



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월06일
 (11) 등록번호 10-1159042
 (24) 등록일자 2012년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)
C08F 220/10 (2006.01) *C08F 220/00*
 (2006.01)
C08F 222/10 (2006.01) *C08F 216/12* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7015642
 (22) 출원일자(국제) 2005년02월03일
 심사청구일자 2009년11월23일
 (85) 번역문제출일자 2006년08월02일
 (65) 공개번호 10-2007-0028310
 (43) 공개일자 2007년03월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2005/001087
 (87) 국제공개번호 WO 2005/075529
 국제공개일자 2005년08월18일
 (30) 우선권주장
 10 2004 005 434.7 2004년02월04일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

US6777517 A

US5912284 A

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 **불포화 모노- 또는 디카르복실산 유도체 및 옥시알킬렌글리콜 알케닐 에테르에 기초한 공중합체, 그제조 방법 및 그 용도**

(57) 요 약

본 발명은 불포화 모노 또는 디카르복실산 유도체, 옥시알킬렌글리콜알케닐 에테르, 비닐 폴리알킬렌글리콜 또는 에스테르 화합물에 기초한 공중합체, 및 이들의 광물질 또는 역청질 바인더에 기초한 수현탁액용 첨가제로서의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 긴 측쇄를 가지고 있는 본 발명의 공중합체가 우수한 가공성을 수성 바인딩 혼탁에 조금 부여하고, 동시에 콘크리트에서의 물의 함량을 대폭 줄이도록 한 것을 그 특징으로 한다. 또한, 본 발명의 공중합체는 종래 기술에 비하여 매우 향상된 초기 강도를 가능케 하며, 이는 콘크리트의 건축에 있어서 수익성을 획기적으로 개선시킬 수 있다.

(72) 발명자

알브레흐트 게르하르트

독일 83342 타헤르팅 애거베그 7아

쇼울 슈테파니

독일 83308 트로스트베르그 린다헤르 쉬트라쎄 43

예? 스페르거 에바

독일 84579 운터노이키르헨 페터-되르플러-쉬트라

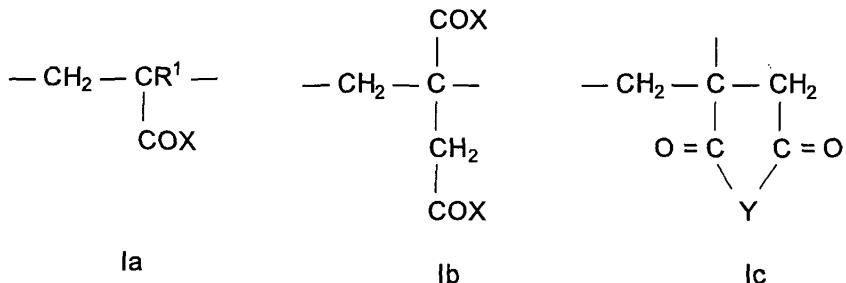
쎄 12

특허청구의 범위

청구항 1

불포화 모노- 또는 디카르복실산 유도체 및 옥시알킬렌글리콜 알케닐 에테르에 기초한 공중합체로서,

a) 화학식 Ia, Ib 및 Ic 중 적어도 하나의 구조기 25 내지 98.99 몰%



(상기 식에서 R^1 은 수소, 또는 1 내지 20의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼이고,

X 는 $-\text{OM}_a$, $-\text{O}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})-\text{R}^2$, 또는 $-\text{NH}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n\text{R}^2$ 이며,

M 은 수소, 1가- 또는 2가 금속 양이온, 암모늄 이온, 또는 유기 라디칼이고,

a 는 1/2 또는 1이며,

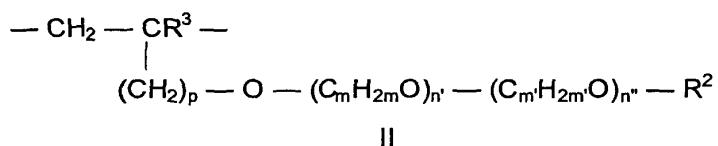
R^2 는 수소, 1 내지 20의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화 수소 라디칼, 5 내지 8의 탄소 원자를 갖는 지환족 탄화 수소 라디칼, 또는 6 내지 14의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 라디칼이고,

Y 는 0, NR^2 이며,

m 은 2 내지 4이고,

n 은 0 내지 200임)

b) 화학식 II의 구조기 1 내지 48.9 몰%



(상기 식에서 R^3 은 수소, 또는 1 내지 5의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화 수소 라디칼이고,

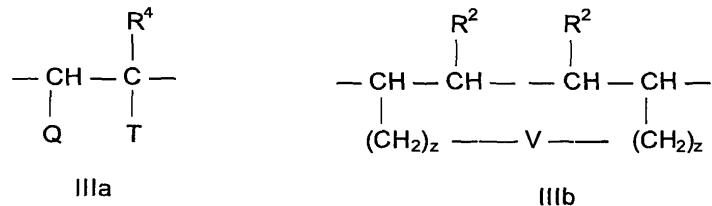
m' 은 2 내지 4이며,

$n'+n''$ 은 250 내지 500이고,

p 는 0 내지 3이며,

R^2 및 m 은 상기 설명된 것과 같음)

c) 화학식 IIIa 또는 IIIb의 구조기 0.01 내지 6 몰%



(상기 식에서, Q는 $-\text{H}$, $-\text{COOM}_a$, 또는 $-\text{COOR}^5$ 이고,

T 는 $-\text{U}^1-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})_x-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y-\text{R}^6$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{V}-(\text{CH}_2)_z-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^2$, 또는 $-\text{COOR}^5$ (Q 가 $-\text{COOR}^5$ 또는 $-\text{COOM}_a$ 인 경우)이며,

U^1 은 $-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{O}-$, 또는 $\text{CH}_2\text{O}-\text{O}$ 이고,

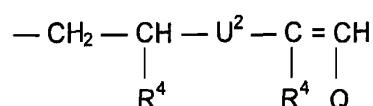
U^2 는 $-\text{NH}-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, 또는 $-\text{OCH}_2-\text{O}$ 며,

V 는 $-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}$ 고,

R^4 는 H , 또는 CH_3 이며,

R^5 는 3 내지 20의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼, 5 내지 8의 탄소 원자를 갖는 지환족 탄화수소 라디칼, 또는 6 내지 14의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼이고,

R^6 는 R^2 또는



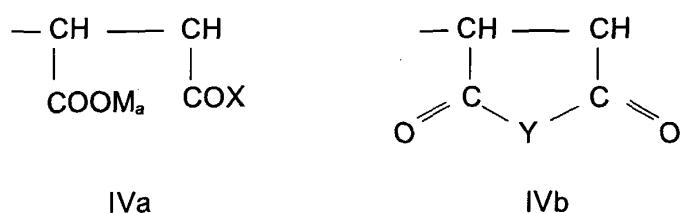
z 는 0 내지 4이고,

x 는 1 내지 150이고,

y 는 0 내지 15이며,

R^2 , M 및 a 는 상기에서 설명된 것과 같음) 및

d) 화학식 IVa 및 IVb 중 적어도 하나의 구조기 0 내지 60 몰%



(상기 식에서 a , M , X 및 Y 는 상기에서 설명된 것과 같음)

을 포함하는 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R¹이 메틸 라디칼인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 M이 나트륨, 칼륨, 칼슘 또는 마그네슘 이온으로 이루어진 군에서 선택된 1가 또는 2가 금속 양이온인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 R²가 페닐이며, 상기 페닐 라디칼이 수산기, 카르복실기 또는 술폰산기로 더 치환된 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화학식 Ia에서 n이 1 내지 150인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 화학식 II에서 p가 0이고, m이 2인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 7

제1항에 있어서, 화학식 Ia, Ib 및 Ic 중 적어도 하나의 구조기 70 내지 94.98 몰%, 화학식 II의 구조기 5 내지 25 몰%, 화학식 IIIa 및 IIIb 중 적어도 하나의 구조기 0.02 내지 2 몰%, 및 화학식 IVa 및 IVb 중 적어도 하나의 구조기 0 내지 24.98 몰%를 포함하는 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 8

제1항에 있어서, 단량체가 비닐 또는 (메트)아크릴산 유도체인 구조기를 화학식 I, II, III 및 IV의 구조기 전체를 기준으로 50 몰% 이하로 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 9

제8항에 있어서, 스티렌, α-메틸 스티렌, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 에틸렌, 프로필렌, 이소부텐, N-비닐피롤리돈, 알릴술폰산, 메트알릴술폰산, 비닐 술폰산 또는 비닐 포스폰산이 상기 단량체 비닐 유도체로 사용되는 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 10

제9항에 있어서, 히드록시알킬(메트)아크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, AMPS, 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트 또는 시클로헥실아크릴레이트가 상기 단량체 (메트)아크릴산 유도체로 사용되는 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 11

제1항에 있어서, 중량 평균 분자량이 1,000 내지 100,000 g/몰인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 공중합체의 제조 방법으로서, 불포화 모노- 또는 디카르복실산 유도체 25 내지 98.99 몰%, 옥시알킬렌글리콜 알케닐에테르 1 내지 48.9 몲%, 비닐 폴리알킬렌글리콜 화합물 또는 에스테르 화합물 0.01 내지 6 몲% 및 디카르복실산 유도체 0 내지 60 몲%가 라디칼 개시제를 사용하여 중합되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 불포화 모노- 또는 디카르복실산 유도체 70 내지 94.88 몲%, 옥시알킬렌글리콜 알케닐에테르 5 내지 25 몲%, 비닐 폴리알킬렌글리콜 화합물 또는 에스테르 화합물 0.02 내지 2 몲% 및 디카르복실산 유도체 0 내지 24.98 몲%가 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 화학식 I, II, III 및 IV에 따른 구조기를 갖는 단량체를 기준으로 50 몰% 이하의 비닐- 또는 (메트)아크릴산 유도체가 또한 공중합되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 중합이 20 내지 100 °C의 온도에서 수용액에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 수용액의 농도가 30 내지 50 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제12항에 있어서, 중합이 20 내지 150 °C의 온도에서 라디칼 개시제를 사용하여 용매없이 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

광물질 또는 역청질 바인더 또는 분말 분산 바인더; 및

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 공중합체;를 포함하는 수현탁액.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 공중합체가 상기 광물질 또는 역청질 바인더 또는 분말 분산 바인더의 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 수현탁액.

명세서**기술분야**

[0001]

본 발명은 불포화 모노- 또는 디카르복실산 유도체 및 옥시알킬렌글리콜 알케닐 에테르에 기초한 공중합체, 그 제조 방법 및 상기 공중합체의 무기물 또는 역청질 바인더(bituminous binders)계 수현탁액(aqueous suspension)의 첨가제로서의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

수경성 바인더(hydraulic binders)의 수현탁액에 첨가제를 분산제 형태로 자주 첨가하는 것은 그것의 가공성, 즉 니딩성(kneadability), 슬럼핑성(slumpability), 스프레이성(sprayability), 펌프성(pumpability) 또는 유동성(flowability)을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 보통 이온기를 포함하는 이러한 첨가제는 고형 응고 물질을 분쇄하고, 생성되는 입자를 분산시켜서 특히 고밀도 혼탁액의 가공성을 향상시킬 수 있다. 이러한 효과는 특히, 시멘트, 석회, 및 유기질(예를 들어 역청질) 부분이 선택적으로 혼합된 황산칼슘계 수경성 바인더에 기초한 건축 재료 혼합물, 및 도자기 재료, 내열성 재료 및 유전(oilfield) 건축 재료를 제조하는데 이용될 수 있다.

[0003]

상기 설명된 바인더에 기초한 상기 건축 재료 혼합물을 즉각 사용될 수 있는 가공가능한 형태로 변환시키기 위해서는, 연속되는 수화(hydration) 또는 고정(setting) 과정에 필요한 물보다 상당히 더 많은 물이 일반적으로 필요하다. 이후에 증발하게 되는 과량의 물에 의해 형성된 본체의 중공 부분(hollow proportion)은 기계적 강도 및 내성에서 심각한 손상을 가져온다.

[0004]

소정의 가공 항상성을 유지한 채 이러한 과량의 물을 줄이기 위해서 및/또는 소정의 물/바인더 비율을 가진 채 가공성을 향상시키기 위해서는 수감제(water-reducing agent) 또는 유동화제(fluidizer)라고 일반적으로 지칭되는 첨가제가 사용된다. 나프탈렌 또는 알킬나프탈렌 술폰산에 기초한 폴리축합 생성물(EP-A 214 412 참조) 또는 술폰산기를 포함한 멜라민 포름알데히드 수지(DE-PS 16 71 017 참조)가 이러한 종류의 첨가제로서 주로 알려져 있다.

[0005]

이러한 첨가제들의 단점은, 특히 콘크리트 건축에서 상기 첨가제들의 우수한 액화 거동이 단기간에만 유지된다는 것이다. 콘크리트 혼합물에서 가공성이 단시간에 줄어드는 것("슬럼프-손실(slump-loss)")은 혼합물 제

조와 혼합된 콘크리트의 투입 사이에 긴 시간 간격이 있는 경우에, 예를 들어 긴 운반 및 수송 거리의 조건을 가진 경우에 있어 특히 문제를 야기할 수 있다.

[0006] 또 다른 문제는 상기 유동화제를 광업 및 내장 분야(석고 플라스터보드 건조(gypsum plasterboard drying), 경석고 규준대 용도(anhydrite screed application), 투입된 콘크리트부의 건조)에 사용하는 경우에 발생하며, 이러한 경우에는 제조 과정에서 제품에 포함된 유독한 포름알데히드가 유출되어, 작업자들의 건강이 심각하게 영향받을 수 있다. 예를 들어 EP-A 306 449에 따라, 말레산 모노에스테르 및 스티렌으로부터 포름알데히드 없는 콘크리트 유동화제를 대체 개발하는데 연구가 진행되었던 것은 이러한 이유 때문이다. 이러한 첨가제를 사용하면 충분히 긴 기간 동안 콘크리트 혼합물의 유동 거동을 유지할 수 있지만, 상기 유동화제의 수성 제조품을 보관한 후에는 고분자 에스테르의 가수분해로 인해 본래 존재하는 매우 높은 분산 효과는 매우 빠르게 없어진다.

[0007] 이러한 문제는 EP-A 373 621에 따라 알킬폴리에틸렌글리콜 알릴 에테르 및 말레산 안히드리드로 이루어진 유동화제의 경우에는 발생하지 않는다. 그러나, 이러한 제품은 상기된 경우에서와 같이, 바람직하지 않은 방법으로 콘크리트 혼합물에 많은 양의 공극을 발생시키는 표면-활성 물질이므로 고화된 건축 재료의 완전성 및 내구성에 손상을 가져온다.

[0008] 따라서, 이러한 고분자 화합물의 수용액에 예를 들어 트리부틸포스페이트, 실리콘 유도체 및 다양한 비-수용성 알코올과 같은 소포제를 고체 함량 대비 0.1 내지 2 중량%의 농도 범위에서 첨가하는 것이 필요하다. 이러한 성분을 혼합하고 해당 형태를 저장시 안정한 균일형태로 유지되도록 하는 것은 이러한 소포제가 유화(emulsion) 상태로 첨가되더라도 매우 어려운 것으로 알려져 있다.

[0009] DE 195 13 126 A1에 따라 공중합체에 거품제거(defoaming) 또는 비-공기 도입(non-air introducing) 구조 단위를 완전히 또는 적어도 부분적으로 포함함으로써 이러한 분리의 문제를 해결할 수 있다.

[0010] 그러나, 상기 문헌에서 설명된 공중합체의 고효율 및 낮은 "슬럼프-손실"은 종종 콘크리트의 24시간 강도에 있어 불충분한 결과를 가져오는 것으로 밝혀졌다. 또한, 이러한 종류의 공중합체는 가능한 최소량의 물로써 특별히 강하게 결합되어 고강도 및 고내구성 콘크리트가 제조되어야 하는 경우 및 고화 과정을 빠르게 하기 위한 증기 경화(조립식 재료 산업)를 하지 않는 것이 목적인 경우에 있어서는 특히 최적의 성능을 나타내지 않는다.

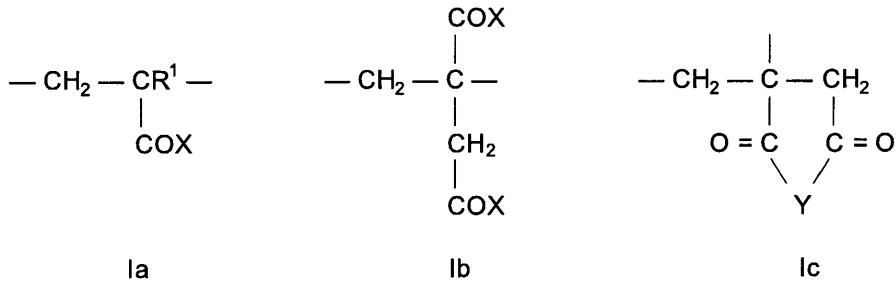
[0011] 이러한 문제를 해결하기 위하여, DE 199 26 611 A1은 실용적 요구를 충족하는 기간 동안, 강도를 위하여, 건축 재료의 고화된 상태에서 물/바인더 비율을 극감시킴으로써 향상되는 동시에 적은 계량으로도 고농도 건축 재료 혼합물의 가공성을 유지시킬 수 있는 불포화 모노- 또는 디카르복실산 유도체 및 옥시알킬렌글리콜 알케닐 에테르의 공중합체를 제안하였다. 그러나, 해당하는 건축 재료 혼합물의 초기 강도는 최적보다는 낮다는 것이 이러한 상태적으로 짧은 축쇄를 갖는 공중합체의 단점인 것으로 밝혀졌다.

발명의 상세한 설명

[0012] 따라서, 본 발명은 상기된 종래 기술의 문제점을 갖지 않는 새로운 공중합체, 즉, 적은 사용량으로 고농도의 건축 재료 혼합물의 가공성을 실용적인 요구를 충족시키는 기간 동안 유지할 수 있으며, 동시에 해당하는 건축 재료에 수시간 만에 높은 강도를 부여함으로써 초기 단계에서 거푸집을 제거할 수 있고, 따라서 주조 공장에서 콘크리트 부품의 제조 사이를 타임을 줄이거나 또는 건축 장소에서의 공정을 축진시킬 수 있는 공중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 이러한 목적은 본 발명에 따른 청구항 1에 해당하는 공중합체에 의해 달성될 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 긴 축쇄를 가진 불포화 모노- 또는 디카르복실산 유도체 및 옥시알킬렌글리콜 알케닐 에테르에 기초한 제품은 놀랍게도 최소량으로 첨가될 때 수성 바인더 혼탁액에 획기적인 가공 성능을 부여하는 동시에 콘크리트에서의 물의 양을 대폭 감소시키는 것으로 발견되었다. 특히 놀라운 것은 강도가 매우 빠르게 증가하기 때문에 놀라울 정도의 짧은 시간에 콘크리트 거푸집을 제거하는 것이 가능하고 그럼으로써 콘크리트 건축에 있어서의 경제적 효율을 획기적으로 향상시킬 수 있다는 것이다.

[0014] 본 발명에 따른 공중합체는 적어도 3개의, 바람직하게는 4개의 구조기 a), b) c) 및 d)를 포함한다. 첫번째 구조기 a)는 일반식 Ia, Ib 또는 Ic를 갖는 모노- 또는 디카르복실산 유도체이다.



[0015]

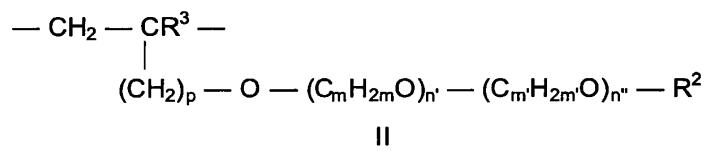
[0016] 모노카르복실산 유도체 Ia의 경우에, R^1 은 수소 또는 1 내지 20의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 메틸기이다. Ia 및 Ib 구조에서 X는 $-\text{OM}_a$ 및/또는 $-\text{O}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}_2$ 또는 $-\text{NH}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}_2$ 이며, 여기에서 M, a, m, n 및 R_2 는 하기와 같다:

[0017] M은 수소, 1가- 또는 2가 금속 양이온 (바람직하게는 나트륨, 칼륨, 칼슘 또는 마그네슘 이온), 암모늄, 유기 아민 라디칼을 나타내고, a는 M이 일가 또는 2가 양이온이냐에 따라 1/2 또는 1이다. 유기 아민 라디칼로 사용되는 것은 1차, 2차 또는 3차 C_{1-20} 알킬아민, C_{1-20} 알칸올아민, C_{5-8} 시클로알킬아민 및 C_{8-14} 아릴아민으로부터 유도된 치환된 암모늄기가 바람직하다. 해당하는 아민의 예는 양성자화된(암모늄) 형태의 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 시클로헥실아민, 디시클로헥실아민, 페닐아민 및 디페닐아민이다.

[0018] R^2 는 수소, 선택적으로 치환된 1 내지 20의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼, 5 내지 8의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼, 6 내지 14의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼이며, m은 2 내지 4이고, n은 0 내지 200이다. 상기 지방족 탄화수소는 이 경우에 선형 또는 가지형 및 치환 또는 비치환된 것일 수 있다. 시클로펜틸 또는 시클로헥실 라디칼이 바람직한 시클로알킬 라디칼로 고려되며, 히드록실, 카르복실 또는 술 폰산기에 의해 부분적으로 치환될 수 있는 페닐 또는 나프틸 라디칼이 바람직한 아릴 라디칼로 고려된다.

[0019] 화학식 Ib에 따른 디카르복실산 유도체 대신 또는 그에 부가하여, 구조기 a)(모노 또는 디카르복실산 유도체)가 화학식 Ic에 해당하는 고리형태로 또한 존재할 수 있으며, 화학식 Ic에서 Y는 O(산 무수물) 또는 NR^2 (산 이미드)이고, R^2 는 상기에서 설명된 것과 같다.

[0020] 제2의 구조기 b)는 화학식 II에 해당하고



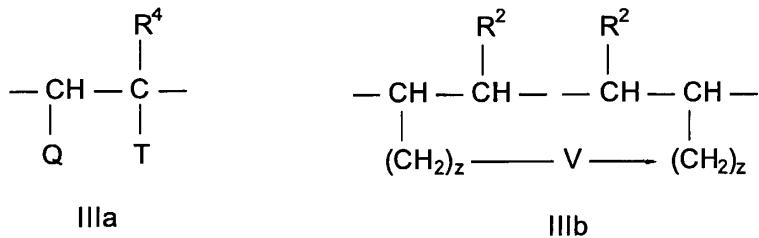
[0021]

[0022] 이는 옥시알킬렌글리콜 알케닐 에테르로부터 유도되며, 상기 식에서 m'은 2 내지 4, n'+n''는 250 내지 500, p는 0 내지 3을 나타내고, R^2 및 m은 각각 상기에서 제시된 것과 같다.

[0023] R^3 는 또한 수소, 선형 또는 가지형 또는 비치환된 것일 수 있는 1 내지 5의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼이다.

[0024] 바람직한 구현예에 따르면, 화학식 Ia, Ib 및 II에서, m은 2 및/또는 3이며, 따라서 폴리알킬렌 옥사이드기는 폴리에틸렌 옥사이드 및/또는 폴리프로필렌 옥사이드로부터 유도되는 것으로 고려된다. 또한, 화학식 Ia에서 n은 특히 1 내지 150이다. 다른 바람직한 구현예에서, 화학식 II에서 p는 0 또는 1, 즉, 비닐- 및/또는 알릴 폴리알콕실레이트가 고려된다. 화학식 II에서, p는 0이고, m은 2인 것이 특히 바람직하다.

[0025] 제3의 구조기 c)는 화학식 IIIa 또는 IIIb에 해당한다.

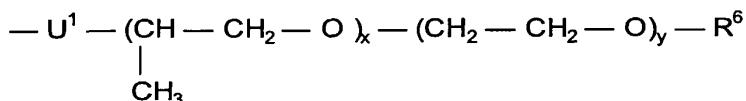


[0026]

[0027] 화학식 IIIa에서 R^4 는 아크릴산 또는 메타크릴산 유도체가 고려되는가에 따라 H 또는 CH_3 를 나타낸다. 상기 식에서, Q는 -H, - COOM_a 또는 - COOR^5 일 수 있으며, 여기에서 a 및 M은 상기에서 설명된 것과 동일하며, R^5 는 3 내지 20의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼, 5 내지 8의 탄소 원자를 갖는 지환족 탄화수소 라디칼 또는 6 내지 14의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼일 수 있다. 상기 지방족 탄화수소 라디칼은 선형 또는 가지형, 치환 또는 비치환될 수 있다. 바람직한 지환족 탄화수소 라디칼은 또한 시클로펜틸 또는 시클로헥실 라디칼이며, 바람직한 아릴 라디칼은 페닐 또는 나프탈 라디칼이다. T가 - COOR^5 인 경우, Q는 - COOM_a 또는 - COOR^5 를 나타낸다. T 및 Q가 - COOR^5 인 경우, 해당하는 구조기는 디카르복실산 에스테르로부터 유도된다.

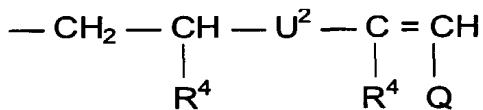
[0028]

구조기 c)는 또한 상기 에스테르 구조 단위에 부가하여 다른 소수성 구조 요소를 포함할 수 있다. 이러한 것들 중에는 폴리프로필렌 옥사이드 또는 폴리프로필렌 옥사이드-폴리에틸렌 옥사이드 유도체가 포함되며, 여기에서 T는



[0029]

[0030] 이고, 여기에서 x는 1 내지 150의 값을, y는 0 내지 15의 값을 나타낸다. 폴리프로필렌 옥사이드(폴리에틸렌 옥사이드) 유도체는 이 경우 화학식 IIIa에 해당하는 구조기 c)의 에틸 라디칼과 원자단 U^1 에 의해 연결될 수 있으며, 여기에서 U^1 은 - CO-NH- , - O- 또는 - $\text{CH}_2-\text{O-}$ 일 수 있다. 이 경우에, 화학식 IIIa에 해당하는 구조기의 해당하는 아미드-, 비닐- 또는 알릴에테르가 고려된다. R^6 는 또한 R^2 (상기 R^2 의 의미 참조), 또는



[0031]

[0032] 일 수 있으며, 여기에서 U^2 는 - NH-CO- , - O- 또는 - OCH_2- 일 수 있으며, Q는 상기에서 설명된 것과 동일한 것일 수 있다. 상기 화합물들은 화학식 IIIa에 해당하는 2기능성 알케닐 화합물의 폴리프로필렌 옥사이드(폴리에틸렌 옥사이드) 유도체이다.

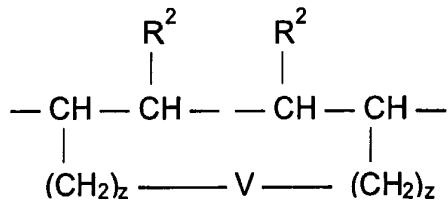
[0033]

다른 소수성 구조 단위로서 구조기 c)는 화학식 IIIa에 따른 화합물을 포함할 수 있으며, 여기에서 T는 $(\text{CH}_2)_2-\text{V}-(\text{CH}_2)_z-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^2$ 이며, 여기에서 z는 0 내지 4이고 V는 - $\text{O-CO-C}_6\text{H}_4-\text{CO-O}$ 라디칼일 수 있으며, R^2 는 상기 설명된 것과 같다. 이 경우에, 상기 화합물은 화학식 - $\text{O-CO-C}_6\text{H}_4-\text{CO-O}$ 의 에스테르기에 의해 서로 연결된 화학식 IIIa에 해당하는 2기능성 에틸렌 화합물이며, 여기에서는 오직 하나의 에틸렌기만이 공중합되었다. 이러한 화합물은 해당하는 디알케닐-페닐-디카르복실산 에스테르로부터 유도된다.

[0034]

2기능성 에틸렌 화합물의 하나의 에틸렌기 뿐만 아니라, 두개의 에틸렌기 모두가 공중합된 것도 본 발명의 범

위에서 가능할 수 있다. 이는 실질적으로 화학식 IIIb에 해당하는 구조기에 해당하며,



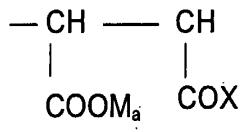
IIIb

[0035]

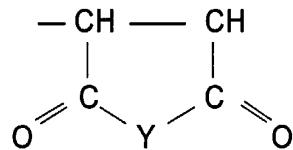
[0036] 여기에서 R^2 , V 및 z는 상기에서 설명된 것과 동일하다.

[0037]

제4의 구조기 d)는 일반식 IVa 및/또는 IVb의 비치환 디카르복실산 유도체로부터 유도된다.



IVa



IVb

[0038]

[0039] a, M, X 및 Y는 상기에서 설명된 것과 동일하다.

[0040]

상기 공중합체가 25 내지 98.99 몰%의 화학식 Ia 및/또는 Ib 및/또는 Ic의 구조기, 1 내지 48.9 몰%의 화학식 II의 구조기, 0.01 내지 6 몰%의 화학식 IIIa 및/또는 IIIb의 구조기 및 0 내지 60 몰%의 화학식 IVa 및/또는 IVb의 구조기를 포함하는 것이 본 발명의 기본으로서 고려되어야 한다.

[0041]

상기 고분자는 70 내지 94.98 몰%의 화학식 Ia 및/또는 Ib의 구조기, 5 내지 25 몰%의 화학식 II의 구조기, 0.02 내지 2 몰%의 화학식 IIIa 및/또는 IIIb의 구조기 및 0 내지 24.98 몰%의 화학식 IVa 및/또는 IVb의 구조기를 포함하는 것이 바람직하다.

[0042]

바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 공중합체는 또한 구조기 a) 내지 d)의 전체를 기준으로 50 몰% 이하의, 특히 20 몰% 이하의 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐아세테이트, 비닐프로피오네이트, 에틸렌, 프로필렌, 이소부텐, N-비닐파롤리돈, 알릴술폰산, 메트알릴술폰산, 비닐술폰산 또는 비닐포스폰산과 같은 비닐 또는 (메트)아크릴산 유도체계 단량체에 기초한 구조를 포함한다.

[0043]

바람직한 단량체 (메트)아크릴산 유도체는 헤드록시알킬(메트)아크릴레이트, 아릴아미드, 메타크릴아미드, AMPS, 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트 또는 시클로헥실아크릴레이트를 포함한다.

[0044]

공중합체에서 반복 구조 단위의 수는 제한되지 않는다. 그러나, 평균 분자량은 1,000 내지 100,000 g/몰로 조절하는 것이 특히 유리한 것으로 밝혀졌다.

[0045]

본 발명에 따른 공중합체는 다른 방법으로 제조될 수 있다. 본 발명에서 25 내지 98.99 몰%의 비치환된 모노- 또는 디카르복실산 유도체, 1 내지 48.9 몰%의 옥시알킬렌-알케닐 에테르, 0.01 내지 6 몰%의 비닐 폴리알킬렌글리콜 화합물 또는 에스테르 화합물 및 0 내지 60 몰%의 디카르복실산 유도체가 라디칼 중합을 이용하여 중합되는 것이 기본이다.

[0046]

아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 이타콘산 무수물, 이타콘산 이미드 및 이타콘산 모노아미드가 화학식 Ia, Ib 또는 Ic를 형성하는 비치환된 모노- 또는 디카르복실산 유도체로서 사용되는 것이 바람직하다.

[0047]

아크릴산, 메타크릴산 이타콘산 및 이타콘산 모노아미드 대신에, 이들의 1가- 또는 2가 금속염이 사용될 수도 있으며, 나트륨, 칼륨, 칼슘 또는 암모늄염이 바람직하다.

[0048]

아크릴, 메타크릴 또는 이타콘산 에스테르로서 유도체가 주로 사용되며, 이들의 알콜 화합물은 일반식 HO-

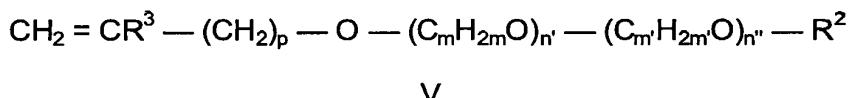
$(C_mH_{2m}O)_n-R^2$ 의 폴리알킬렌글리콜이며, 여기에서 R^2 는 H, 1 내지 20의 탄소원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼, 5 내지 8의 탄소 원자를 갖는 지환족 탄화 수소 라디칼, 6 내지 14의 탄소 원자를 갖는 선택적으로 치환된 아릴 라디칼이고, n은 2 내지 4, m은 0 내지 200이다.

[0049] 상기 아릴 라디칼의 바람직한 치환기는 $-OH^-$, $-COO^-$ 또는 $-SO_3^-$ 기이다.

[0050] 비치환된 모노카르복실산 유도체는 모노에스테르로서만 존재할 수 있으며, 반면 디카르복실산 및 이사콘산의 경우에는 디에스테르 유도체도 가능하다.

[0051] 화학식 Ia, Ib 및 Ic의 유도체는 또한 에스테르화되고 자유로운 산의 혼합물로서 존재할 수 있으며, 70 내지 94.98 몰%의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다.

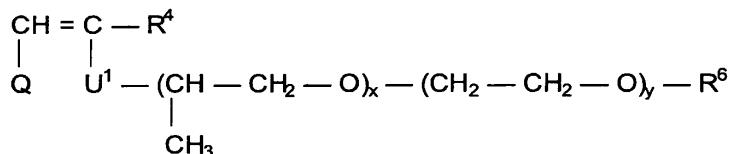
[0052] 본 발명의 기본 성분인, 본 발명의 공중합체를 제조하기 위한 제2 성분은 5 내지 25 몰%의 함량으로 사용되는 것이 바람직한 옥시알킬렌글리콜-알케닐 에테르이다. 화학식 V에 해당하는 바람직한 옥시알킬렌글리콜 알케닐 에테르에서



[0053]

[0054] R^3 는 H 또는 1 내지 5의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소이고, m' 은 2 내지 4, $n'+n''$ 는 250 내지 500이며, p는 0 내지 3이다. R^2 , m 및 n은 상기에서 설명된 것과 같다. 이 경우, 폴리에틸렌글리콜모노비닐에테르 ($p=0$ 및 $m=2$)를 사용하는 것이 특히 유리한 것으로 밝혀졌으며, 여기에서 n은 1 내지 50 값인 것이 바람직하다.

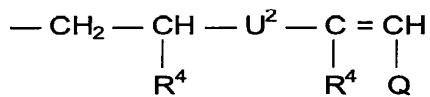
[0055] 본 발명의 기본 성분이며, 구조기 c)를 도입하기 위한 제3 성분으로는 0.02 내지 2 몰%의 비닐폴리알킬렌글리콜 화합물 또는 에스테르 화합물이 사용되는 것이 바람직하다. 바람직한 비닐 폴리알킬렌글리콜 화합물로는 화학식 VI에 해당하는 유도체가 사용되며,



VI

[0056]

[0057] 상기 식에서 Q는 바람직하게는 $-H$ 또는 $-COOM_a$ 이고, R^4 는 $-H$, CH_3 이며, U^1 은 $-CO-NH-$, $-O-$ 또는 $-CH_2O-$ 일 수 있으며, 즉, 해당하는 폴리프로필렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜-폴리에틸렌글리콜 유도체의 산아미드 에테르, 비닐 에테르 또는 알릴에테르가 고려된다. 상기 x 값은 1 내지 150이고, y 값은 0 내지 15이다. R^6 는 R^2 또는 하기의 식일 수 있으며



[0058]

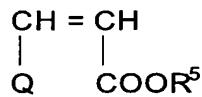
[0059] 여기에서 U^2 는 $-NH-CO-$, $-O-$ 및 $-OCH_2-$ 이고, Q는 $-COOM$ 이며 바람직하게는 $-H$ 이다.

[0060] R^6 가 R^2 와 같고 R^2 가 바람직하게 H인 경우, 해당하는 아크릴($Q=H$, $R^4=H$), 메타크릴($Q=H$, $R^4=CH_3$) 또는 말레산 ($Q=-COOM_a$, $R^4=H$)의 폴리프로필렌글리콜(폴리에틸렌글리콜)-모노아미드 또는 에테르가 고려된다. 상기 단량체의 예로는 말레산-N-(메틸폴리프로필렌글리콜) 모노아미드, 말레산-N-(메톡시-폴리프로필렌글리콜-폴리에틸렌

글리콜) 모노아미드, 폴리프로필렌글리콜 비닐에테르 및 폴리프로필렌글리콜 알릴에테르를 포함한다.

[0061] R^6 가 R^2 와 다르고, 2기능성 비닐 화합물이 고려되는 경우, 이들의 폴리프로필렌글리콜(폴리에틸렌글리콜) 유도체는 (-O- 또는 $-OCH_2-$)에서 아미드 또는 에테르기에 의해 서로 연결된다. 이러한 화합물의 예는 폴리프로필렌글리콜-비스-말레산 아미드, 폴리프로필렌글리콜디아크릴아미드, 폴리프로필렌글리콜디메타크릴아미드, 폴리프로필렌글리콜 디비닐에테르 및 폴리프로필렌글리콜디알릴에테르를 포함한다.

[0062] 하기 화학식 VII에 해당하는 유도체는 본 발명의 범위 안에서 비닐에스테르 화합물로서 사용되는 것이 바람직하며:

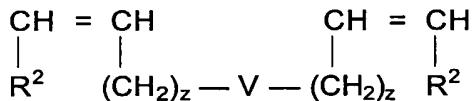


VII

[0063]

[0064] 상기 식에서, Q는 $-COOM_a$ 또는 $-COOR^5$ 이고 R^5 는 3 내지 20의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼, 5 내지 8의 탄소 원자를 갖는 지환족 탄화 수소 라디칼 및 6 내지 14의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼일 수 있다. a 및 M은 상기에서 설명된 것과 같다. 이러한 에스테르 화합물의 예는 디-n-부틸말레이네이트 또는 퓨마레이트 또는 모노-n-부틸말레이네이트 또는 퓨마레이트를 포함한다.

[0065] 또한, 화학식 VIII에 해당하는 화합물이 사용될 수 있으며,



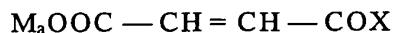
VIII

[0066]

[0067] 상기 식에서 z는 또한 0 내지 4이고, R^2 는 상기에서 설명된 것과 같다. 상기 화학식에서, V는 $-O-CO-C_6H_4-CO-$ O-를 나타낸다. 예를 들어, 이러한 화합물은 디알케닐프탈산 유도체이다. 이러한 종류의 프탈산 유도체의 전형적인 예는 디알릴프탈레이트이다.

[0068] 구조기 c)를 형성하는 화합물의 분자량은 넓은 범위에서 변화될 수 있으며, 바람직하게는 150 내지 10,000 사이이다.

[0069] 0 내지 24.98 몰%의 비치환된 디카르복실산 유도체 IX가 본 발명에 따른 공중합체의 제조를 위한 제4의 성분으로서 사용되는 것이 바람직하며:

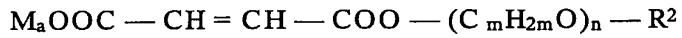


IX

[0070]

[0071] 상기 식에서 a, M 및 X는 상기에서 설명된 것과 같다.

[0072] X가 OM_a 인 경우, 비치환된 디카르복실산 유도체는 말레산, 푸마르산, 이러한 디카르복실산들의 1가- 또는 2가 금속염, 예를 나트륨, 칼륨, 칼슘 또는 암모늄염, 또는 유기 아민 라디칼과의 염으로부터 유도될 수 있다. 또한 사용될 수 있고 상기 Ia 단위를 형성하는 단량체는 일반식 X를 갖는 상기 산과의 폴리알킬렌글리콜모노에스테르이며

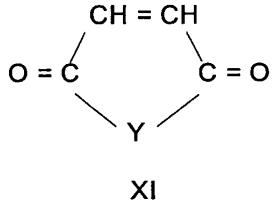


X

[0073]

[0074] 상기 식에서 a , m , n 및 R^2 는 상기에서 설명된 것과 같다.

[0075] 제4 성분은 또한 일반식 XI의 비치환된 디카르복실산 무수물 및 이미드로부터 유도될 수 있으며



[0076]

[0077] 상기 식에서 Y 는 상기에서 설명된 것과 같다.

[0078] 바람직한 구현예에 따르면, 구조기 a) 내지 d)의 전체를 기준으로 0 몰% 이하, 바람직하게는 20 몰% 이하의 다른 단량체가 상기 설명된 본 발명에 따라 사용될 수 있다.

[0079] 본 발명의 공중합체는 종래의 방법에 의해 제조될 수 있다. 특별한 장점은 본 발명에 따라 용매 없이 또는 수용액에서 작용할 수 있다는 것이다. 두 경우 모두 압력을 필요로 하지 않으며, 따라서 안정성 관련 반응을 포함한다.

[0080] 상기 과정이 수용액에서 수행되면, 20 내지 100 °C에서 종래의 라디칼 개시제를 사용하여 중합이 일어나며, 수용액의 농도는 30 내지 50 중량%로 고정되는 것이 바람직하다. 바람직한 구현예에 따르면, 상기 라디칼 중합은 산 pH 범위에서, 특히 4.0 내지 6.5의 pH 범위에서 수행되는 것이 바람직하며, 이 경우 H_2O_2 와 같은 종래의 개시제가 수율에 심각한 악영향을 끼치는 에테르 분리 없이 사용될 수 있다.

[0081] 본 발명에 따른 과정은 구조기 d)를 형성하는 비치환된 디카르복실산 유도체가 바람직하게는 중합 개시제와 함께 수용액 중으로 부분적으로 중화된 형태로 도입되도록 수행되는 것이 바람직하며, 남아있는 단량체는 리시버(receiver)가 필요한 반응 온도에 도달하자마자 첨가되는 것이 바람직하다. 바람직한 과산화 개시제의 활성점을 낮추어 공중합이 상대적으로 낮은 온도에서 일어나도록 할 수 있는 중합 보조제가 별도로 첨가된다. 다른 바람직한 구현예에 따르면, 상기 라디칼 뿐만 아니라 비치환된 디카르복실산 유도체 또한 반응기 리시버의 분리되거나 연결된 입구를 통하여 첨가될 수 있으며, 이는 열 분산의 문제를 이상적으로 해결한다.

[0082] 한편, 구조기 b)를 형성하는 폴리옥시알킬렌글리콜 알케닐에테르를 도입하고 모노- 또는 디카르복실산 유도체(구조기 a))를 첨가하여 고분자 사슬에 걸쳐 단량체의 균일한 분산이 얻어지도록 하는 것도 가능하다.

[0083] 사용되는 중합 개시제, 활성화제 및 다른 보조제, 예를 들어 분자량 조절제는 상대적으로 잘 알려져 있는 것이다. 즉, 사용되는 개시제는 과산화수소, 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 페옥소디설페이트, 터트 부틸히드로페옥시드, 디벤조일페옥시드, 나트륨 페옥시드, 2,2'-아조비스-(2-아미디노프로판)-디히드로클로라이드, 아조비스-(이소부티로니트릴) 등과 같은 종래의 라디칼 도우너일 수 있다. 레독스 시스템이 사용되는 경우, 상기 개시제는 환원 활성화제와 결합될 수 있다. 그러한 환원제의 예는 Fe(II)-염, 소듐히드록시메탄술피네이트디하이드레이트, 알칼리 메탈술파이트 및 메타비술파이트, 소듐 하이포포스파이트, 히드록실아민히드로클로라이드, 티오유레아 등을 포함한다.

[0084] 본 발명에 따른 공중합체의 특별한 장점은 이것이 용매 없이도 제조될 수 있다는 것이며, 20 내지 150 °C의 온도에서 종래의 라디칼 개시제를 사용하여 제조될 수 있다는 것이다. 이러한 변형은 특히 무수물 형태의 본 발명에 다른 공중합체가 본 발명에 따른 이들의 용도에 직접적으로 적용되어야 할 경우에 특히 경제적인 이유에서 채용될 수 있으며, 그러한 경우에, 용매, 특히 물의 고가의 분리(예를 들어 스프레이 건조)를 필요로 하지 않을 수 있다는 것이다.

[0085] 본 발명에 따른 공중합체는 시멘트, 석고(gypsum), 석회(lime), 경석고(anhydrite) 또는 황산칼슘계 다른 건축 재료와 같은 광물질 또는 역청질 바인더 또는 분말 분산 바인더에 기초한 유기 및 무기 고체의 수현탁액에 대한 첨가제로서 매우 적합하며, 이러한 경우 이들은 광물질 바인더의 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%,

특히 0.051 내지 5 중량%의 함량으로 사용될 수 있다.

[0086] 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위하여 하기 실시예가 제공된다.

실시예

[0087] 합성 및 사용 예

[0088] 실시예 1

[0089] 310 g(0.0258 몰)의 비닐옥시부틸-폴리-(에틸렌글리콜) [평균분자량 12,000 g/몰] 및 350 g의 물로 이루어진 용액을 실온에서 온도계, 교반기, pH 측정기 및 분리 공급을 위한 두 개의 입구를 가진 1 리터의 이중벽 반응용기에 넣었다.

[0090] 반응용기 밖에는 23.81 g(0.33 몰)의 아크릴산 및 0.256 g(0.000142 몰)의 1기능성 NH₂-말단 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드-블럭 공중합체(E04, P027; 분자량 1,800 g/몰), 즉 부탄올에서 출발한 α-부틸-ω-(말레인아미도)-폴리-(에틸렌글리콜)-블럭-폴리(프로필렌글리콜)을 61.91 g의 물로 희석시켰다.

[0091] 38.2 g의 상기 아크릴산-물 혼합물을 격렬히 교반시키고 상기 비닐폴리에테르-수용액에 넣어 냉각시킨 다음, 출발 온도인 15 °C에 다시 도달할 때까지 기다렸다. 이후, 0.059 g의 황산철(II)-헵타하이드레이트 및 0.3 g의 3-메르캅토프로파노산을 첨가하고 20%의 NaOH 용액을 사용하여 pH를 5.3으로 조절하였다. 30%의 과산화수소 수용액 1.5 g을 가하여 반응을 개시시켰다. 3.4 g의 3-메트캡토프로파노산이 첨가된 40.38 g의 아크릴산 용액을 30분 동안 첨가하였다. 6%의 Bruggolit™ 수용액 10 ml를 40 분간 별도로 가하였다.

[0092] 첨가 후에, 용액을 교반하면서 20%의 NaOH 수용액 24.1 ml를 가하여 pH를 6.5로 조절하였다. 엷은 황색의 흐린 수성 고분자 용액은 42.5 %의 고체를 포함하였다. 상기 고분자의 평균 분자량은 65,700 g/몰이었다.

[0093] 실시예 2

[0094] 상기 비닐옥시부틸-폴리(에틸렌글리콜) [MW 12,000 g/몰] 대신에 평균 분자량 20,000을 갖는 폴리에테르가 사용된 것만 다르고 실시예 1과 동일한 과정이 반복되었다.

[0095] 본 실시예는 하기의 필요량에 기초한다:

[0096] 16.13 g(0.224 몰) 아크릴산

[0097] 350.00 g(0.0175 몰) 비닐옥시부틸-폴리-(에틸렌글리콜)

[0098] 0.18 g(0.0001 몰) α-부틸-ω-(말레인아미도)-폴리-(에틸렌글리콜)-블럭-폴리(프로필렌글리콜)

[0099] 평균 분자량 72,300 g/몰을 갖는 엷은 황색의 흐린 수성 고분자 용액이 얻어졌다.

[0100] 실시예 3

[0101] 아크릴산 47.62 g(0.66 몰)의 매우 증가된 양을 사용한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 과정을 수행하였다. 모든 다른 단량체는 실시예 1과 동일한 양이 사용되었다.

[0102] NaOH 수용액으로 중화한 후에, 평균 분자량 60,800 g/몰을 갖는 공중합체 용액을 얻었다.

[0103] 실시예 4

[0104] 실시예 1에서 사용되는 아크릴산의 양을 1/3로, 즉 7.94 g(0.11 몰)으로 줄였다. 평균 분자량 58,700 g/몰을 갖는 담황색의 고분자 용액이 얻어졌다.

[0105] 실시예 5

[0106] 실시예 1에서 기술된 과정에 따라 다음의 단량체로부터 공중합체가 합성되었다:

[0107] 23.81 g(0.33 몲) 아크릴산

[0108] 310.00 g(0.026 몲) 평균분자량 12,000 g/몰의 비닐옥시부틸-폴리-(에틸렌글리콜)

[0109] 7.42 g(0.034 몲) 말레산-디부틸에스테르

[0110] 49.0 g(0.50 몲) 말레산 무수물

[0111] 생성되는 갈색 수성 공중합체는 36,900 g/몰의 평균분자량을 가졌다.

실시예 6

[0113] 실시예 1과 유사하게, 실시예 1에서 사용된 아크릴산 대신에 이타콘산 21.84 g(0.195 몰)을 포함하는 공중합체가 합성되었다. 최종 생성물의 평균 분자량은 42,300 g/몰이었다.

실시예 7

[0115] 실시예 1이 반복되었다. 실시예 1에서 사용된 단량체에 부가하여,

[0116] 123.2 g (0.112 몰) 메틸폴리(에틸렌글리콜)-메타크릴레이트(MW = 1,100 g/몰)가 상기 아크릴산/몰 혼합물과 함께 상기 반응 용액으로 도입되었다.

[0117] 얇은 흐린 수성 반응 생성물의 평균 분자량은 69,300 g/몰이었다.

실시예 8

[0119] 상기 아크릴산 대신에 메타크릴산 및 아크릴산(각 0.165 몰)의 혼합물을 사용하여 실시예 1의 방법에 따라 공중합체(MW 60,000 g/몰)를 생성하였다.

실시예 9

[0121] 실시예 1에서 사용된 평균 분자량 12,000 g/몰을 갖는 비닐옥시부틸-폴리(에틸렌글리콜) 대신에 2개의 비닐에테르의 혼합물을 사용하였다:

[0122] 성분 1 : 204 g(0.017 몰) 비닐폴리에테르-12000

[0123] 성분 2 : 68 g(0.034 몰) 비닐폴리에테르-2000 (평균 분자량 2,000 g/몰을 갖는 비닐옥시부틸-PEG)

[0124] 상기 두 성분은 리시버에서 300 g의 물로 혼합되었다. 생성되는 공중합체의 중량 평균 분자량은 59,900 g/몰이었다.

실시예 10

[0126] 실시예 1에서 사용된 상기 비닐에테르에 부가하여,

[0127] 5.2 g(0.05 몲)의 스티렌을 상기 비닐에테르와 함께 도입하였다. 생성되는 매우 흐린 수성 고분자 용액은 냄새가 없었으며, 평균 분자량은 70,600 g/몰이었다.

실시예 11 내지 14

[0129] 실시예 1에서 사용된 상기 EO/PO-첨가물 (공중합체 구성성분 III) 대신에 하기의 화합물이 사용되었다.

실시예 11

[0131] 0.426 g (0.000213 몲) α, ω -비스-(말레인아미도)-폴리-(프로필렌글리콜) (MW 2,000 g/몰)

실시예 12

[0133] 0.254 g (0.000169 몲) 메틸-폴리-(에틸렌글리콜)-블럭-폴리-(프로필렌글리콜)-알릴에테르 (MW = 1500 g/몰, E04, P022)

실시예 13

[0135] 0.5 g (0.00025 몲) α, ω -비스-(메타크릴로일옥시)-폴리-(프로필렌글리콜) (MW = 2000 g/몰)

실시예 14

[0137] 4.674 g (0.019 몲) 프탈산 디알릴에스테르

실시예 15

[0139] 실시예 1에서 사용된 상기 비닐 에테르 대신에 하기의 화합물이 사용되었다.

[0140] 260 g (0.02 몲) 비닐옥시부틸-폴리에테르-(프로필렌글리콜)-블럭-폴리-(에틸렌글리콜) [P0 25, E0250] (MW = 13,000 g/몰)

[0141] 생성되는 황색의 매우 탁한 고분자 용액은 평균 분자량이 70,300 g/몰이었다.

실시예 16

[0143] 아크릴산 외에 85.8 g (0.66 몰) 히드록시프로필아크릴레이트가 더 사용된 것을 제외하고는 실시예 1의 과정이 반복되었다.

[0144] 생성되는 공중합체는 중량 평균 분자량이 74,700 g/몰이었다.

[0145] 본 발명에 따른 공중합체의 몰 조성:

실시예	조성(몰%)				부가 성분
	I	II	III	IV	
1	92.71	7.25	0.04	-	-
2	92.72	7.24	0.04	-	-
3	96.22	3.76	0.02	-	-
4	80.92	18.98	0.10	-	-
5	37.08	2.92	3.82	56.18	-
6	88.26	11.68	0.06	-	-
7	70.52 + 23.93 ¹⁾	5.51	0.03	-	-
8	46.36 + 46.36 ²⁾	7.24	0.04	-	-
9	86.58	4.46 + 8.92 ³⁾	0.04	-	-
10	81.29	6.36	0.03	-	12.32 ⁴⁾
11	92.69	7.25	0.06	-	-
12	92.70	7.25	0.05	-	-
13	92.68	7.25	0.07	-	-
14	88.05	6.88	5.07	-	-
15	94.25	5.71	0.04	-	-
16	32.48 + 64.96 ⁵⁾	2.54	0.02	-	-

[0147] 1) 아크릴산 및 MPEG 메타크릴레이트-1100(3:1)의 혼합물

[0148] 2) 아크릴산 및 메타크릴산(1:1)의 혼합물

[0149] 3) VOBPEG-12000 및 VOBPEG-2000(1:2)의 혼합물

[0150] 4) 스티렌

[0151] 5) 아크릴산 및 히드록시프로필아크릴레이트(1:2)의 혼합물

비교예

[0153] 상업적으로 구입 가능한 고성능 유동화제(PCT/EP00/02251 참조)로서 Degussa AG사에서 제조된 Glenium ACE 30을 사용하였다.

사용예

미리제조된 콘크리트에의 적용

[0156] 10 kg의 Portland 시멘트(Bernburger CEM 1 52,5 R (ft))를 47.2 kg의 골재(입도 곡선 분포 0 내지 16 mm) 및 3.6 kg의 물(상기 첨가제의 물 포함)과 함께 콘크리트 강제 믹서에서 표준에 따라 혼합하였다. 본 발명에 따른 생성물의 수용액 및 비교예 제품의 수용액을 각각 첨가하고, 시험을 시작하고 40분 후 DIN EN 12350-5 4에 따라 슬럼프(slump)를 측정하였다.

[0157] 상기 콘크리트 혼합물의 조성을 요약하면 표 1과 같다:

표 1

[0158]	W/Z 값	시멘트 [kg/m^3]	골재 [kg/m^3]	물 [kg/m^3]
	0.37	400	1887	148

[0159] 슬럼프 측정 후, $15 \times 15 \times 15 \text{ cm}$ 의 옛지 길이를 갖는 샘플을 제조하고 20°C 에서 저장하였다. 6, 8 및 10 시간 이후의 압축 강도를 측정하였다. 샘플의 공극 함량은 1.6 부피%였다.

[0160] 결과를 표 2에 제시한다:

표 2

[0161]	첨가제	비율(중량%)	슬럼프(cm)		압축 강도(MPa)		
			4분후	40분후	6시간후	8시간후	10시간후
	실시예 1	0.21	63	39	3.2	15.1	27.8
	실시예 2	0.22	60	38	4.9	20.6	30.9
	실시예 3	0.18	67	37	3.6	19.0	28.3
	실시예 4	0.24	58	50	2.9	13.4	26.1
	실시예 5	0.22	63	45	3.1	14.2	27.9
	실시예 6	0.21	57	50	3.1	13.8	29.9
	실시예 7	0.22	59	53	4.0	20.0	30.1
	실시예 8	0.21	62	40	3.3	15.7	25.9
	실시예 9	0.20	63	51	4.0	19.3	26.8
	실시예 10	0.21	62	39	4.2	14.3	27.9
	실시예 11	0.22	63	40	3.3	15.0	27.7
	실시예 12	0.21	62	41	3.5	15.2	29.0
	실시예 13	0.21	64	43	3.7	14.6	28.1
	실시예 14	0.20	59	42	3.0	13.9	28.0
	실시예 15	0.22	62	46	3.4	15.9	29.9
	실시예 16	0.26	58	57	3.1	14.3	27.9
	비교예 1	0.22	52	30	2.0	9.4	25.0

[0162] 4.3 kg의 Portland 시멘트(Bernburger CEM 1 52,5 R (ft))를 20.1 kg의 골재(입도 곡선 분포 0 내지 16 mm) 및 1.6 kg의 물(상기 첨가제의 물 포함)과 함께 콘크리트 강제 믹서에서 표준에 따라 혼합하였다. 본 발명에 따른 생성물의 수용액 및 비교예 제품의 수용액을 각각 첨가하고, 시험을 시작하고 40분 후 DIN EN 12350-5 4에 따라 슬럼프를 측정하였다.

[0163] 상기 콘크리트 혼합물의 조성을 요약하면 표 3과 같다:

표 3

[0164]	W/Z 값	시멘트 [kg/m^3]	골재 [kg/m^3]	물 [kg/m^3]
	0.39	400	1865	156

[0165] 슬럼프 측정 후, $15 \times 15 \times 15 \text{ cm}$ 의 옛지 길이를 갖는 샘플을 제조하고 10°C 에서 저장하였다. 10, 12 및 16 시간 이후의 압축 강도를 측정하였다. 샘플의 공극 함량은 1.6 부피%였다.

[0166] 결과를 표 4에 제시한다:

표 4

[0167]	첨가제	비율(중량%)	슬럼프(cm)		압축강도(MPa)		
			4분후	40분후	10시간후	12시간후	16시간후
	실시예 1	0.16	69	56	3.5	6.9	14.8
	실시예 2	0.18	65	55	3.9	8.9	17.8
	실시예 3	0.14	68	50	3.9	7.5	14.7
	실시예 4	0.20	64	60	2.9	6.0	12.8

실시예 5	0.18	68	58	3.5	6.7	14.1
실시예 6	0.17	63	58	3.3	6.8	14.7
실시예 7	0.20	65	63	3.3	6.1	13.7
실시예 8	0.16	63	53	3.6	6.7	14.3
실시예 9	0.15	66	54	3.6	6.8	15.3
실시예 10	0.16	64	53	3.9	7.3	16.7
실시예 11	0.19	65	56	3.5	6.8	15.0
실시예 12	0.16	64	59	3.6	7.0	17.0
실시예 13	0.16	62	53	3.7	7.1	15.0
실시예 14	0.15	60	50	3.4	7.0	14.3
실시예 15	0.18	65	56	4.0	8.0	15.0
실시예 16	0.20	62	58	3.6	7.2	16.9
비교예 1	0.20	62	49	1.9	3.9	9.8