



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1742116 B

(45) 授权公告日 2011.03.09

(21) 申请号 200480002668.4

(22) 申请日 2004.01.23

(30) 优先权数据

10/350,965 2003.01.23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.07.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/001880 2004.01.23

(87) PCT申请的公布数据

W02004/065661 EN 2004.08.05

(73) 专利权人 亨克尔两合股份公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72) 发明人 A·M·哈奇 G·L·罗奇福特

R·D·巴纳斯扎克

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 刘明海

(51) Int. Cl.

C23G 1/12(2006.01)

C23G 1/22(2006.01)

C11D 3/02(2006.01)

(56) 对比文件

US 3635826 A, 1972.01.18, 说明书第1栏4-14行,第3栏第64行至第5栏第14行,第5栏19-23行,第6栏14-26行,37-67行,第7栏11-25行,第8栏21-24行,实施例3-9,表I,权利要求1-4,6,8-10,12-15,17-20,实施例I,II,表II.

GB 2121073 A, 1983.12.14, 说明书第2页15-73行,实施例1-4.

US 5584943 A, 1996.12.17, 说明书第2栏41-60行,第18栏第65行至第19栏第12行,21-46行,权利要求1-18,实施例VIII.

US 4668421 A, 1987.05.26, 说明书第2栏第30行至第3栏第45行,59-68行,第4栏13-32行,权利要求1-3,5-7,9-12,实施例I-IV.

审查员 朱颖

权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

用于成型金属制品的清洗剂组合物

(57) 摘要

本发明披露了一种用于清洗金属表面例如铝和含有铝的合金的改进的清洗组合物。本发明的清洗组合物包括水和具有式 R<sub>1</sub>-OH 的醇的乙氧基化物,其中 R<sub>1</sub>是具有 12-80 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的脂族基团;无机 pH 调节组分;和至少一种不同于上述乙氧基化物的表面活性剂。本发明的清洗组合物在由该清洗组合物制备的工作组合物老化 7 天后还具有平均的没有水膜残迹的百分比减少量小于 50%。本发明还提供一种用本发明的清洗组合物清洗金属表面的方法。

1. 一种用于成型金属制品的清洗组合物,该清洗组合物包括水和:

A) 一种醇的乙氧基化物,该醇具有式 I:



其中  $R_1$  是具有 12-80 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基;

B) 无机 pH 调节组分,其存在量为使得清洗组合物的 pH 低于 2 或为 9-13;和

C) 至少一种不同于组分 A 的非离子表面活性剂;和任选地,

D) 氟化物组分,

其中该清洗组合物在 7 天老化后平均的没有水膜残迹的百分比减少量小于 50%。

2. 权利要求 1 的清洗组合物,其中, B) 无机 pH 调节组分,其存在量为使得清洗组合物的 pH 低于 2。

3. 权利要求 1 的清洗组合物,其中, B) 无机 pH 调节组分,其存在量为使得清洗组合物的 pH 为 9-13。

4. 权利要求 1 的清洗组合物,其中该清洗组合物的浊点大于 125° F。

5. 权利要求 1 的清洗组合物,其中该清洗组合物能够清洗铝罐的外壁,以使得负载有连续水膜的外壁的总表面积百分比在铝罐用清洗组合物清洗之后大于 50%。

6. 权利要求 1 的清洗组合物,其中组分 A 是 14 摩尔或更多的乙氧基化物。

7. 权利要求 1 的清洗组合物,其中  $R_1$  是具有 14-80 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基,并且乙氧基化物是 10 摩尔或更多的乙氧基化物。

8. 权利要求 1 的清洗组合物,其中  $R_1$  是具有 14-22 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基。

9. 权利要求 1 的清洗组合物,其中  $R_1$  是具有 16-20 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基。

10. 权利要求 1 的清洗组合物,其中  $R_1$  是具有 23-80 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基。

11. 权利要求 1 的清洗组合物,其中  $R_1$  是具有 14-50 个碳原子的直链和支化的烷基的混合物。

12. 权利要求 1 的清洗组合物,其中  $R_1$  是  $CH_3(CH_2)_7-CH=CH(CH_2)_8-$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}-$  或  $CH_3(CH_2)_{13-14}-$ 。

13. 权利要求 1 的清洗组合物,其中组分 A 是 5-80 摩尔的乙氧基化物。

14. 权利要求 13 的清洗组合物,其中组分 A 是 5-80 摩尔的乙氧基化物,并且  $R_1$  是具有 20-70 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基。

15. 权利要求 13 的清洗组合物,其中:

组分 A 是 15 摩尔的乙氧基化物,并且  $R_1$  是具有 13 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基;或

组分 A 是 11-12 摩尔的乙氧基化物,并且  $R_1$  是具有 12-15 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基;或

组分 A 是 10 摩尔的乙氧基化物,并且  $R_1$  是具有 16 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基;或

组分 A 是 10 摩尔的乙氧基化物,并且  $R_1$  是具有 18 个碳原子的饱和或不饱和、直链或

支化的烷基 ;或

组分 A 是 12-13 摩尔的乙氧基化物, 并且  $R_1$  是具有 14-15 个碳原子的 85% 线型的烷基。

16. 权利要求 7 的清洗组合物, 其中所述至少一种不同于组分 A 的非离子表面活性剂是选自以下物质的表面活性剂: 丙氧基化的醇、聚乙氧基化的直链醇、改性的聚乙氧基化的直链醇、带有丙氧基化物封端的烷基聚乙氧基化醚、改性的乙氧基化的直链醇、辛基苯氧基聚乙氧基乙醇、基于环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物, 及其混合物。

17. 权利要求 1 的清洗组合物, 其中:

具有式  $R_1-OH$  的醇的乙氧基化物以 0.05g/l-15g/l 清洗组合物的量存在;

所述至少一种不同于组分 A 的非离子表面活性剂以 0.05g/l-15g/l 清洗组合物的量存在 ;和

无机酸以少于或等于 20g/l 清洗组合物的正量存在。

18. 权利要求 1 的清洗组合物, 其中所述组分 A 与所述至少一种不同于组分 A 的非离子表面活性剂的比例为至少 1 : 1。

19. 权利要求 1 的清洗组合物, 其中:

具有式  $R_1-OH$  的醇的乙氧基化物以大于 15g/l 至 200g/l 清洗组合物的量存在;

所述至少一种不同于组分 A 的非离子表面活性剂以大于 15g/l 至 200g/l 清洗组合物的量存在 ;和

无机酸以小于 600g/l 清洗组合物的正量存在。

20. 权利要求 1 的清洗组合物, 其中所述至少一种不同于组分 A 的非离子表面活性剂是选自以下物质的表面活性剂: 丙氧基化的醇、聚乙氧基化的直链醇、改性的聚乙氧基化的直链醇、带有丙氧基化物封端的烷基聚乙氧基化醚、改性的乙氧基化的直链醇、辛基苯氧基聚乙氧基乙醇、基于环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物, 及其混合物。

21. 权利要求 1 的清洗组合物, 其中所述至少一种不同于组分 A 的非离子表面活性剂是带有丙氧基化物封端的烷基聚乙氧基化醚。

22. 权利要求 1 的清洗组合物, 其中所述至少一种不同于组分 A 的非离子表面活性剂是基于环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物。

23. 权利要求 4-5 中任一项的清洗组合物, 其中  $R_1$  是具有 16-20 个碳原子的饱和烷基。

24. 权利要求 3-7 中任一项的清洗组合物, 其中无机 pH 调节组分的存在量为使得清洗组合物的 pH 为 10.5-12.5。

25. 权利要求 3-7 中任一项的清洗组合物, 其中无机 pH 调节组分的存在量为使得清洗组合物的 pH 为 11-12。

26. 权利要求 7 的清洗组合物, 其中清洗组合物的浊点大于 150° F。

27. 权利要求 1 的清洗组合物, 其中所述清洗组合物含有 D) 氟化物组分。

28. 权利要求 6 的清洗组合物, 其中清洗组合物的浊点大于 125° F。

29. 权利要求 1-7 中任一项的清洗组合物, 其中无机 pH 调节组分是无机的酸或碱。

30. 权利要求 1-5 中任一项的清洗组合物, 其中组分 A 是 5-80 摩尔的乙氧基化物。

## 用于成型金属制品的清洗剂组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是 2003 年 1 月 23 日提交的美国申请序列号 10/350,965 的部分继续 ;其整个披露内容在此结合作为参考。

[0003] 发明背景

[0004] 1. 发明领域

[0005] 在一个方面中,本发明涉及用于清洗金属表面的含水酸性组合物,并且特别涉及用于清洗铝和铝合金的含水酸性溶液。

[0006] 2. 背景技术

[0007] 由铝和其合金制成的容器以被称作拉拔 (drawing) 和展薄拉延的拉拔与成型操作制得,这导致润滑剂和成型油沉积在表面上。另外,残余的铝细粒,即小的铝颗粒在成型操作期间沉积在容器的内表面和外表面上。通常,由于在拉拔和展薄拉延步骤期间一些细粒被从外表面上除去,因此容器的外表面将具有较小数量的铝细粒。

[0008] 在任何加工步骤例如转化涂覆和卫生漆沉积之前,铝容器的表面必须清洁并且没有水膜残迹,以使得不存在阻碍进一步加工和使得容器不可被接受使用的污染物。“水膜残迹”在本领域中被理解为表示有污染的表面。

[0009] 已经将酸清洗剂用于清洗铝表面并且除去沉积在铝容器的内壁上的铝细粒。酸清洗通常在 130° F-160° F 的温度下完成,以除去或者溶解铝细粒和除去润滑剂并且成型油,以使得表面没有水膜残迹。铝表面的清洁度通过成型铝容器的内和外表面负载没有表现出膜破裂或者不连续,即是没有水膜残迹的连续水膜的能力来衡量。

[0010] 铬酸或其盐已经被用于罐清洗技术,以通过抑制酸清洗组合物对加工设备的腐蚀性侵袭而将加工设备的腐蚀性减少到最小。该类清洗剂具有的重要缺陷是:含于其中的六价和三价铬化合物固有的毒性并且由清洗剂流出物中铬的存在造成了的所得废物处理问题。

[0011] 几种现有技术金属清洗组合物含有壬基酚和松香乙氧基化物。这些化学物质近来均处于政府的检查之下并且在几个国家内被管制。壬基酚被怀疑是内分泌破坏物而松香乙氧基化物被认为具有差的生物降解性。另外,包括松香乙氧基化物的高性能清洗剂会有些昂贵。

[0012] 省去铬酸盐、壬基酚和松香的其他酸性清洗剂是公知的,但是缺乏去污性、清洗剂浓缩物的稳定性和 / 或过度地起泡。

[0013] 因此,在现有技术中存在着对稳定、安全、低起泡并且具有改进的生物降解性的改进的低成本清洗组合物的需要。

[0014] 发明概述

[0015] 本发明通过在一个实施方案中提供一种适用于清洗成型金属的清洗组合物克服了现有技术中所遇到的问题。该清洗组合物特别可用于铝和含有铝的合金,以除去和溶解铝细粒并且将润滑油从铝上清洗掉。本发明的清洗组合物包括水和:

[0016] A) 具有式  $R_1-OH$  的醇的乙氧基化物,其中  $R_1$  是具有 12-80 个碳原子的饱和或不饱

和、直链或支化的脂族基团；

[0017] B) 无机 pH 调节组分；和

[0018] C) 至少一种不同于组分 A 的表面活性剂。

[0019] 本发明的清洗组合物在 7 天老化后与 0 天老化相比的 averages 没有水膜残迹的百分比减少量小于 50%。

[0020] 本发明的组合物任选地进一步包括一种或多种以下物质：

[0021] D) 氟化物组分；和

[0022] E) 抗起泡剂。

[0023] 在本发明的另一个实施方案中，提供了一种用本发明的清洗组合物清洗金属表面的方法。该方法包括：在足够的温度下将金属表面与本发明的清洗组合物接触足够的时间以清洗金属表面。任选地，所处理的金属表面用水和 / 或去离子水漂洗一次或多次。另外，所处理的金属表面然后可与转化涂料或其他种类的表面调节剂接触。

[0024] 优选实施方案的详述

[0025] 现在将详细参考本发明目前所优选的组合物或实施方案和方法，其构成了目前本发明人已知地实施本发明的最佳方式。

[0026] 除了在权利要求书和工作实施例或者另外清楚地说明之外，在本说明书中表示材料的数量或反应和 / 或使用的条件的所有数值量将被理解为通过在描述本发明的最宽范围中的词语“约”来修饰。通常优选在所述的数值界限内实践。同样，除非相反地清楚说明：百分比、“份”和比值以重量计；术语“聚合物”包括“低聚物”、“共聚物”、“三聚物”等；出于与本发明有关的所给定的目的而作为合适的或优选的一组或一类材料的描述表示组或类的任意两种或多种成分的混合物是同样合适或优选的；以化学术语描述的组分是指在向本说明书中所说明的任何组合添加时的组分，并且不必排除一旦混合而在混合物组分之间的化学相互作用；以离子形式的材料的说明表示存在足够的抗衡离子以产生组合物作为整体的电中性（因此隐含地说明的任意抗衡离子应该优选在以离子形式明确地说明的其他组分当中选择至可能的程度；另外除了避免对本发明的目的起相反作用的抗衡离子之外，可以自由地选择这些抗衡离子）；术语“摩尔”和其变量可用于通过所存在的原子数目和种类说明的元素、离子和任意其他的化学物质种类，以及用于具有明确定义的分子的化合物。

[0027] 如本文中使用的术语“工作组合物”是指用于金属表面的实际处理的清洗组合物。通常，该工作组合物由稀释的浓缩组合物制得。

[0028] 如本文中使用的术语“浓缩组合物”是指组分（除了水）以高于工作组合物 5-100 倍的浓度存在的清洗组合物。

[0029] 如本文中使用的术语“脂族基团”是指直链或支化的、饱和或不饱和的烃基。脂族基团包括烷基、链烯基和炔基。

[0030] 如本文中使用的术语“烷基”是指饱和的直链或支化的烃基。

[0031] 如本文中使用的术语“链烯基”是指具有至少一个双键的直链或支化的烃基。

[0032] 如本文中使用的术语“炔基”是指具有至少一个三键的直链或支化的烃基。

[0033] 如本文中使用的术语“没有水膜残迹的百分比”是指负载有连续水膜的总面积的百分比。没有水膜残迹的百分比是对清洁的表面负载连续的没有破裂的片状水的能力的度量。通常，对于金属罐的内和外表面而测量没有水膜残迹的百分比。

[0034] 术语“平均的没有水膜残迹的百分比减少量”是指：在第一时间已经用由清洗组合物制得的第一工作组合物清洗的第一组金属表面与表面条件和污垢含量基本与第一组金属表面相似、在第二稍后的时间已经用与由清洗组合物制得的第一工作组合物相同稀释的第二工作组合物清洗的第二组金属表面相比，所测量的没有水膜残迹的百分比的平均百分比减少量。该平均的没有水膜残迹的百分比减少量提供了对清洗组合物的稳定性的量度。例如，如果工作的清洗组合物完全稳定，则对于第二组金属表面而言，平均的没有水膜残迹的百分比不会减少。

[0035] 如本文中使用的术语“浊点”是指在清洗组合物的新鲜工作组合物变得明显地混浊，即对于未受协助的人眼睛而言是半透明的、混浊的或者不透明时的温度和在这之上的温度。

[0036] 通常，在稍微高于组合物的浊点的温度下用清洗组合物清洗金属表面。在浊点下，含水组合物变得混浊。高于该温度，该组合物分离成两相。该分离在相对窄的温度范围内发生，在该温度范围内胶束聚集增加并且胶束间的排斥减少。发现许多清洗组合物去污性在高于浊点的这些温度下是有效的。另外，由于现有技术组合物的浊点一般低于约 120° F，因此清洗过程通常在约 100° F- 约 150° F 的温度下进行。

[0037] 在本发明的一个实施方案中，提供了一种适用于清洗成型金属制品的清洗组合物。本发明的清洗组合物包括“工作组合物”和“浓缩组合物”。另外，当在下面描述工作组合物或浓缩组合物时，其将被本领域那些技术人员通过上下文理解。本发明的该实施方案的清洗组合物包括水和：

[0038] A) 具有式 I 的醇的乙氧基化物：

[0039]  $R_1-OH$  I

[0040] B) 无机 pH 调节组分；和

[0041] C) 至少一种不同于组分 A 的表面活性剂。

[0042] 本发明的清洗组合物特征在于：在 7 天老化后平均的没有水膜残迹的百分比减少量小于 50%。优选地， $R_1$  是具有 12-80 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的脂族基团。在本发明的一个优选变型中， $R_1$  优选为具有 12-22 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的脂族基团。在该变型中更优选地， $R_1$  是具有 14-22 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的脂族基团。在该变型中最优选地， $R_1$  是具有 16-20 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的脂族基团。在本发明的另一个优选变型中， $R_1$  是具有 23-80 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的脂族基团。 $R_1$  的最优选的化学式包括  $CH_3(CH_2)_7-CH=CH(CH_2)_8-$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}-$ ，和 / 或  $CH_3(CH_2)_{13-14}-$ 。在特别优选的实施方案中， $R_1$  是具有 14-22 个碳原子的链烯基。在该优选实施方案中， $R_1$  更优选为具有一个不饱和度和 16-20 个碳原子的链烯基，最优选为具有一个不饱和度和 18 个碳原子的链烯基。在该实施方案中， $R_1$  的最优选的化学式为  $CH_3(CH_2)_7-CH=CH(CH_2)_8-$ 。

[0043] 具有式 I 的醇的乙氧基化物（即组分 A）是 5 摩尔 -80 摩尔的乙氧基化物。优选地，具有式 I 的醇的乙氧基化物是 5-30 摩尔的乙氧基化物。更优选地，具有式 I 的醇的乙氧基化物是 10-25 摩尔的乙氧基化物，并且最优选为 20 摩尔的乙氧基化物。在本发明的另一个重要变型中，组分 A 是 5-80 摩尔的乙氧基化物并且  $R_1$  是具有 20-70 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基。另外还已经发现以下表征组分 A 的组合是有用的：组分 A 是

15 摩尔的乙氧基化物并且  $R_1$  是具有 13 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基；组分 A 是 12 摩尔的乙氧基化物并且  $R_1$  是具有 14 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基；组分 A 是 10 摩尔的乙氧基化物并且  $R_1$  是具有 16 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基；和组分 A 是 10 摩尔的乙氧基化物并且  $R_1$  是具有 18 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基。具有式 I 的醇的乙氧基化物任选地用环氧丙烷、氯、烷基等封端。特别优选的乙氧基化物是可从 Clariant Corporation 商购获得的 Genapol 0-200。Genapol 0-200 是油醇的 20 摩尔的乙氧基化物。油醇是具有式  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{OH}$  的伯醇。在工作组合物中，乙氧基化物优选以约 0.05g/l-约 15g/l 工作组合物的量存在。更优选地在工作组合物中，乙氧基化物按优选性增加的顺序以大于约 0.05g/l、0.1g/l、0.15g/l、0.2g/l、0.25g/l 和 0.3g/l 的量存在；并且乙氧基化物按优选性增加的顺序以小于约 15g/l、10g/l、5g/l、3g/l、1g/l 和 0.5g/l 工作组合物的量存在。最优选地，在工作溶液中，乙氧基化物按优选性增加的顺序以约 4g/l、2g/l、1.4g/l、0.7g/l、0.6g/l、0.5g/l 和 0.4g/l 工作组合物的量存在。在浓缩组合物中，具有式 I 的乙氧基化物的浓度高于在工作组合物中的浓度。通常，该浓度在浓缩组合物中将高 5-100 倍。优选地，乙氧基化物以大于约 5g/l-约 100g/l 浓缩组合物量存在于浓缩组合物中。更优选地在浓缩组合物中，乙氧基化物按优选性增加的顺序以大于 5g/l、10g/l、20g/l、30g/l、40g/l 和 50g/l 浓缩组合物量存在；并且乙氧基化物以优选性增加的顺序以小于 100g/l、90g/l、80g/l、70g/l、60g/l 浓缩组合物量存在。

[0044] 本发明的清洗组合物还包括无机 pH 调节组分。该 pH 调节组分优选不含氟。在本发明的一个变型中，提供一种酸清洗液。因此在该变型中，无机 pH 调节组分是无机酸。合适的无机酸包括硫酸、磷酸、硝酸或其混合物。工作组合物中无机酸的数量将至少部分地通过下面阐述的 pH 范围确定。在工作组合物中，无机酸优选以少于或等于约 20g/l 工作组合物的正量存在。更优选地在工作组合物中，无机酸按优选性增加的顺序以大于约 1g/l、3g/l、5g/l、6g/l 和 7g/l 的量存在；并且无机酸按优选性增加的顺序以小于约 20g/l、15g/l、12g/l、10g/l 和 8g/l 工作组合物的量存在。在浓缩组合物中，无机酸的浓度高于在工作组合物中的浓度。通常，该浓度在浓缩组合物中将高 5-100 倍。优选地，无机酸以少于或等于约 600g/l 浓缩组合物量存在于浓缩组合物中。更优选地在浓缩组合物中，无机酸按优选性增加的顺序以大于约 1g/l、20g/l、50g/l、100g/l、150g/l、175g/l、200g/l、225g/l、250g/l、275g/l、300g/l 和 325g/l 浓缩组合物量存在；并且无机酸按优选性增加的顺序以小于约 600g/l、550g/l、500g/l、475g/l、450g/l、425g/l 和 400g/l 浓缩组合物量存在。在本发明的另一个变型中，提供一种碱性清洗液。在该变型中，无机 pH 调节组分是碱。合适的碱是碱性的碱，其包括但不限于，氢氧化钠和氢氧化钾。在该变型中，加入足够数量的碱以使得工作组合物的 pH 约 9-13。更优选地，加入足够数量的碱以使得工作组合物的 pH 约 10.5-约 12.5；最优选地加入足够的数量以使得工作组合物的 pH 约 11-约 12。

[0045] 本发明人考虑了本发明的清洗组合物一个实施方案可以具有 2-9 的 pH。对于该实施方案，pH 调节组分可以包括酸和 / 或碱。优选地，该实施方案中包括抗起泡剂。不影响清洗组合物的稳定性与去污性以及后面的金属加工的任何公知的抗起泡剂是合适的。

[0046] 本发明的清洗组合物还包括不同于组分 A 的表面活性剂。该表面活性剂可以由或者也可以不由式 I 描述。该材料通过有助于金属表面的润湿和有助于润滑剂与油的除去而

提高了清洗性能。本文中将被采用的表面活性剂可以是阴离子的、阳离子的或者非离子的。优选地,表面活性剂具有低的浊点,以控制起泡。可以使用的表面活性剂的例子是 Genapol TP-1454(烷氧基化的醇)、Tergitol 08(2-乙基己基硫酸钠)、Triton DF-16(聚乙氧基化的直链醇)、Polytergent S-505 LF(改性的聚乙氧基化的直链醇)、Surfonic LF-17(带有丙氧基化物封端的烷基聚乙氧基化醚)、Plurafac RA-30(改性的乙氧基化的直链醇)、Triton X-102(辛基苯氧基聚乙氧基乙醇)、PlurafacD-25(改性的乙氧基化的直链醇)、Antarox BL 330(改性的聚乙氧基化的直链醇)和可从 BASF Corporation 商购获得的 Pluronic 组共聚物(基于环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物)。存在于清洗组合物中的表面活性剂可以是一种或多种特定的表面活性剂的组合。优选的表面活性剂是可从 Huntsman 商购获得的 Surfonic LF-17,其是具有 12-14 个碳原子的线型聚乙氧基化的直链醇,和可从 Clariant 商购获得的 Genapol TP-1454,其在产品文献中被描述为烷氧基化的醇。

[0047] A 和 C 的总量(即 A 和 C 的总和)通常以约 0.1g/l-约 30g/l 清洗组合物的量存在于工作组合物中。组分 C 优选以约 0.05g/l-约 15g/l 工作组合物的量存在。更优选地在工作组合物中,组分 C 按优选性增加的顺序以大于约 0.05g/l、0.1g/l、0.15g/l、0.2g/l、0.25g/l 和 0.3g/l 工作组合物的量存在;并且组分 C 按优选性增加的顺序以小于约 15g/l、10g/l、5g/l、3g/l、1g/l 和 0.5g/l 工作组合物的量存在。最优选地,组分 C 按优选性增加的顺序以约 4g/l、2g/l、1.4g/l、0.7g/l、0.6g/l、0.5g/l 和 0.4g/l 工作组合物的量存在。工作组合物中组分 A 的合适量被包括在内,以提供充足的去污性。希望的是工作组合物中 A : C 的比例至少按优选性增加的顺序为 1 : 1、1.5 : 1、2.2 : 1、3.6 : 1 和 7 : 1。在浓缩组合物中,组分 C 的浓度高于在工作组合物中的浓度。通常,该浓度在浓缩组合物中将高 5-100 倍。优选地,组分 C 以大于约 5g/l-约 100g/l 浓缩组合物的量存在于浓缩组合物中。更优选地在浓缩组合物中,组分 C 按优选性增加的顺序以大于 5g/l、10g/l、20g/l、30g/l、40g/l、50g/l 浓缩组合物的量存在;并且组分 C 按优选性增加的顺序以小于 100g/l、90g/l、80g/l、70g/l、60g/l 浓缩组合物的量存在。

[0048] 本发明的清洗组合物进一步特征在于:工作组合物的浊点大于常规的清洗剂。在本发明的某些实施方案中,工作组合物的浊点大于约 125° F。更优选地,本发明的工作组合物的浊点按优选性增加的顺序为大于 140° F、150° F、160° F 和 175° F;并且最优选地,本发明的工作组合物的浊点大于约 190° F。

[0049] 本发明的清洗组合物可任选地与含有氟化物的组分结合。因此,清洗组合物任选地进一步包括氟化物组分(组分 D)。优选地,氟化物组分得自于氢氟酸及其全盐和偏盐。这些盐包括,例如氟化钠和氟化氢铵。尽管可以采用络合的氟化物,但由于络合的氟化物的水解与简单的氟化物实质不同,以释放所需的活性氟化物,因此对于得到所希望数量的活性氟化物,较大浓度的络合氟化物将是必需的。

[0050] 在如前所述的本发明的一个变型中,清洗液是高度酸性的。通常,这种清洗液的 pH 将低于 2.0。无机酸和如果存在的氢氟酸的数量可以在根据上文阐述的范围的界限内变化,以使得可以调节清洗液的 pH。优选地,将清洗液的 pH 调节至约 1.0-约 1.8,并且当清洗液的 pH 被调节至约 1.2-约 1.5 时获得了最佳的结果,即具有最小的浸蚀的优良清洗。然而理解的是:对于酸性清洗液,游离酸的数量是用于监控溶液的酸含量的优选参数。游离酸度测量了与由金属离子的水解贡献的酸度不同的处理浴的无机酸含量。其通过以下方式测

定：取出 10ml 工作组合物（或者处理浴）样品并且加入氟化钠或氟化钾，以络合任意金属离子并且防止这些金属离子的水解。用 0.1M NaOH 将样品滴定至酚酞终点。结果记录为达到该终点所需的 ml 数。将游离酸度与氟化物组分结合使用，以保持所希望的金属和无机污垢除去速率。使用自动控制设备监控并且补充游离酸度。由于无机酸补充剂含有表面活性剂，因此该测量也是表面活性剂含量的间接测量方式。优选地，游离酸含量为 4ml-18ml。更优选地在工作组合物中，游离酸度为 7ml-12ml，最优选约 9ml。

[0051] 本发明的工作组合物特征还在于“总的酸度”和“反应产物”。总的酸度测量了由于处理浴的无机酸含量的酸度和由于铝离子水解的酸度。其通过取出 10ml 工作组合物（或处理浴）样品并且用 0.1M NaOH 滴定至酚酞终点而测定。结果记录为达到该终点所需的 ml 数。反应产物是总的酸度与游离酸度之间的算术差值。在约 90ppmAl/ml 反应产物的速率下，反应产物粗略地与处理浴中可溶的铝的数量成正比。其通常被看作是该溶液的油性污垢负荷的间接指引。由于更多的化学物质残留在浴液中，因此高的反应产物更加经济。然而，如果反应产物太高，则将清洗剂残余物从罐中漂洗出去变得困难并且油性污垢开始聚集而造成水膜残迹的问题。优选地，反应产物小于游离酸度的 3.5 倍。

[0052] 由于其中氟化物可以加入到根据本发明的、含有氢氟酸和 / 或可以形成络合的氟金属酸盐阴离子的多价阳离子例如铝和钛的工作含水液体组合物中的竞争的络合物形成和分解平衡，这种组合物中氟化物的优选浓度根据“活性的游离氟化物”说明，其通过本领域那些技术人员公知的氟化物敏感电极和相关的仪器和方法测量。例如，该类电极描述于美国专利 No. 3, 431, 182 中，其在此结合作为参考。

[0053] 使用可从 Orion Instruments 商购获得的氟化物敏感电极相对于可从 Henkel Surface Technologies 商购获得的标准溶液 120MC 电势地测量本文中所使用的该术语“活性的游离氟化物”。用高阻抗毫伏计测量在环境温度下浸渍于标准溶液中的氟化物敏感电极与标准参考电极例如 Ag/AgCl 电极之间产生的电势。然后将相同的氟化物敏感电极充分地漂洗，通过用吸水纸擦拭而小心地干燥，和在环境温度下浸渍于根据本发明的组合物样品中，并且然后测量在该氟化物敏感电极与如前相同的标准参考电极之间产生的电势。从用浸渍于根据本发明的组合物中的氟化物敏感电极获得的数值中减去用浸渍于标准溶液中的氟化物敏感电极获得的数值，得到以毫伏计的数值（在下文中通常缩写为“mv”或“mV”），通过这样测量了根据本发明的组合物的活性游离氟化物。

[0054] 对于根据本发明的工作组合物，优选的活性游离氟化物值对应于相对于标准溶液是正的毫伏值。因此，更负性的毫伏值对应于较强的氟化物活性，更正性的毫伏值对应于较弱的氟化物活性。在根据本发明的工作组合物中，mV 值优选约 5mV- 约 30mV。更优选地，mV 值约 10-20mV；最优选约 15mV。由于使用了清洗液，因此铝在特定的速率下从被处理的表面上溶解。通常，本发明的清洗液将具有使得最初的（即在配制时）铝溶解速率约 8- 约 25 毫克 / 平方英尺 (0.009-0.027mg/cm<sup>2</sup>) 所处理的铝表面这样的操作性能。已经观察到当铝溶解速率为 9-20 毫克 / 平方英尺 (0.01-0.022mg/cm<sup>2</sup>) 所处理的铝表面时，获得了表面最少浸蚀的最佳结果。在配制含有约 0.005- 约 0.1g/l 氢氟酸的清洗液时，出现了该溶解速率。通过在配制清洗液时用电势型电极建立参考电势点并且通过记录当金属表面被处理和清洗时的电势测量值，而借助于加入活性氟化物，优选为氢氟酸将铝溶解速率保持在优选范围内。因此，当调节溶液中活性氟化物的数量以及保持其中足够的活性氟化物以产生所

希望的铝溶解速率时,将电势电极用作测量用的指引。

[0055] 清洗液中的活性氟化物有助于除去在金属基材上的、在成型操作期间形成的铝细粒。本发明的一个令人惊奇的方面在于:当存在于溶液中的氢氟酸的量低至 0.005g/l 时,可以进行清洗过程。优选量的氢氟酸导致了存在足够的活性氟化物,实现了除去铝细粒而不具有对底层铝表面的强烈侵袭。当然,如果活性氟化物在清洗液中耗尽的话,其优选通过加入氢氟酸来补充。

[0056] 通常优选的是:如上所述的根据本发明的组合物应该基本不含在现有技术中出于类似的目的而用于组合物的许多成分。这些成分包括六价铬;三价铬;铁氰化物;亚铁氰化物;乙氧基化的松香和壬基酚。优选地,本发明的组合物少于约 1.0% 的这些成分。更优选地,本发明的组合物包括少于约 0.35% 的这些成分,最优选地少于约 0.001% 的这些成分。

[0057] 在本发明的另一个实施方案中,提供一种用于成型金属制品的清洗组合物。该实施方案的清洗组合物包括水和:

[0058] A) 具有式 I 的醇的乙氧基化物:

[0059]  $R_1-OH$  I

[0060] 其中  $R_1$  是具有 12-80 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基;

[0061] B) 无机 pH 调节组分;和

[0062] C) 至少一种不同于组分 A 的表面活性剂。

[0063] 在该实施方案中,该清洗组合物能够在低于清洗组合物的浊点的温度下清洗铝罐的外壁,以使得负载有连续水膜的外壁的总表面积百分比在铝罐用清洗组合物清洗(并且漂洗)之后大于 50%。 $R_1$  的选择与前述相同。另外,乙氧基化物、无机 pH 调节组分和至少一种不同于组分 A 的表面活性剂的反应条件、范围和选择也与前述的那些相同。

[0064] 在本发明的另一个实施方案中,提供了一种用于成型金属制品的清洗组合物。该实施方案的清洗组合物包括水和:

[0065] A) 具有式 I 的醇的乙氧基化物:

[0066]  $R_1-OH$  I

[0067] 其中  $R_1$  是具有 12-80 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基,并且该乙氧基化物是 14 摩尔或更多的乙氧基化物;

[0068] B) 无机 pH 调节组分;和

[0069] C) 至少一种不同于组分 A 的表面活性剂。

[0070] 另外,乙氧基化物、无机 pH 调节组分和至少一种不同于组分 A 的表面活性剂的反应条件、范围和选择也与前述的那些相同。 $R_1$  的选择与前述相同。最后,具有式 I 的乙氧基化物的选择与上述相同,除了该乙氧基化物是 14 摩尔或更多的乙氧基化物之外。优选地,具有式 I 的醇的乙氧基化物是 14-30 摩尔的乙氧基化物。更优选地,具有式 I 的醇的乙氧基化物是 10-25 摩尔的乙氧基化物,最优选是 20 摩尔的乙氧基化物。

[0071] 在本发明的另一个实施方案中,提供了一种用于成型金属制品的清洗组合物。该实施方案的清洗组合物包括水和:

[0072] A) 具有式 I 的醇的乙氧基化物:

[0073]  $R_1-OH$  I

[0074] 其中  $R_1$  是具有 14-80 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基,并且该乙氧

基化物是 10 摩尔或更多的乙氧基化物；

[0075] B) 无机 pH 调节组分；和

[0076] C) 至少一种不同于组分 A 的表面活性剂。

[0077] 该乙氧基化物按增加的优选性为 14、15、20、30 或 40 摩尔的乙氧基化物。乙氧基化物的最大数目通常通过组分 A 的引起起泡的特性来确定。太高数目的乙氧基化物导致了过多的起泡。另外，乙氧基化物、无机 pH 调节组分和至少一种不同于组分 A 的表面活性剂的反应条件、范围和选择也与前述的那些相同。R<sub>1</sub> 的选择与上述相同，除了 R<sub>1</sub> 是具有 14-80 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基之外。在该实施方案的一个变型中，R<sub>1</sub> 是具有 14-22 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的烷基。更优选地在该变型中，R<sub>1</sub> 是具有 14-22 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的脂族基团。最优选地在该变型中，R<sub>1</sub> 是具有 16-20 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的脂族基团。在该实施方案的另一个优选变型中，R<sub>1</sub> 是具有 23-80 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的脂族基团。在仍然另一个优选的变型中，R<sub>1</sub> 是具有 14-50 个碳原子的直链和支化的烷基的混合物。类似地，具有式 I 的乙氧基化物的选择与上述相同，除了该乙氧基化物是 10 摩尔或更多的乙氧基化物之外。更优选地，具有式 I 的醇的乙氧基化物是 10-30 摩尔的乙氧基化物。更优选地，具有式 I 的醇的乙氧基化物是 10-25 摩尔的乙氧基化物，并且最优选为 20 摩尔的乙氧基化物。

[0078] 本发明的另一个实施方案是一种用如上所述的组合物清洗金属的方法。在本发明的该实施方案中，将被清洗的金属与本发明的组合物接触。应采用得到了完全没有水膜残迹的表面的技术清洗金属表面。可以采用本领域公知的任何接触技术将清洗液涂覆于铝表面上。优选地，将通过常规的喷射或浸渍方法进行涂覆。优选地，金属接触下的温度约 60° F- 约 160° F。更优选地，接触温度约 90° F- 约 150° F，最优选约 120° F-150° F。这是本发明超越一些现有技术方法的显著优点，因为伴随着优良清洗结果的低操作温度阻止了处理设备的加速腐蚀和侵袭。根据本发明的工作组合物与将被处理的金属基材之间的接触时间优选约 1- 约 1800 秒。更优选地，接触时间约 3 秒 - 约 180 秒，最优选约 30-120 秒。

[0079] 顺便提及，优选的是：这样处理的金属表面随后在被干燥之前在一个或多个阶段中用水漂洗。通常，在清洗步骤之后并且在烘箱干燥、装饰和涂覆卫生漆之前将一种或多种含水的洗涤剂用于罐。在本发明的一个实施方案中，漂洗过程将由 1 至 3 次自来水漂洗和最终用去离子水漂洗所组成。出于经济和效率的原因，除了原始洗涤剂之外，这些可以包括伴随着或者不用调节洗涤剂 pH 或电导率而使用再循环的洗涤剂。这些和许多其他的漂洗方案对于本领域那些技术人员是非常公知的。

[0080] 在另一个实施方案中，可以将已经用本发明清洗的罐漂洗，然后单独或者组合地进行任意几种随后的表面改性处理，目的在于将某些所希望的特性赋予给罐表面。例如，用本发明清洗的罐可以用再循环水和 / 或原始水漂洗，接着用“转化涂料”处理，以改进它们的耐腐蚀性或改进随后涂覆的装饰涂料或者卫生漆的粘合性，或者降低罐的静态摩擦系数。这些表面改性处理的例子描述于美国专利 No. 4, 184, 670 ;4, 370, 177 ;5, 030, 323 和 5, 476, 601 中。每一个这些专利的整个披露内容在此结合作为参考。通常，可以 6 或 7 级动力喷雾洗涤器的 4 级将转化涂料涂覆于罐，接着是在烘箱干燥之前额外的再循环水和原始自来水以及去离子水漂洗。

[0081] 在本文中所述的本发明的仍然另一个实施方案中，罐可以用本发明清洗并且如前

所述溶于最后的去离子水洗剂中的表面改性剂漂洗或者在原始去离子水漂洗后的单独涂覆阶段中漂洗。这类的一些代表性“最终漂洗”处理描述于美国专利 No. 5, 080, 814 和 6, 040, 280 中。每一个这些专利的整个披露内容在此结合作为参考。

[0082] 在本文中所述的本发明的仍然另一个实施方案中, 可以将本发明的使用与“转化涂料”表面处理和上述的“最终漂洗”表面处理结合。

[0083] 在本发明的另一个实施方案中, 提供一种浓缩的清洗组合物。该浓缩的清洗组合物与水一起结合形成如上所述的工作组合物。浓缩的清洗组合物包括上面对工作组合物所披露的每一组分。这些组分是水和:

[0084] A) 具有式  $R_1-OH$  的醇的乙氧基化物, 其中  $R_1$  是具有 12-22 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支化的脂族基团;

[0085] B) 不含氟的无机 pH 调节化合物;

[0086] C) 至少一种不同于组分 A 的表面活性剂; 和任选地

[0087] D) 氟化物组分; 和

[0088] E) 抗起泡剂。

[0089] 然而, 组分 A、B、C 的浓度高于用于工作组合物的浓度。优选地, 这些组分的量高于用于工作组合物的约 5-100 倍。

[0090] 可以通过考虑以下非限制性的工作实施例而进一步评价本发明的实践。

[0091] 测试方法

[0092] 1. 起泡

[0093] 如下测定清洗组合物的起泡性能。将浓缩物稀释至足够的程度以形成 0.06% 的工作组合物。加入硫酸铝和氟化氢铵以建立对应于相同稀释液的人工反应产物, 并且用氨水将溶液的 pH 调节至 pH 5。将 1 升该溶液置于 4 升量筒中, 然后在 86° F 下用氮气在 1/2 升/分钟下喷射, 同时在 1 分钟间隔下监测总的流体体积 (泡沫 + 液体) 10 分钟时间或者直到泡沫到达量筒顶部。通过被定义成 4 分钟下的泡沫体积的初始泡沫体积来表征泡沫构造速率。通过作为在关闭氮气喷射之后 10 分钟下的泡沫体积的持久性泡沫体积来进一步表征起泡。

[0094] 2. 没有水膜残迹的百分比

[0095] 没有水膜残迹的百分比是对清洁的表面负载连续的没有破裂的水片的能力的度量。通过有经验的评估人的目测而测量水膜残迹百分比作为负载有连续水膜的总表面积的百分比。现有的没有水膜残迹的百分比测试是 ASTM F22-02 的变型, 其在此结合作为参考, 其中如果排干水的层作为薄的连续薄膜保持在测试金属表面上, 则将表面判定为不含憎水性污染物。设计现有的没有水膜残迹的百分比测试, 以将定性的 (通过 / 失败) ASTM 测试的结果定量化。现有的测试表明了通过对金属表面上没有水膜残迹的区域的定量评价的清洗剂效果。

[0096] 实施例 1

[0097] 根据表 1 中提供的组成制备浓缩的清洗液。每一组分以总的浓缩组合物的重量百分比给出。浓缩物 A、B、C 和 D 对应于本发明的清洗液。浓缩物 M 对应于可商购获得的高性能清洗剂。浓缩物 M 的工作组合物特征是浊点为 39°C (102° F), 并且浓缩物 A 特征是浊点为 64°C (147° F)。通过将 12.82g 浓缩物加入到 1 升水中而制备每一浓缩物的工作组合物 (称作组合物 A-M)。工作组合物进一步包括足够的氢氟酸, 以通过上述方法得到氟化物读

数约为 15mV。工作组合物进一步特征在于：游离酸含量约 9ml、总的酸度约 22，和反应产物约 13。向工作组合物中加入 3500ppm 的通常在工业罐洗涤器中作为污染物发现的金属工作污垢，该物质包括可普遍获得的金属工作流体和液压油。

[0098] 根据披露于美国专利 No. 6, 040, 280, 10 栏, 34-46 行的方法用表 1 中组成的工作组合物清洗铝罐，该专利在此结合作为参考而进行以下变型：明确地披露于本申请中的任何改进优先，省略参考专利的表 1 的阶段 #4 中的转化涂料步骤，省略参考专利的表 1 的阶段 #7 中的润滑剂和表面调节剂步骤。用于本申请的测试中的铝罐由工业的罐生产装置获得。

[0099] 表 2 提供了由浓缩物 A、B、C 和 D 制得的工作组合物的浊点。

[0100] 表 1. 清洗浓缩物的重量百分比

组分	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
水	55.0	55.0	55.0	57.0	45.0	43.52	58.5	50.5	50.5	50.5	50.5	54.8	52.0
93% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	37.0	37.0	37.0	37.0	45.0	45.58	34.5	37.0	37.0	37.0	37.0	37.2	37.0
Triton DF-16					9.3	10.12							
Plurafac D-25					0.7	0.78	3.0		6.25				
Genapol TP-1454		4.0	4.0	2.4									
Chemax AR-497								6.25	6.25	6.25	6.25		5.5
Triton CF-10								6.25					
Antarox LF-330										6.25			
Trycol 6720											6.25		
Tergitol NP-9												4.665	
Surfonic LF-17	4.0											3.335	5.5
Plurafac RA-30							4.0						
Genapol 0-200	4.0	4.0											
Tomadol 45/13			4.0	3.56									

[0101] 表 2. 本发明的组合物的浊点

组合物	浊点, ° F 1%于去离子水中	浊点, ° C 1%于去离子水中
A	147	64
B	204	96
C	205	96
D	208	98

[0102] 通过将铝测试罐在约 140° F 下进行含水的硫酸预清洗约 30 秒, 其中预清洗的 pH 约 2.0, 而评定清洗液的效果。然后在约 145° F 的温度下将测试罐与工作组合物接触约 60 秒。然后在环境温度下将测试罐与更稀浓度的工作组合物 (50ml 清洗剂浴 / 升工作组合物) 接触 30 秒。该更稀的工作组合物模拟了商业的罐洗涤剂中产生的拉拽 - 通过 (drag-through)。接下来用自来水将罐漂洗约 30 秒, 然后用去离子水漂洗约 90 秒。如下评价该罐。

[0103] 清洗后测试铝表面的水膜残迹。表 3 提供了在 4 个测试罐的外表面上平均的没有水膜残迹的百分比。没有水膜残迹的百分比是没有水膜残迹的表面的百分比。表 4 提供了在 4 个测试罐的内表面上平均的没有水膜残迹的百分比。对新鲜制备的浓缩物 (0 天) 和对已经在 140° F 下老化 7 天的浓缩物提供由浓缩物 A-M 制备的工作组合物的数值。观察到对应于浓缩物 A、B、C、D 和 I 的工作组合物具有优于组合物 E-H 和 J-M 的水膜残迹性能。

[0104] 表 3. 当制得时的外壁表面的平均的没有水膜残迹百分比

组合物	0 天 (当制得时)	7 天
A	100	98
B	100	100
C	91	70
D	91	76
E	20	20
F	4	1
G	54	31
H	51	43
I	94	89
J	56	31
K	43	20
L	35	19
M	73	39

[0105] 表 4. 当制得时的内壁表面的平均的没有水膜残迹百分比

组合物	0 天 (当制得时)	7 天
A	100	100
B	100	100
C	100	100
D	100	100
E	100	100
F	100	96
G	100	100
H	100	100
I	100	100
J	100	100
K	100	100
L	100	100
M	100	100

[0106] 表 5 和 6 提供了由表 4 的新鲜的以及老化的组合物 A-M 形成的工作组合物的起泡特征。尽管有足够的外部没有水膜残迹的性能,但浓缩物 I 的组合物提供了不可接受的起泡特征。尽管本发明的组合物 A 比浓缩物 B、C 和 D 的组合物更多起泡,但观察到泡沫迅速散开,如从表 6 中明显看出的那样。另外,在 7 天老化后观察到起泡极少增加。表 6 给出了在气体喷射停止后 10 分钟的泡沫体积。另外,本发明的组合物 A、B、C 和 D 的起泡特征不是无法接受地高。

[0107] 表 5. 通过 4 分钟气体喷射产生的以 ml 计的泡沫体积

组合物	0 天 (当制得时)	7 天
A	2050	2050
B	200	250
C	250	250
D	250	300
E	850	1350
F	1350	1650
G	2200	2150
H	600	1350

I	2350	2050
J	600	450
K	250	350
L	2350	2250
M	500	300

[0108] 表 6. 在 4 分钟气体喷射和 10 分钟分解之后残留的以 ml 计的泡沫体积

组合物	0 天 (当制得时)	7 天
A	0	0
B	0	0
C	0	0
D	0	0
E	0	0
F	0	0
G	0	0
H	0	200
I	200	0
J	0	0
K	0	0
L	1050	2100
M	0	0

[0109] 表 7 提供了用清洗组合物的工作组合物清洗的铝罐外壁表面的平均的没有水膜残迹百分比,该清洗组合物包括具有  $R_1$  含有 10-50 个碳原子的式 I 的乙氧基化物和 5-40/41 乙氧基化物。表 7 中碳原子的数目、乙氧基化物的数目和结构是由分别的制造商所提供的那些组分的标称说明。本领域那些技术人员认识到:乙氧基化的醇通常是包括一定范围的碳原子数目、乙氧基化程度和线型-支化比例的产品的混合物。在本领域中还知道通过碳原子的平均数目、乙氧基化物的平均数目或者通过主要组分中碳原子的范围来识别这些物质。另外,还发现以下组合提供了令人满意的或者更好的没有水膜残迹的百分比:组分 A 是 15 摩尔的乙氧基化物并且  $R_1$  是具有 13 个碳原子的支化烷基;组分 A 是 11-12 摩尔的乙氧基化物并且  $R_1$  是具有 12-15 个碳原子的 85%线型的烷基;组分 A 是 10 摩尔的乙氧基化物并且  $R_1$  是具有 16 个碳原子的线型烷基;和组分 A 是 10 摩尔的乙氧基化物并且  $R_1$  是具有 18 个碳原子的线型烷基、组分 A 是 12-13 摩尔的乙氧基化物并且  $R_1$  是具有 14-15 个碳原子的 85%线型的烷基。不遵守单个特殊的理论,据信线型和支化的  $R_1$  的混合物是所希望的。数据

显示 :对所有碳长度考虑的 20 或更多乙氧基化物均展示了优良的没有水膜残迹的百分比。

[0110] 表 7. 对于醇中的碳原子数目和乙氧基化物数目的各种组合而言的外壁表面平均的没有水膜残迹的百分比

醇中的碳原子	乙氧基化物数目	醇的类型	没有水膜残迹%
10	8	85%线型,15%支化	2
11	7	85%线型,15%支化	0
11	9	85%线型,15%支化	2
11	11	85%线型,15%支化	1
11	8	线型	4
12	22	线型	100
13	7	85%线型,15%支化	8
13	5	支化	37
13	8	支化	0
13	9	支化	0
13	12	支化	1
13	15	支化	26
13	16	支化	11
13	20	支化	41
13	30/31	支化	67
13	40/41	支化	84
14	7	85%线型,15%支化	8

14	9	85%线型,15%支化	16
14	12	85%线型,15%支化	53
14	6	线型	1
14	7	线型	5
14	8	线型	0
14	9	线型	0
14	12	线型	15
14-15	12-13	85%线型,15%支化	88
16	10	线型	95
16	20	线型	100
18	10	线型	52
18	20	线型	100
25	30/31	线型	96
50	16	线型	11

[0111] 尽管已经说明和描述了本发明的实施方案,但并不是指这些实施方案说明和描述了本发明的所有可能的形式。相反,用于本说明书中的词语是描述性词语而不是限制,并且理解的是可以作出各种变化,只要不偏离本发明的精神和范围。