



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0112204  
(43) 공개일자 2008년12월24일

(51) Int. Cl.	(71) 출원인 에보니크 뢸 게엠베하 독일 데-64293 다틈슈타트 키르شن알레 45
C04B 24/26 (2006.01) C04B 16/08 (2006.01) C04B 28/02 (2006.01)	
(21) 출원번호 10-2008-7020696	(72) 발명자 카우츠, 홀거 독일 63450 하나우 프리드리히슈트라세 2에
(22) 출원일자 2008년08월22일	샤트카, 얀 헨드릭 독일 63454 하나우 카스타니엔알레 34
심사청구일자 없음	쾨덴, 거드 독일 45136 에센 쿤스트베르케르슈트라세 185
번역문제출일자 2008년08월22일	
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/050905	(74) 대리인 김영, 양영준
국제출원일자 2007년01월30일	
(87) 국제공개번호 WO 2007/096234	
국제공개일자 2007년08월30일	
(30) 우선권주장 10 2006 008 970.7 2006년02월23일 독일(DE)	

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 비이온성 유화제를 포함하는 부가적인 건축 자재 혼합물

### (57) 요 약

본 발명은 수경성 건축 자재 혼합물 중 비이온성 유화제를 포함하는 중합체성 미립자의 내동결성 및/또는 내동결-해동성 향상을 위한 용도에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

비이온성 유화제에 의해 미립자가 안정화되는 것을 특징으로 하는, 수경성 건축 자재 혼합물 내, 간극을 함유하는 중합체성 미립자의 용도.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 사용된 비이온성 유화제의 친수성기가 알코올, 아민 산화물 또는 (올리고)옥시알킬렌 또는 이들의 혼합물에 속하는 것을 특징으로 하는, 간극을 함유하는 중합체성 미립자의 용도.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 비이온성 유화제가 사용된 미립자의 중합체 함량에 기초하여 < 5 중량%의 양으로 사용된 것을 특징으로 하는, 간극을 함유하는 중합체성 미립자의 용도.

### 청구항 4

제2항에 있어서, 상기 비이온성 유화제가 사용된 미립자의 중합체 함량에 기초하여 < 3 중량%의 양으로 사용된 것을 특징으로 하는, 간극을 함유하는 중합체성 미립자의 용도.

### 청구항 5

제2항에 있어서, 상기 비이온성 유화제가 사용된 미립자의 중합체 함량에 기초하여 < 1 중량%의 양으로 사용된 것을 특징으로 하는, 간극을 함유하는 중합체성 미립자의 용도.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 미립자가 수용성 염기에 의해 팽윤되고 불포화 카르복실산 (유도체) 단량체에 기초한 중합체 코어 (A) 및 비이온성, 에틸렌 불포화 단량체에 기초한 중합체 외피 (B)를 함유하는 중합체 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 간극을 함유하는 중합체성 미립자의 용도.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 불포화 카르복실산 (유도체) 단량체가 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산, 및 크로톤산의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 간극을 함유하는 중합체성 미립자의 용도.

### 청구항 8

제6항에 있어서, 상기 비이온성, 에틸렌 불포화 단량체가 스티렌, 부타디엔, 비닐톨루엔, 에틸렌, 비닐 아세테이트, 비닐 클로라이드, 비닐리텐 클로라이드, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴 또는 메타크릴산의 C1-C12 알킬 에스테르를 포함하는 것을 특징으로 하는, 간극을 함유하는 중합체성 미립자의 용도.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 미립자가 2 내지 98 중량%의 중합체 함량을 갖는 것을 특징으로 하는, 간극을 함유하는 중합체성 미립자의 용도.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 미립자가 100 내지 5000 nm의 평균 입도를 갖는 것을 특징으로 하는, 간극을 함유하는 중합체성 미립자의 용도.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 미립자가 200 내지 2000 nm의 평균 입도를 갖는 것을 특징으로 하는, 간극을 함유하는 중합체성 미립자의 용도.

## 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 미립자가 250 내지 1000 nm의 평균 입도를 갖는 것을 특징으로 하는, 간극을 함유하는 중합체성 미립자의 용도.

## 청구항 13

제1항에 있어서, 건축 자재 혼합물에 기초하여 0.01 내지 5 부피%의 양으로 미립자를 사용하는 것을 특징으로 하는, 간극을 함유하는 중합체성 미립자의 용도.

## 청구항 14

제1항에 있어서, 건축 자재 혼합물에 기초하여 0.1 내지 0.5 부피%의 양으로 미립자를 사용하는 것을 특징으로 하는, 간극을 함유하는 중합체성 미립자의 용도.

## 청구항 15

제1항에 있어서, 건축 자재 혼합물이 시멘트, 소석회, 석고 및 무수 석고의 군으로부터 선택된 결합제를 포함하는 것을 특징으로 하는, 간극을 함유하는 중합체성 미립자의 용도.

## 청구항 16

제1항에 있어서, 건축 자재 혼합물이 콘크리트 또는 모르타르인 것을 특징으로 하는 간극을 함유하는 중합체성 미립자의 용도.

## 명세서

### 기술 분야

<1> 본 발명은 내동결성 및 주기적인 동결/해동 내구성 향상을 목적으로 하는 수경성 건축 자재 혼합물 중 중합체성 미립자의 용도에 관한 것이다.

### 배경기술

<2> 콘크리트는 중요한 건축 자재이고, DIN 1045 (07/1988)에 의해 시멘트, 골재 및 물, 적절한 경우 콘크리트 부가 혼합물 및 콘크리트 첨가제와의 혼합물을 경화하여 형성된 인조석으로 정의되어 있다. 콘크리트를 분류하는 하나의 방식은 강도 집단(BI-BII) 및 강도 등급(B5-B55)으로의 세분에 의한 것이다. 가스 형성제 또는 품 형성제를 믹스에 첨가하면 기포 콘크리트 또는 발포 콘크리트를 생성시킨다(문헌[Roempp Lexikon, 10th ed., 1996, Georg Thieme Verlag] 참조).

<3> 콘크리트는 2가지 시간-의존적 특성을 갖는다. 우선, 전조에 의해 수축이라 불리는 체적의 감소를 겪는다. 그러나 대부분의 물은 결정화된 물의 형태로 결합한다. 콘크리트는 (전조가 아니라) 경화한다. 즉, 수화로 알려진 시멘트 및 물간 화학적/광물학적 반응의 시점 및 진행에 따라, 초기 매우 유동적인 시멘트 페이스트(시멘트 및 물)가 굳기 시작하여, 단단해지고, 최종적으로 응고된다. 시멘트의 수분결합력에 의해, 생석회와는 달리, 콘크리트는 수분 하에서도 경화되어 고체로 남을 수 있다. 둘째로, 콘크리트는 크리프(creep)라고 알려진, 하중 하에서의 변형을 겪는다.

<4> 동결/해동 주기는 물의 빙점 주위 온도에서의 기후상의 교대(alternation)를 말한다. 특히 광물-결합된 건축 자재(예, 콘크리트 등)에 있어서, 동결/해동 주기는 손상의 메커니즘이다. 이러한 물질은 다공성, 모세관 구조를 가지며 방수는 아니다. 물로 충전된 이 유형의 구조가 0°C 미만의 온도에 노출되면, 공극 내 물은 응결된다. 물의 밀도 예외의 결과, 이어서 얼음은 팽창한다. 이것은 건축 자재에 손상을 일으킨다. 표면 효과의 결과, 매우 미세한 공극 내에서는 빙점의 강하가 있게 된다. 미세 공극 내에서, 물은 -17°C 미만까지 응결되지 않는다. 동결/해동 주기에 따라, 물질 자체가 또한 팽창하고 수축하기 때문에, 물의 흡수 및 그에 따라 간접적으로 손상을 더욱 촉진하는, 추가적인 모세관 펌프 효과가 존재한다. 따라서, 동결/해동 주기의 수는 손상의 관점에서 중요하다.

<5> 동결에 대한 및 해동제에의 동시 노출 하에서의 주기적인 동결/해동에 대한 콘크리트의 저항성에 영향을 미치는 결정적인 인자는 미세구조의 비침투성, 매트릭스의 특정 강도, 및 특정 공극 미세구조의 존재이다. 시멘트-결

합 콘크리트의 미세구조는 모세관 공극(반경: 2  $\mu\text{m}$  내지 2 mm) 및 겔 공극(반경: 2 내지 50 nm)에 의해 관통된다. 상기 공극 내 존재하는 물은 공극 직경의 함수에 따라 그 상태가 상이하다. 모세관 공극 내 물은 일반적인 특성을 유지하는 반면, 겔 공극 내 물은 응축된 물(중공극(mesopore): 50 nm) 및 흡착에 의해 결합된 표면 물(미세공극(micropore): 2 nm)로 분류되며, 이들의 빙점은, 예를 들어  $-50^\circ\text{C}$  훨씬 미만일 수 있다(문헌 [M.J.Setzer, Interaction of water with hardened cement paste, Ceramic Transactions 16 (1991) 415-39] 참조). 결과적으로, 콘크리트가 저온으로 냉각되는 경우에도, 공극 내 일부의 물은 응결되지 않은 상태로 남는다(준안정 물). 그러나, 주어진 온도에서, 얼음에 대한 증기압은 물에 대한 증기압보다 더 낮다. 얼음 및 준안정 물이 동시에 함께 존재하기 때문에, 얼음으로의 여전히 액체인 물의 확산 및 상기 물로부터의 얼음 형성을 야기하는 증기압 구배가 발달하고, 그 결과 더 작은 공극으로부터 물의 제거 또는 더 큰 공극 내 얼음의 축적이 발생한다. 냉각의 결과, 이러한 물의 재분배가 모든 다공성 시스템에서 일어나고, 이는 공극 분포의 유형에 따라 결정적으로 달라진다.

<6> 따라서, 콘크리트 내 초미세 기공의 인위적인 도입은 주로 팽창하는 얼음 및 얼음-물을 위한 팽창 공간이라 불리는 것들을 발생시킨다. 상기 공극 내에서는, 동결된 물이 팽창할 수 있거나 또는 얼음 및 얼음-물의 내부압 및 응력이 미세 균열의 형성 없이, 따라서 콘크리트에 대한 동결 손상 없이 흡수될 수 있다. 이러한 기공 시스템이 작용하는 근본적인 방식은 콘크리트의 동결 손상 메커니즘과 관련하여 다수의 논문에 기술되어 있다(문헌 [Schulson, Erland M. (1998) Ice damage to concrete. CRREL Special Report 98-6; S.Chatterji, Freezing of air-entrained cement-based materials and specific actions of air-entraining agents, Cement & Concrete Composites 25 (2003) 759-65; G.W.Scherer, J.Chen & J.Valenza, Methods for protecting concrete from freeze damage, US 특허 제6,485,560호 B1 (2002); M.Pigeon, B.Zuber & J.Marchand, freeze/thaw resistance, Advanced concrete Technology 2 (2003) 11/1-11/17; B.Erlin & B.Mather, A new process by which cyclic freezing can damage concrete - the Erlin/Mather effect, Cement & Concrete Research 35 (2005) 1407-11] 참조).

<7> 동결 및 해동 주기에 노출된 콘크리트의 개선된 저항성을 위한 필수 조건은 그 다음 인공 기공으로부터 경화된 시멘트 내 각 지점의 거리가 지정된 값을 초과하지 않는다는 것이다. 이 거리는 "파워스(Powers)의 간격 인자"로도 지칭된다(문헌 [T.C.Powers, The air requirement of frost-resistant concrete, Proceedings of the Highway Research Board 29 (1949) 184-202]). 실험실 실험 결과, 500  $\mu\text{m}$ 의 임계 "파워스의 간격 인자"를 초과하는 것은 동결 및 해동 주기 중 콘크리트에 손상을 일으키는 것으로 나타났다. 따라서, 제한된 기공 함량으로 이를 달성하기 위해서는, 인위적으로 도입된 기공의 직경이 200 내지 300  $\mu\text{m}$  미만이어야 한다(문헌 [K.Snyder, K.Natesaiyer & K.Hover, The stereological and statistical properties of entrained air voids in concrete: A mathematical basis for air void systems characterization, Materials Science of concrete VI (2001) 129-214]).

<8> 인공 기공 시스템의 형성은 골재의 조성 및 적합성, 시멘트의 유형 및 양, 콘크리트의 경도, 사용된 혼합기, 혼합 시간 및 온도 뿐 아니라, 기공을 형성하는 작용제, 공기연행제(air entrainer)의 특성 및 양에 따라 결정적으로 달라진다. 적합한 제조방법 규칙을 고려한다면 상기 영향을 주는 인자들은 조절될 수 있으나, 그럼에도 불구하고 소정량 초과 또는 미만의 콘크리트의 공기 함량이 궁극적으로 야기되고 그에 따라 콘크리트의 강도 또는 내동결성에 불리하게 영향을 미치는, 다수의 원하지 않는 역효과가 존재할 수 있다.

<9> 이러한 종류의 인공 기공은 직접적으로 계량될 수는 없고, 대신 혼합에 의해 혼입된 공기가 전술된 공기연행제의 첨가에 의해 안정화된다(문헌 [L.Du & K.J.Folliard, Mechanism of air entrainment in concrete, Cement & Concrete Research 35 (2005) 1463-71]). 종래의 공기연행제는 대부분 구조상 계면활성제와 유사하고, 가능한 한 직경 300  $\mu\text{m}$  미만인 소형 기포 내로의 혼합에 의해 도입된 공기를 분산시키며, 습윤 콘크리트 미세구조 내에서 이를 안정화시킨다. 두 종류는 이 점에서 차이가 있다.

<10> 한 유형 - 예컨대, 올레인산 나트륨, 아비에트산의 나트륨염 또는 빈졸 레진(Vinsol resin), 소나무 뿌리 유래 추출물 - 은 시멘트 페이스트 중 공극액의 수산화칼슘과 반응하여 불용성 칼슘염으로 침전된다. 이러한 소수성 염은 물의 표면 장력을 감소시키고, 시멘트 입자, 공기 및 물 사이의 계면에 모인다. 이는 미세 기포를 안정화시키고, 따라서 콘크리트가 경화됨에 따라 콘크리트 내 상기 기공의 표면에서 충돌한다.

<11> 다른 유형 - 예컨대, 라우릴황산나트륨(SLS) 또는 도데실페닐술폰산 나트륨 -은 수산화칼슘과 반응하여 대조적으로 용해성이지만 비정상적인 용액 거동을 보이는 칼슘염을 형성한다. 특정 임계 온도 미만에서, 상기 계면활성제의 용해도는 매우 낮은 반면, 상기 온도 초과시 이의 용해성은 매우 양호하다. 공기/물 경계에서의 편중된

축적의 결과, 이 또한 표면 장력을 감소시키고, 따라서 미세 기포를 안정화시키고, 바람직하게는 경화된 콘크리트 내 기공의 표면에서 충돌한다.

<12> 상기 종래 기술의 공기연행제의 사용은 다수의 문제를 수반한다(문헌 [L.Du & K.J.Folliard, Mechanism of air entrainment in concrete, Cement & Concrete Research 35 (2005) 1463-71]). 예를 들어, 연장된 혼합 시간, 상이한 혼합기 속도 및 미리 혼합된 콘크리트의 경우에 있어서 변경된 계량 순서는 (기공 내) 안정화된 공기의 배출을 야기한다.

<13> 연장된 운송 시간으로 콘크리트 운송, 양호하지 않은 온도 조절 및 상이한 펌핑 및 운반 장비, 및 또한 변경된 연속 공정, 급작스런 움직임(jerking) 및 온도 조건과 관련되는 상기 콘크리트의 도입은 상기 지정된 기공 함량에 상당한 변화를 일으킬 수 있다. 최악의 경우에, 이는 콘크리트가 특정 노출 등급의 요구되는 한도를 더 이상 따르지 않고, 따라서 사용이 불가능하게 되는 것을 의미할 수 있다(문헌 [EN 206-1 (2000), Concrete - Part 1: Specification, performance, production and conformity]).

<14> 콘크리트 내의 미세 물질의 양은 (예, 상이한 알칼리 함량을 가지는 시멘트, 비산회와 같은 첨가물, 이산화규소 분말 또는 착색 첨가물 등) 마찬가지로 공기 연행에 불리하게 영향을 미친다. 탈포 작용으로 기공을 방출하는 유동 향상제와 상호작용이 또한 존재할 수 있으나, 조절되지 않은 방식으로 이를 도입할 수도 있다.

<15> 기공 도입의 또 다른 인식된 단점은 공기 함량이 증가함에 따라 콘크리트의 기계적 강도가 감소한다는 것이다.

<16> 요구되는 기공 시스템이 전술된 계면활성제 유사 구조의 공기연행제에 의해 생성되지 않고, 대신에 공기 함유물이 중합체성 미립자(중공 미세구)의 혼합 또는 입체 계량에 의해 초래된다면, 내동결 콘크리트의 제조를 보다 어렵게 하는 이러한 모든 영향은 회피될 수도 있다 (문헌 [H.Sommer, A new method of making concrete resistant to frost and de-icing salts, Betonwerk & Fertigteiltechnik 9 (1978) 476-84]). 상기 미립자는 일반적으로  $100 \mu\text{m}$  미만의 입도를 갖기 때문에, 이는 또한 인위적으로 기공을 도입하는 것보다 콘크리트 미세구조 내 더욱 미세하고 균일하게 분산될 수 있다. 그 결과, 동결 및 해동 주기에 대한 콘크리트의 충분한 저항성에 있어서 소량도 충분하다.

<17> 콘크리트의 내동결성 및 주기적 동결/해동 내구성 향상을 위한 이러한 종류의 중합체성 미립자의 용도는 이미 선행기술로 공지되어 있다 (문헌 [DE 2229094 A1, US 4,057,526 B1, US 4,082,562 B1, DE 3026719 A1] 참조). 본원에 기재된 미립자는  $10 \mu\text{m}$  이상(통상 실질적으로 더 큼)의 직경을 갖고 공기 충전된 또는 가스 충전된 간극을 보유한다. 이는 또한  $100 \mu\text{m}$  보다 클 수도 있는 다공질 입자를 포함하고, 다수의 상대적으로 작은 간극 및/또는 공극을 보유할 수도 있다.

### 발명의 상세한 설명

<18> 콘크리트 내 인공적인 공기 연행을 위한 중공 미립자의 용도와 관련하여, 두 가지 요소가 이 기술을 시장에 적용함에 있어 불리한 것으로 판명되었다. 하나는 선행기술에 따른 중공 미세구의 생산 가격이 너무 비싸다는 것이고, 다른 하나는 동결 및 해동 주기에 대한 콘크리트의 만족스러운 저항성이 상대적으로 고첨가량의 경우에만 달성가능하다. 따라서, 본 발명이 기초로 하고 있는 목적은 상대적으로 저 첨가량에서도 완전한 활성을 전개하는 수경성 건축 자재 혼합물에 있어 내동결성 및 주기적 동결/해동 내구성을 향상시키는 방법을 제공하는 것이다. 또한, 이 방법의 결과로 경화된 건설 혼합물의 기계적 강도를 (또는 실질적으로) 손상시키지 않는 것이 추가의 목적이다.

<19> 상기 목적은 미립자가 비이온성 유화제에 의해 안정화되는 것을 특징으로 하는, 수경성 건축 자재 혼합물 내, 간극을 함유하는 중합체성 미립자의 사용을 통해 달성된다.

<20> 놀랍게도 비이온성 유화제에 의해 분산액 뿐만 아니라 건축 자재 혼합물 내에서의 발포 성향의 현격한 감소 달성이 가능함이 입증되었음을 밝혔다.

<21> 감소된 발포 성향은 건축 자재 혼합물에 더 적은 공기를 연행하고, 이에 따라 완전히 경화된 건축 자재 혼합물의 기계적 강도의 더 낮은 정도의 손상을 초래하기 때문에 유리하다.

<22> 비이온성 유화제는 중성 pH 범위 내에서 이온성 전하를 수반하지 않고, 극성, 친수성 및 수용성이고, 계면 상에 흡착되고 임계 미셀 농도 초과에서 응집을 행하여 중성 미셀을 형성하는 비하전 기(들)을 갖는 표면-활성 물질(계면활성제)이다.

<23> 사용된 비이온성 유화제는 친수성기(들)가 알코올, 아민 산화물, 또는 (올리고)옥시알킬렌 또는 그들의 혼합물

에 속하는 유화제의 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

- <24> 알코올 군 중에서는 알킬풀리글루코시드, 수크로즈 에스테르, 소르비톨 에스테르, 아세틸렌디올, 알칸디올, 및 지방산 N-메틸-글루카미드가 바람직하다.
- <25> 아민 산화물의 군 중에서는 알킬디메틸-아민 산화물이 바람직하다.
- <26> 특히 바람직한 (올리고)옥시알킬렌기는 (올리고)옥시에틸렌기 (폴리에틸렌 글리콜기)이다. 이들은, 특히, 지방 알코올 폴리글리콜 에테르 (지방 알코올 에톡실레이트), 알킬페놀 폴리글리콜 에테르, 및 또한 지방산 에톡실레이트, 지방아민 에톡실레이트, 에톡실화 트리글리세리드, 및 혼합 에테르 (양 말단에 알킬화한 폴리에틸렌 글리콜 에테르)를 포함한다.
- <27> 고분자 유화제의 경우, 1 이상의 친수성 블력을 배열하는 수많은 가능성이 있다. 여기서, 블력 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다.
- <28> 본 발명에 따라 사용된 상기 블력 공중합체는 (본원에서 블력 공중합체라는 용어는 연결된 블력, 바람직하게는 직선으로 연결된 블력으로 이루어진 분자의 중합체를 의미하는데, 상기 블력은 다른 하나의 블력에 직접 연결되고, 상기 블력이라는 용어는 바로 이웃하는 구역 중에서 일어나지 않는 하나 이상의 평상적인 특성을 보유하는 2 이상의 단량체성 단위를 포함하는 중합체 분자의 구역을 의미한다) 2블력 공중합체, 3블력 공중합체 또는 기타 셋 초과의 블력으로 둘러싸인 다중블력 공중합체 일 수도 있다. 바람직하게는 그들은 비가교된다.
- <29> 유형 A의 중합체 블력이 A로 표시되고 유형 B의 중합체 블력이 B로 표시되고, 개시제 잔류물, 임의의 조절제 잔류물, 및 정지반응 잔류물을 무시한다면, 본 발명에 따라 사용할 수 있는 블력 공중합체의 예는 적합하게는 하기를 포함할 수 있다 : 직선 시스템, 예를 들어 A-B, A-B-A, B-A-B 또는  $(A-B)_n$ , 별모양의 시스템, 예를 들어  $A(B)_n$ ,  $B(A)_n$  또는  $(A)_n-B-A-(B)_m$ , 텐드리머(dendrimeric) 시스템, 예를 들어  $((A)_n-B)_m A$ ,  $((B)_n-A)_m B$ ,  $((A)_m-B)_n A$  또는  $((B)_m-A)_n B$  또는 빗-모양의 시스템, 예를 들어  $((A)_n-A(B))_q$  또는  $((B)_n-B(A))_q$ , 여기서  $m$ ,  $n$ ,  $p$  및  $q$ 는 1보다 큰 정수를 나타낸다.
- <30> 소수성 블력의 예는 폴리(프로필렌 산화물), 폴리(실록산) 및 폴리(알칸)이다.
- <31> 본 발명의 비이온성 유화제는 미립자의 중합체 함량에 기초하여 < 5 중량 %의 양으로, 특히 바람직하게는 < 3 중량 %, 및 가장 바람직하게는 < 1 중량 %의 양으로 사용된다.
- <32> 본 발명의 미립자는 바람직하게는 유화 중합에 의해 제조될 수 있고, 바람직하게는 100 내지 5000 nm의 평균 입도를 갖고; 200 내지 2000 nm의 평균 입도가 특히 바람직하다. 250 내지 1000 nm의 평균 입도가 가장 바람직하다.
- <33> 평균 입도는, 예를 들어 투과 전자 현미경에 의해 통계적으로 중요한 양의 입자를 산출함으로써 측정된다.
- <34> 유화 중합에 의해 제조하는 경우, 미립자는 수성 분산액의 형태로 얻어진다. 따라서, 건축 자재 혼합물에의 미립자의 첨가는 마찬가지로 바람직하게는 비이온성 유화제, 특히, 분산액 중에 포함된 비이온성 유화제와 함께 이 형태로 일어난다.
- <35> 본 발명에 따라 사용된 상기 미립자와 관련하여, 비이온성 유화제가 제조 동안 또는 후에 분산액에 첨가된다.
- <36> 이러한 종류의 미립자는 선행기술에 이미 공지되어 있고, EP 22 633 B1, EP 73 529 B1 및 EP 188 325 B1의 공보에 기재되어 있다. 또한, 롬 & 하스(Rohm & Haas) 사의 로파크(ROPAQUE)<sup>®</sup>라는 상품명으로 이를 미립자는 시판되고 있다. 이들 제품은 현재까지 종이, 보드 및 기타 물질 상의 코팅 및 프린트의 은폐력 및 광 불투과성(불투명성)을 향상시키기 위한 목적으로 잉크 및 페인트에 주로 사용되고 있다.
- <37> 제조 단계에서 및 분산에서, 미립자 내 간극은 물로 충전된다. 이러한 효과로 본 발명을 제한하지 않으면서, 건축 자재 혼합물의 경화 동안 물은 상기 입자에 없어지고, 적어도 부분적으로는, 이 후에 상응하게 가스 충전 또는 공기 충전 중공구가 존재하는 것으로 생각된다.
- <38> 예를 들어, 이 과정은 상기 미립자가 페인트에 사용되는 경우 또한 일어난다.
- <39> 하나의 바람직한 실시태양에 따르면, 사용된 미립자는 수성 염기에 의해 팽윤된 중합체 코어(A) 및 1 이상의 중합체 외피 또는 웰(B)을 갖는 중합체 입자로 이루어진다.

- <40> 입자의 코어(A)는 코어의 팽창을 일으키는 1 이상의 에틸렌계 불포화 카르복실산 (유도체) 단량체를 함유하고; 이를 단량체는 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 말레산 무수불, 푸마르산, 이타콘산 및 크로톤산 및 그들의 혼합물의 군으로부터 선택된다. 아크릴산 및 메타크릴산이 특히 바람직하다.
- <41> 웰(B)는 주로 비이온성, 에틸렌계 불포화 단량체이다. 사용되는 이러한 단량체는 바람직하게는 스티렌, 부타디엔, 비닐톨루엔, 에틸렌, 비닐 아세테이트, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, (메트)아크릴산의 C1-C12 알킬 에스테르 또는 이들의 혼합물로 이루어진다.
- <42> 유화 중합에 의한 상기 중합체성 미립자의 제조 및 또한 염기 (예를 들면, 알칼리 또는 알칼리 금속 수산화물 및 또한 암모니아 또는 아민 등)에 의한 이들의 팽윤이 또한 유럽 특히 EP 22 633 B1, EP 735 29 B1 및 EP 188 325 B1에 기재되어 있다.
- <43> 단일-웰 또는 다중-웰 구조를 갖거나 또는 웰이 단계별로 또는 구배의 형태로 코어로부터 웰까지 조성이 변화하는 구배를 나타내는 코어-웰 입자가 제조될 수 있다.
- <44> 사용된 미립자의 중합체 함량은, 예를 들어, 직경, 코어/웰 비율 및 팽윤 효율의 함수에 따라, 2 내지 98 중량%를 차지할 수도 있다.
- <45> 본 발명에 따르면, 물로 충전된 중합체성 미립자는 바람직하게는 수성 분산액의 형태로 사용되었다. 본 발명의 범위 내에서, 상기 물로 충전된 미립자를 고체로서 직접 건축 자재 혼합물에 직접 첨가하는 것이 가능하다. 상기 목적을 위해 미립자는, 예를 들어 칼슘 디클로라이드 ( $CaCl_2$ )로 응고되고, 당업자에게 알려진 방법 (예, 여과, 원심분리, 침전 및 디캔팅(decanting) 등)에 의해 수성 분산액으로부터 분리되고, 이어서 입자를 건조시키고, 결과적으로 물을 함유한 코어는 손상되지 않은 채로 남을 수도 있다.
- <46> 물로 충전된 미립자는 바람직하게는 0.01 내지 5 부피%, 특히 0.1 내지 0.5 부피%의 양으로 건축 자재 혼합물에 첨가된다. 예를 들어, 콘크리트 또는 모르타르의 형태로 건축 자재 혼합물을 통상적인 수경성 결합제, 예를 들어, 시멘트, 소석회, 석고 또는 무수 석고 등을 포함할 수 있다.
- <47> 본 발명의 미립자의 사용을 통해, 건축 자재 혼합물 내 도입된 공기를 극히 낮은 수준으로 유지하는 것이 가능하다.
- <48> 콘크리트에서, 예를 들어 종래의 공기 연행으로 얻어진 콘크리트와 비교하여, 35% 초과의 압축 강도에서의 향상이 확인되었다.
- <49> 추가적으로 그리고 특히, 강도의 향상을 위해 필요한 콘크리트 내 시멘트 함량을 줄이는 것을 가능하게 하고, 그 결과로 콘크리트 <sup>3</sup>당 가격의 현저한 절감을 달성하는 것을 가능하게 하기 때문에, 향상된 압축 강도는 특히 관심을 받고 있다.