



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0079404  
(43) 공개일자 2023년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C04B 40/00 (2006.01) C04B 24/20 (2006.01)  
C04B 24/22 (2006.01) C04B 24/26 (2006.01)  
C04B 103/44 (2006.01) C04B 103/46 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C04B 40/0039 (2013.01)  
C04B 24/20 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2023-7014393  
(22) 출원일자(국제) 2021년09월29일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2023년04월27일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2021/052489  
(87) 국제공개번호 WO 2022/076209  
국제공개일자 2022년04월14일  
(30) 우선권주장  
63/087,393 2020년10월05일 미국(US)

(71) 출원인  
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨  
미국 미시간 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.  
에이취. 다우 웨이 2211  
(72) 발명자  
페터, 마이클 티.  
미국 19426 펜실베이니아, 칼리지빌 아콜라 로드  
400  
칼란타, 토마스 에이치.  
미국 48674 미시간, 미들랜드 빌딩 1702 워싱턴  
스트리트 633  
래들러, 마이클 제이.  
미국 48667 미시간, 미들랜드 빌딩 1702 워싱턴  
스트리트 633  
(74) 대리인  
양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 높은 고형분 함량 및 낮은 점도에서 폴리(옥시알킬렌) 아크릴 중합체를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 개시제의 존재 하에 1 내지 5의 pH에서, 수성 매질 및 옥시알킬렌 사슬 기(chain group)를 함유하는 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 거대단량체(macromonomer)의 수성 단량체 혼합물을 공중합가능한 에틸렌계 불포화 카복실산, 중합체성 폴리카복실산, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 카복실산 기 함유 유체의 존재 하에 중합하여 브러시 중합체-함유 옥시알킬렌 측쇄 기(side chain group)를 형성하는 단계로서, 중합은 8 내지 60 중량% 범위의 고형분 함량에서 일어나는, 단계, 및, 하나 이상의 방향족 보조인자(cofactor)를 수성 조성물과 조합하는 단계를 포함하는 수성 조성물의 제조 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 실질적으로 감소된 점도 및 하나 초과와 위상 영역을 갖는 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체의 수성 조성물을 제공한다. 에너지 입력이나 물 낭비가 훨씬 더 적은 공정을 가능하게 한다.

(52) CPC특허분류

*C04B 24/226* (2013.01)

*C04B 24/2605* (2013.01)

*C04B 24/2641* (2013.01)

*C04B 24/2647* (2013.01)

*C04B 2103/44* (2013.01)

*C04B 2103/46* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

증점제 및 수분 보유 보조제(water retention aid)로서 사용하기 위한 수성 조성물로서: 수성 매질;

중합 또는 공중합된 형태의 옥시알킬렌 사슬 기(chain group)를 함유하는 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 거대단량체(macromonomer), 및 개시제의 중합 잔기(polymerization residue)를 포함하는, 옥시알킬렌 측쇄 기(side chain group)를 함유하는 하나 이상의 브러시 중합체(brush polymer);

하나 이상의 방향족 보조인자(cofactor); 및

하나 이상의 카복실산 기 함유 유체로서,

공중합된 형태의 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체의 일부로서의 에틸렌계 불포화 카복실산, 중합체성 폴리카복실산, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 하나 이상의 카복실산 기 함유 유체를 포함하며,

여기서, 상기 수성 매질은 적어도 90 중량% 물이며;

추가로, 상기 조성물은 1 내지 5의 pH를 갖고, 8 내지 60 중량% 범위의 고형분 함량을 갖는, 수성 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 1 내지 4.8의 pH를 갖고, 추가로, 임의의 하나 이상의 개시제 또는 이의 중합 부산물을 제외한 염 또는 부가된 염(added salt)을 실질적으로 함유하지 않는, 수성 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 하기의 카복실산의 총 몰수 대 옥시알킬렌의 총 몰수의 몰비로서, 0.1:1 내지 10:1 범위의 몰비를 포함하는, 수성 조성물:

카복실산의 총 몰수로서, 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 하나 이상의 브러시 중합체를 제조하는 데 사용되는 에틸렌계 불포화 카복실산 단량체의 총 몰수에 하나 이상의 중합체성 폴리카복실산을 제조하는 데 사용되는 에틸렌계 불포화 카복실산 단량체의 총 몰수, 및, 임의의 중합체성 폴리카복실산이 부가 중합체가 아닌 경우, 하나 이상의 중합체성 폴리카복실산 중의 카복실산 기의 총 몰수를 더한 값으로서 결정되는, 카복실산의 총 몰수

옥시알킬렌의 총 몰수로서, 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 하나 이상의 브러시 중합체를 제조하는 데 사용되는 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 총 몰수에, 거대단량체 제조업체에 의해 보고된 바와 같이, 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 총량 중의 옥시알킬렌 사슬 기의 평균 갯수를 곱하여 결정되는, 옥시알킬렌의 총 몰수.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 카복실산의 총 몰수 대 옥시알킬렌의 총 몰수의 몰비는 0.2:1 내지 5:1 범위인, 수성 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 10 내지 40 중량% 범위의 고형분 함량을 갖는 저장 안정성 수성 혼합물 또는 첨가제 농축물을 포함하는, 수성 조성물.

#### 청구항 6

수성 조성물의 제조 방법으로서:

하나 이상의 개시제의 존재 하에 1 내지 5의 pH에서, 수성 매질 및 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 수성 단량체 혼합물을 공중합가능한 에틸렌계 불포화 카복실산, 중합체성 폴리카복실산, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 카복실산 기 함유 유체의 존재 하에 중합하여 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체를 형성하는 단계를 포함하며,

여기서, 상기 수성 단량체 혼합물의 수성 부분은 적어도 90 중량%의 물을 포함하고, 추가로 상기 중합은 8 내지 60 중량% 범위의 고형분 함량에서 일어나는, 수성 조성물의 제조 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 중합 단계에서, 상기 수성 단량체 혼합물은 1 내지 4.8의 pH를 가지며;

추가로, 상기 수성 단량체 혼합물은 임의의 하나 이상의 개시제를 제외하고는 염 또는 부가된 염을 실질적으로 함유하지 않는, 방법.

#### 청구항 8

제6항에 있어서, 상기 수성 단량체 혼합물을 중합하는 단계에서, 하기의 카복실산의 총 몰수 대 옥시알킬렌의 총 몰수의 몰비가, 0.1:1 내지 10:1 범위인, 방법:

카복실산의 총 몰수로서, 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 하나 이상의 거대단량체의 중합 시에 사용되는 에틸렌계 불포화 카복실산 단량체의 총 몰수에 하나 이상의 중합체성 폴리카복실산을 제조하는 데 사용되는 에틸렌계 불포화 카복실산 단량체의 총 몰수, 및, 임의의 중합체성 폴리카복실산이 부가 중합체가 아닌 경우, 하나 이상의 중합체성 폴리카복실산 중의 카복실산 기의 총 몰수를 더한 값으로서 결정되는, 카복실산의 총 몰수

옥시알킬렌의 총 몰수로서, 하나 이상의 브러시 중합체-함유 옥시알킬렌 측쇄 기를 제조하는 데 사용되는 아크릴 또는 비닐 거대단량체 중합체-함유 옥시알킬렌 측쇄 기의 총 몰수에, 거대단량체 제조업체에 의해 보고된 바와 같이, 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 총량 중의 옥시알킬렌 사슬 기의 평균 개수를 곱하여 결정되는, 옥시알킬렌의 총 몰수.

#### 청구항 9

제6항에 있어서, 상기 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 총량은, 상기 브러시 중합체-함유 옥시알킬렌 측쇄 기를 제조하는 데 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로, 20 내지 100 중량% 범위인, 방법.

#### 청구항 10

제6항에 있어서, 상기 중합은 10 내지 45 중량%의 고형분 함량에서 일어나는, 방법.

#### 청구항 11

제6항에 있어서, 상기 수성 단량체 혼합물은 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 거대단량체로서 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알콕시 폴리(C<sub>2</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬렌 글리콜) (메트)아크릴레이트를 포함하는, 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 옥시알킬렌 사슬 기(chain group)를 함유하는 하나 이상의 거대단량체(macromonomer)의 수성 단량체 혼합물을 공중합가능한 에틸렌계 불포화 카복실산, 중합체성 폴리카복실산 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 카복실산 기 함유 유체의 존재 하에 중합하여 옥시알킬렌 측쇄 기(side chain group)를 함유하는 브러시 중합체(brush polymer)를 형성하는 단계(여기서, 중합은 1 내지 5의 pH에서 일어난다)를 포함하는 수성 조성물의 제조 방법, 및 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체, 및 하나 이상의 방향족 보조인자(aromatic cofactor)를 포함하는 수성 조성물, 예를 들어 시멘트에 사용하기 위한 첨가제 농축물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 수성 단량체 혼합물을 공중합가능한 에틸렌계 불포화 카복실산, 중합체성 폴리카복실산, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 카복실산 기 함유 유체의 존재 하에 중합하는 단계(여기서, 중합은 1 내지 5의 pH에서, 또는 바람직하게는 1 내지 4.8의 pH에서 일어난다)를 포함하는 방법에 관한 것이며; 보다 구체적으로, 본 발명은 하나 이상의 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체, 하나 이상의 방향족 보조인자, 및 공중합된 형태의 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체의 일부로서의 에틸렌계 불포화 카복실산, 중합체성 폴리카복실산, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 카복실산 기 함유 유체를 포함하는 수성 조성물

에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 바람직하게는 시멘트 함유 조성물에서 사용하기 위한 수성 첨가제 농축물 또는 분말 조성물과 같은 증점제 및 수분 보유 조성물(water retention composition)로서의 용도를 제공한다.

[0002] 셀룰로오스 에테르를 포함하는 셀룰로오스는 점도 조절제(VMA: viscosity modifying agent) 첨가제로 잘 알려져 있는데, 이는 그들이 물이 도입된 후 증점 특성 및 수분 보유 특성을 갖기 때문이다. 예를 들어, 이들은 오일 및 가스 생산 시에 사용되는 유정 케이싱(well casing)을 시멘팅(cementing)하기 위한 콘크리트 혼합물, 및 시멘트 기반 타일 접착제(CBTA: cement based tile adhesive)와 같은 건식 혼합물의 모르타르에서 사용될 수 있다. 이들의 수분 보유성(water retention)은, 예를 들어, 석재, 석조 구조물, 콘크리트, 콘크리트 벽돌 또는 점토 벽돌 벽과 같은 흡수성 기재에 모르타르의 습식 적용을 가능하게 하고 모르타르가 건조되기 전에 적절한 경화를 가능하게 한다. 또한, 셀룰로오스 에테르에 의해 제공되는 증점 및 수분 보유성은 용량 의존적이며, 이는 전단 박화(shear thinning)를 가능하게 하여 사용 중인 셀룰로오스 에테르를 함유하는 조성물의 점도를 고도로 제어 가능하게 할 수 있다. 그러나, 셀룰로오스 에테르는 시멘트 경화 반응을 지연시켜 시멘트 제품의 강도 특성의 저하를 초래하는 것으로 알려져 있다. 시멘트 경화를 지연시키지 않으면서 시멘트 제품의 수분 보유성을 향상시키는 방식으로 합성 중합체를 제공하는 것이 바람직할 것이다.

[0003] 시멘트 조성물에서 사용하기 위한 수분 보유 보조제(water retention aids)를 함유하는 셀룰로오스 에테르에 대한 대안으로서  $\beta$ -나프탈렌 설포네이트(BNS)와 함께 메톡시폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트(MPEGMA) 중합체가 제안되어 왔다. 그러나, MPEGMA 중합체의 합성 중에 상당한 점도 증가가 발생하여, 예를 들어 단지 10 중량% 고형분에서  $1 \times 10^4$  cP를 초과하는 높은 수중 점도(viscosity in water)를 초래하여 상업적으로 생산될 수 없다. 합성 고형분 함량을 5 중량%로 급격하게 감소시키면 바람직하지 않게도 낮은 반응기 출력 및 조성물로부터 임의의 추가적인 양의 물을 제거하는 데 필요한 높은 에너지 요구를 야기할 것이다.

[0004] Baumann 등의 미국 특허 공개 제2017/0240476 A1호는 펜던트 또는 측쇄 폴리에테르기를 갖는 하나 이상의 비이온성 또는 실질적으로 비이온성 비닐 또는 아크릴 브러시 중합체, 하나 이상의 페놀기 또는 하나 이상의 방향족기를 적어도 하나의 황산기와 조합으로 함유하는 하나 이상의 방향족 보조인자, 및, 추가로, 하나 이상의 폴리카복실레이트 에테르 공중합체 감수제(water reducer)를 포함하는 수성 용액 또는 분말 조성물을 개시한다. 조성물은 시멘트에서 사용된다. 그러나, 작업할 수 없을 정도로 높은 점도로 인해 허용할 수 없을 정도로 낮은 고형분 함량에서조차도 브러시 중합체 및 그들의 조성물이 제조된다.

[0005] 본 발명자들은, 시멘트 혼화제에서 점도 조절제로서 사용되었을 때, 조성물의 제조 시에 허용가능한 고형분 함량에서 제어되지 않는 점도 증가 없이 셀룰로오스 에테르의 증점 성능 및 수분 보유 성능을 제공하는 수성 중합체 조성물 및 이러한 수성 조성물을 제조하는 방법을 제공하는 문제를 해결하고자 하였다.

## 발명의 내용

[0006] 본 발명에 따르면, 증점제 및 수분 보유 조성물로서 사용하기 위한 수성 조성물은 수성 매질, 바람직하게는, 유기 용매가 실질적으로 없는 수성 매질, 중합 또는 공중합된 형태의 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 거대단량체, 및 개시제의 중합 잔기(polymerization residue)를 포함하는 하나 이상의 브러시 중합체-함유 옥시알킬렌 측쇄 기,

[0007] 하나 이상의 방향족 보조인자, 및,

[0008] 하나 이상의 카복실산 기 함유 유체로서,

[0009] 공중합된 형태의 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체의 일부로서의 에틸렌계 불포화 카복실산, 바람직하게는, 아크릴산 또는 메타크릴산, 중합체성 폴리카복실산, 바람직하게는, 폴리아크릴산 또는 폴리메타크릴산, 또는, 보다 바람직하게는, 폴리아크릴산, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 하나 이상의 카복실산 기 함유 유체를 포함하며,

[0010] 여기서, 조성물은 1 내지 5, 또는, 바람직하게는, 1 내지 4.8의 pH를 갖고, 추가로, 조성물은 임의의 하나 이상의 개시제 또는 이의 중합 부산물을 제외한 염 또는 부가된 염(added salt)을 실질적으로 함유하지 않는다. 또한, 본 발명에 따른 수성 조성물에서, 수성 매질은 적어도 90 중량%, 또는, 바람직하게는, 적어도 98 중량%, 또는, 보다 바람직하게는, 적어도 99 중량% 물이다. 본 발명의 수성 조성물은 하나 이상의 개시제, 예를 들어 열 또는 산화환원(redox) 개시제, 또는, 바람직하게는, 하나 이상의 열 개시제의 중합 잔기를, 예를 들어, 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체의 총 고형분을 기준으로, 최대 1 중량%의 양으로 포함할 수 있다.

- [0011] 본 발명에 따르면, 수성 조성물은 하기의 카복실산의 총 몰수 대 옥시알킬렌의 총 몰수의 몰비로서, 0.1:1 내지 10:1, 또는, 바람직하게는, 0.2:1 내지 5:1 범위의 몰비를 포함한다:
- [0012] 카복실산의 총 몰수로서, 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 하나 이상의 브러시 중합체를 제조하는 데 사용되는 에틸렌계 불포화 카복실산 단량체의 총 몰수에 하나 이상의 중합체성 폴리카복실산을 제조하는 데 사용되는 에틸렌계 불포화 카복실산 단량체의 총 몰수, 및, 임의의 중합체성 폴리카복실산이 부가 중합체가 아닌 경우, 하나 이상의 중합체성 폴리카복실산의 총량 중의 카복실산 기의 총 몰수를 더한 값으로서 정의되는, 카복실산의 총 몰수
- [0013] 옥시알킬렌의 총 몰수로서, 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 하나 이상의 브러시 중합체를 제조하는 데 사용되는 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 총 몰수에, 거대단량체 제조업체에 의해 보고된 바와 같이, 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 총량 중의 옥시알킬렌 사슬 기의 평균 갯수를 곱하여 결정되는, 옥시알킬렌의 총 몰수.
- [0014] 본 발명의 수성 조성물은 8 중량% 이상, 또는, 바람직하게는, 10 중량% 이상, 또는, 바람직하게는, 최대 60 중량%, 또는, 보다 바람직하게는, 45 중량% 이하, 또는, 보다 바람직하게는, 12 중량% 이상, 또는, 보다 더 바람직하게는, 30 중량% 이상, 또는, 8 내지 60 중량%, 또는, 바람직하게는, 10 내지 60 중량%, 또는, 보다 바람직하게는, 12 내지 45 중량% 범위의 고형분 함량을 갖는 저장 안정성 수성 혼합물 또는 첨가제 농축물을 포함할 수 있다. 또한, 수성 조성물은 예를 들어 첨가제로서 사용하기 위한 저장 안정성 건조 분말 조성물을 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 건조 분말 조성물은 수경 시멘트 분말을 추가로 포함할 수 있다.
- [0015] 바람직하게는, 본 발명에 따른 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알콕시 폴리(C<sub>2</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 중합체 또는 공중합된 형태의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 카복실산과의 공중합체, 또는, 보다 바람직하게는, 알콕시 폴리(에틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 중합체 또는 공중합된 형태의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 카복실산과의 공중합체, 또는, 보다 더 바람직하게는, 메톡시 폴리(에틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트(MPEGMA) 중합체 또는 그와 아크릴산 또는 메타크릴산과의 공중합체를 포함한다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 수성 조성물을 제조하는 방법은 수성 매질, 바람직하게는, 유기 용매가 실질적으로 없는 수성 매질, 및 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 수성 단량체 혼합물을 공중합가능한 에틸렌계 불포화 카복실산, 바람직하게는, 아크릴산 또는 메타크릴산, 중합체성 폴리카복실산, 바람직하게는, 폴리아크릴산 또는 폴리메타크릴산, 또는, 보다 바람직하게는, 폴리아크릴산, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 카복실산 기 함유 유체의 존재 하에 중합하여 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체를 형성하는 단계를 포함한다. 중합은 1 내지 5, 또는, 바람직하게는, 1 내지 4.8의 pH에서 하나 이상의 개시제, 예를 들어 열 또는 산화환원 개시제, 바람직하게는, 하나 이상의 열 개시제의 존재하에 일어날 수 있다. 본 발명의 중합은 8 중량% 이상, 또는, 바람직하게는, 10 중량% 이상, 또는, 바람직하게는, 최대 60 중량%, 또는, 보다 바람직하게는, 45 중량% 이하, 또는, 보다 바람직하게는, 12 중량% 이상, 또는, 보다 더 바람직하게는, 30 중량% 이상, 또는, 바람직하게는, 10 내지 60 중량%, 또는, 보다 바람직하게는, 12 내지 45 중량% 범위의 고형분 함량에서 일어난다. 본 발명의 중합은, 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 하나 이상의 브러시 중합체를 제조하는 데 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로, 최대 1 중량% 또는 0.01 내지 0.6 중량%의 하나 이상의 개시제의 존재 하에 일어난다. 또한, 본 발명의 중합에서, 수성 단량체 혼합물의 수성 매질은 적어도 90 중량%, 또는, 바람직하게는, 적어도 98 중량%, 또는, 보다 바람직하게는, 적어도 99 중량% 물이다. 본 발명에 따른 방법은 수성 브러시 공중합체 조성물을 건조하여 건조 분말을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있거나, 또는 하나 이상의 방향족 보조인자를 수성 조성물과 조합하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 수성 단량체 혼합물의 중합에 따르면, 하기의 카복실산의 총 몰수 대 옥시알킬렌의 총 몰수의 몰비가 0.1:1 내지 10:1, 또는, 바람직하게는 0.2:1 내지 5:1 범위이다:
- [0018] 카복실산의 총 몰수로서, 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 중합 시에 사용되는 에틸렌계 불포화 카복실산 단량체의 총 몰수에 하나 이상의 중합체성 폴리카복실산을 제조하는 데 사용되는 카복실산 기의 총 몰수 및, 임의의 중합체성 폴리카복실산이 부가 중합체가 아닌 경우, 하나 이상의 중합체성 폴리카복실산 중의 카복실산 기의 총 몰수를 더한 값으로서 결정되는, 카복실산의 총 몰수
- [0019] 옥시알킬렌의 총 몰수로서, 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 하나 이상의 브러시 중합체를 제조하는 데 사용되는 옥시알킬렌의 총 몰수 또는 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 총 몰수에, 거대단

량체 제조업체에 의해 보고된 바와 같이, 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 총량 중의 옥시알킬렌 사슬 기의 평균 갯수를 곱하여 결정되는, 옥시알킬렌의 총 몰수.

[0020] 본 발명의 수성 단량체 혼합물의 중합에 따르면, 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체의 총 중량을 기준으로 하는 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 총량은, 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체를 제조하는 데 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로, 20 내지 100 중량%, 또는, 바람직하게는, 30 내지 98 중량%, 또는, 바람직하게는, 97 중량% 이하, 또는, 보다 바람직하게는, 50 중량% 이상, 또는, 보다 더 바람직하게는, 65 중량% 이상의 범위이다.

[0021] 본 발명의 수성 단량체 혼합물의 중합에 따르면, 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 하나 이상의 브러시 중합체에 하나 이상의 중합체성 폴리카복실산을 더한 총 중량을 기준으로 하는 고형분으로서의 하나 이상의 카복실산 기 함유 유체의 총량은 2 내지 80 중량%, 또는 바람직하게는, 2 내지 70 중량%, 또는 바람직하게는, 50 중량% 이하, 또는, 보다 바람직하게는, 35 중량% 이하, 또는, 보다 더 바람직하게는 3 중량% 이상의 범위이다. 바람직하게는, 수성 단량체 혼합물의 중합에서, 임의의 하나 이상의 개시제 또는 그의 중합 부산물을 제외하고는 염 또는 부가된 염이 실질적으로 없다.

[0022] 바람직하게는, 본 발명의 중합에서, 수성 단량체 혼합물은 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 거대단량체로서 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알콕시 폴리(C<sub>2</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 중합체 또는 그와 하나 이상의 에틸렌계 불포화 카복실산과의 혼합물을 포함하거나, 또는, 보다 바람직하게는, 알콕시 폴리(에틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 중합체 또는 그와 하나 이상의 에틸렌계 불포화 카복실산과의 혼합물을 포함하거나, 또는, 보다 더 바람직하게는, 메톡시 폴리(에틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트(MPEGMA) 중합체 또는 그와 아크릴산 또는 메타크릴산과의 혼합물을 포함한다.

[0023] 본 발명의 방법에 따르면, 방법은 하나 이상의 브러시 중합체 및 하나 이상의 방향족 보조인자 각각을 중합, 건조 또는 별도의 분말로서 수득한 후, 이어서 이들을 혼합하여 건조 분말 블렌드를 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 대안적으로, 본 발명에 따른 방법은, 중합 후에, 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 하나 이상의 브러시 중합체, 하나 이상의 방향족 보조인자, 또는 이들의 혼합물을 수성 조성물에 임의의 순서로 첨가하여 안정한 수성 조성물을 형성하는 습식 방법을 포함할 수 있다. 습식 방법은 하나 이상의 폴리카복실레이트 에테르 공중합체 감수제를 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체 또는 그와 하나 이상의 방향족 보조인자와의 혼합물의 수성 조성물에 첨가하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0024] 단수 형태 "a", "an" 및 "the"는 문맥에서 달리 명시하지 않는 한 복수의 지시 대상을 포함한다. 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용되는 용어는 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다.

[0025] 달리 지시되지 않는 한, 괄호를 포함하는 용어는, 대안적으로는, 괄호가 없는 전체 용어 및 괄호 안에 포함된 용어가 없는 동일한 용어, 및 각각의 대안적인 용어의 조합을 지칭한다. 따라서, 용어 "(메트)아크릴레이트"는 대안적으로 메타크릴레이트, 또는 아크릴레이트, 또는 이들의 혼합물을 포괄한다.

[0026] 동일한 성분 또는 특성에 대한 모든 범위의 종점(endpoint)은 이들 종점을 포함하며 독립적으로 조합 가능하다. 따라서, 예를 들어, 8 중량% 이상, 또는, 바람직하게는, 10 중량% 이상, 또는, 보다 바람직하게는, 12 중량% 이상, 또는, 바람직하게는, 최대 60 중량%, 또는, 보다 더 바람직하게는, 30 중량% 이상, 또는, 바람직하게는, 최대 60 중량%, 또는, 보다 바람직하게는, 45 중량% 이하, 또는, 보다 더 바람직하게는, 30 중량% 이상, 또는, 바람직하게는, 10 내지 60 중량%, 또는, 보다 바람직하게는, 12 내지 45 중량%, 또는, 보다 더 바람직하게는, 30 내지 45 중량% 범위의 고형분 함량의 개시된 범위는 8 중량% 내지 60 중량%, 또는, 8 내지 10 중량%, 또는, 8 내지 12 중량%, 또는, 8 중량% 내지 30 중량%, 또는, 8 내지 45 중량%, 또는, 바람직하게는, 10 내지 60 중량%, 또는, 보다 바람직하게는, 12 내지 60 중량%, 또는, 보다 바람직하게는, 12 내지 45 중량%, 또는, 보다 더 바람직하게는, 30 내지 45 중량%, 또는, 바람직하게는, 10 내지 12 중량%, 또는, 바람직하게는, 10 내지 30 중량%, 또는, 바람직하게는, 10 내지 45 중량%, 또는, 보다 바람직하게는, 12 내지 45 중량%, 또는, 보다 바람직하게는, 12 내지 30 중량%, 또는, 보다 더 바람직하게는, 30 내지 45 중량%, 또는, 보다 바람직하게는, 30 내지 60 중량%, 또는, 바람직하게는, 45 내지 60 중량% 범위의 임의의 또는 모든 고형분 함량을 의미한다.

[0027] 달리 지시되지 않는 한, 온도 및 압력의 조건은 실온(23℃) 및 표준 압력(101.3 kPa)이며, 이는 "주변 조건"으로도 지칭된다. 또한, 달리 지시되지 않는 한, 모든 조건은 50%의 상대 습도(RH: relative humidity)를 포함한다.

- [0028] 인용된 모든 범위는 경계값을 포함한 모든 값들을 포함하고 조합 가능하다. 예를 들어, 0.25 내지 0.5 중량%, 또는, 바람직하게는, 0.35 내지 0.45 중량%의 개시내용의 범위는 0.25 내지 0.5 중량%, 또는, 바람직하게는, 0.35 내지 0.45 중량%, 또는, 0.25 내지 0.35 중량%, 또는, 0.25 내지 0.45 중량%, 또는, 0.35 내지 0.5 중량%, 또는, 0.45 내지 0.5 중량% 모두를 포함할 것이다.
- [0029] 본원에서 사용되는 용어 "아크릴 또는 비닐"은, 예를 들어, 알킬 및 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 비닐 에테르, 에틸렌계 불포화 카복실산, 알킬(메트)아크릴아미드와 같은  $\alpha, \beta$ -에틸렌계 불포화 단량체, 또는, 예를 들어, 메톡시 폴리(에틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트(mPEG(M)A) 또는 폴리(에틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트(PEG(M)A) 및 알킬 폴리(에틸렌 글리콜)(APEG)와 같은 옥시알킬렌 사슬 기 함유 단량체의 부가 중합가능한 단량체 또는 부가 중합체를 지칭한다.
- [0030] 본원에서 사용되는 용어 "수성"은 연속상 또는 매질이 물이고, 매질의 중량을 기준으로, 수-혼화성 화합물(들)이 0 내지 10 중량%임을 의미한다. 바람직하게는, "수성"은 물을 의미한다.
- [0031] 달리 지시되지 않는 한, 본원에서 사용되는 용어 "옥시알킬렌 사슬 기의 평균 개수(average number)"는, 소정의 거대단량체에 대한 제조업체의 문헌에 지시된 바와 같은, 옥시알킬렌 사슬 기를 갖는 임의의 소정 아크릴 또는 비닐 거대단량체 내의 옥시알킬렌 기의 개수를 지칭한다. 이것은 평균 개수이므로, 옥시알킬렌 사슬 그룹의 실제 개수는 각각의 물질 배치(batch) 내의 분포를 나타내며; 2개 이상의 이러한 거대단량체의 혼합물 중의 옥시알킬렌 사슬 기의 평균 개수는 단량체 혼합물 중의 거대단량체의 총량에 대한 옥시알킬렌 사슬을 갖는 각각의 선택된 거대단량체의 상대적인 양에 따라 달라질 것이다. 예를 들어, 각각의 옥시알킬렌 사슬 내에 10개의 에틸렌 글리콜기를 갖는 알콕시폴리(에틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 및 각각의 옥시알킬렌 사슬 내에 6개의 프로필렌 글리콜기를 갖는 알콕시폴리(프로필렌 글리콜) (메트)아크릴레이트의 50:50(몰/몰) 혼합물에서, 옥시알킬렌 기의 평균 개수는 측쇄당 8개이다.
- [0032] 본원에서 사용되는 용어 "단량체의 총 중량을 기준으로"는, 예를 들어, 아크릴 단량체와 같은 중합체를 제조하는 데 사용되는 부가 단량체의 총 중량과 비교한 중합체 또는 그의 일부의 양을 지칭한다.
- [0033] 본원에서 사용되는 용어 "건조 혼합물" 또는 "건조 분말"은 시멘트, 셀룰로스 에테르, 임의의 다른 중합체성 첨가제, 및 임의의 충전제 및 건조 첨가제를 함유하는 저장 안정성 분말을 의미한다. 건조 혼합물에는 물이 존재하지 않으며; 따라서 저장 안정성이다.
- [0034] 본원에서 사용되는 용어 "유체" 또는 "유체들"은 유동하는 물질 또는 상(phase)의 상태에 관계없이 유동하는 물질의 조성물을 지칭한다. 유체는 현탁액, 분산액, 용액, 유동화된 고체 또는 무정형 물질, 에어로졸, 또는 가스를 포함할 수 있다.
- [0035] 본원에서 사용되는 용어 "측쇄(side chain)" 기는 중합체의 측쇄 또는 중합체의 골격에 공유 결합되고 말단기가 아닌 기를 지칭한다.
- [0036] 달리 지시되지 않는 한, 본원에서 사용되는 어구 "중합체"는 2개 또는 2개 초과 상이한 단량체로부터의 단독 중합체 및 공중합체 둘 모두, 뿐만 아니라 분절 및 블록 공중합체를 포함한다.
- [0037] 본원에서 사용되는 용어 "저장 안정성"은, 소정의 분말 첨가제 조성물의 경우, 분말은 차단되지 않을 것이며, 소정의 수성 첨가제 조성물의 경우, 액체 조성물은 실온 조건 및 표준 압력 하에 선반 위에 방치하였을 때 5일 후에, 또는, 바람직하게는, 10일 후에 혼탁해지거나 분리되거나 침전되지 않을 것임을 의미한다.
- [0038] 본원에서 사용되는 용어 "유기 용매가 실질적으로 없는"은 조성물이, 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.5 중량% 미만의 임의의 하나 이상의 유기 용매를 포함하거나, 또는, 바람직하게는, 첨가된 유기 용매를 함유하지 않거나, 또는, 보다 바람직하게는, 1000 ppm 이하의 임의의 하나 이상의 유기 용매를 함유하는 것을 의미한다.
- [0039] 본원에서 사용되는 어구 "카복실산 기의 총 몰수"는, 조성물을 pH 7.0으로 중화하기 위해 소정의 중합체를 KOH에 대해 수성 적정하여 측정하였을 때, 소정의 중합체를 제조하는 데 사용되는 에틸렌계 불포화 카복실산 단량체의 몰수 또는, 부가 중합체가 아닌 경우, 하나 이상의 중합체성 폴리카복실산 중의 카복실산 기의 총 몰수를 의미한다.
- [0040] 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체에 대해 본원에서 사용되는 용어 "중량 평균 분자량"은 소정 중합체의 분자량을 분해하는 데 필요한 폴리(아크릴산) 표준물을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 중량 분포로부터 취한 중량 평균 값을 의미한다.

- [0041] 달리 지시되지 않는 한, 본원에서 사용되는 용어 "중량%"는 용어는 표시된 분모를 기준으로 하는 중량 백분율을 의미한다.
- [0042] 본원에서 사용되는 어구 "총 고형분", "고형분" 또는 "고형분으로서"는 합성 중합체, 단량체, 천연 중합체, 산, 소포제, 수경 시멘트, 충전제, 무기 물질, 및 개시제와 같은 기타 비휘발성 물질 및 첨가제를 비롯하여 소정의 조성물 중에 존재하는 임의의 또는 모든 비휘발성 성분 또는 물질의 총량을 지칭한다. 물, 암모니아 및 휘발성 용매는 고형분으로 간주되지 않는다.
- [0043] 본 발명에 따르면, 수성 매질에서의 중합 방법은 물 중에서 용액을 형성하는 단량체를 중합하는 단계를 포함한다. 그러나, 본 발명의 방법의 중합 생성물은 안정한 현탁 중합 또는 에멀전 중합과 같은 2-상 중합과 유사한 방식으로 거동하며; 또한, 이러한 방법에 의해 제조된 것과 같은 브러시 공중합체를 함유하는 수성 조성물은 에멀전 또는 안정한 현탁액과 유사하게 거동한다. 본 발명의 수성 단량체 혼합물 또는 브러시 중합체 조성물 중 에틸렌계 불포화 카복실산의 pKa 이하의 pH에서, 브러시 중합체의 옥시알킬렌 측쇄의 양자화된 카복실산 기 및 옥시알킬렌 기 중에서 회합성 착물이 형성된다. 따라서, 본 발명은 공정에서 에너지 및 물 사용을 최소화하면서 허용가능하게 높은 고형분 함량에서 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 고도의 수용성 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 중합을 가능하게 한다. 적합한 거대단량체의 예는 메톡시폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트(MPEGMA)를 포함한다.
- [0044] 본 발명은 수성 단량체 혼합물에서, 이들의 중합 시에 및 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 수성 브러시 중합체 조성물에서 실질적인 점도 감소를 가능하게 한다. 비교를 위해, 거대단량체를 단독으로 포함하거나 또는 23℃ 및 101.3 KPa의 압력에서 탈이온(DI)수 중 1 중량% 미만의 수용해도를 갖는 하나 이상의 단량체, 예를 들어 알킬(메트)아크릴레이트, 스티렌 또는 비닐 에스테르 단량체, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트(MMA)와 혼합된 동일한 단량체 혼합물 또는 이의 브러시 중합체의 수성 조성물을 사용하였다. 본 발명의 방법에 따른 중합은  $10^4$  cP 초과 내지  $10^2$  cP 미만의 10 중량% MPEGMA 총 중합체 고형분에서 공정중 점도 감소를 가능하게 하였다. 또한, 본 발명의 방법의 또 다른 예에서, 단량체의 총 중량을 기준으로 15 중량%의 메타크릴산(MAA)을 포함하는 수성 단량체 혼합물은  $10^4$  cP 초과 내지  $10^2$  cP 미만의 10 중량% MPEGMA 총 단량체/중합체 고형분에서 중합 전, 중합 도중 및 중합 후에 공정중 점도 감소를 가능하게 하였다. 상기 두 실시예 모두의 비교 MPEGMA 수성 단량체 혼합물/브러시 중합체에서, 15 중량% 메틸 메타크릴레이트(MMA)가 사용되었다.
- [0045] 특히, 본 발명자들은 에멀전 또는 현탁액과 유사한, 하나 초과와 위상 영역(phase domain)을 갖는 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 중합가능한 수성 단량체 혼합물 및 (공)중합된 형태의 동일한 거대단량체의 브러시 중합체의 수성 조성물을 발견하였다. 본 발명의 수성 단량체 혼합물로부터 제조되는 브러시 중합체의 수성 조성물은 이들을 제조하는 수성 단량체 혼합물과 동일한 방식으로 거동한다. 본 발명에 따른 수성 브러시 중합체 조성물은 중합체성 폴리카복실산, 예를 들어 폴리(메타크릴산) 또는 폴리(메타크릴산)(pMAA), 또는 이들의 혼합물, 공중합된 형태의 에틸렌계 불포화 카복실산, 예를 들어 공중합된 형태의 메타크릴산(MAA), 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 카복실산 기 함유 유체를 포함한다. 또한, 본 발명은 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 거대단량체를 하나 이상의 중합체성 폴리카복실산 또는 공중합가능한 에틸렌계 불포화 카복실산, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 카복실산 기 함유 유체의 존재 하에 중합하는 단계를 포함하는 수성 브러시 중합체 조성물을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0046] 본 발명에 따른 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 브러시 중합체는 옥시알킬렌 사슬 기를 갖는 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 단독중합체 또는 하나 이상의 거대단량체 및 하나 이상의 에틸렌계 불포화 카복실산 단량체의 공중합체로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 수성 조성물은 중합체성 폴리카복실산을 갖지 않을 수 있으며, 여기서 이들은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 카복실산을 공중합된 형태로 함유하는 브러시 공중합체를 포함한다.
- [0047] 본 발명의 아크릴 또는 비닐 브러시 중합체는 옥시알킬렌 측쇄 기, 바람직하게는 폴리(에틸렌 글리콜) 기 또는 알콕시 폴리(에틸렌 글리콜) 기를 갖는 임의의 이러한 중합체를 포함할 수 있다. 옥시알킬렌 측쇄 기는, 예를 들어, 하이드록실, 메틸, 에틸 또는 조성물의 pH에서 전하를 갖지 않는 임의의 다른 비이온성 기로 중결된 폴리(알킬렌 글리콜) 측쇄일 수 있다. 측쇄는 알킬렌 글리콜(E0, P0, B0 등) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 적합한 옥시알킬렌 측쇄 기는 폴리(알킬렌 글리콜), 예를 들어 폴리(에틸렌 글리콜), 폴리(프로필렌 글리콜), 폴리(부틸렌 글리콜) 또는 이들 중 둘 이상의 코폴리에테르; 알콕시 폴리(알킬렌 글리콜), 예를 들어 메톡시 폴리

(알킬렌 글리콜), 에톡시 폴리(알킬렌 글리콜) 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 비닐 또는 아크릴 브러시 중합체에서 옥시알킬렌 측쇄 기는 5 내지 25개, 보다 바람직하게는 7 내지 15개의 에테르기 또는 알킬렌 글리콜기를 갖는다. 보다 바람직하게는, 에테르기는 에톡시( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ) 또는 (EO)기이다.

[0048] 본 발명의 비닐 또는 아크릴 브러시 중합체의 골격은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 카복실산, 예를 들어 아크릴산 또는 메타크릴산의 반복 단위를 포함할 수 있지만; 그러나, 반복 단위는 이들에 제한되지 않는다. 본 발명의 비닐 또는 아크릴 브러시 중합체는 또한 임의의 다른 불포화 단량체, 예를 들어 비닐기, 알릴기 또는 이소프렌릴기를 단량체 고형분의 최대 10 중량%의 양으로 사용하여 합성할 수 있다.

[0049] 본 발명의 옥시알킬렌 사슬 기를 함유하는 아크릴 또는 비닐 거대단량체 및 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 아크릴 또는 비닐 브러시 중합체에서, 하나 이상의 거대단량체에서 또는 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체에서 옥시알킬렌 측쇄 기의 평균 개수는 1.5개 내지 100개의 에테르기, 예를 들어 2개 이상, 또는, 3개 이상, 또는, 1.5개 내지 50개의 에테르기, 또는, 바람직하게는, 2개 내지 40개, 또는, 보다 바람직하게는, 3개 내지 40개, 또는, 보다 바람직하게는 5개 내지 25개의 에테르기, 또는, 보다 더 바람직하게는, 7개 내지 15개의 에테르기의 범위이다. 바람직하게는, 본 발명의 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체를 제조하는 데 사용되는 거대단량체는 옥시알킬렌 기에 총 5개 내지 25개의 알킬렌 글리콜 또는 에테르 단위, 예를 들어 7개 이상의 알킬렌 글리콜 또는 에테르 단위, 또는, 최대 15개의 알킬렌 글리콜 또는 에테르 단위를 갖는다.

[0050] 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 적합한 아크릴 또는 비닐 브러시 중합체는, 중합체를 제조하는 데 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로, 20 내지 100 중량%, 또는, 바람직하게는, 30 내지 100 중량%, 또는, 바람직하게는, 40 내지 70 중량%, 또는, 바람직하게는, 50 중량% 이상, 또는, 바람직하게는, 최대 98 중량%, 또는, 보다 바람직하게는, 65 내지 100 중량%, 예를 들어 65 내지 98 중량%의 옥시알킬렌 사슬 기를 갖는 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 거대단량체의 중합 생성물일 수 있다. 바람직하게는, 중합체를 제조하는 데 사용되는 나머지 단량체는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 카복실산이다.

[0051] 본 발명의 브러시 중합체를 중합 또는 제조하는 데 사용하기에 적합한 아크릴 또는 비닐 거대단량체는 원하는 개수의 에테르 또는 알킬렌 글리콜 단위를 갖는 폴리(알킬렌 글리콜) 사슬을 갖는 임의의 거대단량체일 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 비닐 또는 아크릴 브러시 중합체를 제조하는 데 사용되는 아크릴 또는 비닐 거대단량체는 옥시알킬렌 사슬 기를 갖는 메타크릴레이트 단량체, 예를 들어 폴리(에틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트; 알콕시 폴리(알킬렌 글리콜) (메트)아크릴레이트, 예를 들어  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_4$  알콕시 폴리( $\text{C}_2$  내지  $\text{C}_4$  알킬렌 글리콜) (메트)아크릴레이트; 소수성  $\text{C}_{12}$  내지  $\text{C}_{25}$  알콕시 폴리(알킬렌 글리콜) (메트)아크릴레이트; 또는 이들의 혼합물이다. 보다 바람직하게는, 옥시알킬렌 사슬 기를 갖는 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 거대단량체는 폴리(에틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트, 메톡시 폴리(에틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0052] 적합한 아크릴 또는 비닐 거대단량체는 2 내지 50개의 에틸렌 글리콜 단위를 갖는 폴리(에틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드, 2 내지 50개의 프로필렌 글리콜 단위를 갖는 폴리(프로필렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드, 2 내지 50개의 에틸렌 글리콜 단위를 갖는  $\text{C}_{12}$  내지  $\text{C}_{25}$  알콕시 폴리(에틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드 및, 2 내지 50개의 프로필렌 글리콜 단위를 갖는  $\text{C}_{12}$  내지  $\text{C}_{25}$  알콕시 폴리(프로필렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드, 총 2 내지 50개의 알킬렌 글리콜 단위를 갖는 폴리부틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드, 총 2 내지 50개의 알킬렌 글리콜 반복 단위를 갖는 폴리(에틸렌 글리콜)-폴리(프로필렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드, 총 2 내지 50개의 알킬렌 글리콜 단위를 갖는 폴리(에틸렌 글리콜)-폴리(부틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드, 총 2 내지 50개의 알킬렌 글리콜 단위를 갖는 폴리(부틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드, 총 2 내지 50개의 알킬렌 글리콜 단위를 갖는 폴리(에틸렌 글리콜)-폴리(프로필렌 글리콜)-폴리(부틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드, 2 내지 50개, 또는, 바람직하게는, 5 내지 25개의 에틸렌 글리콜 단위를 갖는 메톡시 폴리(에틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드, 2 내지 50개, 또는, 바람직하게는, 5 내지 25개의 프로필렌 글리콜 단위를 갖는 메톡시 폴리(프로필렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드, 총 2 내지 50개, 또는, 바람직하게는, 5 내지 25개의 알킬렌 글리콜

단위를 갖는 메톡시 폴리(부틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드, 총 2 내지 50개의 알킬렌 글리콜 단위를 갖는 메톡시 폴리(부틸렌 글리콜) 모노(메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드, 총 2 내지 50개의 알킬렌 글리콜 단위를 갖는 메톡시 폴리(에틸렌 글리콜)-폴리(프로필렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드, 총 2 내지 50개의 알킬렌 글리콜 단위를 갖는 메톡시 폴리(에틸렌 글리콜)-폴리(부틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드, 총 2 내지 50개의 알킬렌 글리콜 단위를 갖는 메톡시 폴리(프로필렌 글리콜)-폴리(부틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드, 총 2 내지 50개의 알킬렌 글리콜 단위를 갖는 메톡시 폴리(에틸렌 글리콜)-폴리(프로필렌 글리콜)-폴리(부틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드, 2 내지 50개 또는, 바람직하게는, 5 내지 25개의 에틸렌 글리콜 단위를 갖는 메톡시 폴리(에틸렌 글리콜) (메트)아크릴레이트 또는 그의 상응하는 (메트)아크릴아미드, 2 내지 50개의 에틸렌 글리콜 단위를 갖는 폴리(에틸렌 글리콜) (메트)알릴 에테르 또는 모노비닐 에테르, 2 내지 50개의 프로필렌 글리콜 단위를 갖는 폴리(프로필렌 글리콜) (메트)알릴 에테르 또는 모노비닐 에테르, 총 2 내지 50개의 알킬렌 글리콜 단위를 갖는 폴리(에틸렌 글리콜)-폴리(프로필렌 글리콜) (메트)알릴 에테르 또는 모노비닐 에테르, 총 2 내지 50개의 알킬렌 글리콜 단위를 갖는 폴리(에틸렌 글리콜)-폴리(부틸렌 글리콜) (메트)알릴 에테르 또는 모노비닐 에테르, 총 2 내지 50개의 알킬렌 글리콜 단위를 갖는 폴리(프로필렌 글리콜)-폴리(부틸렌 글리콜) (메트)알릴 에테르 또는 모노비닐 에테르, 2 내지 50개의 에틸렌 글리콜 단위를 갖는 메톡시 폴리(에틸렌 글리콜) (메트)알릴 에테르 또는 모노비닐 에테르, 2 내지 50개의 프로필렌 글리콜 단위를 갖는 메톡시 폴리(프로필렌 글리콜) (메트)알릴 에테르 또는 모노비닐 에테르, 및 이타콘산 또는 말레산의 상응하는 모노에스테르, 모노아미드, 디에스테르 및 디아미드, 또는 전술한 것들 중 임의의 것들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0053] 보다 구체적으로, 옥시알킬렌 사슬 기를 갖는 적합한 아크릴 또는 비닐 거대단량체는 임의의 폴리(에틸렌 글리콜)<sub>4-40</sub> (메트)아크릴레이트, 예를 들어 폴리(에틸렌 글리콜)<sub>4-40</sub> (메트)아크릴레이트; 알콕시 폴리(알킬렌 글리콜)<sub>4-40</sub> (메트)아크릴레이트, 예를 들어 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알콕시 폴리(C<sub>2</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬렌 글리콜)<sub>4-40</sub> (메트)아크릴레이트, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알콕시 폴리(C<sub>2</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬렌 글리콜)<sub>4-40</sub> (메트)아크릴레이트 알콕시 폴리(에틸렌 글리콜)<sub>4-40</sub> (메트)아크릴레이트; 또는 예를 들어, 소수성 C<sub>12</sub> 내지 C<sub>25</sub> 알콕시 폴리(알킬렌 글리콜)<sub>4-40</sub> (메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 아크릴 또는 비닐 거대단량체는 바람직하게는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알콕시 폴리(C<sub>2</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬렌 글리콜)<sub>4-40</sub> (메트)아크릴레이트 및 폴리(에틸렌 글리콜)<sub>1.5-100</sub> (메트)아크릴레이트를 포함하고, 보다 바람직하게는, 폴리(에틸렌 글리콜)<sub>4-40</sub> (메트)아크릴레이트 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알콕시 폴리(에틸렌 글리콜)<sub>4-40</sub> (메트)아크릴레이트를 포함하거나, 또는, 보다 더 바람직하게는 메톡시 폴리(C<sub>2</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬렌 글리콜)<sub>4-40</sub> (메트)아크릴레이트 및 폴리(에틸렌 글리콜)<sub>4-40</sub> (메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0054] 본 발명의 적합한 아크릴 또는 비닐 브러시 중합체의 예는 옥시알킬렌 사슬 기를 갖는 아크릴레이트 또는 아크릴아미드 거대단량체, 예를 들어 폴리(에틸렌 글리콜)과 하나 이상의 에틸렌계 불포화 카복실산 단량체와의 (공)중합체이다.

[0055] 옥시알킬렌 측쇄 기 및 카복실산 기를 함유하는 본 발명의 수성 브러시 중합체를 제조하는 데 사용하기에 적합한 에틸렌계 불포화 카복실산은, 예를 들어, 카복실산을 함유하는 임의의 하나 이상의 단량체, 예를 들어 메타크릴산, 아크릴산, 크로톤산, 푸마르산, 말레산, 2-메틸 말레산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 2-메틸 이타콘산, 사이클로헥센디카복실산, α, β-메틸렌 글루타르산, 모노알킬 말레이트, 및 모노알킬 푸마레이트; 예를 들어, 에틸렌계 불포화 무수물, 예를 들어 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물, 메사콘산 무수물, 아크릴산 무수물, 및 메타크릴산 무수물을 포함할 수 있다.

[0056] 또한, 본 발명에 따른 수성 브러시 중합체 조성물은 23°C 및 101.3 kPa 압력에서 탈이온(DI)수 중 1 중량% 미만의 수용해도를 갖는 하나 이상의 공단량체를 공중합된 형태로 포함할 수 있다. 적합한 공단량체는 임의의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 저급 알킬 (C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub>)알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트(MMA), 에틸 아크릴레이트(EA), 및 2-에틸헥실 메타크릴레이트(2-EHA); 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 하이드록시에틸 메타크릴레이트; 아릴렌, 예를 들어 스티렌; 비닐 에스테르 단량체; 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 이러한 공단량체는, 브러시 중합체를 제조하는 데 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로, 최대 10 중량%의 고형분, 또는, 바람직하게는, 최대 5 중량%의 고형분을 포함할 수 있다. 수성 조성물이 하나 이상의 중합체성 폴리카복실산을 하나 이상의 카복실산으로서 포함하는 경우, 이러한 공단량체의

양은, 브러시 중합체를 제조하는 데 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로, 예를 들어 최대 80 중량%, 또는, 예를 들어, 최대 40 중량%로 높을 수 있다.

[0057] 본 발명의 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 수성 브러시 중합체는 가교결합될 수 있지만, 바람직하게는 가교결합되지 않는다. 가교결합은, 중합체를 제조하는 데 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로, 예를 들어 0.01 내지 1 중량%, 또는, 바람직하게는, 최대 0.1 중량%의 디에틸렌계 불포화 가교결합제 단량체, 예를 들어 (폴리)글리콜 디(메트)아크릴레이트, 예를 들어 (폴리)에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 또는 (폴리)에틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 알릴 아크릴레이트 또는 알릴 메타크릴레이트; 또는 이들의 조합을 수성 단량체 혼합물에 포함시킴으로써 방법으로부터 발생할 수 있다.

[0058] 바람직하게는, 본 발명의 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 하나 이상의 브러시 중합체의 수성 조성물이 수분 감소가 아닌 수분 보유를 나타내도록 보장하기 위해, 이러한 중합체는, 브러시 중합체를 제조하는 데 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로, 0.1 중량% 미만, 또는, 바람직하게는, 0.05 중량% 미만의 임의의 염 함유 단량체, 예를 들어 에틸렌계 불포화 카복실산 염 단량체의 중합 생성물을 포함한다.

[0059] 본 발명의 수성 조성물에 따르면, 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 적합한 브러시 중합체는 100,000 내지 50,000,000 g/mol, 또는, 바람직하게는, 250,000 이상, 또는, 보다 바람직하게는, 300,000 이상, 또는, 바람직하게는, 20,000,000 이하, 또는, 보다 바람직하게는, 10,000,000 이하의 중량 평균 분자량(상대 Mw)을 가질 수 있다.

[0060] 본 발명에 따른 중합 방법 및 수성 조성물에 따른 하나 이상의 중합체성 폴리카복실산은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 카복실산의 임의의 중합체 또는, 부가 중합체가 아닌 경우, 카복실산 작용성 중합체, 예를 들어 폴리(아스파르트산)를 포함할 수 있다. 중합체는, 예를 들어, 카복실산을 함유하는 하나 이상의 단량체, 예를 들어 메타크릴산, 아크릴산, 크로톤산, 푸마르산, 말레산, 2-메틸 말레산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 2-메틸 이타콘산, 사이클로헥센디카복실산,  $\alpha$ ,  $\beta$ -메틸렌 글루타르산, 모노알킬 말레이트, 및 모노알킬 푸마레이트; 예를 들어, 에틸렌계 불포화 무수물, 예를 들어 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물, 메사콘산 무수물, 아크릴산 무수물, 및 메타크릴산 무수물을 공중합된 형태로 포함한다. 이러한 단량체는, 중합체를 제조하는 데 사용되는 모든 단량체의 중량을 기준으로, 50 내지 100 중량%, 또는, 바람직하게는, 80 중량% 이상의 양으로 산 공중합된 단위를 제공하는 양으로 사용되어야 한다. 공중합된 산기-함유 단위를 제외한 나머지 중합체성 폴리카복실산은 하이드록실기 함유 공중합 단위, 선택적으로는, 추가의 에틸렌계 불포화 단량체의 공중합된 단위를 포함할 수 있다. 따라서, 공중합체 및 공중합체성 폴리산은 공중합된 단위로서 하이드록실기 함유 에틸렌계 불포화 단량체를 포함할 수 있으며, 선택적으로, 공중합된 단위로서 추가의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함할 수 있다.

[0061] 본 발명에 따른 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체의 수성 조성물을 제조하는 방법에서, 중합은 통상적인 수성 부가 중합을 포함한다. 중합은 열 또는 산화환원 개시제, 또는, 바람직하게는, 열 개시제의 존재 하에, 예를 들어, 하나 이상의 과황산염 또는 과산의 존재 하에 수성 에멀전 중합과 같은 통상적인 자유 라디칼 부가 중합에 의해 진행될 수 있다. 중합은 함께 또는 개별적으로 첨가되는 수성 단량체 혼합물의 샷으로서 수행될 수 있거나, 또는 하나 이상의 단계에서 함께 또는 개별적으로 첨가되는 수성 단량체 혼합물 중의 하나 이상의 단량체의 점진적인 첨가를 포함할 수 있다. 중합은 수성 매질 중에서 40 내지 80°C, 또는, 보다 바람직하게는, 71°C 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체를 제조하는 방법은 통상적인 자유 라디칼 부가 수성 중합, 예를 들어 수성 단량체 혼합물을 반응 용기에 모두 한 번에 첨가하는 샷 중합을 포함한다.

[0062] 보다 바람직하게는, 본 발명의 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체를 형성하기 위한 중합은 열 개시제를 가진 수성 매질 중에서 40 내지 75°C, 또는, 가장 바람직하게는, 71°C 이하의 온도에서 수행된다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체를 형성하기 위한 중합은 열 개시제를 가진 수성 매질 중에서, 중합체를 제조하는 데 사용되는 단량체(단량체 고형분)의 총 중량을 기준으로, 0.05 중량% 내지 1 중량%, 또는, 보다 더 바람직하게는, 0.2 중량% 이하의 농도에서 수행된다.

[0063] 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 하나 이상의 브러시 중합체의 수성 조성물은 5 이하, 예를 들어, 1 내지 5, 또는, 바람직하게는, 4.8 이하, 또는, 예를 들어, 1 내지 4.8의 pH를 갖는다.

[0064] 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 하나 이상의 브러시 중합체의 수성 조성물은, 조성물의 총 고형분 중량을 기준으로, 1 중량% 미만의 염을 포함하거나, 또는, 바람직하게는, 중합 개시제 또는 그의 중합 부산물의 일부로서의

염을 제외하고는 부가된 염을 포함하지 않는다. 염이 사용되는 경우, 나트륨염, 또는 암모늄염과 같은 1가 금속 염이 바람직하다.

[0065] 본 발명의 수성 중합 방법에 따르면, 하나 이상의 중합체성 폴리카복실산은 공중합된 형태의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 카복실산의 중합체 또는 공중합체를 포함한다. 적합한 에틸렌계 불포화 카복실산은, 예를 들어, 메타크릴산, 아크릴산, 크로톤산, 푸마르산, 말레산, 2-메틸 말레산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 2-메틸 이타콘산, 사이클로헥센디카복실산,  $\alpha, \beta$ -메틸렌 글루타르산, 모노알킬 말레이트, 및 모노알킬 푸마레이트; 예를 들어, 에틸렌계 불포화 무수물, 예를 들어 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물, 메사콘산 무수물, 아크릴산 무수물, 및 메타크릴산 무수물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌계 불포화 카복실산은 아크릴산 또는 메타크릴산이다. 이러한 단량체는 공중합체 또는 공중합체성 폴리산에서, 중합체성 폴리카복실산을 제조하는 데 사용되는 단량체의 중량을 기준으로, 65 내지 100 중량%, 바람직하게는, 80 내지 100 중량%의 양으로 산 공중합된 단위를 제공하는 양으로 사용되어야 한다. (공중합된 산기-함유 단위를 제외한) 하나 이상의 중합체성 폴리카복실산의 나머지는 하이드록실기 함유 에틸렌계 불포화 단량체, 예를 들어 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 및 아미노기 함유 단량체, 예를 들어 (메트)아크릴아미드를 공중합된 형태로 함유하는 하이드록실기 또는 아미드기를 포함할 수 있다. 중합체성 폴리카복실산은, 예를 들어 하나 이상의 개시제의 존재 하에, 통상적인 수성 부가 중합에 의해 제조될 수 있다.

[0066] 본 발명의 방법 및 수성 조성물에 따르면, 중합체성 폴리카복실산은, 중합체성 폴리카복실산을 제조하는 데 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 미만의 카복실산 염을 함유하거나, 또는, 바람직하게는, 염을 함유하지 않는다.

[0067] 본 발명의 하나 이상의 방향족 보조인자는 1개 이상 최대 1,000,000개, 또는 최대 100,000개, 또는, 바람직하게는, 2개 이상, 또는, 보다 바람직하게는 3개 이상의 방향족 기 또는 페놀기, 예를 들어, 페놀기 또는 나프톨기를 갖는 임의의 화합물, 중합체 또는 올리고머일 수 있으며, 여기서 방향족 보조인자가 페놀기 이외의 다른 방향족 기를 갖는 경우 적어도 하나의 황산기를 추가로 함유한다. 바람직하게는, 본 발명의 방향족 보조인자는 하나 이상의 방향족 기 및 적어도 하나의 황산기, 또는, 보다 바람직하게는, 2개 이상의 이러한 조합을 갖는다. 보조인자는 베타 나프탈렌 설포네이트(BNS) 수지, 스티렌 설포네이트 (공)중합체, 및 리그닌 설포네이트, 뿐만 아니라 페놀 수지, 및 탄닌을 포함할 수 있다. 방향족 보조인자는, 예를 들어, 폴리(나프탈렌 설포네이트) 포름알데히드 축합 수지 또는 중합체, 예를 들어 베타-나프탈렌 설포네이트 포름알데히드 축합 중합체 또는 베타 나프탈렌 설포네이트 수지(BNS), 폴리(스티렌-코-스티렌 설포네이트) 공중합체, 카테콜 탄닌, 페놀 수지, 예를 들어 페놀 포름알데히드 수지, 폴리페놀, 나프톨, 예를 들어 2-나프톨, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 방향족 보조인자는 분지형이며, 보다 바람직하게는, BNS이다.

[0068] 본 발명의 방향족 보조인자는 올리고머 또는 중합체의 반복 단위의 10 내지 100%, 또는, 바람직하게는, 30 내지 100%, 또는, 보다 바람직하게는, 50 내지 100% 또는 60 내지 100% 상에 하나 이상의 방향족 기 또는 페놀기를 갖는다. 예를 들어, 페놀 포름알데히드 수지 또는 나프탈렌 설포네이트 알데히드 수지는 각각 그의 반복 단위의 100%에 페놀기 또는 방향족 기를 각각 갖는 단독중합체 또는 올리고머로 간주된다. 바람직하게는, 방향족 기 및 황산기를 조합으로 갖는 올리고머 또는 중합체에서, 30 중량% 초과 또는, 바람직하게는, 50 중량% 초과 방향족 기는, 공중합체를 제조하는 데 사용되는 비닐 단량체의 총 몰수를 기준으로, 예를 들어, 30 몰% 초과 스티렌 설포네이트의 공중합 생성물인 폴리(스티렌-코-스티렌 설포네이트) 공중합체와 같은 황산기를 동반한다.

[0069] 방향족 보조인자는 스티렌 설포네이트 함유 중합체에서와 같이 선형일 수 있으며, 바람직하게는, 나프탈렌 설포네이트 알데히드 또는 페놀 알데히드 축합물, 탄닌 또는 리그닌 설포네이트와 같은 임의의 축합 수지에서와 같이 분지형이다. 보조 인자가 선형인 경우, 바람직하게는 600,000 내지 10,000,000의 분자량을 갖는다.

[0070] 방향족 보조인자의 적합한 예는 MELCRETETM 500 분말(BASF, Ludwigshafen, DE) 및 그의 액체 버전인 MELCRETETM 500 L 액체(BASF)를 포함하여 상업적으로 입수 가능하다. 둘 모두 BNS 중합체 또는 올리고머이다. MELCRETETM 500 중합체는 포름알데히드와의 설포화된 나프탈렌 축합물이다.

[0071] 본 발명의 조성물은 습윤(수성) 또는 건조 분말 형태로 사용될 수 있다. 습윤 수성 조성물은 습윤 시멘트와 함께 사용되며, 건조 분말은 건조 시멘트와 함께 사용된다. 본 발명의 방향족 보조인자는 습윤 또는 건조 형태로 사용될 수 있으며, 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체와 습식 또는 건식으로 조합하여 첨가제 조성물을 제조할 수 있다. 건조 분말 조성물을 형성하기 위한 건조는 임의의 중합체 또는 보조인자 또는 둘 모두의 수성 조성물을 분무 건조하거나, 바람직하게는 진공 오븐에서 가열하거나, 또는 시멘트 분말과 조합하기 전에 종래 기술에 기술되어 있는 바와 같은 공비 방법에 의해 수행될 수 있다.

- [0072] 본 발명의 조성물에서, 옥시알킬렌 측쇄 기 및 하나 이상의 방향족 보조인자를 함유하는 브러시 중합체는 사용 시에 브러시 중합체의 총 중량 대 시멘트 혼화제의 총 중량이 고형분으로서 0.05 내지 2 중량%, 또는, 바람직하게는, 0.1 내지 1 중량%의 범위가 되도록 조합될 수 있다.
- [0073] 본 발명의 수성 조성물은 그들을 수경 결합제 또는 시멘트 및 물과 혼합하여 콘크리트 또는 시멘트 혼화제를 제조하거나, 또는 그들을 건조하고 사용 시에 건조 시멘트와 혼합한 다음 물과 조합함으로써 사용될 수 있다. 본 발명의 조성물은 옥시알킬렌 측쇄 기를 함유하는 브러시 중합체를 습윤 시멘트에 첨가하기 전에 방향족 보조인자 및, 사용되는 경우, 임의의 폴리카복실레이트 에테르 공중합체 감수제가 습식 시멘트에 첨가되지 않는 한은 임의의 방식으로 수경 시멘트와 조합될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 습윤 콘크리트 또는 시멘트에 첨가되는 단일 수성 조성물을 포함한다.
- [0074] 본 발명의 조성물이 수경 또는 수분 경화 무기 시멘트를 추가로 포함하는 경우, 하나 이상의 브러시 중합체의 총량은, 고형분으로서, 총 시멘트 고형분을 기준으로, 0.05 내지 2 중량%, 또는, 바람직하게는, 0.1 내지 1 중량%, 또는, 보다 바람직하게는, 0.2 내지 0.5 중량% 범위이다. 또한, 조성물은 하나 이상의 방향족 보조인자를, 고형분으로서, 총 시멘트 고형분을 기준으로, 0.1 내지 10 중량%, 또는, 바람직하게는, 0.2 내지 5 중량%, 또는, 보다 바람직하게는, 0.2 내지 2 중량% 범위로 포함할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 수성 조성물 또는 건조 분말은 HPMC 및/또는 HEMC(하이드록시에틸 메틸 셀룰로오스)와 같은 셀룰로오스 에테르, 또는 폴리카복실레이트 에테르와 같은 감수제를 추가로 포함할 수 있다. 조성물 중 임의의 폴리카복실레이트 에테르 공중합체 감수제의 총량은 시멘트 혼화제의 총 시멘트 고형분 함량의 0.1 내지 10 중량%, 또는, 바람직하게는, 0.2 내지 5 중량% 범위일 수 있다.
- [0076] 본 발명의 조성물은 또한, 예를 들어, 습윤 또는 건조 형태의 통상적인 첨가제, 예를 들어 시멘트 경화 촉진제 및 지연제, 공기 연행제 또는 소포제, 수축제(shrinking agent) 및 습윤제; 계면활성제, 특히 비이온성 계면활성제; 확산제(spreading agent); 광유 분진 억제제; 살생물제; 가소제; 오가노실란; 소포제, 예를 들어 폴리(디메틸폴리실록산)(PDMS) 및 에멀전화된 PDMS, 실리콘 오일 및 에톡실화된 비이온성 물질; 및 커플링제, 예를 들어 에폭시 실란, 비닐 실란 및 소수성 실란을 함유할 수 있다.
- [0077] 실시예
- [0078] 하기 실시예는 본 발명을 예시한다. 달리 지시하지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이고, 모든 온도는 °C이며, 모든 제조 및 시험 절차는 실온(23°C) 및 상압(1 기압)의 주변 조건에서 수행된다. 하기 실시예 및 표 1, 2 및 3에서, 하기 약어들을 사용하였다: RDP: 재분산성 중합체 분말; MPEGMA: 메톡시폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트; MAA: 메타크릴산; AA: 아크릴산; MMA: 메틸 메타크릴레이트; EO: 에틸렌 옥사이드.
- [0079] AA, MMA 및 MAA를 제외한 모든 화학 물질은 Sigma-Aldrich에서 구입하였으며, 추가의 정제 없이 사용하였다.
- [0080] 합성예 1: 중합체성 폴리카복실산 50 중량% 고형분 폴리(아크릴산) 첨가제를 1 L 둥근 바닥 플라스크에서 합성하였다. 103.5 g의 물을 첨가하고, 170 rpm에서 교반한 다음, 질소 가스의 흐름 하에 73°C로 가열하였다. 이어서, 1.25 g의 0.15 중량% 황산철(II) 용액 및 5.94 g의 물에 용해된 2.83 g의 메타-중아황산나트륨을 첨가하였다. 다음으로, 63.31 g의 물에 용해된 40.76 g의 메타-중아황산나트륨, 3.5 g의 물로 세정된 150 g의 AA, 및 8.5 g의 물에 용해된 0.57 g의 과황산나트륨의 공급을 동시에 시작하여 각각 70분, 90분, 및 95분간에 걸쳐 공급하였다. 온도는 점진적으로 75°C까지 상승하였고, 과황산나트륨 용액의 공급이 종료된 후, 추가로 15분 동안 온도를 75°C에서 유지하였다. 이러한 유지 기간에 이어, 10.0 g의 물에 용해된 0.21 g의 과황산나트륨을 10분간에 걸쳐 첨가한 다음, 반응기를 추가로 20분 동안 75°C에서 유지하였다. 60°C로 냉각한 후, 4.8 g의 35 중량% 과산화수소를 2분간에 걸쳐 첨가한 다음, 반응기를 추가로 10분 동안 60°C에서 유지하였다. 마지막으로, 반응기를 실온으로 냉각하였다.
- [0081] 합성예 2: 옥시알킬렌 측쇄 기 및 별도의 중합체성 폴리카복실산을 함유하는 브러시 중합체 조성물 비교예 1 및 본 발명 실시예 1, 2, 및 3의 브러시 중합체를 300 mL 넓적바닥 플라스크에서 합성한 다음, 120 rpm에서 임펠러로 교반하였다. 12.8 g의 MPEGMA-500(평균 9개의 EO 단위 및 500 g의 물 질량을 가짐), 2.2 g의 MMA, 및 물 및 상기 합성예 1로부터의 50 중량% 폴리아크릴산 용액을 반응기에 첨가하였다. 용액을 질소 하에 1시간 동안 70°C로 가열하였다. 다음으로, 1.875 g의 물 중 0.030 g의 과황산암모늄의 용액을 첨가하고, 추가로 1.875 g의 물로 행구었다. 온도를 70°C에서 2시간 동안 유지한 다음, 1.875 g의 물 중의 0.030 g의 과황산암모늄의 용액을 추가로 첨가하고, 1.875 g의 물로 추가로 행구었다. 온도를 다시 70°C에서 2시간 동안 유지한 다음, 실온으로 냉각하였다. 본 합성예 2 및 중합체성 폴리카복실산의 조성은 하기 표 1에 제시되어 있다.

[0082] 합성예 3: 옥시알킬렌 측쇄 기 및 공중합된 형태의 카복실산을 함유하는 브러시 중합체 조성물 본 발명 실시예 4의 브러시 중합체를 1 L 둥근 바닥 플라스크에서 합성하였다. 451.1 g의 물, 21.3 g의 MPEGMA-500, 및 3.7 g의 MAA를 반응기에 첨가하고, 각각의 단량체를 6.2 g의 물로 추가로 행구었다. 용액을 질소 하에 1시간 동안 70℃로 가열하였다. 다음으로, 3.124 g의 물 중 0.050 g의 과황산암모늄의 용액을 첨가하고, 3.124 g의 물로 추가로 행구었다. 온도를 70℃에서 2시간 동안 유지한 다음, 3.124 g의 물 중의 0.050 g의 과황산암모늄의 용액을 추가로 첨가하고, 3.124 g의 물로 추가로 행구었다. 온도를 다시 70℃에서 2시간 동안 유지한 다음, 실온으로 냉각하였다. 본 합성예 3에 의해 제조된 조성물은 하기 표 3에 제시되어 있다.

[0083] 본 발명 실시예 5의 브러시 중합체를 1 L 둥근 바닥 플라스크에서 합성하였다. 401.6 g의 물, 42.5 g의 MPEGMA-500, 및 7.5 g의 MAA를 반응기에 첨가하고, 각각의 단량체를 각각 12.5 g의 물로 추가로 행구었다. 용액을 질소 하에 1시간 동안 70℃로 가열하였다. 다음으로, 6.249 g의 물 중 0.100 g의 과황산암모늄의 용액을 첨가하고, 6.249 g의 물로 추가로 행구었다. 온도를 70℃에서 2시간 동안 유지한 다음, 6.249 g의 물 중의 0.100 g의 과황산암모늄의 용액을 추가로 첨가하고, 6.249 g의 물로 추가로 행구었다. 온도를 다시 70℃에서 2시간 동안 유지한 다음, 실온으로 냉각하였다. 본 합성예 3에 의해 제조된 조성물은 하기 표 3에 제시되어 있다.

[0084] [표 1]

폴리(아크릴산) 첨가제로 제조된 합성예 1로부터의 조성물

| 실시예    | AA:EO<br>(mol/mol) | 물<br>(g) | 폴리(아크릴산)<br>용액 (g) | 총 고형분<br>(중량%) |
|--------|--------------------|----------|--------------------|----------------|
| 비교예 1* | 0                  | 128.0    | 0                  | 8.50<br>중량%    |
| 1      | 0.5                | 119.6    | 16.7               | 13.10<br>중량%   |
| 2      | 1                  | 111.3    | 33.4               | 17.40<br>중량%   |
| 3      | 1.5                | 103.0    | 50.0               | 21.85<br>중량%   |

\* - 비교예를 나타낸다.

[0085]

[0086] 시험 방법: 하기 시험 방법을 사용하였다.

[0087] 고형분 함량: 소정 조성물의 지시된 양을 칭량한 다음 60℃ 오븐에서 물을 증발시킴으로써 고형분 함량을 측정하였다. 지시된 실시예에 대한 고형분 함량은 하기 표 2 및 3에 제시되어 있다.

[0088] 용액 점도: 지시된 바와 같이, 10 및 30 rpm의 주파수에서 표시된 스핀들을 가진 브룩필드 점도계로 용액 점도를 측정하였다. 지시된 실시예에 대한 용액 점도 결과는 하기 표 2 및 3에 제시되어 있다.

[0089] [표 2]

폴리(아크릴산) 중합체로 제조된 실시예에 대한 브룩필드 점도 데이터

| 실시예    | AA:EO<br>(mol/mol) | 총 고형분<br>(중량%) | 스핀들 | 주파수<br>(rpm) | 점도<br>(cP) | 주파수<br>(rpm) | 점도<br>(cP) |
|--------|--------------------|----------------|-----|--------------|------------|--------------|------------|
| 비교예 1* | 0                  | 8.50           | 65  | 10           | 19000      | 30           | 11000      |
| 1      | 0.5                | 13.10          | 63  | 10           | 1000       | 30           | 932        |
| 2      | 1                  | 17.40          | 63  | 10           | 160        | 30           | 148        |
| 3      | 1.5                | 21.85          | 62  | 10           | 60         | 30           | 63         |

\* - 비교예를 나타낸다.

[0090]

[0091] [표 3]

공단량체로서 메타크릴산을 사용한 실시예에 대한 브룩필드 점도 데이터.

| 실시예    | 공단량체          | 총<br>고형분<br>(중량%) | 스핀들 | 주파수<br>(rpm) | 점도<br>(cP) | 주파수<br>(rpm) | 점도<br>(cP) |
|--------|---------------|-------------------|-----|--------------|------------|--------------|------------|
| 비교예 1* | 15 중량%<br>MMA | 8.50              | 65  | 10           | 19000      | 30           | 11000      |
| 4      | 15 중량%<br>MAA | 4.55              | 61  | 10           | -          | 30           | 5.8        |
| 5      | 15 중량%<br>MAA | 8.55              | 61  | 10           | 130.2      | 30           | 93.8       |

\* - 비교예를 나타낸다.

[0092]

[0093]

상기 표 2에 열거된 데이터에 예시된 바와 같이, 폴리아크릴산의 존재 하에 제조된 본 발명 실시예는 10 중량% MPEGMA 공중합체 고형분 함량을 함유하지만 비교예의 점도보다 훨씬 낮은 점도를 생성한다. 이러한 점도의 감소는 첨가된 폴리(아크릴산)의 양에 비례한다. 모든 실시예 및 비교예가 동일한 MPEGMA 공중합체 함량을 갖는다는 점에 주목하는 것이 중요하다. 그러나, 전체 고형분 함량은 첨가된 폴리(아크릴산)의 양이 증가함에 따라 증가하였으며; 그럼에도 불구하고, 측정된 점도는 첨가된 폴리(아크릴산)의 양에 따라 감소하였다. 마지막으로, 상기 표 3은 아크릴 브러시 중합체-함유 옥시알킬렌 측쇄 기 및 공중합된 형태의 MAA를 공단량체로서 포함하는 본 발명 실시예 4 및 5의 점도를 나열한다. 실시예 4 및 5의 조성물은 비교예 1과 동일한 고형분 함량에서 조차도 극적으로 감소된 점도를 나타내었다.