高分离速度。可以理解，在洗涤步骤之前，在将清洗组合物涂在基材表面上的第一步中，水和清洗组合物一起使用也是本发明的范围之内。

如果表面污染物是以烃为主要成份的，则此污染物特别会浓集并收集在清洗组合物中。为了避免污染物聚集到不可接受的程度，应将一部分清洗组合物除去，并按满足环境要求的方式加以处置，如烧掉。在本清洗方法稳态操作时，可将一部分清洗组合物循环用于其它基材的清洗。然而，该清洗组合物循环使用不是必须的，但出于经济的原因，这样的循环是较好的。

与清洗组合物相反，清洗水在它与清洗组合物进行相分离后必须循环用于另一清洗步骤。因此，可以使用闭回路，其中洗涤水连续地与清洗组合物分离再连续地用在清洗步骤中。

在本发明的清洗组合物中使用了一种或几种液态烃类溶剂。可用于本发明的烃类的种类可选自很宽的一类脂族溶剂和芳族溶剂。这种烃类溶剂有一种残留在要除去污染物的表面上的能力。较好的烃类化合物或混合物，其闪点高于100°F，较好是高于140°F，最好是高于200°F（Tag闭口杯法），这样，它们就不属于易燃液体了。这类

烃化合物的例子是由高闪点石油衍生出的溶剂，比如矿油精、石脑油和容易从各种供应商买到的芳烃。具体的例子是Exxon 的“Isopar”，Shell的“Soltrol”和 Ashland 的 “Hi－Sol”溶剂。最好的一类烃溶剂是脂族烃。虽然烃类溶剂可以包括萜烯，但最好的一类并不包括它。

除了烃类溶剂之外还使用至少一种乳化剂。最好的乳化剂是非离子表面活性剂，即使水洗阶段的烃类溶剂容易乳化的一种表面活性剂。选用的乳化剂要有足够的乳化能力，能促进洗涤而不形成稳定的乳液。这个特点是很重要的，因为清洗组合物的主要优点之一就是它能在洗涤水的表面上分出第二层，将污染物与它一起从被清洗的物品上除掉。这使水的循环简单化。这种表面活性剂的例子是非离子醇的醇醚，其中醇为链中有８～２０个碳的线型或枝状伯醇或仲醇，平均乙氧基数为１～７。

在本发明中使用了二元酸酯或与多种二元酸酯溶剂一起使用。使用二元酸酯是按其正常定义，它包括能进行酯基反应（如水解和皂化）的典型二羧酸（二元酸）的典型二烷基酯。在低pH值和高pH值下，它们能水解为相应的醇和二元酸或酸式盐。较好的二元酸酯溶剂是：己二酸二甲酯、戊二酸二甲酯和琥珀酸二甲酯以及它们的混合物。也可使用具有来自醇类的长链烷基的酯，如乙基、丙基、异丙基、丁基和戊基以及它们的混合物（包括甲基）的酯。这些酯的酸的部分可来自其它的较低或较高分子量的二元酸，比如草酸、丙二酸、庚二酸、辛二酸和壬二酸以及包括上述所推荐二元酸的混合物。这些酯和其它酯都可使用，只要它们能与烃类溶剂相容且不属于易燃液体（Tag闭口杯闪点高于１００°Ｆ，最好高于１４０°Ｆ）即可。

虽然上述各种二元酸酯提供了除去污染物的可操作性，所述二元酸酯最好包括二元酸的二异丁基酯。已经发现，这种酯在短时间内发生相

分离是特别有效的，而且在除去油或脂时它比二元酸二甲酯更有效。在25℃时，二元酸酯在水中的溶解度一般不大于2%（重量）。

在清洗组合物中液态烃溶剂的数量在烃溶剂、乳化剂与二元酸酯总量中占优势地位。以这三种组分为基础，烃类溶剂的适宜浓度为51～95%（重量）。更好的范围是70～90%，最好是80～90%。乳化剂的量可较少，比如1～25%，较好是3～15%，最好是5～12%，与此相似，二元酸酯也较少，如1～25%。更好为1～15%，最好为1～8%。

清洗组合物中可任意添加的组分是缓锈剂。在含铁表面（如铸钢）上的油或脂可保护表面不受腐蚀，在清洗阶段将其除去。然而，刚清洗过的钢表面与水接触则很容易生锈，水洗阶段提供了很快生锈的理想条件。在先有技术中这个问题是不太严重的，因为许多清洗剂是碱性的。虽然也可将缓锈剂（也称作防锈剂）加到洗涤水中，但在清洗组合物自身中含有缓锈剂就更理想。

缓锈剂的作用是在金属表面上留下一层保护膜。虽然可使用油膜或干膜缓锈剂，油膜在防锈上是有效的，但对洗涤后要进行涂层、钎焊或焊接的许多被处理的制品或零件来说是不理想的。普通的干膜缓锈剂是水溶性的，因为它们在洗涤水中会浓集，所以在本发明中一般不推荐使用。

磷酸烷基酯的烷基胺盐是油溶性的，在金属表面形成干的缓锈膜。这种化合物曾被开发用于摩托燃料中，我们推荐使用它。可将其加到清洗组合物中，在有水存在时能提供理想的防锈保护层。

缓锈剂的例子是用胺中和的磷酸烷基酯或磷酸烷基胺基烷基酯。一种推荐的缓锈剂是磷酸酯的烷基伯胺的盐，这里烷基是含有14～16

个碳原子的叔烷基，其磷酸酯部分是磷酸单异辛基酯和二异辛基酯的混合物。代表性的胺是Rhom and Haas 公司以商品名“Primene” 81－R销售的化合物。 其它例子是(a) 2－乙基己胺与磷酸烷基酯所形成的盐，(b)各种烷基胺与磷酸丁酯、磷酸三癸酯、磷酸2－乙基己酯、磷酸苯酯和磷酸辛基苯酯所形成的盐。

下面提供的各实例用来说明本发明。所有份数及百分数除非另有说明都是以重量计。

实例1

用1．10克2号稠度的高填料通用脂Shell Alvania Grease No. 2,涂在钢珠轴承上。使用的球轴承外径1-1/2 英寸，共有22个直径3／16英寸的钢球分两排排列。在1000毫升烧杯中装有600毫升室温下的石蜡烃－环烷烃溶剂，用转速为450转／分的搅拌器搅拌，将轴承在其中悬挂15分钟。此烃类溶剂的特性如下：

沸程，°F	400－441
组成，重量%	
环烷烃	69
异链烷烃	29
正构烷烃	2
芳烃	0．008
闪点，Tag闭口杯° F	159

在清洗后，在130℃的真空烘箱中将此轴承干燥至恒重。在分离操作中，发现在这种干燥条件下脂的重量损失不大。对轴承进行最终的称量表明，有56．4%的脂被洗掉。

对同样的第二个轴承重复进行此实验，这个轴承涂有同样的脂1.10克，将其悬挂在600毫升同样的烃中，但其中含有10%（重量）的非离子表面活性剂Merpol® SE。然后将此轴承在装有1000毫升保持在50℃并被一450转／分搅拌器搅拌的蒸馏水的2000毫升烧杯中悬挂2分钟。在干燥至恒重之后，发现有68.2%的脂被除去。

用同样的操作程序在600毫升含有9.5%（重量）的非离子表面活性剂Tergitol 15-S-3 和5.0%（重量）琥珀酸、戊二酸和己二酸的混合二异丁酯的烃中清洗第三个同样涂脂的轴承。在50℃进行2分钟水洗后，再经干燥的轴承重量表明有81.8%的初始脂被除去。

当用含有Merpol® SE 的高闪点烃清洗，再用水洗涤的方法除去球轴承上的重脂时，比单用烃或水要快。用Tergitol 15-S-3 代替Merpol® SE 并加入二元酸二异丁基酯后，洗涤进一步得到改善。

实例 2

在一个1／4英寸×2英寸的螺栓上将被三个垫圈隔开的三个螺母用手拧紧，构成一个小金属组合件。将此组合件在Rust Lick "Cutzol" 711 切削油中浸泡15秒，再滴干15秒。然后将其悬挂在600毫升室温的石蜡烃－环烷烃溶剂中1分钟，这种溶剂的闪点159°F（与实例1相同），放在1000毫升烧杯中并用一转速为450转／分的搅拌器搅拌。在清洗之后发现组件上涂有高沸点烃类溶剂。将此组件浸入75.0毫升1，1，2三氯－1，2，2三氟乙烷中抽提约1小时以除去留在组件表面上的切削油。对一个经过浸油但未经清洗的组合件进行抽提作为第二个抽提实验。对经过同样的清洗剂和同样操作程序的清洁组合件进行抽提作为对照实验。将对已清洗的组合件进行抽提的抽

提液在232毫微米处的光吸收与对未清洗组合件抽提的抽提液的光吸收进行比较，计算出留在已清洗的组合件上油的百分数。发现对照试样的光吸收很小。光吸收的比值表明，此清洗程序除去了98.4%的油。

用浸在相同油中的第二个同样的组合件悬挂在600毫升同样的烃中，但含有9.5%（重量）的非离子表面活性剂Tergitol 15-S-3 和5.0%的琥珀酸、戊二酸和己二酸混合二异丁酯重复上述实验。然后将组合件悬挂在装有1000毫升50℃的蒸馏水并用转速为450转／分的搅拌器搅拌的2000毫升烧杯中。在洗涤步骤之后，发现组合件上基本没有清洗剂。

用浸有同样的油并悬挂在600毫升含有9.5%的非离子表面活性剂Tergitol 15-S-3 和 5.0% 的琥珀酸、戊二酸和己二酸混合二异丁酯的石蜡烃－环烷烃溶剂中的第三个同样组件重复进行实验。此烃溶剂的特性如下：

沸程，°F	421～578
组成，重量%	
环烷烃	55
异链烷烃	37
正构烷烃	8
芳烃	0.250
闪点，Tag闭口杯，°F	201

在用混合烃清洗之后，将此组件悬挂在装有1000毫升50℃的蒸馏水，并用450转／分搅拌器搅拌的2000毫升烧杯中。在清洗步骤之后，发现该组合件上基本上没有清洗剂。用同样的抽提技术发现，此清洗程序除去了99.8%的油。

因此得出结论，当用高闪点烃除去小金属组件上的切削油时，在被清洗的零件上仍留有所不希望的不挥发性残留烃。在烃中加入Tergitol 15－S－3和二元酸二异丁酯并用水洗涤可避免此残留物，改善了除油效果。

实例3

从单层铸钢板上切下一块约2英寸×1 $^{1}/_{4}$ × $^{1}/_{32}$英寸的试条。每根试条经打磨抛光并用干净布擦拭以除去金属粉，用1，1，2－三氯1，2，2－三氟乙烷清洗并存于保干器中备用。

制备如下配方的清洗剂：（A）9．5%的Tergitol 15-S-3、5.0%的琥珀酸、戊二酸和己二酸的混合二异丁酯和85．5%的石蜡烃－环烷烃（闪点159°F）；（B）9．5%的Tergitol 15-S-3、5．0%的琥珀酸、戊二酸和己二酸的混合二异丁酯和85．5%的石蜡烃－环烷烃（闪点201°F）。烃的性能与实例1和实例2相同。

在每次试验中，从保干器中取出一件准备好的试条，悬挂在装在带搅拌的1000毫升烧杯中的500毫升50℃清洗剂中1分钟。为了模拟水洗阶段，在450毫升蒸馏水中加入50毫升清洗剂制成乳液，在装有500毫升并保持在50℃的这种乳液的1000毫升带搅拌的第二个烧杯中将试条悬挂5分钟。然后将试条在空气中干燥，并观察有无锈产生。

对加入清洗剂配方中的如下防锈添加剂进行评价：（I）磷酸三癸酯2－乙基己胺盐；（II）磷酸异辛酯“Primene” 81－R盐。“Primene” 81－R是R－C（CH_3）$_2$－NH_2的商品名，此处R＝C_{12}～C_{14}。

得到结果如下：

清洗剂配方	添加剂	添加剂浓度(wt%)	锈　蚀　情　况
A	无	-	在乳液洗涤后有25%生锈
A	I	1.0	在乳液洗涤后有轻微生锈
A	I	3.0	在乳液洗涤后有极轻微生锈
A	II	1.0	在乳液洗涤后不生锈
A	II	3.0	在乳液洗涤后不生锈
B	II	1.0	在乳液洗涤后不生锈 10 小时后也不生锈

因此可得出结论，在半水溶性配方中加入磷酸烷基酯的烷基胺盐能防止钢在水洗过程中迅速生锈。这类化合物就是缓锈剂。

实例 4

在乳液静置之后记录富含溶剂相和富含水相的界面位置来测量出清洗剂在水中的乳液分离成两相所需的驻留时间。在一个 4 盎司的瓶中加入９０毫升蒸馏水和１０毫升清洗剂，然后将此瓶浸入一恒温浴中来制备乳液。在达到热平衡以后，从浴中取出此瓶，猛裂摇动 1 分钟。然后把乳液立即倾倒入到已在恒温浴中予热过的１００毫升量筒中。将此量筒放入恒温浴中，随时间记下界面的位置。由界面位置－时间图上确定界面位置变得稳定所需的时间，这就是完成分层所需时间。

发现含有９０%（重量）的石蜡烃－环烷烃（其闪点１５９° F如实例１）和１０．０%（重量）的Tergitol 15-S-3 清洗剂，其静置分层时间与温度有关。在约２５℃，８小时之后界面位置仍在改变。在４０℃，６０℃和７０℃，完成分层的时间分别是３．５小时、１．５

小时和1．0小时。在60℃下发现，不同的添加剂会影响分层速度。在这些实验中，当保持Tergitol 15-S-3 的浓度恒定时，通过用涂加剂取代一些烃的方法改变配方。当使用4．5%的琥珀酸、戊二酸和己二酸的混合二异丁酯时，发现分层时间由1．5小时减少为15分钟。而加入约9．0%（重量）的同样酸的混合二甲酯，则分层时间只减少到约50分钟。加入4．5%（重量）的醋酸C_9或C_{10}Oxo醇酯都不能使分层时间降低到只用烃和Tergitol 15-S-3时所测得的1，5小时以下。

还发现在实例3中作为缓锈剂所试验的添加剂也影响分层速度。含有9．5%（重量）的Tergitol 15-S-3、5．0%（重量）的琥珀酸、戊二酸和己二酸混合二异丁酯和85．5%闪点为159°F的石蜡烃－环烷烃的配方，在60℃其分层时间为15分钟。加入1．0%（重量）的添加剂Ⅰ会使分层时间增加到1小时，而加入1．0%（重量）的添加剂Ⅱ则可使分层时间减少到少于1分钟。当用闪点为201°F（同实例2）的石蜡烃－环烷烃代替原用的烃而改变配方时，加入1.0%（重量）的添加剂Ⅱ则可使60℃下的分层时间从15分钟减少到不足1分钟。

因此，当用水洗涤含有Tergitol 15-S-3 的半水溶性配方时形成的乳液，其分层在高温下要更快一些。加入二元酸二异丁酯也可改善分层。两种其它酯类即醋酸的C_9和C_{10}伯醇酯，在清洗和相分离时是有效的，但其效果比二元酸异丁酯要差得多。发现缓锈添加剂Ⅱ可改善分层，但发现缓锈添加剂Ⅰ磷酸烷胺基烷基酯会导致分层变慢。