



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월27일

(11) 등록번호 10-1572637

(24) 등록일자 2015년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 33/08 (2006.01) C08K 3/26 (2006.01)  
C08L 35/00 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7017410

(22) 출원일자(국제) 2008년12월30일  
심사청구일자 2013년12월27일

(85) 번역문제출일자 2010년08월04일

(65) 공개번호 10-2010-0113548

(43) 공개일자 2010년10월21일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2008/055592

(87) 국제공개번호 WO 2009/087540

국제공개일자 2009년07월16일

(30) 우선권주장

11/969,385 2008년01월04일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20050233920 A1

US05759976 A

US04971714 A

US05531915 A

(73) 특허권자

에코랩 인코퍼레이티드

미국 미네소타 세인트 폴 370 노스 와바샤 스트리트 (우:55102)

(72) 발명자

티젠타, 브렌다 엘.

미국 55116 미네소타 세인트 폴 웨슬 애브뉴 2136

샌더스, 리사 엠.

미국 55122 미네소타 이건 왈덴 드라이브 4730

베체, 마이클 이.

미국 55427 미네소타 골든 벨리 위네트카 하이츠 드라이브 7450

(74) 대리인

특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 폴리카르복실산 중합체를 사용하는 고형화 매트릭스

**(57) 요약**

본 발명의 고형화 매트릭스(solidification matrix)는 폴리카르복실산 중합체, 탄산나트륨 및 물을 포함한다. 상기 폴리카르복실산 중합체의 예에는, 분자량이 약 1,000 내지 약 100,000인 폴리아크릴산 중합체, 분자량이 약 1,000 내지 약 100,000인 개질된 폴리아크릴산 중합체, 및 분자량이 약 500 내지 약 5,000인 폴리말레산 중합체가 포함된다. 폴리카르복실산 중합체, 탄산나트륨 및 물이 상호작용하여 고체 수화물을 형성한다. 이 고형화 매트릭스는 예를 들어 고체 세제제 조성물에 사용될 수 있다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (a) 분자량이 1,000 내지 10,000인 폴리아크릴산 중합체, 분자량이 1,000 내지 100,000인 개질된 폴리아크릴산 중합체, 및 분자량이 500 내지 5,000인 폴리말레산 중합체로 구성되는 군으로부터 선택된 폴리카르복실산 중합체;
- (b) 탄산나트륨; 및
- (c) 물을 포함하는 고형화 매트릭스로서,
- (d) 고형화 매트릭스가 고체 수화물(hydrate solid)이고,
- (e) 104°F의 온도에서 2일 동안 가열되는 경우, 고형화 매트릭스가 2% 미만의 성장 지수를 갖으며,
- (f) 고형화 매트릭스가 인을 함유하지 않는, 고형화 매트릭스.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서, 폴리카르복실산 중합체가 고형화 매트릭스의 1중량% 내지 15중량%를 구성하는 고형화 매트릭스.

#### 청구항 3

제 1항에 있어서, 탄산나트륨이 고형화 매트릭스의 20중량% 내지 70중량%를 구성하는 고형화 매트릭스.

#### 청구항 4

제 1항에 있어서, 물이 고형화 매트릭스의 2중량% 내지 50중량%를 구성하는 고형화 매트릭스.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

- (a) 고체 세정제 조성물의 중량을 기준으로 1중량% 내지 15중량%의 폴리카르복실산 중합체로서, 폴리카르복실산 중합체가 분자량이 1,000 내지 100,000인 폴리아크릴산 중합체, 분자량이 1,000 내지 100,000인 개질된 폴리아크릴산 중합체, 및 분자량이 500 내지 5,000인 폴리말레산 중합체로 구성되는 군으로부터 선택되는 폴리카르복실산 중합체;
- (b) 고체 세정제 조성물의 중량을 기준으로 2중량% 내지 50중량%의 물;
- (c) 고체 세정제 조성물의 중량을 기준으로 40중량% 미만의 세척강화제;
- (d) 고체 세정제 조성물의 중량을 기준으로 20중량% 내지 70중량%의 탄산나트륨;
- (e) 고체 세정제 조성물의 중량을 기준으로 0.5중량% 내지 8중량%의 계면활성제; 및
- (f) 고체 세정제 조성물의 중량을 기준으로 0.5중량% 미만의 인 함유 화합물을 포함하는 고체 세정제 조성물로서,
- (g) 104°F의 온도에서 2일 동안 가열되는 경우, 고체 세정제 조성물이 2% 미만의 성장 지수를 갖는, 고체 세정제 조성물.

#### 청구항 7

제 6항에 있어서, 폴리카르복실산 중합체가 고체 세정제 조성물의 5중량% 내지 10중량%를 구성하는 고체 세정제 조성물.

**청구항 8**

제 6항에 있어서, 물이 고체 세정제 조성물의 2중량% 내지 35중량%를 구성하는 고체 세정제 조성물.

**청구항 9**

제 6항에 있어서, 세척강화제가 고체 세정제 조성물의 25중량% 미만을 구성하는 고체 세정제 조성물.

**청구항 10**

제 6항에 있어서, 탄산나트륨이 고체 세정제 조성물의 45중량% 내지 65중량%를 구성하는 고체 세정제 조성물.

**청구항 11**

제 6항에 있어서, 계면활성제가 고체 세정제 조성물의 1중량% 내지 5중량%를 구성하는 고체 세정제 조성물.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

- (a) 탄산나트륨, 물 및 폴리카르복실산 중합체를 포함하는 고형화 매트릭스로서, 폴리카르복실산 중합체가 폴리아크릴산, 개질된 폴리아크릴산, 및 폴리말레산으로 구성되는 군으로부터 선택되는 고형화 매트릭스; 및
- (b) 하나 이상의 기능성 성분을 포함하는 조성물로서,
- (c) 104°F의 온도에서 2일 동안 가열되는 경우, 조성물이 2% 미만의 성장 지수를 갖고,
- (d) 상기 고형화 매트릭스가 인을 함유하지 않는 조성물.

**청구항 14**

제 13항에 있어서, 기능성 성분이 킬레이트제, 격리제, 무기 세정제, 유기 세정제, 알칼리 공급원, 계면활성제, 헥굼 보조제, 표백제, 소독제, 활성화제, 세정제 세척강화제, 총전제, 거품제거제, 재침전 방지제, 형광 증백제(optical brightener), 염료, 츄기제, 효소, 부식 억제제, 분산제 및 용해도 개질제로 구성되는 군으로부터 선택되는 조성물.

**청구항 15**

제 13항에 있어서, 폴리카르복실산 중합체가 고형화 매트릭스의 1중량% 내지 15중량%를 구성하는 조성물.

**청구항 16**

제 13항에 있어서, 탄산나트륨이 고형화 매트릭스의 20중량% 내지 70중량%를 구성하는 조성물.

**청구항 17**

제 13항에 있어서, 폴리카르복실산 중합체가, 분자량이 1,000 내지 100,000인 폴리아크릴산 중합체, 분자량이 1,000 내지 100,000인 개질된 폴리아크릴산 중합체, 및 분자량이 500 내지 5,000인 폴리말레산 중합체로 구성되는 군으로부터 선택되는 조성물.

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

- (a) 탄산나트륨, 물, 및 폴리카르복실산 중합체를 포함하는 고형화 매트릭스를 혼합시키는 단계로서, 폴리카르복실산 중합체가 분자량이 1,000 내지 100,000인 폴리아크릴산 중합체, 분자량이 1,000 내지 100,000인 개질된 폴리아크릴산 중합체, 및 분자량이 500 내지 5,000인 폴리말레산 중합체로 구성되는 군으로부터 선택되는 단계; 및

- (b) 고형화 매트릭스를 조성물에 첨가하여 고형화된 물질을 형성시키는 단계를 포함하는 조성물의 고형화 방법으로서,
- (c) 고형화 매트릭스가 인을 함유하지 않고,
- (d) 104°F의 온도에서 2일 동안 가열되는 경우, 조성물이 2% 미만의 성장 지수를 갖는, 조성물의 고형화 방법.

#### 청구항 20

제 19항에 있어서, 고형화된 물질을 포장 용기로 주조하는 것을 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 21

제 19항에 있어서, 고형화된 물질을 페이스트로 성형하는 것을 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 22

제 19항에 있어서, 고형화된 물질을 블록으로 성형하는 것을 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 23

(a) 고형화 매트릭스를 조성물에 첨가하는 단계로서, 고형화 매트릭스가 탄산나트륨, 물 및 폴리카르복실산 중합체를 포함하고, 폴리카르복실산 중합체가 분자량이 1,000 내지 100,000인 폴리아크릴산 중합체, 분자량이 1,000 내지 100,000인 개질된 폴리아크릴산 중합체, 및 분자량이 500 내지 5,000인 폴리말레산 중합체로 구성되는 군으로부터 선택되고, 조성물이 인을 함유하지 않는 단계; 및

(b) 1분 내지 3시간 내에 조성물을 고형화시켜 고형화 조성물을 형성시키는 단계로서, 104°F의 온도에서 2일 동안 가열되는 경우, 조성물이 2% 미만의 성장 지수를 갖는 단계를 포함하는 조성물의 고형화 방법.

#### 청구항 24

제 23항에 있어서, 조성물이 1분 내지 2시간 내에 고형화되는 방법.

#### 청구항 25

제 24항에 있어서, 조성물이 1분 내지 20분 내에 고형화되는 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 고형화 및 고형화 매트릭스 분야에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 고형화 매트릭스 부분으로서 폴리카르복실산 중합체에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 공공 시설 및 산업적인 실시에서 고형화 기술 및 고체 블록 세정제의 사용은 페른홀츠(Fernholz) 등의 미국 특허 번호 제 32,732호 및 32,818호에서 청구된 명칭 솔리드 파워(SOLID POWER)<sup>®</sup> 기술에서 개척되었다. 또한, 실질적으로 수화된 탄산나트륨 물질을 이용한 탄산나트륨 수화물 주조(cast) 고체 생성물은 하일(Heile) 등의 미국 특허 번호 제 4,595,520호 및 4,680,134호에 개시되었다.

[0003] 더욱 최근에는, 덜 부식성인 물질, 예컨대 탄산나트륨으로서도 공지된 소다회로부터 매우 효과적인 세정제 물질을 생산하는데 관심이 집중되어 왔다. 탄산나트륨 기재의 세정제 개발에서의 초기 작업으로부터, 탄산나트륨 수화물 기재 물질이 종종 고형화 후에 팽창되었음(즉, 치수적으로 불안정함)이 확인되었다. 그러한 팽창은 포장, 분배 및 사용을 방해할 수 있다. 고체 물질의 치수 불안정성은 탄산나트륨 고체 물질의 제조시에 생성된 다양한 수화물 형의 불안정한 특성에 관련되어 있다. 수화된 탄산나트륨을 사용하여 제조된 초기 생성물은 전형적으로 무수성의 1몰 수화물, 7몰 수화물, 10몰 수화물 등, 또는 이의 혼합물로 구성된다. 그러나, 생성물이 제조되고 실온에서 저장된 후에, 초기 생성물의 수화 상태는 수화물 형태, 예를 들어 1, 7 및 10몰의 수화물에서 변이가 발생하여 블록형 화학물질의 치수 불안정성이 야기되는 것으로 확인되었다. 이러한 통상적인 고체 형태의 조성물에서, 물 함량 및 온도에서의 변화는 구조 및 치수에서의 변화를 야기하며, 이는 고체 형태의 파

손을 야기할 수 있고, 결국 상기 고체 형태가 사용을 위한 분배기에 적합하지 못하게 되는 것과 같은 문제점을 발생시킨다.

[0004] 또한, 통상적인 고체 알칼리성 세정제, 특히 공공 시설 및 상업적 사용을 위해 의도된 것들은 일반적으로 이들의 조성물에 포스페이트를 필요로 한다. 포스페이트는 전형적으로 조성물에 다수의 용도를 제공하는데, 예를 들어 고형화 속도 조절, 오물 제거 및 혼탁, 및 유효 경도 격리제(effective hardness sequestrant)로서 제공된다. 고체 블록 기능성 물질이 탄산염 염, 유기 아세테이트, 예컨대 아미노카르복실레이트 또는 포스포네이트 성분 및 물을 포함하는 결합제를 이용하여 제조될 수 있음이 미국 특허 번호 제 6,258,765호, 6,156,715호, 6,150,324호 및 6,177,392호에서 확인되고 개시되고 청구되어 있다. 생태학적 관점으로, 최근의 추가 연구는 세정제에서 인 함유 화합물의 대체에 주목하고 있다. 또한, 결합제로서 및 경도 격리제로서 몇몇의 예에서 인 함유 화합물을 대체하여 사용되는 니트릴로트리아세트산(NTA) 함유 아미노카르복실레이트 성분은 발암성인 것으로 생각된다. 그로 인해, 이들의 사용은 또한 감소되었다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 인을 함유하지 않고/않거나 NTA를 함유하지 않는 대안적인 고형화 기술을 제공하는 것이 현재 요구되고 있다. 그러나, 고형화 공정에서의 예측성 부족 및 고체 형태 조성물에서 치수 안정성의 예측성 부족은 인 및/또는 NTA 함유 성분을 환경적으로 친화적인 대체물로 성공적으로 대체시키기 위한 노력을 방해해 왔다.

#### 과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 구체예에는 폴리카르복실산 중합체, 탄산나트륨 및 물을 포함하는 고형화 매트릭스이다. 폴리카르복실산 중합체의 예에는 분자량이 약 1,000 내지 약 100,000인 폴리아크릴산 중합체, 분자량이 약 1,000 내지 약 100,000인 개질된 폴리아크릴산 중합체, 및 분자량이 약 500 내지 약 5,000인 폴리말레산 중합체가 포함된다. 폴리카르복실산 중합체, 탄산나트륨, 및 물은 상호작용하여 고체 수화물을 형성할 수 있다. 고형화 매트릭스는 예를 들어 고체 세정제 조성물에 사용될 수 있다.

[0007] 본 발명의 다른 구체예는 폴리카르복실산 중합체, 물, 세척강화제(builder), 탄산나트륨 및 계면활성제를 포함하는 세정제 조성물이다. 폴리카르복실산 중합체의 예에는 분자량이 약 1,000 내지 약 100,000인 폴리아크릴산 중합체, 분자량이 약 1,000 내지 약 100,000인 개질된 폴리아크릴산 중합체, 및 분자량이 약 500 내지 약 5,000인 폴리말레산 중합체가 포함된다. 상기 세정제 조성물은 약 2중량% 내지 약 20중량%의 폴리카르복실산 중합체, 약 2중량% 내지 약 50중량%의 물, 약 40중량% 미만의 세척강화제, 약 20중량% 내지 약 70중량%의 탄산나트륨, 및 약 0.5중량% 내지 약 10중량%의 계면활성제를 포함한다.

[0008] 본 발명의 추가 구체예는 조성물의 고형화 방법이다. 고형화 매트릭스가 제공되고 조성물에 첨가되어 고형화된 물질을 형성한다. 고형화 매트릭스는 폴리아크릴산 중합체, 탄산나트륨 및 물을 포함한다. 폴리카르복실산 중합체의 예에는 분자량이 약 1,000 내지 약 100,000인 폴리아크릴산 중합체, 분자량이 약 1,000 내지 약 100,000인 개질된 폴리아크릴산 중합체, 및 분자량이 약 500 내지 약 5,000인 폴리말레산 중합체가 포함된다.

[0009] 본 발명의 고형화 매트릭스는 치수적으로 안정한 고체 생성물이 요망되는 광범위한 상황에 사용될 수 있다. 고형화 매트릭스는 치수적으로 안정하고 적절한 고형화 속도를 갖는다. 또한, 고형화 매트릭스는 실질적으로 인 및 NTA를 함유하지 않을 수 있는데, 이는 환경적으로 친화적인 세정제가 사용되어야 하는 세정 용도에서 고형화 매트릭스를 특히 유용하게 만든다. 그러한 용도에는, 기계 및 수동 도자기세척, 미리담금(presoak), 세탁물 및 직물 세정 및 얼룩제거, 카페트 세정 및 얼룩제거, 자동차 세정 및 관리 용도, 표면 세정 및 얼룩제거, 부엌 및 욕실 세정 및 얼룩제거, 바닥 세정 및 얼룩제거, 작업장(in place operation) 세정, 일반적인 목적의 세정 및 얼룩제거, 산업용 또는 가정용 세정제, 및 해충 조절제가 포함되나 이들로 제한되지 않는다. 고형화 매트릭스를 이용하여 고체 세정제 조성물을 제조하는데 적합한 방법이 또한 제공된다.

[0010] 고형화 매트릭스는 고체 조성물을 형성하기 위해 일반적으로 폴리카르복실산 중합체, 탄산나트륨(소다화) 및 물을 포함한다. 고형화 매트릭스에 대한 적합한 성분 농도는 대략 1중량% 내지 20중량%의 폴리카르복실산 중합체, 대략 2중량% 내지 대략 50중량%의 물, 및 대략 20중량% 내지 대략 70중량%의 탄산나트륨의 범위 내이다. 고형화 매트릭스에 대한 특히 적합한 성분 농도는 대략 2중량% 내지 대략 12중량%의 폴리카르복실산 중합체, 대략 2중량% 내지 대략 40중량%의 물, 및 대략 25중량% 내지 대략 65중량%의 탄산나트륨의 범위 내이다. 고형화 매트릭스에 대한 더욱 구체적으로 적합한 성분 농도는 대략 5중량% 내지 대략 10중량%의 폴리

카르복실산 중합체, 대략 2중량% 내지 대략 35중량%의 물, 및 대략 45중량% 내지 대략 65중량%의 탄산나트륨의 범위 내이다. 당업자는 고형화 매트릭스의 필적하는 특성을 얻기 위한 다른 적합한 성분 농도 범위를 인지할 것이다.

[0011] 고형화 매트릭스의 실제 고형화 메커니즘은 회 수화(ash hydration) 또는 탄산나트륨과 물의 상호작용을 통해 일어난다. 폴리카르복실산 중합체가 고형화 과정의 동역학 및 열역학을 제어하는 기능을 하고, 추가 기능성 물질이 기능성 고체 조성물을 형성하도록 결합될 수 있는 고형화 매트릭스를 제공하는 것으로 생각된다. 폴리카르복실산 중합체는 프리 워터(free water)의 도너 및/또는 억셉터로서 작용함으로써 탄산염 수화물 및 기능성 고체 조성물을 안정화시킬 수 있다. 회의 수화를 위한 물의 이동 속도를 조절하여, 폴리카르복실산 중합체는 생성되는 생성물에 대한 공정 및 치수 안정성을 제공하도록 고형화 속도를 제어할 수 있다. 고형화 속도는 고형화 매트릭스가 너무 신속하게 고형화되면 조성물이 혼합 및 가공 중단 중에 고형화될 수 있기 때문에 중요하다. 고형화 매트릭스가 너무 느리게 고형화되면, 귀중한 공정 시간이 느려진다. 폴리카르복실산 중합체는 또한 고체 생성물이 팽창되지 않도록 함으로써 최종 생성물에 치수 안정성을 제공한다. 고체 생성물이 고형화 후에 팽창되면, 하기한 것들을 포함하나 이들로 제한되지 않는 다양한 문제가 일어날 수 있다: 밀도, 보전성 및 외관에서의 감퇴, 및 고체 생성물 분배 또는 포장 불능. 고체 생성물이 약 3% 미만 및 특히 약 2% 미만의 성장 지수를 가지면 일반적으로 이 고체 생성물은 치수 안정성이 있는 것으로 간주된다.

[0012] 폴리카르복실산 중합체는 세정제 조성물 내로 혼입되기 전에 물과 배합되며, 수성 용액, 예를 들어 액체 프리믹스(premix) 중에서 용매화되는 고체 수화물로 또는 고체 염으로 제공될 수 있다. 그러나, 폴리카르복실산 중합체는 세정제 조성물에 첨가되는 경우 세정제 조성물을 효과적으로 고형화시키기 위해 수성 매트릭스 내에 있어야 한다. 일반적으로, 유효량의 폴리카르복실산 중합체는 물의 비율 및 이동을 제어함으로써 고형화 시스템의 동역학 및 열역학을 효과적으로 제어하는 양으로 간주된다. 특히 적합한 폴리카르복실산 중합체의 예에는 폴리아크릴산 중합체, 지방산 말단기에 의해 개질된 폴리아크릴산("개질된 폴리아크릴산 중합체"), 및 폴리말레산 중합체가 포함된다. 더욱 특히 적합한 폴리아크릴산 중합체 및 개질된 폴리아크릴산 중합체의 예에는 분자량이 약 1,000 내지 약 100,000인 것들이 포함된다. 더욱 특히 적합한 폴리말레산 중합체의 예에는 분자량이 약 500 내지 약 5,000인 것들이 포함된다. 특히 적합한 상업적으로 입수가능한 폴리아크릴산 중합체의 예에는 펜실베니아 필라델피아에 소재한 롬 앤드 하스 엘엘씨(Rohm & Haas, LLC)로부터 입수가능한 아쿠솔(Acusol) 445N이 포함되나 이것으로 제한되는 것은 아니다. 특히 적합한 상업적으로 입수가능한 개질된 폴리아크릴산 중합체의 예에는 테네시 샤타누가에 소재한 알코 케미컬(Alco Chemical)로부터 입수가능한 알코스퍼스(Alcosperse) 325가 포함되나 이것으로 제한되는 것은 아니다. 특히 적합한 상업적으로 입수가능한 폴리말레산 중합체의 예에는, 메사추세츠 보스턴에 소재한 휴튼 케미컬 코포레이션(Houghton Chemical Corporation)으로부터 입수가능한 벨클렌(Belclene) 200, 및 테네시 샤타누가에 소재한 알코 케미컬로부터 입수가능한 아쿠아트리트 AR-801이 포함되나 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0013] 물이 고형화 매트릭스에 독립적으로 첨가될 수 있거나, 세정제 조성물에 첨가되는 수성 물질 중에 존재함으로 해서 고형화 매트릭스에 제공될 수 있다. 예를 들어, 세정제 조성물에 첨가된 물질은 물을 포함할 수 있거나, 고형화 매트릭스 성분(들)과의 반응에 이용될 수 있는 수성 프리믹스로 준비될 수 있다. 전형적으로, 고형화 전에 가공을 위해 요망되는 점도를 갖는 고형화 매트릭스를 제공하고 요망되는 고형화 속도를 제공하도록 물이 고형화 매트릭스 내로 도입된다. 물은 또한 가공 보조제로서 존재할 수 있고, 제거될 수 있거나 수화용 물이 될 수 있다. 따라서 물은 고형화 매트릭스의 수용액, 또는 다른 성분 및/또는 가공 보조제로서 첨가된 수성 매체의 수용액 형태로 존재할 수 있다. 또한, 고체 농축물을 형성시켜야 하는 경우에 수성 매체가 고형화 과정에 도움 줄 수 있을 것으로 예상된다. 물은 또한 탈이온수 또는 연수처리된 물로 제공될 수 있다.

[0014] 생성되는 고체 세정제 조성물에서 물의 양은, 고체 세정제 조성물이 성형 기술 또는 주조(용기 내에서 고형화가 일어남) 기술을 통해 가공되는지에 따라 다를 것이다. 일반적으로, 성분들이 성형 기술에 의해 가공되는 경우에, 고체 세정제 조성물은 주조 기술과 비교하여 고형화를 위해 비교적 더욱 소량의 물을 포함할 수 있을 것으로 생각된다. 성형 기술에 의해 고체 세정제 조성물을 제조하는 경우에, 물은 약 5중량% 내지 약 25중량%, 구체적으로는 약 7중량% 내지 약 20중량%, 및 더욱 구체적으로는 약 8중량% 내지 약 15중량%의 범위에서 존재할 수 있다. 고체 세정제 조성물을 주조 기술로 제조하는 경우에, 물은 약 15중량% 내지 약 50중량%, 구체적으로는 약 20중량% 내지 약 45중량%, 및 더욱 구체적으로는 약 22중량% 내지 약 40중량%의 범위에서 존재할 수 있다.

[0015] 고형화 매트릭스 및 생성되는 고체 세정제 조성물은, 이 고체 세정제 조성물이 더욱 환경적으로 허용되도록 하기 위해 인 또는 니트릴로트리아세트산(NTA) 함유 화합물을 또한 포함하지 않을 수 있다. "인 비 함유"란, 인 함유 화합물이 첨가되지 않은 조성물, 혼합물 또는 성분을 의미한다. 인 함유 화합물이 인 비 함유 조성물, 혼

합물 또는 성분을 오염시킴으로써 제공되면, 생성되는 조성물 내 인 함유 화합물의 수준은 대략 0.5중량% 미만, 대략 0.1중량% 미만, 및 종종 대략 0.01중량% 미만이다. "NTA 비 함유"란 NTA 함유 화합물이 첨가되지 않는 조성물, 혼합물 또는 성분을 의미한다. NTA 함유 화합물이 NTA 비 함유 조성물, 혼합물 또는 성분을 오염시킴으로써 제공되면, 생성되는 조성물 내 NTA 수준은 대략 0.5중량% 미만, 대략 0.1중량% 미만, 및 종종 대략 0.01중량% 미만이다. 고형화 매트릭스가 NTA를 함유하지 않으면, 고형화 매트릭스 및 생성되는 고체 세정제 조성물은 또한, 재침전 방지제 및 얼룩 제거제로서 기능하는 염소와 양립(compatible)될 수 있다.

#### [0016] 추가의 기능성 물질

수화된 고형화 매트릭스 또는 결합제는 추가 성분 또는 제제, 예컨대 추가 기능성 물질을 포함하는 고체 세정제 조성물을 형성하는데 사용될 수 있다. 그에 따라, 몇몇의 구체예에서, 폴리카르복실산 중합체, 물 및 탄산나트륨을 포함하는 고형화 매트릭스는, 예를 들어 세정제 조성물에 추가적인 기능성 물질이 거의 함유되지 않거나 전혀 함유되지 않는 구체예에서 세정제 조성물의 전체 중량의 대부분 또는 심지어 전부를 제공할 수 있다. 기능성 물질은 고체 세정제 조성물에 목적하는 특성 및 기능성을 제공한다. 본원의 목적상 용어 "기능성 물질"은 사용 및/또는 농축 용액, 예컨대 수용액 중에 분산되거나 용해되는 경우 구체적인 용도에서 유익한 특성을 제공하는 물질을 포함한다. 기능성 물질의 특정한 몇몇의 예가 이하에서 더욱 상세하게 논의되어 있지만, 논의된 구체적인 물질은 단지 예로서 제공된 것이며, 광범위한 다른 기능성 물질이 사용될 수 있다. 예를 들어 하기 논의된 기능성 물질의 대부분은 세정 및/또는 얼룩제거 용도에 사용된 물질에 관한 것이다. 그러나, 다른 구체예는 다른 용도에서의 사용을 위한 기능성 물질을 포함할 수 있다.

#### [0018] 알칼리 공급원

고체 세정제 조성물은, 기판의 세정력을 개선시키고 고체 세정제 조성물의 오물 제거 성능을 개선시키기 위해 유효량의 하나 이상의 알칼리 공급원을 포함할 수 있다. 일반적으로, 조성물은 약 5중량% 이상, 약 10중량% 이상, 또는 약 15중량% 이상의 양으로 알칼리 공급원을 포함할 것이다. 농축물에서 다른 성분에 대한 충분한 공간을 제공하기 위해, 알칼리 공급원은 약 75중량% 미만, 약 60중량% 미만, 약 40중량% 미만, 약 30중량% 미만, 또는 약 20중량% 미만의 양으로 농축물 내에 제공될 수 있다. 상기 알칼리 공급원은 고체 세정제 조성물의 전체 중량의 약 0.1중량% 내지 약 90중량%, 약 0.5중량% 내지 약 80중량%, 및 약 1중량% 내지 약 60중량%를 구성할 수 있다.

유효량의 하나 이상의 알칼리 공급원은 약 8 이상의 pH를 갖는 사용 조성물을 제공하는 양으로 간주되어야 한다. 사용 조성물이 약 8 내지 약 10의 pH를 갖는 경우에는 약 알칼리로 간주될 수 있고, pH가 약 12를 초과하는 경우에 사용 조성물은 부식성(caustic)인 것으로 간주될 수 있다. 일반적으로, 약 알칼리 세정 조성물이 부식성의 사용 조성물보다 더 안전한 것으로 간주되기 때문에 사용 조성물을 약 알칼리 세정 조성물로 제공하는 것이 바람직하다. 몇몇의 예에서, 고체 세정제 조성물은 약 8 미만의 pH 수준에서 유용한 사용 조성물을 제공할 수 있다. 그러한 조성물에서, 알칼리 공급원은 생략될 수 있고, 추가적인 pH 조절제가 요망되는 pH를 갖는 사용 조성물을 제공하도록 사용될 수 있다.

고체 세정제 조성물의 적합한 알칼리 공급원의 예에는 알칼리 금속 탄산염 및 알칼리 금속 수산화물이 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 사용될 수 있는 알칼리 금속 탄산염의 예에는 탄산-, 중탄산-, 세스퀴탄산(sesquicarbonate) 나트륨 및 칼륨, 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 사용될 수 있는 알칼리 금속 수산화물의 예에는 수산화나트륨, 수산화리튬 또는 수산화칼륨이 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 상기 알칼리 금속 수산화물은 수용액에 용해시킨 고체 비드, 또는 이들의 조합물을 포함하는 당업계에 공지된 임의 형태로 조성물에 첨가될 수 있다. 알칼리 금속 수산화물은 약 12 내지 100 US 메시(mesh) 범위 내의 혼합된 입도를 갖는 프릴드(prilled) 고형물 또는 비드 형태의 고형물로, 또는 예를 들어 50중량% 및 73중량% 용액으로서의 수용액으로서 상업적으로 입수가능하다. 고체 알칼리 물질의 수화로 인해 조성물 중에서 발생된 열의 양을 감소시키기 위해, 알칼리 금속 수산화물이 수용액, 특히 50중량%의 수산화물 용액 형태로 첨가되는 것이 바람직하다.

제 1 알칼리 공급원에 추가하여, 고체 세정제 조성물은 제 2 알칼리 공급원을 포함할 수 있다. 유용한 제 2 알칼리 공급원의 예에는 금속 실리케이트, 예컨대 나트륨 또는 칼륨 실리케이트 또는 메타실리케이트; 금속 탄산염, 예컨대 탄산-, 중탄산-, 세스퀴탄산나트륨 또는 칼륨; 금속 보레이트, 예컨대 나트륨 또는 칼륨 보레이트; 및 에탄올아민 및 아민이 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 상기한 알칼리제는 수성 또는 분말 형태로 일반적으로 입수가능한데, 상기 수성 또는 분말 형태의 알칼리제 중 어느 것이든 본 발명의 고체 세정제 조성물을 제형화하는데 유용하다.

## [0023] 계면활성제

고체 세정제 조성물은 계면활성제 또는 계면활성제 시스템을 포함하는 하나 이상의 세정제를 포함할 수 있다. 음이온성, 비이온성, 양이온성 및 콤비터이온성 계면활성제를 포함하나 이들로 제한되지 않는 다양한 계면활성제가 고체 세정제 조성물에 사용될 수 있다. 계면활성제는 고체 세정제 조성물의 임의적인 성분으로, 농축물로부터 배제될 수 있다. 사용될 수 있는 계면활성제의 예는 다수의 공급처로부터 상업적으로 입수 가능하다. 계면활성제에 대한 논의에 대해서는 문헌(Kirk-Othmer, Encyclopeda of Chemical Technology, Third Edition, volume 8, pages 900-912)을 참조하길 바란다. 고체 세정제 조성물이 세정제를 포함하는 경우, 이 세정제는 목적하는 세정 수준을 제공하는데 효과적인 양으로 제공된다. 농축물로 제공되는 경우 고체 세정제 조성물은 약 0.05중량% 내지 약 20중량%, 약 0.5중량% 내지 약 15중량%, 약 1중량% 내지 약 15중량%, 약 1.5중량% 내지 약 10중량%, 및 약 2중량% 내지 약 8중량%의 범위 내에서 세정제를 포함할 수 있다. 농축물 중 계면활성제의 추가의 예시적인 범위는 약 0.5중량% 내지 약 8중량%, 및 약 1중량% 내지 약 5중량%를 포함한다.

[0025] 고체 세정제 조성물에 유용한 음이온성 계면활성제의 예에는 카르복실레이트, 예컨대 알킬카르복실레이트 및 폴리알콕시카르복실레이트, 알콜 에톡실레이트 카르복실레이트, 노닐페놀 에톡실레이트 카르복실레이트; 설포네이트, 예컨대 알킬설포네이트, 알킬벤젠설포네이트, 알킬아릴설포네이트, 설플로화된 지방산 에스테르; 설페이트, 예컨대 설페이트화된 알콜, 설페이트화된 알콜 에톡실레이트, 설페이트화된 알킬페놀, 알킬설페이트, 설포숙시네이트 및 알킬에테르 설페이트가 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 음이온성 계면활성제의 예에는 나트륨 알킬아릴설포네이트, 알파-올레핀설포네이트, 및 지방산 알콜 설페이트가 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0026] 고체 세정제 조성물에 유용한 비이온성 계면활성제의 예에는 계면활성제 분자 부분으로 폴리알킬렌 옥사이드 중합체를 갖는 것들이 포함되지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 그러한 비이온성 계면활성제에는 지방산 알콜의 염소-, 벤질-, 메틸-, 에틸-, 프로필-, 부틸- 및 다른 알킬-마무리된(capped) 폴리에틸렌 글리콜 에테르; 폴리알킬렌 옥사이드 비 함유 비이온성 물질, 예컨대 알킬 폴리글리코시드; 소르비탄 및 수크로스 에스테르 및 이들의 에톡실레이트; 알콕시화된 아민, 예컨대 알콕시화된 에틸렌 디아민; 알콜 알콕실레이트, 예컨대 알콜 에톡실레이트 프로폭실레이트, 알콜 프로폭실레이트, 알콜 프로폭실레이트 에톡실레이트 프로폭실레이트, 알콜 에톡실레이트 부톡실레이트; 노닐페놀 에톡실레이트, 폴리옥시에틸렌 글리콜 에테르; 카르복실산 에스테르, 예컨대 글리세롤 에스테르, 폴리옥시에틸렌 에스테르, 지방산의 에톡실화된 에스테르 및 글리콜 에스테르; 카르복실산 아미드, 예컨대 디에탄올아민 축합물, 모노알칸올아민 축합물, 폴리옥시에틸렌 지방산 아미드; 및 폴리알킬렌 옥사이드 블록 공중합체가 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 상업적으로 입수 가능한 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 블록 공중합체예의 예에는 뉴저지 플로르햄 파크에 소재한 바스프 코포레이션으로부터 입수 가능한 플루로닉(PLURONIC)<sup>®</sup>이 포함되나 이들로 제한되는 것은 아니다. 상업적으로 입수 가능한 실리콘 계면활성제의 예에는, 베지니아 호프웰에 소재한 골드슈미트 케미컬 코포레이션(Goldschmidt Chemical Corporation)으로부터 입수 가능한 아빌(ABIL) B8852가 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0027] 고체 세정제 조성물에 사용될 수 있는 양이온성 계면활성제의 예에는 아민, 예컨대 C<sub>18</sub> 알킬 또는 알케닐 사슬을 갖는 1차, 2차 및 3차 모노아민, 에톡실화된 알킬아민, 에틸렌디아민의 알콕실레이트, 이미다졸, 예컨대 1-(2-히드록시에틸)-2-이미다졸린, 2-알킬-1-(2-히드록시에틸)-2-이미다졸린 등; 및 4차 암모늄 염, 예를 들어 알킬4차 암모늄 클로라이드 계면활성제, 예컨대 n-알킬(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)디메틸벤질 암모늄 클로라이드, n-테트라데실디메틸벤질암모늄 클로라이드 모노히드레이트, 및 나프틸렌 치환된 4차 암모늄 클로라이드, 예컨대 디메틸-1-나프틸메틸암모늄 클로라이드가 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 양이온 계면활성제는 소독 특성을 제공하기 위해 사용될 수 있다.

[0028] 고체 세정제 조성물에 사용될 수 있는 콤비터이온성 계면활성제의 예에는 베타인, 이미다졸린 및 프로피오네이트가 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0029] 고체 세정제 조성물이 자동 식기세척 또는 도자기세척 기계에 사용되도록 의도되는 경우에, 임의의 계면활성제가 사용되는 경우 선택된 계면활성제는 식기세척 또는 도자기세척 기계 내부에서 사용되었을 때 허용되는 수준의 거품형성력을 제공하는 것들일 수 있다. 자동 식기세척 또는 도자기세척 기계에서 사용하기 위한 고체 세정제 조성물은 일반적으로 적은 거품형성력의 조성물인 것으로 간주된다. 요망되는 수준의 세정 활성을 제공하는 적은 거품형성력의 계면활성제는 다량의 거품의 존재가 문제시될 수 있는 식기세척기와 같은 환경에서는 유리하다. 적은 거품형성력의 계면활성제를 선택하는 것에 추가하여, 거품제거제가 또한 거품 발생을 감소시키기 위

해 사용될 수 있다. 따라서, 적은 거품형성력의 계면활성제로 간주되는 계면활성제가 사용될 수 있다. 또한, 거품 형성 수준을 조절하기 위해 다른 계면활성제가 거품제거제와 함께 사용될 수 있다.

[0030] 몇몇의 계면활성제는 또한 제 2 고형화제로 기능할 수 있다. 예를 들어 높은 융점을 갖는 음이온성 계면활성제는 적용 온도에서 고체 상태로 제공된다. 가장 유용한 것으로 확인된 음이온성 계면활성제에는 선형 알킬 벤젠 설포네이트 계면활성제, 알콜 설페이트, 알콜 에테르 설페이트 및 알파 올레핀 설포네이트가 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 일반적으로 선형의 알킬 벤젠 설포네이트가 비용 및 효율성의 측면에서 바람직하다. 양쪽성 또는 쯔비티이온성 계면활성제가 또한 세정성, 유화, 습윤화 및 컨디셔닝 특성을 제공하는데 있어서 유용하다. 양쪽성 계면활성제의 대표 예에는 N-코코-3-아미노프로피온산 및 산 염, N-탈로우(tallow)-3-아미노프로피오네이트 염, N-라우릴-3-아미노디프로피오네이트 디나트륨 염, N-카르복시메틸-N-코코알킬-N-디메틸암모늄 히드록사이드, N-카르복시메틸-N-디메틸-N-(9-옥타데세닐)암모늄 히드록사이드, (1-카르복시헵타데실)트리메틸암모늄 히드록사이드, (1-카르복시운데실)트리메틸암모늄 히드록사이드, N-코코아미도에틸-N-히드록시에틸글리신 나트륨 염, N-히드록시에틸-N-스테아르아미도글리신 나트륨 염, N-히드록시에틸-N-라우르아미도-베타-알라닌 나트륨 염, N-코코아미도-N-히드록시에틸-베타-알라닌 나트륨 염, 혼합된 지환식 아민(alicyclic amine) 및 이들의 에톡실화되고 설페이트화된 나트륨 염, 2-알킬-1-카르복시메틸-1-히드록시에틸-2-이미다졸리늄 히드록사이드 나트륨 염 또는 프리 산(free acid)이 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니며, 상기 열거된 알킬 기는 노닐, 운데실 및 헵타데실일 수 있다. 다른 유용한 양쪽성 계면활성제에는 1,1-비스(카르복시메틸)-2-운데실-2-이미다졸리늄 히드록사이드 디나트륨 염 및 올레산-에틸렌디아민 축합물, 프로폭실화되고 설페이트화된 나트륨 염, 및 아민 옥사이드 양쪽성 계면활성제가 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다.

#### 세척강화제 또는 워터 컨디셔너

[0031] 고체 세정제 조성물은, 축합된 포스페이트, 포스포네이트, 아미노카르복실산, 또는 폴리아크릴레이트를 포함하나 이들로 제한되지 않는, 소위 퀼레이트제 또는 격리제(예를 들어, 세척강화제)라 불리우는 하나 이상의 세척강화제를 포함할 수 있다. 일반적으로, 퀼레이트제는 금속 이온이 세정 조성물의 다른 세정 성분의 작용을 방해하지 않도록 천연수에서 일반적으로 확인된 금속 이온을 배위(즉, 결합)시킬 수 있는 분자이다. 퀼레이트제 또는 격리제일 수 있는 세척강화제에 대한 바람직한 첨가 수준은 약 0.1중량% 내지 약 70중량%, 약 1중량% 내지 약 60중량%, 또는 약 1.5중량% 내지 약 50중량%이다. 고체 세정제가 농축물로 제공되는 경우, 이 농축물은 대략 1중량% 내지 대략 60중량%, 대략 3중량% 내지 대략 50중량%, 및 대략 6중량% 내지 대략 45중량%의 세척강화제를 포함할 수 있다. 세척강화제에 대한 추가 범위는, 대략 3중량% 내지 대략 20중량%, 대략 6중량% 내지 대략 15중량%, 대략 25중량% 내지 대략 50중량%, 및 대략 35중량% 내지 대략 45중량%을 포함한다.

[0032] 축합된 포스페이트의 예에는 나트륨 및 칼륨 오르쏘포스페이트, 나트륨 및 칼륨 피로포스페이트, 나트륨 트리폴리포스페이트 및 나트륨 헥사메타포스페이트가 포함되지만 이들로 제한되지 않는다. 축합된 포스페이트는 조성물 내에 존재하는 프리 워터를 수화를 위한 물로 남김(fix)으로써 고체 세정제 조성물의 고형화를 제한된 정도로 보조할 수 있다.

[0033] 포스포네이트의 예에는 1-히드록시에탄-1,1-디포스폰산,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})[\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ ; 아미노트리(메틸렌포스폰산),  $\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_3$ ; 아미노트리(메틸렌포스포네이트), 나트륨 염(ATMP),  $\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{ONa})_2]_3$ ; 2-히드록시에틸이미노비스(메틸렌포스폰산),  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH}_2)]_2$ ; 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌포스폰산),  $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH}_2)]_2$ ; 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌포스포네이트), 나트륨 염(DTPMP),  $\text{C}_9\text{H}_{(28-x)}\text{N}_2\text{Na}_x\text{O}_{15}\text{P}_5$ (x = 7); 헥사메틸렌디아민(테트라메틸렌포스포네이트), 칼륨 염,  $\text{C}_{10}\text{H}_{(28-x)}\text{N}_2\text{K}_x\text{O}_{12}\text{P}_4$ (x = 6); 비스(헥사메틸렌)트리아민(펜타메틸렌포스폰산),  $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH}_2)]_2]_2$ ; 및 인산,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ 가 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 바람직한 포스포네이트 조합체는 ATMP와 DTPMP이다. 중화되거나 알칼리성 포스포네이트 또는 포스포네이트와 알칼리 공급원의 조합물을 이들을 혼합물로 첨가하기 전에, 포스포네이트가 첨가되어 중화 반응에 의해 열 또는 기체가 거의 발생하지 않거나 전혀 발생하지 않도록 하는 것이 바람직하다.

[0034] 고체 세정제 조성물은 인 비-함유 계열의 세척강화제를 함유할 수 있다. 다양한 성분이 미량의 인을 함유할 수 있긴 하지만, 인 비 함유로 간주되는 조성물은 일반적으로 의도적으로 첨가된 성분으로 포스페이트 또는 포스포네이트 세척강화제 또는 퀼레이트 성분을 포함하지 않는다. 시트레이트 또는 글루코네이트와 같은 카르복실레이트가 적합하다. NTA를 거의 함유하지 않거나 전혀 함유하지 않는 유용한 아미노카르복실산 물질에는 N-히드록시에틸아미노디아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 히드록시에틸렌디아민테트라아세트산, 디에틸렌트리아민펜타아세트산, N-히드록시에틸-에틸렌디아민트리아세트산(HEDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산

(DTPA), 및 카르복실산 치환기를 갖는 아미노 기를 지니는 다른 유사한 산이 포함되나 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0036] 위터 컨디셔닝용 중합체가 인 비 함유 세척강화제로 사용될 수 있다. 위터 컨디셔닝용 중합체의 예에는 폴리카르복실레이트가 포함되지만 이로 제한되지 않는다. 결합제 및/또는 위터 컨디셔닝용 중합체로서 사용될 수 있는 폴리카르복실레이트의 예에는 웬던트 카르복실레이트( $-CO_2^-$ ) 기, 예컨대 폴리아크릴산, 말레산, 말레산/올레핀 공중합체, 설플로화된 공중합체 또는 삼원혼성중합체, 아크릴/말레산 공중합체, 폴리메타크릴산, 아크릴산-메타크릴산 공중합체, 가수분해된 폴리아크릴아미드, 가수분해된 폴리메타크릴아미드, 가수분해된 폴리아미드-메타크릴아미드 공중합체, 가수분해된 폴리아크릴로니트릴, 가수분해된 폴리메타크릴로니트릴, 및 가수분해된 아크릴로니트릴-메타크릴로니트릴 공중합체가 포함되지만 이들로 제한되지 않는다. 퀄레이트제/격리제의 추가 논의에 대해서는, 본원에 참고로 포함된 문헌(Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, volume 5, pages 339-366 and volume 23, pages 319-320)을 참조하길 바란다. 이러한 물질은 또한 결정 개질제로 기능하기 위해서 화학양론량 미만의 수준에서 사용될 수 있다.

### 경화제

[0038] 고체 세정제 조성물은 또한 세척강화제에 추가하여 또는 이 세척강화제 형태로 경화제를 포함할 수 있다. 경화제는 조성물의 균일한 고형화에 상당히 기여하는 무기 또는 유기의 화합물 또는 화합물 계이다. 바람직하게는, 경화제는 세정제 및 조성물의 다른 활성 성분과 양립성이며, 유효량의 경도 및/또는 수용성을 가공된 조성물에 제공할 수 있다. 경화제는 또한, 혼합되고 고형화되는 경우 사용 중에 고체 세정제 조성물로부터 세정제의 균일한 용해를 제공하는 세정제 및 다른 성분과 균일한 매트릭스를 형성할 수 있어야 한다.

[0039] 고체 세정제 조성물에 포함된 경화제의 양은 하기 나열된 것을 포함하지만 이들로 제한되지 않는 인자들에 따라 가변될 것이다: 제조되는 고체 세정제 조성물의 유형, 고체 세정제 조성물의 성분, 조성물의 의도된 용도, 사용 중에 시간 경과에 따라 고체 조성물에 적용된 분산 용액의 품질, 분산 용액의 온도, 분산 용액의 경도, 고체 세정제 조성물의 물리적 크기, 다른 성분의 농도, 및 조성물 중 세정제의 농도. 고체 세정제 조성물에 포함된 경화제의 양은, 조성물의 세정제 및 다른 성분과 배합되어 연속 혼합 조건 하에서 그리고 경화제의 용점 이하의 온도에서 균일한 혼합물을 형성하기에 효과적인 것이 바람직하다.

[0040] 경화제가 혼합 중단 후 대략 30°C 내지 대략 50°C, 특히 대략 35°C 내지 대략 45°C의 주위 온도 하에서 고체 형태로 경화되는 세정제 및 다른 성분과 매트릭스를 형성하고, 이 혼합물이 대략 1분 내지 대략 3시간, 특히 대략 2분 내지 대략 2시간, 및 특히 대략 5분 내지 대략 1시간 내에 혼합 시스템으로부터 분배되는 것이 바람직하다. 외부 공급원으로부터의 최소량의 열이 혼합물에 인가되어 혼합물의 가공을 촉진시킬 수 있다. 고체 세정제 조성물에 포함된 경화제의 양은, 수성 매체 중에 놓이는 경우, 사용 동안 고형화된 조성물로부터 세정제의 요망되는 분배 속도를 달성하도록 가공된 조성물의 요망된 경도 및 요망된 조절된 가용 속도를 제공하기에 효과적인 것이 바람직하다.

[0041] 경화제는 유기 또는 무기 경화제일 수 있다. 바람직한 유기 경화제는 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 화합물이다. 폴리에틸렌 글리콜 경화제를 포함하는 고체 세정제 조성물의 고형화 속도는 적어도 부분적으로 조성물에 첨가된 폴리에틸렌 글리콜의 양 및 분자량에 따라 가변될 것이다. 적합한 폴리에틸렌 글리콜의 예에는, 일반식  $H(OCH_2CH_2)_nOH$ (여기서,  $n$ 은 15 초과, 특히 대략 30 내지 대략 1700이다)의 고체 폴리에틸렌 글리콜이 포함되지만 이것에 제한되는 것은 아니다. 전형적으로, 폴리에틸렌 글리콜은 대략 1,000 내지 대략 100,000의 분자량을 갖는, 특히 적어도 대략 1,450 내지 대략 20,000, 더욱 구체적으로는 대략 1,450 내지 대략 8,000의 분자량을 갖는 자유 유동형의 분말 또는 플레이크 형태의 고체이다. 폴리에틸렌 글리콜은 대략 1중량% 내지 75중량%, 및 구체적으로는 대략 3중량% 내지 대략 15중량%의 농도로 존재한다. 적합한 폴리에틸렌 글리콜 화합물에는 특히 PEG 4000, PEG 1450, 및 PEG 8000이 포함되나 이들로 제한되지 않고, PEG 4000 및 PEG 8000이 가장 바람직하다. 상업적으로 입수 가능한 고체 폴리에틸렌 글리콜의 예에는 텍사스 휴스턴에 소재한 유니온 카바이드 코포레이션(Union Carbide Corporation)으로부터 입수 가능한 CARBOWAX가 포함되지만 이로 제한되지 않는다.

[0042] 바람직한 무기 경화제는 수화 가능한 무기 염으로, 여기에는 황산염 및 중탄산염이 포함되나 이들로 제한되지 않는다. 무기 경화제는 대략 50중량% 이하, 구체적으로는 대략 5중량% 내지 대략 25중량%, 및 더욱 구체적으로는 대략 5중량% 내지 대략 15중량%의 농도로 존재한다.

[0043] 우레아 입자는 또한 고체 세정제 조성물에서 경화제로 사용될 수 있다. 조성물의 고형화 속도는 적어도 부분적으로, 조성물에 첨가되는 우레아의 양, 입도 및 형태를 포함하나 이들로 제한되지 않는 인자에 대해 가변될 것

이다. 예를 들어, 미립자 형태의 우레아가 세정제 및 다른 성분, 및 바람직하게는 소량이지만 유효량의 물과 배합될 수 있다. 우레아의 양 및 입도는, 우레아 및 다른 성분들을 용융 단계로 용융시키기 위해 외부 공급원으로부터 열을 인가하지 않고 균일한 혼합물을 형성하도록 세정제 및 다른 성분들과 배합하기에 효과적이다. 고체 세정제 조성물 중에 포함된 우레아의 양은, 수성 매체 중에 위치하는 경우 사용 중에 고형화된 조성물로부터 세정제의 요망된 분배 속도를 달성하도록 조성물의 요망된 경도 및 요망된 가용 속도를 제공하는데 효과적인 것이 바람직하다. 몇몇의 구체예에서, 조성물은 대략 5중량% 내지 대략 90중량%의 우레아, 구체적으로는 대략 8중량% 내지 대략 40중량%의 우레아, 및 더욱 구체적으로는 대략 10중량% 내지 대략 30중량%의 우레아를 포함한다.

[0044] 우레아는 프릴드 비드 또는 분말 형태로 되어 있을 수 있다. 프릴드 우레아는 예를 들어, 아카디안 소히오 컴퍼니 나이트로전 케미컬스 디비전(Arcadian Sohio Company, Nitrogen Chemical Division)으로부터 입수 가능한 것과 같은 약 8 내지 15 US 메시 범위의 입도의 혼합물로서 상업적 공급처로부터 일반적으로 입수 가능하다. 프릴드 형태의 우레아는 바람직하게는 단축 또는 이축 압출기, 텔레다인(Teledyne) 혼합기, 로쓰(Ross) 유화기 등과 같은 습식 분쇄기를 이용하여 바람직하게는 약 50 US 메시 내지 약 125 US 메시, 구체적으로는 약 75 내지 100 US 메시 입도로 감소되도록 분쇄된다.

#### 표백제

[0045] 기질을 표백하거나 증백시키기 위해 고체 세정제 조성물에 사용하기에 적합한 표백제에는, 세정 공정 하에서 전형적으로 접하게 되는 조건 하에서 활성 할로겐 종, 예컨대  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $-\text{OCl}^-$  및/또는  $-\text{OBr}^-$ 을 방출시킬 수 있는 표백용 화합물을 포함한다. 고체 세정제 조성물에 사용하기에 적합한 표백제에는 염소 함유 화합물, 예컨대 염소, 차아염소산염, 또는 클로라민이 포함되나 이들로 제한되는 것은 아니다. 할로겐 방출 화합물의 예에는 알칼리 금속 디클로로이소시아누레이트, 염소화된 트리나트륨 포스페이트, 알칼리 금속 차아염소산염, 모노클로라민 및 디클로라민이 포함되나 이들로 제한되는 것은 아니다. 캡슐화된 염소 공급원이 또한 조성물 내 염소 공급원의 안정성을 증가시키기 위해 사용될 수 있다[참조: 예를 들어 미국 특허 번호 제 4,618,914호 및 4,830,773호; 이의 개시 내용은 본원에 참고로 포함됨]. 표백제는 또한, 테트라아세틸에틸렌 디아민과 같은 활성화제와 함께 및 이 활성화제 없이, 과산소(peroxygen) 또는 활성 산소 공급원, 예컨대 과산화수소, 퍼보레이트, 탄산나트륨 퍼옥시히드레이트, 칼륨 퍼모노설페이트, 및 나트륨 퍼보레이트 모노- 및 테트라히드레이트일 수 있다. 농축물이 표백제를 포함하는 경우에, 표백제는 대략 0.1중량% 내지 대략 60중량%, 대략 1중량% 내지 대략 20중량%, 대략 3중량% 내지 대략 8중량%, 및 대략 3중량% 내지 대략 6중량%의 양으로 포함될 수 있다.

#### 충전제

[0046] 고체 세정제 조성물은 세정제 자체로서 작용하지 않지만 세정제와 상호작용하여 조성물의 전체 세정 능력을 향상시키는 유효량의 세정제 충전제를 포함할 수 있다. 본 발명의 세정제 조성물에 사용하기에 적합한 세정제 충전제의 예에는 황산나트륨, 염화나트륨, 전분 및 당이 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 농축물이 세정제 충전제를 포함하는 경우, 상기 충전제는 대략 50중량% 이하, 대략 1중량% 내지 대략 30중량%, 또는 대략 1.5중량% 내지 대략 25중량%의 양으로 포함될 수 있다.

#### 거품제거제

[0047] 거품의 안정성을 감소시키기 위한 거품제거제가 또한 도자기세척용 조성물에 포함될 수 있다. 거품제거제의 예에는 에틸렌 옥사이드/프로필렌 블록 공중합체, 예컨대 명칭 플루로닉 N-3으로 입수 가능한 것들; 실리콘화합물, 예컨대 폴리디메틸실록산, 및 명칭 아빌(Abil) B9952로 입수 가능한 것과 같은 작용화된 폴리디메틸실록산에 분산된 실리카; 지방산 아미드, 탄화수소 액스, 지방산, 지방산 에스테르, 지방산 알콜, 지방산 소프(soap), 에톡실레이트, 미네랄 오일, 폴리에틸렌 글리콜 에스테르, 및 알킬 포스포네이트 에스테르, 예컨대 모노스테아릴 포스페이트가 포함되나 이들로 제한되지 않는다. 거품제거제에 대한 논의는 예를 들어 마틴(Martin) 등의 미국 특허 번호 제 3,048,548호, 브루넬(Brunelle) 등의 미국 특허 번호 제 3,334,147호, 및 루(Rue) 등의 미국 특허 번호 제 3,442,242호에서 확인될 수 있는데, 상기 특허 명세서의 개시 내용은 본원에 참고로 포함된다. 농축물이 거품제거제를 포함하는 경우, 거품제거제는 대략 0.0001중량% 내지 대략 10중량%, 대략 0.001중량% 내지 대략 5중량%, 또는 대략 0.01중량% 내지 대략 1.0중량%의 양으로 제공될 수 있다.

#### 재침전 방지제

[0051] 본 발명의 고체 세정제 조성물은 세정 용액 중에 오물의 지속적인 혼탁을 촉진시키고 제거된 오물이 세정시킬

[0052] 본 발명의 고체 세정제 조성물은 세정 용액 중에 오물의 지속적인 혼탁을 촉진시키고 제거된 오물이 세정시킬

기판 상으로 재침전되는 것을 방지하기 위해 재침전 방지제를 포함할 수 있다. 적합한 재침전 방지제의 예에는 폴리아크릴레이트, 스티렌 말레산 무수물 공중합체, 셀룰로스 유도체, 예컨대 히드록시에틸 셀룰로스, 및 히드록시 프로필 셀룰로스가 포함되나 이들로 제한되지 않는다. 농축물이 재침전 방지제를 포함하는 경우에, 이 재침전 방지제는 대략 0.5중량% 내지 대략 10중량%, 및 대략 1중량% 내지 대략 5중량%의 양으로 포함될 수 있다.

#### [0053] 안정화제

본 발명의 고체 세정제 조성물은 또한 안정화제를 포함할 수 있다. 적합한 안정화제의 예에는 보레이트, 칼슘/마그네슘 이온, 프로필렌 글리콜, 및 이들의 혼합물이 포함되나 이들로 제한되지 않는다. 농축물은 안정화제를 포함할 필요는 없지만, 농축물이 안정화제를 포함하는 경우 이 안정화제는 농축물의 목적하는 안정화 수준을 제공하는 양으로 포함될 수 있다. 안정화제의 예시적인 범위는 대략 20중량% 이하, 대략 0.5중량% 내지 대략 15중량%, 및 대략 2중량% 내지 대략 10중량%를 포함한다.

#### [0055] 분산제

본 발명의 고체 세정제 조성물은 또한 분산제를 포함할 수 있다. 고체 세정제 조성물에 사용될 수 있는 적합한 분산제의 예에는 말레산/올레핀 공중합체, 폴리아크릴산, 및 이의 혼합물이 포함되나 이들로 제한되는 것은 아니다. 농축물은 분산제를 포함할 필요는 없지만, 분산제가 포함되는 경우 이는 요망되는 분산제 특성을 제공하는 양으로 포함될 수 있다. 농축물 중 분산제의 예시적인 범위는 대략 20중량% 이하, 대략 0.5중량% 내지 대략 15중량%, 및 대략 2중량% 내지 대략 9중량%일 수 있다.

#### [0057] 효소

본 발명의 고체 세정제 조성물에 포함될 수 있는 효소는 전분 및/또는 단백질 얼룩을 제거하는데 도움주는 그러한 효소가 포함된다. 효소의 예시적인 유형에는 프로테아제, 알파-아밀라아제 및 이들의 혼합물이 포함되나 이들로 제한되는 것은 아니다. 사용될 수 있는 프로테아제의 예에는 바실루스 리체니포르믹스, 바실루스 레누스, 바실루스 알칼로필루스, 및 바실루스 아밀로리케파세인으로부터 유래한 것들이 포함되나 이들로 제한되는 것은 아니다. 알파-아밀라아제의 예에는 바실루스 서브틸리스, 바실루스 아밀로리케파세인스 및 바실루스 리체니포르미스가 포함된다. 농축물은 효소를 포함할 필요는 없지만, 농축물이 효소를 포함하는 경우 이는 고체 세정제 조성물이 사용 조성물로 제공되는 경우 요망되는 효소 활성을 제공하는 양으로 포함될 수 있다. 농축물 중 효소의 예시적인 범위는 대략 15중량% 이하, 대략 0.5중량% 내지 대략 10중량%, 및 대략 1중량% 내지 대략 5중량%를 포함한다.

#### [0059] 유리 및 금속 부식 억제제

본 발명의 고체 세정제 조성물은 금속 부식 억제제를 대략 50중량% 이하, 대략 1중량% 내지 대략 40중량%, 또는 대략 3중량% 내지 대략 30중량%의 양으로 포함할 수 있다. 상기 부식 억제제는, 부식 억제제가 존재하지 않는 점을 제외하고는 다른 것은 동일한 사용 용액에 대한 유리의 부식을 및/또는 에칭율보다 작은 유리의 부식을 및/또는 에칭율을 나타내는 사용 용액을 제공하기에 충분한 양으로 고체 세정제 조성물 중에 포함된다. 사용 용액은 요망되는 부식 억제 특성을 제공하도록 적어도 대략 6백만분율(ppm)의 부식 억제제를 포함할 것으로 예상된다. 더욱 많은 양의 부식 억제제가 유해한 효과 없이 사용 용액 중에 사용될 수 있을 것으로 예상된다. 특정 시점에서, 부식 억제제 농도가 증가할수록 부식 및/또는 에칭 내성이 증가하는 첨가제의 효과가 상실될 것이고, 부가적인 부식 억제제는 고체 세정제 조성물의 사용 비용을 단순히 증가시킬 것으로 예상된다. 사용 용액은 대략 6ppm 내지 대략 300ppm의 부식 억제제, 및 대략 20ppm 내지 대략 200ppm의 부식 억제제를 포함할 수 있다. 적합한 부식 억제제의 예에는 알루미늄 이온 공급원과 아연 이온 공급원의 조합, 및 알칼리성 금속 실리케이트 또는 이의 수화물이 포함되나 이들로 제한되는 것은 아니다.

부식 억제제는 알루미늄 이온 공급원과 아연 이온 공급원의 조합물을 청할 수 있다. 알루미늄 이온 공급원 및 아연 이온 공급원은 각각 알루미늄 이온 및 아연 이온을 제공하는데, 이 때 고체 세정제 조성물이 사용 용액 형태로 제공된다. 부식 억제제의 양은 알루미늄 이온 공급원 및 아연 이온 공급원의 합한 양을 기초로 계산된다. 사용 용액 중에서 알루미늄 이온을 제공하는 임의의 것을 알루미늄 이온 공급원이라 청할 수 있고, 사용 용액 중에 제공되는 경우 아연 이온을 제공하는 임의의 것을 아연 이온 공급원이라 청할 수 있다. 알루미늄 이온 공급원 및/또는 아연 이온 공급원이 반응하여 알루미늄 이온 및/또는 아연 이온을 형성시킬 필요는 없다. 알루미늄 이온은 알루미늄 이온 공급원으로 간주될 수 있고, 아연 이온은 아연 이온 공급원으로 간주될 수 있다. 알루미늄 이온 공급원 및 아연 이온 공급원은 유기 염, 무기 염, 및 이들의 혼합물로 제공될 수 있다. 알루미늄 이온 공급원의 예에는 알루미늄 염, 예컨대 나트륨 알루미네이트, 알루미늄 브로마이드, 알루미늄 클로레이트,

알루미늄 클로라이드, 알루미늄 요오다이드, 알루미늄 니트레이트, 알루미늄 살레이트, 알루미늄 아세테이트, 알루미늄 포르메이트, 알루미늄 타르트레이트, 알루미늄 락테이트, 알루미늄 올레이트, 알루미늄 브로메이트, 알루미늄 보레이트, 알루미늄 칼륨 살레이트, 알루미늄 아연 살레이트, 및 알루미늄 포스레이트가 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 아연 이온 공급원의 예에는 아연 염, 예컨대 아연 클로라이드, 아연 살레이트, 아연 니트레이트, 아연 요오다이드, 아연 티오시아네이트, 아연 플루오로실리케이트, 아연 디크로메이트, 아연 클로레이트, 나트륨 징케이트, 아연 글루코네이트, 아연 아세테이트, 아연 벤조에이트, 아연 시트레이트, 아연 락테이트, 아연 포르메이트, 아연 브로메이트, 아연 브로마이드, 아연 플루오라이드, 아연 플루오로실리케이트, 및 아연 살리실레이트가 포함되나 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0062] 본 출원인은 사용 용액 중에서 아연 이온에 대한 알루미늄 이온의 비를 조절함으로써, 성분을 단독으로 사용하는 경우와 비교하여 유리제품 및 도자기의 부식 및/또는 에칭을 감소시킬 수 있음을 발견하였다. 즉, 알루미늄 이온과 아연 이온의 조합으로 부식 및/또는 에칭의 감소에서 상승효과를 제공할 수 있다. 아연 이온 공급원에 대한 알루미늄 이온 공급원의 비는 상승효과를 제공하도록 조절될 수 있다. 일반적으로 사용 용액 중에서 아연 이온에 대한 알루미늄 이온의 중량 비는 적어도 대략 6:1일 수 있고, 대략 1:20 미만일 수 있고, 대략 2:1 내지 대략 1:15일 수 있다.

[0063] 유효량의 알칼리 금속 실리케이트 또는 이의 수화물은 금속 보호 성능을 갖는 안정한 고체 세정제 조성물을 형성시키기 위해 본 발명의 조성물 및 방법에 사용될 수 있다. 본 발명의 조성물에 사용된 실리케이트는 통상적으로 고체 세정제 제형에 사용되어 오던 것들이다. 예를 들어, 전형적인 알칼리 금속 실리케이트는 무수성이거나 바람직하게는 수화를 위한 물을 함유하는(대략 5중량% 내지 대략 25중량%, 구체적으로 대략 15중량% 내지 대략 20중량%의 수화용 물) 그러한 분말, 미립자 또는 과립 형태의 실리케이트이다. 이러한 실리케이트는 바람직하게는 나트륨 실리케이트이며, 각각 대략 1:1 내지 대략 1:5의  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  비를 지니며, 전형적으로 대략 5중량% 내지 대략 25중량%의 양으로 이용가능한 물을 함유한다. 일반적으로, 실리케이트는 대략 1:1 내지 대략 1:3.75, 구체적으로는 대략 1:1.5 내지 대략 1:3.75, 및 가장 구체적으로는 대략 1:1.5 내지 대략 1:2.5의  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  비를 갖는다. 대략 1:2의  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  비를 가지며 대략 16중량% 내지 대략 22중량%의 수화용 물을 함유하는 실리케이트가 가장 바람직하다. 예를 들어, 그러한 실리케이트는 GD 실리케이트로서 분말 형태로 그리고 브리테실(Britesil) H-20으로서 과립 형태로 입수가능한데, 이들은 모두 펜실베니아 밸리 포지에 소재한 피큐 코포레이션(PQ Corporation)으로부터 입수가능하다. 이러한 비들은 단일 실리케이트 조성물 또는 배합 시에 바람직한 비를 생성하는 실리케이트의 배합물을 사용하여 얻어질 수 있다. 바람직한 비, 대략 1:1.5 내지 대략 1:2.5의  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  비의 수화된 실리케이트가 최적의 금속 보호력을 제공하며 고체 세정제를 신속하게 형성하는 것으로 확인되었다. 수화된 실리케이트가 바람직하다.

[0064] 실리케이트는 금속 보호를 제공하기 위해 고체 세정제 조성물 중에 포함될 수 있지만, 이는 알칼리성을 제공하고 재침전 방지제로 추가적으로 기능하는 것으로 또한 공지되어 있다. 실리케이트의 예에는 나트륨 실리케이트 및 칼륨 실리케이트가 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 고체 세정제 조성물은 실리케이트 없이 제공될 수 있으나, 실리케이트가 포함되는 경우에 이들은 요망되는 금속 보호력을 제공하는 양으로 포함될 수 있다. 농축물은 적어도 대략 1중량%, 적어도 대략 5중량%, 적어도 대략 10중량%, 및 적어도 대략 15중량%의 양으로 실리케이트를 포함할 수 있다. 또한, 농축물 내 다른 성분에 대한 충분한 공간을 제공하기 위해, 실리케이트 성분은 대략 34중량% 미만, 대략 25중량% 미만, 대략 20중량% 미만, 및 대략 15중량% 미만의 수준에서 제공될 수 있다.

#### 방향제 및 염료

[0066] 다양한 염료, 향료를 포함하는 취기제, 및 다른 심미성 향상제가 또한 상기 조성물 내에 포함될 수 있다. 조성물의 외관을 변경시키기 위해 포함될 수 있는 적합한 염료에는 인도 아메다바드에 소재한 맥 다이-켐 인더스트리즈(Mac Dye-Chem Industries)로부터 입수가능한 다이렉트 블루 86; 펜실베니아 피츠버그에 소재한 모베이 케미컬 코포레이션(Mobay Chemical Corporation)으로부터 입수가능한 파스투솔(Fastusol) 블루; 뉴저지 웨인에 소재한 아메리칸 시안아미드 컴퍼니(American Cyanamid Company)로부터 입수가능한 애씨드 오렌지 7; 뉴저지 프린스턴에 소재한 샌도즈(Sandoz)로부터 입수가능한 베이직 바이올렛 10 및 샌돌란(Sandolan) 블루/애씨드 블루 182; 독일 리젠타우프에 소재한 케모스 게엠베하(Chemos GmbH)로부터 입수가능한 애씨드 엘로 23; 미주리 세인트 루이스에 소재한 시그마 케미컬스(Sigma Chemicals)로부터 입수가능한 애씨드 엘로 17; 일리노이 시카고에 소재한 케이스톤 아날린 앤드 케미컬(Keyston Analine and Chemical)로부터 입수가능한 캡(Sap) 그린 및 메타닐(Metanil) 엘로; 오하이오 신시내티에 소재한 에머랄드 힐튼 데이비스, 엘엘씨(Emerald Hilton Davis, LLC)로

부터 입수가능한 애씨드 블루 9; 뉴저지 네워크에 소재한 캐피톨 컬러 앤드 케미컬 컴퍼니(Capitol Color and Chemical Company)로부터 입수가능한 히솔 패스트 레드 앤드 플루오로세인(Hisol Fast Red and Fluorescein); 및 노쓰캐롤라이나 그린보로에 소재한 시바 스페셜티 케미컬스 코포레이션(Ciba Specialty Chemicals Corporation)으로부터 입수가능한 애씨드 그린 25가 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0067] 조성물에 포함될 수 있는 방향제 또는 향료에는 테르페노이드, 예컨대 시트로넬롤, 알데히드, 예컨대 아밀 신남 알데히드, 자스민, 예컨대 C1S-쟈스민 또는 자스말, 및 바닐린이 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다.

### 증점제

[0069] 고체 세정제 조성물은 유동성 개질제 또는 증점제를 포함할 수 있다. 상기 유동성 개질제는 하기 기능을 제공할 수 있다: 조성물의 점도 증가; 분무 노즐을 통해 분배하는 경우 액체 사용 용액의 입도 증가; 사용 용액에 표면에 대해 수직으로 매달리는 능력(vertical cling)의 제공; 사용 용액 내에서 입자 혼탁을 제공; 또는 사용 용액의 증발 속도 감소.

[0070] 유동성 개질제는 유사 가소성인 사용 조성물을 제공할 수 있는데, 즉 사용 조성물 또는 물질이 교란되지 않고 남아있는 경우(전단 모드에서) 이 조성물 또는 물질은 높은 점도를 유지한다. 그러나, 전단되면, 이 물질의 점도는 실질적으로 그러나 가역적으로 감소한다. 전단 작용이 제거되면, 점성은 회복된다. 이러한 특성에 의해 물질이 분무 헤드를 통해 적용될 수 있다. 노즐을 통해 분무되면, 물질이 압력의 영향 하에서 공급 튜브 위에서 분무 헤드 내로 드로잉되고 펌프 작용 분무기에서 펌프 작용으로 전단됨에 따라 이 물질은 전단된다. 어느 경우든, 점도는, 물질의 상당량이 이 물질을 오염된 표면에 도포하는데 사용된 분무 장치를 이용하여 도포될 수 있는 지점까지 강하될 수 있다. 그러나, 일단 물질이 오염된 표면 위에 놓이게 되기만 하면, 물질은, 이 물질이 오염물 상의 적소에 유지되게 하는 높은 점도를 회복할 수 있다. 바람직하게는, 물질이 표면에 도포되어, 경화되거나 베이킹된 오염물(hardened or baked-on soil)을 리프팅하고 제거하기에 충분한 농도에서 세정 성분을 제공하는 물질의 실질적인 코팅을 생성할 수 있다. 수직 또는 경사진 표면 상에서 오염물과 접촉하는 경우에, 증점제들은 세정제의 다른 성분과 함께 중력의 작용 하에서 상기 물질의 적하(dripping), 쳐짐, 슬럼핑(slumping) 또는 다른 이동을 최소화한다. 이 물질은, 물질의 점도가 상당량의 막 형태 물질과 오염물 사이의 접촉을 최소한 1분, 구체적으로는 5분 이상 유지시키는데 적절하도록 제형화되어야 한다.

[0071] 적합한 증점제 또는 유동성 개질제의 예는 고분자 증점제이며, 이의 예에는 식물성 또는 동물성 원천으로부터 유래한 중합체 또는 천연 중합체 또는 검이 포함되나 이들로 제한되는 것은 아니다. 그러한 물질은 다당류, 예컨대 상당한 증점력을 보유한 거대 다당류 분자일 수 있다. 증점제 또는 유동성 개질제는 또한 점토를 포함한다.

[0072] 실질적으로 가용성인 고분자 증점제가 사용 조성물에 증가된 점성 또는 증가된 전도성을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 본 발명의 수성 조성물에 대한 고분자 증점제의 예에는 카르복실화된 비닐 중합체, 예컨대 폴리아크릴산 및 이의 나트륨 염, 에톡실화된 셀룰로스, 폴리아크릴아미드 증점제, 가교된 크산탄 조성물, 나트륨 알기네이트 및 알긴 생성물, 히드록시프로필 셀룰로스, 히드록시에틸 셀룰로스, 및 일부 상당한 비율의 수 용해도를 갖는 다른 유사한 수성 증점제가 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 적합한 상업적으로 입수가능한 증점제의 예에는 펜실베니아 필라델피아에 소재한 롬 앤드 하스 컴퍼니(Rohm and Haas Company)로부터 입수가능한 아쿠솔(Acusol); 및 노스캐롤라이나 샤토테에 소재한 비. 에프. 굿리치(B.F. Goodrich)로부터 입수가능한 카르보폴(Carbopol)이 포함되나 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0073] 적합한 고분자 증점제의 예에는 다당류가 포함되나 이로 제한되지 않는다. 적합한 상업적으로 입수가능한 다당류의 예에는 캘리포니아 샌디에고에 소재한 켈토 디비전 오브 머크(Kelco Division of Merck)로부터 입수가능한 디우탄(Diutan)이 포함되나 이로 제한되지 않는다. 고체 세정제 조성물에 사용하기 위한 증점제는 폴리비닐 알콜 증점제, 예컨대 충분히 가수분해된(98.5몰 초과의 아세테이트가 -OH 작용기로 대체됨) 폴리비닐 알콜 증점제를 추가로 포함한다.

[0074] 특히 적합한 다당류의 예에는 크산탄이 포함되나 이로 제한되지 않는다. 그러한 크산탄 중합체는 이들의 높은 수 용해도 및 우수한 증점력 때문에 바람직하다. 크산탄은 크산토모나스 캄페스트라스의 세포외 다당류이다. 크산탄은 옥수수 당 또는 다른 옥수수 감미제 부산물에 기초한 발효에 의해 만들어질 수 있다. 크산탄은 셀룰로스에서 확인되는 것과 유사한 폴리 베타-(1-4)-D-글루코파라노실 주쇄를 포함한다. 크산탄 검 및 이의 유도체의 수성 분산액은 새롭고 우수한 유동학적 특성을 나타낸다. 저농도의 검은 비교적 높은 점성을 갖는데, 이 점은 이 검이 경제적으로 사용될 수 있게 한다. 크산탄 검 용액은 높은 유사 가소성을 나타내는데, 즉 광범위

한 농도에 걸쳐 즉각적으로 가역적인 것으로 일반적으로 이해되는 신속한 전단담화(shear thinning)가 일어난다. 비-전단된 물질은 pH와 독립적이며 광범위한 온도와 무관한 것으로 보이는 점도를 갖는다. 바람직한 크산탄 물질은 가교된 크산탄 물질을 포함한다. 크산탄 중합체는, 거대 다당류 분자의 히드록실 작용기와 반응성인 광범위한 공지된 공유 반응하는 가교제로 가교될 수 있고, 또한 2가, 3가 또는 다가 금속 이온을 이용하여 가교될 수 있다. 그러한 가교된 크산탄 겔은 미국 특허 번호 제 4,782,901호에 개시되어 있는데, 이 특허 명세서는 본원에 참고로 포함된다. 크산탄 물질에 대해 적합한 가교제에는 금속 양이온, 예컨대  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Sb^{+3}$ ,  $Zr^{+4}$  및 다른 전이 금속이 포함되나 이들로 제한되는 것은 아니다. 적합한 상업적으로 입수 가능한 크산탄의 예에는 캘리포니아 샌디에고에 소재한 켈코 디비전 오브 머크로부터 입수 가능한 켈트롤(KELTROL)<sup>®</sup>, 켈잔(KELZAN)<sup>®</sup> AR, 켈잔<sup>®</sup> D35, 켈잔<sup>®</sup> S, 켈잔<sup>®</sup> XZ가 포함되나 이들로 제한되는 것은 아니다. 공지된 유기 가교제가 또한 사용될 수 있다. 바람직한 가교된 크산탄은 켈잔<sup>®</sup> AR인데, 이는 분무시 거대한 입도의 연무 또는 에어로졸을 생성할 수 있는 유사 가소성 사용 용액을 제공한다.

#### [0075] 사용 방법

[0076] 일반적으로, 본 발명의 고형화 매트릭스를 이용한 고체 세정제 조성물은 폴리카르복실산 중합체, 탄산나트륨, 물 및 임의의 추가적인 기능성 성분을 배합하고, 이 성분들을 상호작용시키고 고형화시킴으로써 형성될 수 있다. 예를 들어, 제 1 구체예에서, 고체 세정제 조성물은 폴리카르복실산 중합체, 물, 세척강화제, 탄산나트륨 및 계면활성제를 포함할 수 있다. 하나의 예시적인 구체예에서, 고체 세정제 조성물은 약 1중량% 내지 약 15중량%의 폴리카르복실산 중합체, 구체적으로 약 2중량% 내지 약 12중량%의 폴리카르복실산 중합체, 및 더욱 구체적으로는 약 5중량% 내지 약 10중량%의 폴리카르복실산 중합체를 포함한다. 다른 예시적인 구체예에서, 고체 세정제 조성물은 약 2중량% 내지 약 50중량%의 물, 구체적으로 약 2중량% 내지 약 40중량%의 물, 및 더욱 구체적으로는 약 2중량% 내지 약 35중량%의 물을 포함한다. 다른 예시적인 구체예에서, 고체 세정제 조성물은 약 40중량% 미만의 세척강화제, 구체적으로는 30중량% 미만의 세척강화제, 및 더욱 구체적으로는 약 25중량% 미만의 세척강화제를 포함한다. 다른 예시적인 구체예에서, 고체 세정제 조성물은 약 20중량% 내지 약 70중량%의 탄산나트륨, 구체적으로 약 25중량% 내지 약 65중량%의 탄산나트륨, 및 더욱 구체적으로는 약 45중량% 내지 약 65중량%의 탄산나트륨을 포함한다. 다른 예시적인 구체예에서, 고체 세정제 조성물은 약 0.5중량% 내지 약 10중량%의 계면활성제, 구체적으로 약 0.75중량% 내지 약 8중량%의 계면활성제, 및 더욱 구체적으로는 약 1중량% 내지 약 5중량%의 계면활성제를 포함한다.

[0077] 몇몇의 구체예에서, 물 및 폴리카르복실산 중합체의 상대 량이 조성물 내에서 조절된다. 고형화 매트릭스 및 추가적인 기능성 성분들은 탄산나트륨과 물의 화학 반응으로 인해 고체 형태로 경화된다. 고형화 매트릭스가 고형화됨에 따라, 결합제 조성물은 성분들을 결합시키고 고형화시키도록 형성될 수 있다. 성분의 적어도 일부가 회합되어(associate) 결합제를 형성하는 한편, 잔여량의 성분들은 고체 조성물의 잔여물을 형성한다. 고형화 과정은 성형되거나 주조된 조성물의 사이즈, 조성물 성분, 및 조성물의 온도를 포함하나 이로 제한되지 않는 인자들에 따라 좌우되지만, 몇분에서 약 6시간까지 지속될 수 있다.

[0078] 고형화 매트릭스를 이용하여 형성된 고체 세정제 조성물은 회분식 또는 연속식 혼합 시스템을 이용하여 생성된다. 하나의 예시적인 구체예에서, 단축 또는 이축 압출기가 높은 전단력에서 하나 이상의 세정제를 배합하고 혼합시켜 균일한 혼합물을 형성시키기 위해 사용된다. 몇몇의 구체예에서, 가공 온도는 성분의 용점 이하이다. 가공된 혼합물은 성형, 주조 또는 다른 적합한 수단에 의해 혼합기로부터 분배될 수 있고, 그 결과 세정제 조성물이 고체 형태로 경화된다. 매트릭스의 구조는 이의 경도, 용점, 물질 분포, 결정 구조 및 당업자에게 공지된 방법에 따른 다른 유사한 특성에 따라 특성결정될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 방법에 따라 가공된 고체 세정제 조성물은 이의 부피(mass)를 통한 성분 분포에 대해 실질적으로 균일하며 치수적으로 안정하다.

[0079] 구체적으로, 성형 공정에서, 액체 및 고체 성분이 최종 혼합 시스템 내로 도입되고, 성분들이 이의 부피를 통해 분산되는 실질적으로 균일한 반-고체 혼합물을 형성할 때까지 연속적으로 혼합된다. 하나의 예시적인 구체예에서, 성분들은 적어도 대략 5초 동안 혼합 시스템에서 혼합된다. 그 후 혼합물은 혼합 시스템으로부터 다이 또는 다른 형상화 수단 내로 또는 이를 통해 배출된다. 생성물은 그 후 포장된다. 하나의 예시적인 구체예에서, 성형된 조성물은 대략 1분 내지 대략 3시간 내에 고체 형태로 경화되기 시작한다. 특히, 성형된 조성물은 대략 1분 내지 1분 내지 대략 2시간 내에 고체 형태로 경화되기 시작한다. 더욱 구체적으로, 성형된 조성물은 대략 1분 내지 대략 20분 내에 고체 형태로 경화되기 시작한다.

[0080] 특히, 주조 공정에서, 액체 및 고체 성분들은 최종 혼합 시스템 내로 도입되고 상기 성분들은, 이 성분들이 이의 부피를 통해 분배되는 실질적으로 균일한 액체 혼합물을 형성할 때까지 연속적으로 혼합된다. 하나의 예시적인 구체예에서, 성분들은 혼합 시스템에서 적어도 대략 60초 동안 혼합된다. 일단 혼합이 완료되면 생성물은 포장 용기로 이동하는데, 여기서 고형화가 일어난다. 하나의 예시적인 구체예에서, 주조된 조성물은 대략 1분 내지 대략 3시간 내에 고체 형태로 경화되기 시작한다. 구체적으로, 주조된 조성물은 대략 1분 내지 대략 2시간 내에 고체 형태로 경화되기 시작한다. 더욱 구체적으로, 주조된 조성물은 대략 1분 내지 대략 20분 이내에 고체 형태로 경화되기 시작한다.

[0081] 용어 "고체 형태"는, 경화된 조성물이 유동하지 않고, 적당한 응력 또는 압력 또는 순수 중력 하에서 실질적으로 이의 형태를 유지함을 의미한다. 고체 주조된 조성물의 경화 정도는, 상대적으로 치밀하고 견고한 융합된 고체 생성물, 예를 들어 유사 콘크리트의 경화도에서부터, 경화된 페이스트의 경화도까지의 특징되는 범위일 수 있다. 또한, 용어 "고체"는 고체 세정제 조성물의 저장 및 사용에 대한 예상된 조건 하에서 세정제 조성물의 상태를 의미한다. 일반적으로, 세정제 조성물은 대략 100°F 이하 및 구체적으로는 대략 120°F 초과의 온도에 노출되는 경우 고체 형태로 유지될 수 있을 것으로 예상된다.

[0082] 생성되는 고체 세정제 조성물은 주조된 고체 생성물; 압출, 몰딩 또는 성형된 고체 펠릿, 블록, 정제, 분말, 과립, 플레이크를 포함하나 이들로 제한되지 않는 형태를 취할 수 있거나, 성형된 고체는 그 후 분쇄되거나 분말, 과립 또는 플레이크로 성형될 수 있다. 하나의 예시적인 구체예에서, 고형화 매트릭스에 의해 형성된 압출된 펠릿 물질은 대략 50g 내지 대략 250g의 중량을 지니며, 고형화 매트릭스에 의해 형성된 압출된 고체는 대략 100g 이상의 중량을 지니며, 고형화 매트릭스에 의해 형성된 고체 블록 세정제는 대략 1kg 내지 대략 10kg의 질량을 갖는다. 상기 고체 조성물은 기능성 물질의 안정화된 공급원을 제공한다. 몇몇의 구체예에서, 고체 생성물은 예를 들어 수성 또는 다른 매체 중에 용해되어 농축된 및/또는 사용 용액을 형성할 수 있다. 이 용액은 후속 사용 및/또는 회석을 위해 저장소로 향할 수 있거나, 사용 지점에 직접 적용될 수 있다.

[0083] 특정 구체예에서, 고체 세정제 조성물은 단위 용량 형태로 제공된다. 단위 용량은 전체 단위가 1회의 세척 주기 동안에 사용되도록 크기화된 고체 세정제 조성물 단위를 청한다. 고체 세정제 조성물이 단위 용량으로 사용되면, 이는 전형적으로 대략 1g 내지 대략 50g의 크기를 갖는 주조된 고체, 압출된 펠릿, 또는 정제로 제공된다.

[0084] 다른 구체예에서, 고체 세정제 조성물은 다수 사용을 위한 고체 형태, 예컨대 블록 또는 복수개의 펠릿으로 제공되며, 이들은 다중 세척 주기를 위한 수성 세정제 조성물을 생성시키기 위해 반복적으로 사용될 수 있다. 특정 구체예에서, 고체 세정제 조성물은 대략 5g 내지 대략 10kg의 질량을 갖는 주조된 고체, 압출된 블록 또는 정제로 제공된다. 특정 구체예에서, 고체 세정제 조성물의 다중 사용 형태는 대략 1kg 내지 대략 10kg의 질량을 갖는다. 추가의 구체예에서, 고체 세정제 조성물의 다중 사용 형태는 대략 5kg 내지 대략 8kg의 질량을 갖는다. 다른 구체예에서, 고체 세정제 조성물의 다중 사용 형태는 대략 5g 내지 대략 1kg, 또는 대략 5g 내지 대략 500g의 질량을 갖는다.

[0085] 세정제 조성물이 고체 생성물로 성형될 수 있는 것으로 논의하고 있지만, 세정제 조성물은 또한 페이스트 형태로도 제공될 수 있다. 농축물이 페이스트 형태로 제공되는 경우, 세정제 조성물의 완전한 고형화가 일어나지 않도록 충분한 물이 세정제 조성물에 첨가된다. 또한, 성분의 목적하는 분포를 유지하도록 분산제 및 다른 성분들이 세정제 조성을 내로 혼입될 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0086] 본 발명의 범주 내에서의 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 자명할 것이기 때문에, 본 발명을 단지 예시로서 의도되는 하기 실시예에서 더욱 구체적으로 설명한다. 달리 정의되지 않으면, 하기 실시예에서 기록된 모든 부, 퍼센트 및 비는 중량을 기초로 한 것이고, 실시예에 사용된 모든 시약들은 하기된 화학물질 공급업체로부터 얻어진 것이거나 이로부터 입수될 수 있거나, 또는 통상적인 기술로 합성될 수 있다.

[0087] 실시예 1, 2 및 3, 및 비교예 A에서 생성된 조성물의 특성을 결정하기 위해 하기 시험 방법이 사용되었다:

#### 성형된 생성물에 대한 치수안정성 시험

[0089] 고형화 매트릭스 부분으로서 폴리카르복실산 중합체를 이용하여 대략 50g의 생성물 배치(batch)를, 먼저 정제를 대략 20초 동안 대략 1000 제곱인치 당 파운드(psi)에서 다이 중에서 압착시켜 정제를 형성하였다. 정제의 직경 및 높이를 측정하고 기록하였다. 정제를 하루 동안 실온에서 유지시킨 다음, 대략 120°F의 온도에서 오븐

내에 위치시켰다. 정제를 오븐으로부터 제거한 후에, 정제의 직경 및 높이를 측정하고 기록하였다. 대략 2% 미만의 팽창 또는 성장이 존재한 경우 정제는 치수 안정성을 나타내는 것으로 간주되었다.

[0090] 실시예 1, 2 및 3, 및 비교예 A

실시예 1, 2, 및 3은 고형화 매트릭스로서 폴리카르복실산 중합체를 사용하는 본 발명의 조성물이다. 특히 고형화 매트릭스 부분으로, 실시예 1, 2 및 3의 조성물은 각각 폴리카르복실산 중합체, 개질된 폴리카르복실산 중합체, 및 폴리말레산 중합체를 사용하였다. 또한, 실시예 1, 2 및 3의 조성물은 또한 표 1에 기재된 성분 농도(중량%)의 탄산나트륨(소다회 또는 중회(dense ash)), 중탄산나트륨, 나트륨 메타실리케이트, 세척강화제, 계면활성제, 거품제거제, 수산화나트륨 및 물을 포함하였다. 상기 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 나트륨 메타실리케이트, 세척강화제, 계면활성제, 및 거품제거제를 사전 혼합하여 분말 프리믹스를 형성시키고, 폴리카르복실산 중합체, 수산화나트륨 및 물을 사전 혼합하여 액체 프리믹스를 형성시켰다. 분말 프리믹스 및 액체 프리믹스를 그 후 함께 혼합하여 조성물을 형성시켰다. 대략 50g의 조성물을 대략 20초 동안 대략 1000psi에서 정제로 압착하였다.

[0092] 비교예 A의 조성물이 폴리카르복실산 중합체를 포함하지 않았다는 점을 제외하고는 비교예 A의 조성물을 실시예 1, 2 및 3에서와 같이 제조하였다.

[0093] 하기 표 1은 실시예 1, 2 및 3, 및 비교예 A의 조성물에 대한 성분 농도를 제공한다.

표 1

성분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 A
탄산나트륨 wt.%	55.76	56.78	57.33	58.19
중탄산나트륨 wt.%	2.88	2.88	2.88	2.88
나트륨 메타실리케이트 wt.%	3	3	3	3
세척강화제 wt.%	20	20	20	20
비이온성 계면활성제 wt.%	3.53	3.53	3.53	3.53
거품제거제 wt.%	1.06	1.03	1.06	1.06
폴리아크릴산 wt.%	7.34	0	0	0
개질된 폴리아크릴산 wt.%	0	9	0	0
폴리말레산 wt.%	0	0	7.05	0
수산화나트륨 (50%), wt.%	2.66	0	2.37	0
물 wt.%	3.77	3.77	2.78	11.34

[0094]

[0095] 실시예 1, 2, 및 3, 및 비교예 A의 조성물에 그 후, 가열 후 조성물의 치수 안정성을 관찰하기 위해 상기 논의된 바와 같이 성형된 생성물에 대한 치수 안정성 시험을 실시하였다. 그 결과가 하기 표 2에 기재되어 있다.

표 2

		초기	가열 후	성장율 %
실시예 1	직경 mm	44.69	44.96	0.6
	높이 mm	20.64	20.87	1.1
실시예 2	직경 mm	44.69	44.71	0
	높이 mm	19.76	19.64	-0.6
실시예 3	직경 mm	45.03	45.44	0.9
	높이 mm	19.66	19.89	1.2
비교예 A	직경 mm	44.77	46	2.7
	높이 mm	19.38	20.96	8.2

[0096]

[0097] 표 2에 기재되어 있듯이, 실시예 1, 2, 및 3의 조성물의 성형된 생성물은 비교예 A의 조성물로부터 성형된 생성물보다 상당히 덜 팽창된 것으로 나타났다. 특히, 실시예 1의 조성물의 생성물은 직경에서 단지 0.6% 성장, 및 높이에서 1.1%의 성장을 나타내었고, 실시예 2의 조성물의 생성물은 직경에서 0% 성장, 및 높이에서 -0.6%의 성장을 나타내었으며, 실시예 3의 조성물의 생성물은 직경에서 단지 0.9%의 성장을 나타내었고 높이에서 1.2%의 성장을 나타내었다. 비교로, 비교예 A의 조성물의 생성물은 직경에서 2.7%의 성장을 그리고 높이에서 8.2%의 성장을 나타냈다.

[0098] 실시예 1, 2, 및 3, 및 비교예 A의 조성물에서의 유일한 차이는 폴리카르복실산 중합체의 존재이다. 따라서, 폴리카르복실산 중합체가 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3의 조성물의 생성물의 치수 안정성을 보조한 것으로 생각된다. 비교예 A의 조성물은 폴리카르복실산 중합체를 함유하지 않기 때문에, 이 조성물은 고체 생성물 내에서 물 이동의 조절에 대한 메커니즘을 포함하지 않았다. 비교예 A의 조성물은 가공에 대해 적합하지 않을 것이고, 치수 안정성에 대한 시험을 통과하지 못했다.

#### 주조된 생성물에 대한 치수 안정성 시험

[0100] 고형화 매트릭스 부분으로서 폴리카르복실산 중합체를 사용하는 대략 4000g의 배치를 먼저 캡슐 내로 부었다. 이 캡슐의 직경을 측정하고 기록하였다. 캡슐을 실온에서 하루 동안 유지하고, 대략 104°F 온도의 오븐에서 2 일 동안 유지시킨 후에 실온으로 회복시켰다. 캡슐이 실온으로 돌아온 후에, 캡슐의 직경을 측정하고 기록하였다. 캡슐이 대략 2% 미만의 팽창 또는 성장을 나타냈다면 이 캡슐은 치수 안정성을 나타내는 것으로 간주되었다.

#### 실시예 4, 5 및 6, 및 비교예 B

[0102] 실시예 4, 5 및 6은 고형화 매트릭스 부분으로서 폴리카르복실산 중합체를 사용하는 본 발명의 조성물이다. 구체적으로, 실시예 4의 조성물은 고형화 매트릭스 부분으로 폴리카르복실산 중합체를 사용하였고, 실시예 5의 조성물은 고형화 매트릭스 부분으로 개질된 폴리카르복실산 중합체를 사용하였으며, 실시예 6의 조성물은 고형화 매트릭스 부분으로 폴리말레산 중합체를 사용하였다. 또한, 실시예 4, 5 및 6의 조성물 각각은 또한 표 3에 기재된 성분 농도(중량%)의 연수화된 물, 세척강화제, 워터 컨디셔너, 수산화나트륨 50%, 탄산나트륨(중화), 음이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제를 포함하였다. 상기 액체들(연수처리된 물, 세척강화제, 워터 컨디셔너, 폴리카르복실산 중합체 및 수산화나트륨 50%)을 사전 혼합하여 액체 프리믹스를 형성시키고, 분말(탄산나트륨, 음이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제)을 사전 혼합하여 분말 프리믹스를 형성시켰다. 액체 프리믹스 및 분말 프리믹스를 그 후 혼합하여 조성물을 형성시키고, 이것을 후속하여 캡슐 내로 부었다.

[0103] 비교예 B의 조성물이 폴리카르복실산 중합체를 함유하지는 않았지만 동일한 양의 이용가능한 물을 함유한다는 점을 제외하고는 비교예 B의 조성물을 실시예 4, 5 및 6에서와 같이 제조하였다.

[0104] 하기 표 3은 실시예 4 내지 6, 및 비교예 B의 조성물에 대한 성분 농도를 제공한다.

**표 3**

	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 B
연수화된 물, wt.%	22.49	22.5	20.49	24
세척강화제, wt.%	4	4	0	4
워터 컨디셔너, wt.%	3	3	3	3
폴리아크릴산, wt.%	0	10	0	0
개질된 폴리아크릴산, wt.%	10	0	0	0
폴리말레산, wt.%	0	0	10	0
NaOH, 50%, wt.%	0	0	3.4	0
중탄산나트륨, wt.%	55.51	55.5	58.12	63.64
음이온성 계면활성제, wt.%	1	1	1	1
비이온성 계면활성제, wt.%	4	4	4	4

[0105]

[0106] 실시예 4, 5 및 6, 및 비교예 B의 조성물을 형성시킨 다음, 여기에, 가열 후 조성물의 치수 안정성을 관찰하기

위해 상기 논의된 바와 같이 주조된 생성물에 대한 치수 안정성 시험을 실시하였다. 그 결과가 하기 표 4에 기재되어 있다.

표 4

		초기	가열 후	성장율 %
실시 예 4	직경 mm	161	162	0.6
실시 예 5	직경 mm	159	161	1.3
실시 예 6	직경 mm	159	162	1.9
비교 예 B	직경 mm	162	170	4.9

[0107]

표 4에 기재되어 있듯이, 실시 예 4, 5 및 6의 조성물의 주조된 생성물은 비교 예 B의 조성물로부터 형성된 생성물보다 상당히 덜 팽창된 것으로 나타났다. 특히, 실시 예 4의 조성물의 생성물은 직경에서 단지 0.6% 성장을 나타내었고, 실시 예 5의 조성물의 생성물은 직경에서 단지 1.3% 성장을 나타내었으며, 실시 예 6의 조성물의 생성물은 직경에서 단지 1.9%의 성장을 나타내었다. 비교로, 비교 예 B의 조성물의 생성물은 직경에서 4.9%의 성장을 나타냈다.

[0109]

실시 예 4, 5 및 6, 및 비교 예 B의 조성물에서의 유일한 차이는 폴리카르복실산 중합체의 존재이다. 따라서, 폴리카르복실산 중합체가 실시 예 4, 5 및 6의 조성물의 생성물의 치수 안정성을 보조하였다고 여겨진다. 대조적으로 비교 예 B의 조성물은 폴리카르복실산 중합체를 함유하지 않기 때문에, 이 조성물은 고체 생성물 내에서 물이 이동의 조절에 대한 메커니즘을 포함하지 않았다. 비교 예 B의 조성물은 치수 안정성에 대한 시험을 통과하지 못하였고, 제품화에 대해서 적합하지 않을 것이다.

[0110]

본 발명을 바람직한 구체예를 참고로 설명하였지만, 당업자는 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 형태 및 세부 사항에서 변형이 이루어질 수 있음을 인식할 것이다.