



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0009815
(43) 공개일자 2009년01월23일

(51) Int. Cl.⁹

C11D 3/33 (2006.01) C11D 3/04 (2006.01)
C02F 5/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7025559

(22) 출원일자 2008년10월20일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년10월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/008410

국제출원일자 2007년04월03일

(87) 국제공개번호 WO 2007/127027

국제공개일자 2007년11월08일

(30) 우선권주장

60/793,764 2006년04월21일 미국(US)

(71) 출원인

다우 글로벌 테크놀로지스 인크.

미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자

크림프 드루스 케이.

미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 허클베리 드라이브 229

월슨 데이빗 에이.

미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 티어로즈 레인 204

(74) 대리인

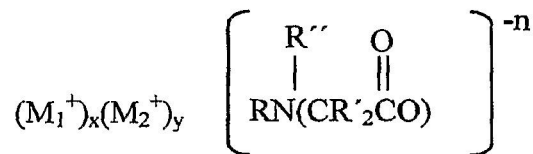
이범래, 장훈

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 예기치 않은 세정 성능을 갖는 생분해성 킬레이트제 함유 조성물

(57) 요약

저온 사용 또는 저장에 적합한 킬레이트제 조성물이 개시된다. 킬레이트제 조성물은 극성 용매 20 내지 70중량%



및 화학식

(상기 화학식에서, R은 하이드록시알킬 그룹이

고, 각각의 R'는 수소, 치환되지 않거나 불활성적으로 치환된 알킬 그룹, 카보닐-함유 알킬 그룹, 카복실레이트-함유 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹 및 알콕시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 개별적으로 선택되고, R''는 수소, 치환되지 않거나 불활성적으로 치환된 알킬 그룹, 카보닐-치환 알킬 그룹, 카복실레이트-함유 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹 및 알콕시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, M₁ 및 M₂는 알칼리 금속 이온이고, 이때 M₁은 M₂보다 더 큰 원자 중량을 가지며, x + y = n이고, M₁의 물분율은 0.70 초과 1 이하이다)의 제1 성분 30 내지 80중량%를 포함한다. 본원 발명의 조성물을 사용하는 결정화 억제 방법 및 표면 세정 방법도 개시된다.

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 극성 용매 20 내지 70중량% 및
b) 화학식



(상기 화학식에서,

R은 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 하이드록시알킬 그룹이고,

각각의 R'는 수소, 치환되지 않거나 불활성적으로 치환된 알킬 그룹, 카보닐-함유 알킬 그룹, 카복실레이트-함유 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹 및 알콕시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 개별적으로 선택되고,

R''는 치환되지 않거나 불활성적으로 치환된 알킬 그룹, 카보닐-치환 알킬 그룹, 카복실레이트-함유 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹 및 알콕시 그룹으로부터 선택되고 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 그룹이거나 수소이고,

M₁ 및 M₂는 Na⁺ 및 K⁺로 이루어진 그룹으로부터 개별적으로 선택되고, 이때 M₁은 M₂보다 더 큰 원자 중량을 가지며, x + y = n이고, M₁의 몰분율은 0.70 초과 1 이하이다)의 제1 성분 30 내지 80중량%(여기서, 중량%는 제1 성분과 극성 용매의 양을 기준으로 한다)를 포함하는, 저온 사용 또는 저장에 적합한 킬레이트제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, -12℃에서 12시간 이상 동안 유지된 후에도 여전히 실질적으로 고체를 함유하지 않는, 저온 사용 또는 저장에 적합한 킬레이트제 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1 성분이 화학식 (K⁺)_x(Na⁺)_y(HOCH₂CH₂N(CH₂COO)₂)⁻²(여기서, x + y = 2이다)을 갖는, 저온 사용 또는 저장에 적합한 킬레이트제 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 화학식 (M₁⁺)_x(M₂⁺)_y(HOCH₂CH₂N(R)(CH₂COO))⁻¹(여기서, (R)은 수소이고, M₁의 몰분율은 0.80 초과 1 이하이며, x + y = 1이다)의 화합물을 추가로 포함하는, 저온 사용 또는 저장에 적합한 킬레이트제 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 제1 성분을 약 40 내지 약 70중량%로 포함하는, 저온 사용 또는 저장에 적합한 킬레이트제 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 용매가 물인, 저온 사용 또는 저장에 적합한 킬레이트제 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, M₁의 몰분율이 약 0.80 내지 약 0.95 범위인, 저온 사용 또는 저장에 적합한 킬레이트제 조성물.

청구항 8

제1항의 조성물을 제공함을 포함하는, 킬레이트제 용액 내의 결정화를 억제하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 제1 성분이 화학식 $(K^+)_{x}(Na^+)_{y}(HOCH_2CH_2N(CH_2COO)_2)^{-2}$ (여기서, $x + y = 2$ 이다)을 갖는, 킬레이트제 용액 내의 결정화를 억제하는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 제1 성분을 약 40 내지 약 70중량%로 포함하는, 킬레이트제 용액 내의 결정화를 억제하는 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 제1 성분을 약 50 내지 약 60중량%로 포함하는, 킬레이트제 용액 내의 결정화를 억제하는 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 용매가 물인, 킬레이트제 용액 내의 결정화를 억제하는 방법.

청구항 13

(a) 음이온성, 비이온성, 양이온성 또는 양쪽성 계면활성제와 이들의 혼합물 및 임의로 4급 암모늄 계면활성제 (상기 계면활성제의 총량은 유효한 양으로 존재한다),

(b) 25℃에서 0.001mmHg 이상의 증기압을 갖는 1종 이상의 수용성 또는 수분산성 유기 용매(상기 1종 이상의 유기 용매는 용해 또는 분산에 유효한 양으로 존재한다),

(c) 화학식



(상기 화학식에서,

R은 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 하이드록시알킬 그룹이고,

각각의 R'는 수소, 치환되지 않거나 불활성적으로 치환된 알킬 그룹, 카보닐-함유 알킬 그룹, 카복실레이트-함유 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹 및 알콕시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 개별적으로 선택되고,

R''는 치환되지 않거나 불활성적으로 치환된 알킬 그룹, 카보닐-치환 알킬 그룹, 카복실레이트-함유 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹 및 알콕시 그룹으로부터 선택되고 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 그룹이거나 수소이고,

M_1 및 M_2 는 Na^+ 및 K^+ 로 이루어진 그룹으로부터 개별적으로 선택되고, 이때 M_1 은 M_2 보다 더 큰 원자 중량을 가지며, $x + y = n$ 이고, M_1 의 몰분율은 0.70 초과 1 이하이다)의 1종 이상의 성분으로부터 유래된 킬레이트제 및

(d) 물을 포함하는, 수성의 경질 표면 세정 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 킬레이트제의 한 성분이 화학식 $(K^+)_{x}(Na^+)_{y}(HOCH_2CH_2N(CH_2COO)_2)^{-2}$ (여기서, K^+ 의 몰분율은 0.80

초과 1 이하이고, $x + y = 2$ 이다)을 갖고 pH가 약 3 내지 14인, 수성의 경질 표면 세정 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 화학식 $(K^+)_{x}(Na_2^+)_{y}(HOCH_2CH_2N(R)(CH_2COO))^{-1}$ (여기서, (R)은 수소이고, K^+ 의 몰분율은 0.80 초과 1 이하이며, $x + y = 1$ 이다)의 부가적인 킬레이트제 성분을 추가로 포함하는, 수성의 경질 표면 세정 조성물.

청구항 16

- (a) 제13항의 세정 조성물을 표면에 접촉시키는 단계 및
- (b) 조성물을 표면으로부터 제거하는 단계를 포함하는, 표면의 세정 방법.

명세서

기술분야

- <1> 본 출원은 2006년 4월 21일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/793,764호의 권리를 청구한다.
- <2> 본원 발명은 세정 조성물 및 이러한 세정 조성물을 사용하는 표면의 세정 방법에 관한 것이다. 특정 조성물은 실질적인 결정화 또는 응고 없이 저온에서 사용 및/또는 저장하기에 적합하다.

배경기술

- <3> 킬레이트제는 금속 이온과 배위 공유 결합하여 킬레이트를 형성하는 화합물이다. 킬레이트는 중심 금속 원자가 리간드라 불리우는 하나 이상의 다른 분자 또는 이온과 결합하여 중심 금속 원자가 각각의 헤테로사이클릭 환의 일부가 되어 하나 이상의 헤테로사이클릭 환을 형성한 배위 화합물이다.
- <4> 칼슘, 마그네슘, 철 및 망간과 같은 금속 이온을 위한 킬레이트제는 광범위한 기술 분야에서 요구된다. 이의 응용 및 최종 사용 분야의 예로는 세제, 전기도금, 수 처리, 사진술, 직물 산업, 종이 산업 및 약제, 화장품, 식료품 및 식물 영양제에서의 용도이다. 이러한 용도 중 일부는 킬레이트제를 환경에 유입시키는 결과를 초래할 수 있다. 예를 들면, 농업적 용도나 세제 용도는 물 속에 측정가능한 양의 킬레이트제를 발생시킬 수 있다.
- <5> 일부의 킬레이트제는 금속 스케일링을 제거하는 데 특히 유용하지만 이들은 저온에서 쉽게 응고되거나 결정화될 수 있다. 예를 들면, 이미노디아세트산 유도체는 금속 이온 봉쇄 특성을 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나 이미노디아세트산의 특히 유용한 유도체인 2-하이드록시에틸 이미노디아세트산의 이나트륨염의 농축 용액은 차가운 기후 조건에서는 전부 또는 일부 결정화되는 것이 관찰된다. 불행하게도 응고는 예측이 불가능하며 응고를 일으키는 원인은 규명하기가 어렵다. 결과적으로, 차가운 기후에서 킬레이트제를 사용하는 작업에서는 이러한 무작위적이고 예측불가능한 거동으로 인해 바람직하지 않게 많은 양의 킬레이트제가 초래되는데, 이러한 킬레이트제는 필요시 사용할 수 없다. 따라서, 저온에서의 응고 또는 결정화가 억제되는 킬레이트제 조성물을 제공하는 것이 유용할 것이다.
- <6> [발명의 개요]
- <7> 본원 발명은 저온에서 사용 또는 저장하기에 적합한 킬레이트제 조성물에 관한 것이다. 다른 양태에서, 본원 발명은 본원 명세서에 설명된 조성물을 사용함으로써 킬레이트제 용액의 결정화를 억제하는 방법에 관한 것이다. 또 다른 양태에서, 본원 발명은 세정 조성물을 표면에 제공함으로써 표면을 세정하는 방법을 제공한다. 본원 명세서에서 설명되는 킬레이트제 조성물과 방법은,
- <8> a) 화학식



<9>

- <10> [상기 화학식에서,
- <11> R은 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 하이드록시알킬 그룹이고,
- <12> 각각의 R'는 수소, 치환되지 않거나 불활성적으로 치환된 알킬 그룹, 카보닐-함유 알킬 그룹, 카복실레이트-함유 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹 및 알콕시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 개별적으로 선택되고,
- <13> R"는 치환되지 않거나 불활성적으로 치환된 알킬 그룹, 카보닐-치환 알킬 그룹, 카복실레이트-함유 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹 및 알콕시 그룹으로부터 선택되고 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 그룹이거나 수소이고,
- <14> M_1 및 M_2 는 Li^+ , Na^+ , K^+ 및 Cs^+ , 바람직하게는 K^+ 및 Na^+ 로 이루어진 그룹으로부터 개별적으로 선택되고, $x + y = n$ 이며, M_1 의 물분율은 0.70 초과 1 이하일 수 있으며 M_1 은 M_2 보다 더 큰 원자 중량을 갖는다(몇몇 혼합물은 M_1 과 M_2 가 동등한 구조물을 특정량 함유할 수 있어서, 예컨대 몇몇 이나트륨 또는 이칼륨 성분이 존재할 수 있다)의 제1 성분 30 내지 80중량% 및
- <15> b) 극성 용매 20 내지 70중량%를 포함하는 조성물을 사용한다(여기서, 중량%는 제1 성분과 극성 용매의 총량을 기준으로 한다).
- <16> 일부 응용을 위한 바람직한 양태에서, M_1 의 물분율은 1 미만이다. 특정 조성물은 M_1 의 물분율이 약 0.80, 약 0.85, 약 0.90, 약 0.95, 약 0.99, 약 0.995, 또는 1 미만인 제1 성분을 포함한다.
- <17> 본원 발명의 다른 양태는 킬레이트제 조성물의 응고를 억제하는 방법에 관한 것이다. 이 방법은 극성 용매 20 내지 70중량%와 상기 설명된 바와 같은 제1 성분 30 내지 80중량%를 포함하는 킬레이트제 조성물을 제공함을 포함한다.
- <18> 본원 발명의 다른 양태는 표면의 세정 방법에 관한 것이다. 통상적으로 이 방법은 본원 명세서에 설명된 킬레이트제 조성물을 일반적으로 약 0.01중량% 이상, 통상적으로 약 50중량% 미만으로 포함하는 세정 조성물을 제공하는 단계 및 이러한 조성물을 표면으로부터 제거하는 단계를 포함한다. 바람직하게, 경질 표면 세정제는 약 0.1 내지 약 25중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.5 내지 약 15중량%의 킬레이트제 조성물을 함유한다.

발명의 상세한 설명

- <19> 하기 설명에서, 하한값 R^L 과 상한값 R^U 을 갖는 수치 범위가 기재될 때 그 범위 내에 속하는 임의의 수치가 특정하게 기술된다. 특히, 범위 내에서 다음의 수치가 특정하게 기술된다: $R = R^L + k*(R^U - R^L)$ (여기서, k 는 1%의 증분량을 갖는 1% 내지 100% 범위의 변수, 즉 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 또는 100%이다). 또한, 앞서 정의된 바와 같이 2개의 R 수치로 한정되는 임의의 수치 범위도 특정하게 기술된다.
- <20> 한 측면에서, 본원 발명은 저온 사용 또는 저장에 적합한 킬레이트제 조성물을 제공한다. 이 조성물은 바람직하게는
- <21> a) 화학식



- <22>
- <23> (상기 화학식에서, R은 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 하이드록시알킬 그룹이고, 각각의 R'는 수소, 치환되지 않거나 불활성적으로 치환된 알킬 그룹, 카보닐-함유 알킬 그룹, 카복실레이트-함유 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹 및 알콕시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 개별적으로 선택되고, R"는 치환되지 않거나 불활성적으로 치환된 알킬 그룹, 카보닐-치환 알킬 그룹, 카복실레이트-함유 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹 및 알콕시 그룹으로부터 선택되고 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 그룹이거나 수소이고, M_1 및 M_2 는 Li^+ , Na^+ , K^+ 및

Cs^+ , 바람직하게는 K^+ 및 Na^+ 로 이루어진 그룹으로부터 개별적으로 선택되고, M_1 은 M_2 보다 더 큰 원자 중량을 갖고, 더욱 바람직하게는 M_1 은 K^+ 이고 M_2 는 Na^+ 이며, $x + y = n$ 이고, M_1 의 몰분율은 0.70 초과 1 이하이다)의 제1 성분 30 내지 80중량%를 포함한다. 킬레이트제 조성물은 b) 극성 용매 20 내지 70중량%도 포함한다. 중량%는 제1 성분과 극성 용매의 총량을 기준으로 한다.

<24> 몇몇 양태에서, 조성물은 제1 성분을 약 40 내지 약 70중량%, 약 45 내지 약 55중량%, 또는 약 50 내지 약 60중량%로 포함한다. 특정 양태에서, 제1 성분은 화학식 $(\text{M}_1^+)_x(\text{M}_2^+)_y(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)^{-2}$ (여기서, $x + y = 2$ 이다)을 갖는다. 이 화학식은 이하 $(\text{M}_1^+)_x(\text{M}_2^+)_y(\text{HEIDA})$ 라고 부르기로 한다. M_1 과 M_2 의 어떠한 조합도 사용이 가능하나 바람직한 양태에서 M_1 은 K^+ 이고 M_2 는 Na^+ 이다. 몇몇 양태에서, M_1 의 몰분율은 약 0.75 내지 약 0.80, 약 0.85, 약 0.90, 약 0.95, 약 0.99 또는 1일 수 있다. 마찬가지로, 몇몇 양태에서 M_1 의 몰분율의 하한값은 약 0.80, 약 0.85, 약 0.90, 약 0.95, 약 0.99, 약 0.995 또는 1일 수 있다. 몇몇 양태에서, 상기 범위의 상한값은 0.80, 0.85, 0.90 내지 0.95일 수 있다. 특정 양태에서, M_1 의 몰분율은 0.75 내지 약 0.99, 또는 약 0.80 내지 1이다. 다른 양태에서, x 로 표시되는 M_1 의 몰분율은 0.85 내지 약 0.99, 또는 약 0.80 내지 약 0.90이다.

<25> 2종의 상이한 알칼리 금속 이온을 갖는 조성물은 상이한 금속염들을 따로따로 형성시키고 분리하여 제조할 수 있다. 예를 들면, $\text{Na}_2(\text{HEIDA})$ 와 $\text{K}_2(\text{HEIDA})$ 를 각각 수산화나트륨과 수산화칼륨을 사용하여 가수분해에 의해 따로 제조한 후 목적하는 비율로 배합할 수 있다. 또는, 알칼리 금속 수산화물들의 혼합물을 사용하여 가수분해를 수행함으로써 목적하는 비율의 알칼리 금속들을 제공할 수도 있다. 예를 들면, 몇몇 양태에서는 목적하는 비율의 수산화나트륨과 수산화칼륨을 사용하여 가수분해시켜 단일 단계로 $\text{K}/\text{Na}(\text{HEIDA})$ 를 형성시킴으로써 화학식 $(\text{K})_x(\text{Na})_y(\text{HEIDA})$ 의 이금속염을 제공할 수 있다. 어떠한 알칼리 부가 반응을 사용하더라도 화학식 $(\text{M}_1^+)_x(\text{M}_2^+)_y(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)^{-2}$ 에서 M_1 의 최종 몰비는 0.70을 초과하고, 가수분해는 통상적으로 약 20 내지 약 105°C의 온도에서 과잉 물량의 염기의 존재하에 수행한다.

<26> 다른 양태에서, 니트릴 관능기를 염화수소산 또는 황산과 같은 강산을 사용하여 가수분해시킬 수 있다. 이 경우, 각각의 산의 암모늄염이 부산물로서 얻어진다.

<27> 본원 발명의 조성물의 하나의 제조 방법은 목적하는 알칼리 금속들의 적합한 공급원의 존재하에 시안화물 공급원 및 반응성 알데하이드를 하이드록시알킬아민에 첨가함을 포함한다. 반응성 알데하이드와 하이드록시알킬아민은 제1 성분의 목적하는 R' , R'' 및 R 그룹을 제공하도록 선택된다. 바람직한 방법에서는 HCN 과 포름알데하이드를 2-하이드록시에틸아민과 알칼리 금속 수산화물 용액에 첨가하는데, 이때 생성되는 M_1 의 몰분율은 $(\text{M}_1)_x(\text{M}_2)_y(\text{HEIDA})$ 에서 0.7 초과 1 이하이다. 또는, HCN 과 포름알데하이드 대신 글리콜로니트릴을 사용할 수도 있다. 또한, 조성물은 목적하는 알칼리 금속 시안화물과 포름알데하이드를 하이드록시알킬아민에 첨가하여 제조할 수도 있다. 예를 들면, $(\text{M}_1^+)_x(\text{M}_2^+)_y(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)^{-2}$ 를 포함하는 조성물은 목적하는 비율의 알칼리 금속 시안화물과 포름알데하이드를 2-하이드록시에틸아민에 첨가하여 제조할 수 있다. 각각의 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리 금속 시안화물은 화학식 $(\text{M}_1^+)_x(\text{M}_2^+)_y(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)^{-2}$ 에서 M_1 의 최종 몰분율이 0.7 초과 1 이하의 범위가 되는 한, 가수분해 반응에서 독립적으로 또는 혼합물로서 첨가되거나 다른 성분들과 함께 동시에 첨가될 수 있다. 반응물들은 임의의 적합한 반응 조건하에 배합된다. 바람직하게는, 반응물들을 알칼리 가수분해를 성취할 수 있는 온도와 압력에서 배합하여 2-하이드록시에틸아민을 알칼리 금속 HEIDA 조성물로 신속하게 전환시킬 수 있다. 약 20°C 내지 용매의 환류 온도 범위의 온도가 바람직하다. 통상적으로는 60°C 이상의 온도가 적합한 반응 속도를 제공한다. 온도가 높을수록 반응 혼합물로부터 암모니아 부산물을 끌어냄으로써 반응을 추진시킬 수 있다. 또한 감압을 사용하면 암모니아의 제거를 촉진시킬 수 있다. 가수분해 단계를 포함하는 방법을 사용할 때 $(\text{M}_1)_x(\text{M}_2)_y(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})(\text{CH}_2\text{COO}))^{-n}$ [여기서, R 은 주로 $(-\text{CH}_2\text{COO})$ 이고 R 의 일부는 수소이다]을 함유하는 혼합물이 일반적으로 형성된다. 알칼리 가수분해에 앞서 HEIDA의 디니트릴 전구체를 형성하고 분리 및 정제하는 반응 공정에서는, 가수분해 생성물인 조성물은 $(\text{M}_1)_x(\text{M}_2)_y(\text{HEIDA})$ 로 본질적으로 이루어질 것이다.

- <28> 또는, 알칼리 금속 HEIDA는 산 형태의 HEIDA와 적합한 알칼리 금속 수산화물로부터 제조될 수 있다.
- <29> 본원 발명의 조성물은 극성 용매도 포함한다. 상기 언급한 바와 같이 용매는 용매와 제1 성분의 양을 기준으로 약 20 내지 70중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 몇몇 양태는 극성 용매를 30 내지 약 60중량%, 33 내지 약 55중량%, 또는 40 내지 약 50중량%로 포함한다. 일부 바람직한 극성 용매는 90℃를 초과하는 비등점을 갖는다. 일부 적합한 용매는 물, 2 내지 약 16개의 탄소 원자를 갖는 알코올, 디올, 글리콜 에테르 및 이들의 혼합물을 포함하는 수용성 또는 수분산성 유기 용매를 포함한다. 킬레이트제 조성물에서 바람직한 용매는 물이다.
- <30> 킬레이트제 조성물은 임의의 적합한 수단에 의해 제1 성분과 극성 용매를 제공하여 제조할 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태에서는 제1 성분을 고체로서 제공하고 극성 용매와 배합할 수 있다. 다른 양태에서는 극성 용매 중에서 제1 성분을 어느 한 농도로 형성한 후 추가의 극성 용매로 희석시키거나 승온 또는 감압 또는 승온과 감압하에서 용매를 제거하여 농축시킬 수 있다. 몇몇 양태에서는 적합한 양의 극성 용매 중에서 제1 성분을 형성한 후 하나 이상의 정제 단계를 수행함으로써, 극성 용매를 추가로 제공하는 별도의 단계를 수행하지 않고서 목적하는 조성물을 수득할 수 있다.
- <31> 특정 양태에서, 이러한 킬레이트제 조성물은 -12℃에서 12시간 동안 유지된 후, 조성물 중의 약 5중량% 미만이 고체를 형성하는 것과 같이 저온에서의 내용고성이 특징이다. 바람직하게는 -12℃에서 약 12시간 내지 30일 동안 유지된 후 조성물 중의 약 0.1중량% 미만이 고체를 형성한다. 다른 조성물은 -12℃에서 60일, 90일, 120일 또는 180일 또는 그 이상 동안 유지된 후 1중량% 미만의 고체, 0.1중량% 미만의 고체, 0.01중량% 미만의 고체를 갖거나 실질적으로 고체를 함유하지 않는다. 바람직하게는, 킬레이트제 조성물은 실질적으로 고체를 함유하지 않는다. (고체의 용융을 막기 위하여) 불용성 고체를 저온에서 육안 검사로 측정하거나 여과 및 중량 분석 측정으로 정량할 수 있다. 형성된 고체의 양을 측정하는 데 사용되는 방법은 액체 내에 존재하는 고체의 표준 측정 방법을 적절히 개량한 방법일 수 있다. 하나의 특정한 방법은 미국 공중 보건 협회, 미국 상수도 협회 및 수질 환경 연합회에서 작성 및 공개한 "물 및 폐수의 표준 검사 방법"(참조: 제19판, 1995; 편집 간사 Mary Ann H. Franson; 섹션 2540 "Solids")으로, 여기서는 고체의 해동, 용융 또는 용해로 인한 오차를 막기 위하여 필요한 단계들을 수행해야 한다. 통상적으로, 고체의 존재는 육안 검사시 흐리거나 탁한 외관으로 나타난다. 따라서, 고체를 실질적으로 함유하지 않는 조성물은 -12℃에서 12시간 이상 동안 저장 후 탁하거나 흐린 외관을 나타내지 않는다.
- <32> 다른 측면에서는, 상술한 바와 같은 제1 성분으로부터 얻어지는 킬레이트제를 포함하는 세정 조성물이 제공된다. 이러한 양태에서 M_1 은 바람직하게는 M_2 보다 더 큰 원자 중량을 갖지만, 몇몇 양태에서는 M_2 가 존재하지 않고, 따라서 이칼륨 제1 성분, 특히 화학식 $K_2(HEIDA)$ 의 이칼륨 제1 성분을 효과적으로 제공한다. 몇몇 양태에서, $K_2(HEIDA)$ 의 상용성 문제가 일어날 때에는 M_1 이 칼륨이고 M_2 가 나트륨인 $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 가 더 효과적으로 사용될 수 있다. 제1 성분이 $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 를 포함하는 조성물은 특정한 자동 식기 세척제 및 주방 또는 욕실의 오염 제거, 특히 욕조 표면의 칼슘 비누 제거와 같은 경질 표면의 세정 용도로 사용하기에 특히 유리하다. 일부의 $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 조성물은 알칼리 토금속, 특히 칼슘의 억제와 스케일링 방지에 사용되는 경질 표면 세정제에 사용하기에 유리하다. 경질 표면 세정제에 사용시 $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 는 일반적으로 세정제의 약 0.01중량% 이상, 통상적으로 약 50중량% 미만을 구성한다. 바람직하게는 경질 표면 세정제는 약 0.1 내지 약 25중량%의 $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$, 더욱 바람직하게는 약 0.5 내지 약 15중량%의 $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 를 함유한다.
- <33> 이러한 세정 조성물은 음이온성, 비이온성, 양이온성 또는 양쪽성 계면활성제와 이들의 혼합물 및 임의로 4급 암모늄 계면활성제도 포함할 수 있고, 이러한 계면활성제의 총량은 유효한 양으로 존재한다.
- <34> 예컨대, 계면활성제는 경질 표면 세정 조성물 내에 존재할 수 있고, 몇몇 양태에서는 조성물의 약 0.05 내지 약 15중량%를 구성할 수 있다. 바람직하게, 계면활성제는 약 2 내지 약 6%의 계면활성제에 상응하는 농도로 존재한다. 농축된 액체 조성물은 바람직하게는 약 6 내지 약 10%의 계면활성제를 함유한다.
- <35> 이러한 계면활성제로는 음이온성, 비이온성, 양이온성, 양쪽성 및 썬비터이온성 합성 계면활성제 및 이들의 혼합물과 같은 수용성 계면활성제가 포함된다. 대표적인 계면활성제는 세제 기술에 공지되어 있는 알킬 벤젠 설페이트 및 설포네이트, 파라핀 설포네이트, 올레핀 설포네이트, 알콕실화(특히 에톡실화) 알코올 및 알킬 페놀, 아민 옥사이드, 지방산 및 지방산 에스테르의 설포네이트 등을 포함한다. 바람직하게, 이러한 계면활성제는 약 C_{10} 내지 C_{18} 범위의 알킬 그룹을 함유한다. 음이온성 계면활성제는 통상적으로는 이들의 나트륨, 칼륨 또는 트리에탄올암모늄염 형태로 사용된다. 비이온성 계면활성제는 유리하게는 소수성 잔기 1몰당 약 3 내지 약 17개

의 에틸렌 옥사이드 그룹을 함유한다. 대표적인 양이온성 계면활성제로는 디탈로우(ditalow) 디메틸 암모늄 클로라이드와 같은 4급 암모늄 화합물이 포함되며 바람직하게는 비이온성 계면활성제와 배합되어 사용된다. 약 C_{12} 내지 C_{16} 알킬 벤젠 설포네이트, 약 C_{12} 내지 C_{18} 파라핀 설포네이트, 화학식 $RO(CH_2CH_2O)_n$ (여기서, R은 C_{12} 내지 C_{15} 알킬 사슬이고, n은 6 내지 10의 수이다)의 에톡실화 알코올, 및 화학식 $RO(CH_2CH_2O)_nSO_3M$ (여기서, R은 C_{12} 내지 C_{18} 알킬 사슬이고, n은 약 2 내지 약 8의 수이며, M은 H 또는 알칼리 금속 이온이다)의 에톡실화 알코올 설페이트가 조성물에서 바람직하다.

<36> 음이온성 계면활성제는 유리하게는 경질 표면 세정 조성물의 약 0.3 내지 약 8%의 양으로 존재한다. 비이온성 계면활성제는 바람직하게는 조성물의 약 0.1 내지 약 6중량%의 양으로 사용된다. 계면활성제들의 혼합물도 유용하다.

<37> 통상적으로, 1종 이상의 수용성 또는 수분산성의 유기 용매도 세정 조성물에 포함된다. 적합한 용매는 25℃에서 0.001mmHg 이상의 증기압을 갖고, 상기 1종 이상의 유기 용매는 용해 또는 분산에 유효한 양으로 존재한다. 용매는 25℃에서 0.001mmHg 이상의 증기압을 갖는 수용성 또는 수분산성의 유기 용매이다. 이것은 바람직하게는 C_{1-6} 알코올, C_{1-6} 디올, 24개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 글리콜 에테르 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 특히 유용한 알코올로는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 이들의 각종 위치 이성체 및 이들의 혼합물이 포함된다. 특히 유용한 디올로는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 글리콜 및 이들의 혼합물이 포함될 수 있다.

<38> 세정 조성물의 몇몇 양태에서는 알킬렌 글리콜 에테르 용매가 바람직할 수 있다. 알킬렌 글리콜 에테르 용매로는 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 N-부틸 에테르 및 이들의 혼합물이 포함된다. 바람직한 글리콜 에테르는 여러 제조원으로부터 구입가능한, 부톡시에탄올로도 알려진 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 및 2-(2-부톡시에톡시) 에탄올, 및 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 및 디프로필렌 글리콜 N-부틸 에테르(DPNB)이다. 바람직한 다른 알킬렌 글리콜 에테르는 프로필렌 글리콜 3급-부틸 에테르(상품명: Arcosolv PTBTM, 제조원: Arco Chemical Company)이다. 프로필렌 글리콜의 n-부틸 에테르도 바람직하다. 제한 없이 d-리모넨과 같은 특정한 테르펜 및 테르펜 유도체도 사용하기에 적합하다. 용매의 혼합물을 사용하는 경우, 사용되는 용매의 양과 비율은 본원 발명의 세정제의 최적의 세정 성능을 결정짓는 데 중요하다. 용매의 총량은 바람직하게는 세정제의 50% 이하, 더욱 바람직하게는 25% 이하, 가장 바람직하게는 15% 이하로 제한된다. 바람직한 범위는 약 1 내지 15%이다. 계면활성제와 같은 다른 성분들은 용매의 도움으로 용해되는 재료들이기 때문에 용매의 이러한 양은 일반적으로 분산-유효량 또는 용해-유효량이라 불리운다. 용매는 그 자체로 세정 표면으로부터 기름때를 해리시키고 용해시켜서 쉽게 제거되도록 돕는 세정 재료로서 중요하다.

<39> 경질 표면 세정 조성물, 특히 $(M_1)_x(M_2)_y$ (HEIDA)를 함유하는 경질 표면 세정 조성물은 약 2 내지 14의 폭넓은 pH 범위에서 유용할 수 있다. 바람직하게는 세정 조성물의 pH는 약 3 내지 약 13, 더욱 바람직하게는 약 4 내지 약 12이다.

<40> 다른 임의의 성분으로는 니트릴로트리아세테이트(NTA), 폴리카복실레이트, 시트레이트, 트리-폴리포스페이트와 나트륨 오르토- 및 피로-포스페이트와 같은 수용성 포스페이트, 실리케이트, 에틸렌 디아민 테트라아세테이트(EDTA), 아미노-폴리포스포네이트, 포스페이트 및 이들의 혼합물을 포함하는 당업계의 세제 빌더가 포함된다.

<41> 경질 표면 세정제를 위한 다른 임의의 첨가제로는 세제 향수제가 포함된다. 통상적인 향수제로는 우레아, 모노 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 및 크실렌-, 톨루엔-, 에틸벤젠- 및 이소프로필-벤젠 설포네이트의 나트륨, 칼륨, 암모늄 및 알칸올 암모늄염이 포함된다.

<42> 본원 발명의 경질 표면 세정 조성물은 임의로 연마재도 함유한다. 연마재로는 비교적 순한 연마 특성을 갖는 것으로 알려진 수불용성의 비-모래질 재료가 포함된다. 모오스(Mohs) 경도가 약 7 이하인 연마재가 바람직하고, 모오스 경도가 약 3 이하인 연마재는 알루미늄 및 스테인레스강과 같은 마감재에 긁힘을 방지하기 위해 유용하다. 적합한 연마재로는 무기 재료, 특히 탄산칼슘 및 규조토와 같은 재료, 풀러토(Fuller's earth), 탄산마그네슘, 고령토, 악타풀가이트(actapulgit), 칼슘 하이드록시아파타이트, 칼슘 오르토포스페이트, 백운석 등과 같은 재료가 포함된다. 상기 무기 재료는 "강한 연마재"라고 부를 수 있다. 우레아-포름알데하이드, 메틸 메타크릴레이트 멜라민-포름알데하이드 수지, 폴리에틸렌 구 및 폴리비닐클로라이드와 같은 유기

연마제는 플라스틱 표면과 같이 보다 약한 특정 표면에 긁힘을 방지하기 위해서 유리하게 사용된다. 바람직한 연마제는 약 10 내지 1,000미크론 범위의 입도를 갖고, 경질 표면 세정 조성물의 약 5 내지 약 30중량%의 농도로 사용됨이 바람직하다.

- <43> 연마제를 현탁시키기 위해서 증점제가 바람직하게는 사용된다. 세정 표면으로부터 씻어내기 어려운 양의 증점제는 바람직하지 않다. 따라서, 약 2% 미만, 특히 약 0.25 내지 약 1.5%의 양이 바람직하다. 대표적인 증점제로는 폴리아크릴레이트, 크산탄검, 카복시메틸 셀룰로오스, 팽윤성 스멕타이트(smectite) 등이 포함된다.
- <44> 몇몇 양태에서 세정 조성물은 물도 포함한다. 조성물의 다른 임의 성분으로는 완충제, 보강제, 향수제, d-리모넨과 같은 기름 제거제, 증점제, 소포제, 얼룩 방지제, 부식 억제제, 산화방지제 등이 포함된다. 비누, 특히 코코넛유 지방산으로부터 제조된 비누도 경질 표면 세정제에 임의로 포함된다. 물을 포함한 이러한 다른 성분들은 조성물의 약 0.05 내지 25중량%를 구성할 수 있다.
- <45> 추가의 임의 성분으로는 심미적 효과 또는 추가의 제품 효능을 제공하기 위한 당업계 내의 성분들이 포함된다. 이러한 성분에는 향료, 염료, 광택제, 오염 현탁제, 세정성 효소, 겔 방지제, 증점제, 냉동-해동 안정화제, 살균제, 방부제 등이 포함된다.
- <46> 본원 발명의 일부 조성물은 바람직하게는 연마제, 표면 활성화제 및 (HEIDA) 킬레이트제 조성물, 특히 $(K)_x(Na)_y(HEIDA)$ (여기서, M_1 의 몰분율은 약 0.70 초과 1 이하, 바람직하게는 약 0.75 내지 1, 또는 약 0.80 내지 1이다)를 포함하는 조성물을 함유한 크림상의 정련 세정제 형태를 갖는다. 다른 양태에서 M_1 의 몰분율은 0.85 내지 약 0.99, 또는 약 0.80 내지 약 0.90 범위이다.
- <47> 세정 조성물은 분무액을 발생시키는 수단, 예를 들면 펌프, 에어로졸 분사제 또는 스프레이 밸브를 포함하는 용기 내에 포장될 수 있다. 따라서 조성물은 행귀널 필요 없이 페이퍼 타월이나 천으로 닦아내는 등의 통상의 수단에 의해 세정될 표면에 편리하게 사용될 수 있다.
- <48> 세정 조성물의 몇몇 양태에서, 유기 용매를 함유하지 않는 경질 표면 세정제에는 생분해성 킬레이트제 $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 를 사용할 수 있다. 이것은 유기 용매를 환경에 배출시키지 않고 세정할 수 있다는 점에서 특히 유리하다.
- <49> 화학식 $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 를 갖는 염은 알칼리 토금속과 전이 금속, 특히 칼슘과 철의 억제와 스케일링 방지를 위하여 파이프, 용기, 열 교환기, 증발기 및 여과기에 사용될 수도 있다. HEIDA 및 이의 가용성 염은 EDTA에 비해서 전체 pH 범위에 걸쳐 향상된 생분해성과 보다 높은 용해성을 갖기 때문에 유리한 것으로 입증된다. 이들 용도에서 $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 는 파이프, 용기, 열 교환기, 증발기 및 여과기에서 알칼리 토금속과 전이 금속을 억제하고 스케일링을 방지하는 데 효과적인 양으로 사용될 수 있다. 이들 용도에 사용되는 $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 의 유효량은 당업자에 의해서 쉽게 결정될 수 있다. 유효량은 억제되어야 하는 문제의 금속의 양에 의해 정해진다. 예를 들면, 통상적으로 보일러 공급수에서 HEIDA는 약 1 내지 약 1,000ppm, 바람직하게는 약 1 내지 약 100ppm, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 20ppm의 양으로 사용된다. 더 높은 수준의 경도 및 다른 금속 이온을 갖는 수계에서 HEIDA의 유효량은 HEIDA에 대한 금속 이온의 화학량론적 양이거나 그에 가깝다. 따라서, 화학식 $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 의 수용성 염들이 사용되는 경우 이들은 상기 언급된 양의 HEIDA를 제공하는 양으로 사용된다.
- <50> 본원 발명의 조성물은 표면을 본원 발명의 조성물에 접촉시키는 단계 및 상기 조성물을 표면으로부터 제거하는 단계를 포함하는 표면의 세정 방법에 사용될 수 있다. 몇몇 양태에서 $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 조성물은 파이프, 용기, 열 교환기, 증발기 및 여과기에 축적된 미네랄 스케일링 침착물을 세정 또는 제거하는 데에도 유용하다. 이들 용도에 사용되는 HEIDA의 유효량은 당업자에 의해서 쉽게 결정될 수 있다. 통상적으로, HEIDA는 HEIDA 또는 이의 염의 수용액의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 50, 바람직하게는 약 1 내지 약 30, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 20중량%의 양으로 사용된다. 스케일링 침착물을 제거하기 위하여 사용되는 $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 를 포함한 HEIDA 용액 및 HEIDA 염 용액의 pH는 세정 기관의 스케일링 제거와 부식의 최소화에 가장 유리한 pH를 기준으로 선택될 수 있다. 이들 용도에서 $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 는 유효 농도에서 약 2 내지 13의 pH 범위에 걸쳐 향상된 생분해성과 보다 높은 용해성을 갖기 때문에 바람직할 수 있다. 통상적으로, 스케일링 제거 공정의 온도는 10 내지 150℃, 바람직하게는 약 20 내지 120℃, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 100℃이다. 역시,

$(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 함유 조성물은 상기 언급된 양의 HEIDA를 제공하는 양으로 사용되어야 한다.

- <51> 본원 발명의 조성물의 몇몇 양태는 예컨대 시추, 생산, 회수 및 황화수소 제거와 같은 유전 분야에 사용하기에도 유리하다. 이들 용도에서 일부 조성물은 EDTA에 비해서 전체 pH 범위에 걸쳐 향상된 생분해성 및 보다 높은 용해성을 갖기 때문에 유리한 것으로 입증된다. 특히, 일부 조성물은 석유 시추, 생산 및 회수에서 알칼리 토 금속, 특히 칼슘의 억제 및 스케일링 방지에 유용하다. 조성물은 유전 분야에서 스케일링을 억제 또는 방지하기에 효과적인 양으로 사용될 수 있다. 유전 분야에 사용하기 위한 조성물에서 $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 의 유효량은 당업자에 의해 결정될 수 있다. 통상적으로, HEIDA는 수용액의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 50, 바람직하게는 약 1 내지 약 40, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 20중량%의 양으로 사용된다. 화학식 $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 의 수용성 염은 상기 언급된 양의 HEIDA를 제공하는 양으로 사용되어야 한다.
- <52> 유정으로부터 생산되는 유체는 오일과 물의 혼합물을 함유한다. 물은 일반적으로 칼슘, 마그네슘 및 철과 같은 가용성 양이온과 가용성 카보네이트, 비카보네이트, 설페이트 및 다른 음이온을 함유한다. 이 혼합물이 생산될 때 유정의 압력이 변해서 가용성 물질들의 평형 이동을 유발시킬 수 있다. 예를 들면, 칼슘은 카보네이트와 반응하여 탄산칼슘을 형성할 수 있는데, 이것은 유정 구멍과 유정 케이싱 위에 침착되어 유정 생산을 제한할 수 있다.
- <53> 스케일링 침착물을 기계적 및 화학적으로 제거함으로써 생산을 복구시킬 수 있다. 화학적 처리는 종종, 유정 구멍으로부터 탄산칼슘과 황산칼슘 침착물을 제거하기 위한 가장 효과적인 방법이다. 유정 구멍으로부터 칼슘 침착물을 제거하기 위해 사용되는 $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 함유 조성물은 적어도 몇몇 양태에서 EDTA와 동등하거나 그보다 더 우수한 허용가능한 용해 성능을 갖는다. $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 를 포함하는 일부 조성물은 EDTA와 이의 각각의 염에 비해서 전체 pH 범위, 특히 약 5 미만의 pH에서 더 높은 용해성을 갖는다는 추가의 이점이 있다.
- <54> 다른 양태에서, $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 를 포함하는 조성물은 예를 들면 금속에 의해 부패되거나 변색되기 쉬운 식료품에 사용되고, 세정제의 효율, 외양, 안정성, 세정 성능, 표백 효율, 살균 효율 또는 다른 특성을 감소시킬 수 있는 금속 이온을 (예컨대 경수로부터) 제거하기 위하여 세정 및 세탁 제품에 사용되며, 금속에 의해 촉매되는 산화와 악취, 탁도, 저장 기간 단축을 막기 위하여 크림, 로션, 탈취제 및 연고와 같은 개인용 보호 제품에 사용되고, 표백 효율을 향상 또는 유지시키기 위하여 펄프 및 종이 가공에 사용된다. $(M_1)_x(M_2)_y(HEIDA)$ 를 포함하는 조성물은 스케일링을 방지 또는 제거하기 위하여 파이프, 용기, 열 교환기, 증발기 및 여과기 등에 사용되고, 또한 약제, 금속 가공, 직물의 제조, 호발, 정련, 표백, 염색 등, 착화 미량영양소 또는 제조제와 같은 농업 분야, 중합체의 중합 또는 안정화, 사진 현상 또는 표백과 같은 사진술, 및 시추, 생산, 회수, 황화수소 제거 등과 같은 유전에서도 사용될 수 있다. 상기 언급된 용도로 사용되는 킬레이트제의 양은 당업자에 의해 쉽게 결정될 수 있다.

실시예

- <55> 대조 실시예 1 내지 3
- <56> Na_2HEIDA 를 적합한 양의 물로 희석시켜서 25중량%의 Na_2HEIDA 를 함유하는 혼합물을 제조한다. 스테인레스강 원심분리 펌프, 스테인레스 라인 및 피팅, 및 10미크론 여과재를 포함하는 실험실 장비를 피팅과 밸브를 사용하여 조립하여 플랜트 장치 및 공정을 모사한다. 조성물의 분취량들을 각각 약 10℃, 0℃ 및 -10℃에서 취급한 후 -12℃의 냉동기에 12시간 동안 넣어둠으로써 결정화 또는 동결에 대해 시험한다. 냉동기에 유지시킨 후 각각의 조성물을 조사하면 뚜렷한 고체의 형성이 나타난다.
- <57> 대조 실시예 4 내지 6
- <58> Na_2HEIDA 를 적합한 양의 물로 희석시켜서 40중량%의 Na_2HEIDA 를 함유하는 혼합물을 제조한다. 스테인레스강 원심분리 펌프, 스테인레스 라인 및 피팅, 및 10미크론 여과재를 포함하는 실험실 장비를 피팅과 밸브를 사용하여 조립하여 플랜트 장치 및 공정을 모사한다. 조성물의 분취량들을 각각 약 10℃, 0℃ 및 -10℃에서 취급한 후 -12℃의 냉동기에 12시간 동안 넣어둠으로써 결정화 또는 동결에 대해 시험한다. 냉동기에 유지시킨 후 각각의 조성물을 조사하면 뚜렷한 고체의 형성이 나타난다.
- <59> 대조 실시예 7 내지 9

- <60> Na_2HEIDA 를 적합한 양의 물로 희석시켜서 55중량%의 Na_2HEIDA 를 함유하는 혼합물을 제조한다. 스테인레스강 원심분리 펌프, 스테인레스 라인 및 피팅, 및 10미크론 여과재를 포함하는 실험실 장비를 피팅과 밸브를 사용하여 조립하여 플랜트 장치 및 공정을 모사한다. 조성물의 분취량들을 각각 약 10°C , 0°C 및 -10°C 에서 취급한다. 0°C 및 -10°C 에서 취급시 용액은 펌핑될 수 없다. 10°C 용액은 실험실 장비 내에서 펌핑될 수 있다. 이어서 10°C , 0°C 및 -10°C 용액을 -12°C 의 냉동기에 12시간 동안 넣어둠으로써 고체 형성에 대해 시험한다. 냉동기에 유지시킨 후 각각의 조성물을 조사하면 뚜렷한 고체의 형성이 나타난다.
- <61> 대조 실시예 10
- <62> K_2HEIDA 15.54중량%와 Na_2HEIDA 9.46중량%를 물과 함께 배합하여 화학식 $(\text{K})_{1.2}(\text{Na})_{0.8}(\text{HEIDA})$ 의 HEIDA 성분 25중량%를 포함하는 조성물을 제조한다. 이 조성물을 대조 실시예 7 내지 9에 설명된 것과 실질적으로 동일한 방법으로 -10°C 에서 취급한다. -12°C 에서 12시간 동안 저장된 후 조성물은 뚜렷한 고체의 형성을 보인다.
- <63> 대조 실시예 11
- <64> K_2HEIDA 17.97중량%와 Na_2HEIDA 7.03중량%를 물과 함께 배합하여 화학식 $(\text{K})_{1.4}(\text{Na})_{0.6}(\text{HEIDA})$ 의 HEIDA 성분 25중량%를 포함하는 조성물을 제조한다. 이 조성물을 대조 실시예 7 내지 9에 설명된 것과 실질적으로 동일한 방법으로 -10°C 에서 취급한다. -12°C 에서 12시간 동안 저장된 후 조성물은 뚜렷한 고체의 형성을 보인다.
- <65> 대조 실시예 12
- <66> K_2HEIDA 20.35중량%와 Na_2HEIDA 4.65중량%를 물과 함께 배합하여 화학식 $(\text{K})_{1.6}(\text{Na})_{0.4}(\text{HEIDA})$ 의 HEIDA 성분 25중량%를 포함하는 조성물을 제조한다. 이 조성물을 대조 실시예 7 내지 9에 설명된 것과 실질적으로 동일한 방법으로 -10°C 에서 취급한다. -12°C 에서 12시간 동안 저장된 후 조성물은 뚜렷한 고체의 형성을 보인다.
- <67> 대조 실시예 13
- <68> K_2HEIDA 22.70중량%와 Na_2HEIDA 2.30중량%를 물과 함께 배합하여 화학식 $(\text{K})_{1.8}(\text{Na})_{0.2}(\text{HEIDA})$ 의 HEIDA 성분 25중량%를 포함하는 조성물을 제조한다. 이 조성물을 대조 실시예 7 내지 9에 설명된 것과 실질적으로 동일한 방법으로 -10°C 에서 취급한다. -12°C 에서 12시간 동안 저장된 후 조성물은 뚜렷한 고체의 형성을 보인다.
- <69> 대조 실시예 14
- <70> K_2HEIDA 25.0중량%를 물과 함께 배합하여 25중량%의 K_2HEIDA 를 포함하는 조성물을 제조한다. 이 조성물을 대조 실시예 7 내지 9에 설명된 것과 실질적으로 동일한 방법으로 -10°C 에서 취급한다. -12°C 에서 12시간 동안 저장된 후 조성물은 뚜렷한 고체의 형성을 보인다.
- <71>
- <72> 대조 실시예 15
- <73> K_2HEIDA 24.86중량%와 Na_2HEIDA 15.14중량%를 물과 함께 배합하여 화학식 $(\text{K})_{1.2}(\text{Na})_{0.8}(\text{HEIDA})$ 의 HEIDA 성분 40중량%를 포함하는 조성물을 제조한다. 이 조성물을 대조 실시예 7 내지 9에 설명된 것과 실질적으로 동일한 방법으로 -10°C 에서 취급한다. -12°C 에서 12시간 동안 저장된 후 조성물은 고체의 형성을 보인다.
- <74> 대조 실시예 16
- <75> K_2HEIDA 28.75중량%와 Na_2HEIDA 11.25중량%를 물과 함께 배합하여 화학식 $(\text{K})_{1.4}(\text{Na})_{0.6}(\text{HEIDA})$ 의 HEIDA 성분 40중량%를 포함하는 조성물을 제조한다. 이 조성물을 대조 실시예 7 내지 9에 설명된 것과 실질적으로 동일한 방법으로 -10°C 에서 취급한다. -12°C 에서 12시간 동안 저장된 후 조성물은 고체의 형성을 보인다.
- <76> 실시예 17
- <77> K_2HEIDA 32.57중량%와 Na_2HEIDA 7.43중량%를 물과 함께 배합하여 화학식 $(\text{K})_{1.6}(\text{Na})_{0.4}(\text{HEIDA})$ 의 HEIDA 성분 40중량%를 포함하는 조성물을 제조한다. 이 조성물을 대조 실시예 7 내지 9에 설명된 것과 실질적으로 동일한 방법으로 -10°C 에서 취급한다. -12°C 에서 12시간 동안 저장된 후 조성물은 고체의 형성을 보이지 않는다.
- <78> 실시예 18

- <79> K₂HEIDA 36.32중량%와 Na₂HEIDA 3.68중량%를 물과 함께 배합하여 화학식 (K)_{1.8}(Na)_{0.2}(HEIDA)의 HEIDA 성분 40중량%를 포함하는 조성물을 제조한다. 이 조성물을 대조 실시예 7 내지 9에 설명된 것과 실질적으로 동일한 방법으로 -10℃에서 취급한다. -12℃에서 12시간 동안 저장된 후 조성물은 고체의 형성을 보이지 않는다.
- <80> 실시예 19
- <81> K₂HEIDA 40.0중량%를 물과 함께 배합하여 40중량%의 K₂HEIDA를 포함하는 조성물을 제조한다. 이 조성물을 대조 실시예 7 내지 9에 설명된 것과 실질적으로 동일한 방법으로 -10℃에서 취급한다. -12℃에서 12시간 동안 저장된 후 조성물은 뚜렷한 고체의 형성을 보이지 않는다.
- <82> 대조 실시예 20
- <83> K₂HEIDA 34.19중량%와 Na₂HEIDA 20.81중량%를 물과 함께 배합하여 화학식 (K)_{1.2}(Na)_{0.8}(HEIDA)의 HEIDA 성분 55중량%를 포함하는 조성물을 제조한다. 이 조성물을 대조 실시예 7 내지 9에 설명된 것과 실질적으로 동일한 방법으로 -10℃에서 취급한다. -12℃에서 12시간 동안 저장된 후 조성물은 고체의 형성을 보인다.
- <84> 대조 실시예 21
- <85> K₂HEIDA 39.53중량%와 Na₂HEIDA 15.47중량%를 물과 함께 배합하여 화학식 (K)_{1.4}(Na)_{0.6}(HEIDA)의 HEIDA 성분 55중량%를 포함하는 조성물을 제조한다. 이 조성물을 대조 실시예 7 내지 9에 설명된 것과 실질적으로 동일한 방법으로 -10℃에서 취급한다. -12℃에서 12시간 동안 저장된 후 조성물은 고체의 형성을 보인다.
- <86> 대조 실시예 22
- <87> K₂HEIDA 44.78중량%와 Na₂HEIDA 10.22중량%를 물과 함께 배합하여 화학식 (K)_{1.6}(Na)_{0.4}(HEIDA)의 HEIDA 성분 55중량%를 포함하는 조성물을 제조한다. 이 조성물을 대조 실시예 7 내지 9에 설명된 것과 실질적으로 동일한 방법으로 -10℃에서 취급한다. -12℃에서 12시간 동안 저장된 후 조성물은 고체의 형성을 보인다.
- <88> 실시예 23
- <89> K₂HEIDA 49.93중량%와 Na₂HEIDA 5.07중량%를 물과 함께 배합하여 화학식 (K)_{1.8}(Na)_{0.2}(HEIDA)의 HEIDA 성분 55중량%를 포함하는 조성물을 제조한다. 이 조성물을 대조 실시예 7 내지 9에 설명된 것과 실질적으로 동일한 방법으로 -10℃에서 취급한다. -12℃에서 12시간 동안 저장된 후 조성물은 고체의 형성을 보이지 않는다.
- <90> 실시예 24
- <91> K₂HEIDA 55.0중량%를 물과 함께 배합하여 55중량%의 K₂HEIDA를 포함하는 조성물을 제조한다. 이 조성물을 대조 실시예 7 내지 9에 설명된 것과 실질적으로 동일한 방법으로 -10℃에서 취급한다. -12℃에서 12시간 동안 저장된 후 조성물은 뚜렷한 고체의 형성을 보이지 않는다.
- <92> 실시예 25
- <93> 화학식 (M₁)_x(M₂)_y(HOCH₂CH₂N(R)(CH₂COO))⁻ⁿ(여기서, R은 주로 -CH₂COO이고, R의 적은 부분은 수소이다)에서 M₁의 몰분율이 0.8인 HEIDA 성분 약 39 내지 40%를 포함하는 조성물을 다음과 같이 제조한다: 하이드록시에틸아민 61.09g과 45% KOH 201.97g, 50% NaOH 32.88g, 및 탈이온수 약 250g을 스테인레스강 반응기 내에서 배합한다. 대략 100℃의 온도로 가열 및 교반하면서 글리콜로니트릴 수용액(약 285g, 40% 활성)을 서서히 첨가한다. 반응용액 내에 공기를 살포하여 암모니아 부산물의 제거를 돕는다. 적절한 액체 부피를 유지하기 위하여 필요한 만큼의 증분량으로 물을 첨가한다. 반응이 완결된 후 용액을 냉각시키고 탈이온수를 첨가하여 (K)_{1.6}(Na)_{0.4}(HEIDA) 약 39중량% 및 (K)_{0.8}(Na)_{0.2}(HOCH₂CH₂N(H)(CH₂COO)) 약 1중량%의 최종 농도를 달성한다. M₁의 몰분율이 0.7을 초과하는 몰비 범위의 생성물을 적합한 양의 알칼리 금속 공급원을 사용하여 상기 방법과 유사한 방법으로 제조한다. 알칼리 금속 성분들은 화학식 (M₁)_x(M₂)_y(HOCH₂CH₂N(R)(CH₂COO))⁻ⁿ[여기서, R은 -CH₂COO 또는 수소로, R은 주로 (-CH₂COO)이거나 R은 본질적으로 모두 (-CH₂COO)이다]에서 M₁의 최종 몰분율이 0.7을 초과하는 한, 별도로 또는 혼합물로서 첨가되거나 증분식 또는 연속식으로 첨가될 수 있다.
- <94> 25중량%의 Na₂HEIDA는 함유하나 K₂HEIDA는 실질적으로 함유하지 않는 조성물은 -12℃에서 12시간 후 고체를 형성

한다. Na_2HEIDA 와 K_2HEIDA 를 둘 다 갖고 25중량%의 HEIDA 성분을 함유한 조성물도 고체를 형성한다. Na_2HEIDA 와 K_2HEIDA 를 둘 다 갖고 40중량%의 HEIDA 성분을 함유한 조성물은 Na_2HEIDA 가 12중량% 미만, 바람직하게는 10중량% 미만, 또는 8중량% 미만으로 존재할 때 허용가능한 거동을 나타낸다. Na_2HEIDA 와 K_2HEIDA 를 둘 다 갖고 55중량%의 HEIDA 성분을 함유한 조성물은 Na_2HEIDA 가 10중량% 미만, 바람직하게는 9중량% 미만, 8중량% 미만, 또는 6중량% 미만으로 존재할 때 허용가능한 거동을 나타낸다.

<95> 40중량% 및 55중량%의 K_2HEIDA 를 갖는 조성물들 중의 일부는 허용가능한 한랭 취급 및 저장 성능을 제공하지만, 25중량%의 K_2HEIDA 를 갖는 조성물은 -12°C 에서 약 12시간 후 고체를 형성한다.

<96> 하기 성분들(중량%)을 함유하는 세정 조성물을 제조한다: 나트륨 도데실벤젠 설폰산 2.62%, 코코아미도프로필 베타인(Lonzaine C) 2.62%, 에틸렌 글리콜 부틸 에테르(Dowanol EBTM) 2.62%, 킬레이트제 염 3.2%(킬레이트제를 제외한 모든 성분들을 함유하는 블랭크(blank)의 경우는 제외시킨다), 및 밸런스 워터(balance water). 이처럼 실시예 31의 조성물은 3.2중량%의 킬레이트제 염(이 경우, K_2HEIDA) 등을 함유하고, 실시예 32 및 33은 각각 $(\text{K})_{1.8}(\text{Na})_{0.2}(\text{HEIDA})$ 및 $(\text{K})_{1.6}(\text{Na})_{0.4}(\text{HEIDA})$ 를 평가하며, 대조 실시예 27 내지 30은 각각 Na_4EDTA , Na_2HEIDA , K_4EDTA 및 $(\text{K})_{1.0}(\text{Na})_{1.0}(\text{HEIDA})$ 를 함유하는 조성물을 평가한다.

<97> 이들 조성물의 세정 성능을 ASTM D5343, "세라믹 타일 세정제의 세정 성능을 평가하기 위한 표준 지침"에 따라서 이 방법에서 지시하는 대로 오염된 백색의 욕실 타일을 사용하여 측정한다. 오염 혼합물의 주요 금속-함유 성분들은 고도로 불용성인 스테아레이트염(비누 찌꺼기)으로서 존재하는 칼슘, 마그네슘 및 철 이온이다. 오염된 타일을 스크러빙(scrubbing) 장치에 위치시킨다. 세정 조성물 10ml를 미리 적셔둔 스폰지 위에 놓은 후 90% 이상의 오염 제거율을 달성하기 위한 스트로크(454g 이하의 힘) 수를 측정한다. 각각의 세정 조성물에 대해 90% 이상의 오염 제거율을 수득하는 데 필요한 스트로크 수를 기록한다. 결과를 하기 표 1에 기재한다.

표 1

실시예	조성물 내의 킬레이트제	스트로크 수
대조 실시예 26	부재	> 80
대조 실시예 27	Na_4EDTA	> 80
대조 실시예 28	Na_2HEIDA	> 80
대조 실시예 29	K_4EDTA	19(+/- 2)
대조 실시예 30	$(\text{K})_{1.0}(\text{Na})_{1.0}(\text{HEIDA})$	80(+/- 2)
실시예 31	$(\text{K})_{2.0}(\text{Na})_{0.0}(\text{HEIDA})$	19(+/- 2)
실시예 32	$(\text{K})_{1.8}(\text{Na})_{0.2}(\text{HEIDA})$	19(+/- 2)
실시예 33	$(\text{K})_{1.6}(\text{Na})_{0.4}(\text{HEIDA})$	18(+/- 2)

<99> 상기 결과로부터 $(\text{K})_x(\text{Na})_y(\text{HEIDA})$ 는 K_4EDTA 또는 Na_4EDTA 에 비해서 Ca^{2+} , Mg^{2+} 및 Fe^{3+} 에 대해 훨씬 더 약한 킬레이트제이지만 M_1 의 물분율이 0.70을 초과하는 청구된 $(\text{K})_x(\text{Na})_y(\text{HEIDA})$ 조성물을 사용한 세정은 K_4EDTA 조성물을 사용한 세정과 실질적으로 동일하고 Na_4EDTA 조성물을 함유하는 세정 조성물보다 더 우수하다는 것을 알 수 있다. 또한 상기 결과는 청구된 $(\text{K})_x(\text{Na})_y(\text{HEIDA})$ 조성물을 사용한 세정은 Na_2HEIDA 조성물을 사용한 세정보다 더 우수함을 보여준다.

<100> 각종 킬레이트제의 강도를 비교하기 위하여, A.E. Martell 및 R.J. Motekaitis의 "Determination and Use of Stability Constants"에 설명된 것과 같은 기술에 의해 실험실 내에서 이들의 금속 결합 상수를 측정한다. 하기 표 2에 칼슘, 마그네슘 및 철 이온과 HEIDA 및 EDTA의 안정도 상수를 열거한다. 이 값들은 대수형이므로 각각의 유니트는 크기 자리수(order of magnitude)를 나타낸다. 따라서, 하나의 Log K 유니트의 차이는 결합 강도에서 10의 인자(factor)를 나타내고 두개의 유니트는 100의 인자를 나타낸다. 아래에 기록된 값들은 금속 착물의 농도를 유리 금속과 유리 리간드의 농도의 곱으로 나눈 값의 대수로 표현되는, "금속 착물의 NIST 임계 안정도 상수 데이터베이스"에 수록된 바와 같은 전체 상수(overall constant)이다.

표 2

킬레이트제	Log K Ca	Log K Mg	Log K Fe ³⁺
EDTA	10.7	8.7	25.1
HEIDA	4.7	3.4	11.6

상기 Log K 값들은 HEIDA에 비해서 EDTA의 킬레이트 강도가 현저하게 더 크다는 것을 보여준다. 금속 이온 친화도가 가장 큰 킬레이트제(이 경우, EDTA)가 Ca, Mg 및 Fe³⁺을 함유한 오염을 제거하는 성능이 더 우수할 것이라 예상할 것이다. 뜻밖에도, ASTM 타일 세정 시험에서 K₂HEIDA는 훨씬 더 강한 킬레이트제인 K₄EDTA와 동등한 성능을 나타낸다. K₂HEIDA는 특히 OECD 301A, OECD 301B, OECD 301D, OECD 301E, 및 가장 엄격한 OECD 306 해수 생분해 시험을 포함하는 표준 실험실 생분해 시험에서 쉽게 생분해될 수 있다는 이점을 갖는다.

표준 ASTM 오염에 존재하는 주요 금속은 칼슘이다. 킬레이트제의 칼슘 억제 성능을 측정하는 하나의 방법은 주어진 양의 킬레이트제가 추가로 첨가되는 칼슘을 더이상 억제할 수 없을 때 칼슘 침착물을 형성하여 육안으로 보이는 침착물을 생성하는 경향이 있다는 점을 이용한 칼슘 적정 방법이다. 이러한 적정 시험을 사용할 때 주어진 유닛의 킬레이트제에 대해 침착물이 나타나기 전에 가장 많은 칼슘을 수용하는 킬레이트제가 칼슘을 억제하는 가장 우수한 킬레이트제라고 일반적으로 생각할 것이다. 킬레이트제의 칼슘 억제 효율을 측정하는 데 종종 사용되는 표준 적정 시험은 칼슘 옥살레이트 적정이다. 이 적정에서는 계량된 킬레이트제에 표준 염화칼슘 적정제가 첨가되고 칼슘 옥살레이트 침착물의 발생(형성되는 최초의 영구적 탁도로서 검출된다)은 억제될 수 있는 칼슘의 양을 한정한다. 이 적정에서 강한 킬레이트제는 몰 대 몰 양의 칼슘을 허용하고, 보다 약한 킬레이트제는 몰 대 몰 양 미만의 칼슘을 허용할 것이다.

칼슘 옥살레이트 적정은 적정 용기에 활성 킬레이트제 약 5밀리몰을 평량하고, 약 50mL의 총 부피까지 물을 첨가하고, 3% 암모늄 옥살레이트 용액 10mL를 첨가하고, 수산화칼륨 용액을 사용하여 pH 약 11.6으로 조정하고, 시료 혼합물을 표준화된 0.5M CaCl₂로 최초의 희미한 영구적 탁도까지 적정함으로써 수행한다. 결과를 하기 표 3에 요약한다.

표 3

킬레이트제	칼슘의 킬레이트화(몰%)(최대=100)
EDTA	100%
HEIDA	35%

상기 칼슘 옥살레이트 적정 데이터를 보면 K₄EDTA가 칼슘의 억제에서 K₂HEIDA보다 훨씬 더 우수하게 작용할 것이라고 예측된다. 그러나 뜻밖에도 ASTM D5343의 타일 세정 데이터는 K₂HEIDA가 K₄EDTA와 동등하게 작용함을 보여준다.

실시예 34

흑색 세라믹 타일(ANSI 표준 A371.1을 만족시킴, 4 1/4" 제곱)을 Consumer Specialties Manufacturers Association DCC-16 (CSMA 세제 분류 시험 방법 개론 - 제3판 - 1995년 5월 - I-51 내지 I-55쪽) "Guidelines for Evaluating the Efficacy of Bathroom Cleaners, Part 2: Scrubber Test for Measuring the Removal of Lime Soap."에 설명된 방법에 지시된 대로 오염시킨다. 타일 세정 시험에 사용되는 오염 혼합물에 존재하는 주요 금속은 고도로 불용성인 스테아레이트염(비누 찌꺼기)으로 존재하는 칼슘, 이어서 마그네슘이다. 세정 용액 조성물을 상기 실시예에 설명된 바와 같이 제조한다. 스크러빙 장치 위의 오염된 타일 표면에 세정 용액 1g을 분무하고 30초 동안 방치한다. 이어서 미리 적서둔 스폰지를 사용하여 454g의 힘으로 타일을 6회의 주기로 문지른다(오염된 타일 위로 총 12회 통과). 이어서 타일을 물로 세정하고 공기 건조시킨다. 패널리스트들이 타일의 세정도를 0에서 5 등급("0"은 매우 더러움, "5"는 매우 깨끗함)으로 평가하고 관찰 결과를 평균한다. 결과를 하기 표 4에 기재한다.

표 4

조성물 내의 킬레이트제	세정 등급(높을수록 우수)
블랭크(킬레이트제 비함유)	3.13(+/- 0.14)
K ₄ EDTA	3.60(+/- 0.13)
(K) _{2.0} (Na) _{0.0} (HEIDA)	4.67(+/- 0.26)
(K) _{1.6} (Na) _{0.4} (HEIDA)	4.59(+/- 0.38)

표 2 및 3의 데이터에서 보듯이, $(K)_x(Na)_y(HEIDA)^{-2}$ 와 같은 약한 킬레이트제가 K₄EDTA와 같은 강한 킬레이트제와 동등한 성능을 가질 수 있을 것이라고는 예측하기 어렵다. 그러나 뜻밖에도 표 4의 결과는 청구된 $(K)_x(Na)_y(HEIDA)^{-2}$ 의 조성물이 실제로는 K₄EDTA보다 우수하다는 것을 보여준다.

본원 발명을 제한된 수의 양태를 들어 설명하였으나, 이들 특정 양태는 본원 명세서에 설명되고 청구된 본원 발명의 범위를 제한하지 않는다. 이들의 변형 및 개선도 존재한다. 예를 들어, 본원 발명의 조성물의 하나 이상의 특성을 더 향상시키기 위하여 본원 명세서에 열거되지 않은 다수의 첨가제도 사용될 수 있다. 다른 양태에서, 조성물은 본원 명세서에 열거되지 않은 임의의 성분들을 포함하지 않거나 본질적으로 함유하지 않는다. 여기서 "본질적으로 함유하지 않는다" 함은 이러한 성분들이 미량 이상의 양으로 존재하지 않거나 조성물에 고의로 첨가되지 않음을 의미한다. 또한, 설명된 성분들로 이루어지거나 본질적으로 이루어지는 조성물도 본원 명세서에 기재된 것으로 간주될 것이다. 통상적으로, 하나 이상의 단계를 포함하는 공정에서는 달리 언급이 없는 한 이들 단계를 임의의 순서로 수행할 수 있음을 이해해야 한다. 이들 단계는 합해지거나 분리될 수 있다.

본원 발명의 화합물과 조성물은 일부의 경우 단지 편의를 위해서 이온 염으로서 기술됨에 주목해야 한다. 이러한 화합물과 조성물은 청구된 조성물과 방법에서 성분 이온들을 이들의 이온 형태로 실제로 함유할 필요가 없다. 또한 언급된 성분 이온들은 서로 결합된 것으로서 가장 정확하게 기술될 필요가 없다. 오히려 성분 이온들은 추가의 양태로 또는 다른 양태로 조성물 내의 다른 물질과 결합된 것으로서 존재하거나 기술될 수 있다. 개별 이온들의 농도가 본원 발명에 사용된 방식으로 존재하고 기술 또는 기재될 수 있는 조성물과 방법은 청구된 본원 발명의 문언적 범위(literal scope)에 속한다고 간주해야 한다.

마지막으로, 청구된 조성물은 본원 명세서에 설명된 방법에 제한되지 않는다. 이들은 어떠한 적합한 방법으로 제조가 가능하다. 첨부된 청구의 범위는 본원 발명의 범위에 속하는 이러한 모든 변형과 개량을 포괄한다.