



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년05월12일
 (11) 등록번호 10-0896851
 (24) 등록일자 2009년04월30일

(51) Int. Cl.

C04B 22/06 (2006.01) C04B 28/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7008022

(22) 출원일자 2004년05월27일

심사청구일자 2007년11월06일

번역문제출일자 2004년05월27일

(65) 공개번호 10-2004-0063973

(43) 공개일자 2004년07월15일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/012483

국제출원일자 2002년11월07일

(87) 국제공개번호 WO 2003/045872

국제공개일자 2003년06월05일

(30) 우선권주장

0128438.9 2001년11월28일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

EP0465991 A

EP0508158 A

EP0076888 A

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 변종진

(54) 시멘트 가속제 및 이의 제조 방법

(57) 요 약

분무되는 시멘트 조성물, 예컨대 콘크리트용 무알칼리 가속제는 물에 황산알루미늄을 용해시키고 선택적으로 아민을 함유하는 물에 비정질 수산화알루미늄을 용해시키고, 글리콜산인 1종 이상의 안정화제, 및 선택적으로 1종 이상의 소포제를 첨가함에 의해 제조된다.

특허청구의 범위

청구항 1

분무되는 시멘트 조성물용 가속제의 제조 방법으로서,

- (i) 물에 황산알루미늄 및 수산화알루미늄을 용해시켜 투명 용액을 수득하는 단계; 및
- (ii) 상기 투명 용액에 안정화제를 첨가하는 단계

를 포함하고, 생성 가속제가, 가속제 총량을 기준으로, Al_2O_3 로서 측정시 3중량% 내지 12중량%의 황산알루미늄, 0.1중량% 내지 30중량%의 비정질 수산화알루미늄, 0.1몰/kg 내지 1.5몰/kg의 안정화제를 함유하고, 상기 안정화제가 글리콜산인, 분무되는 시멘트 조성물용 가속제의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 가속제가 1중량% 내지 15중량%의 아민을 추가로 함유하도록, 상기 물이 그에 용해된 1종 이상의 아민을 함유하는, 분무되는 시멘트 조성물용 가속제의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 용해 단계 후, 상기 가속제가 0.5중량% 내지 5중량%의 소포제를 추가로 함유하도록 1종 이상의 소포제를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는, 분무되는 시멘트 조성물용 가속제의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 소포제가 실리콘을 함유하지 않는, 분무되는 시멘트 조성물용 가속제의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 투명 용액이,

- (i) 물에 황산알루미늄을 용해시키는 단계;
- (ii) 투명 용액이 수득될 때까지 (i)의 용액에 비정질 수산화알루미늄을 용해시키는 단계; 및
- (iii) 상기 투명 용액에 글리콜산을 첨가하는 단계

에 의해 제조되는, 분무되는 시멘트 조성물용 가속제의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

단계 (iii) 전, 상기 투명 용액에 1종 이상의 소포제를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는, 분무되는 시멘트 조성물용 가속제의 제조 방법.

청구항 7

황산알루미늄, 비정질 수산화알루미늄 및 글리콜산의 용액을 포함하는 분무되는 시멘트 조성물용 가속제로서,

상기 가속제가, 가속제 총량을 기준으로, Al_2O_3 로서 측정시 3중량% 내지 12중량%의 황산알루미늄, 0.1중량% 내지 30중량%의 비정질 수산화알루미늄, 0.1몰/kg 내지 1.5몰/kg의 글리콜산을 함유하는, 분무되는 시멘트 조성물용 가속제.

청구항 8

- (i) 물에 황산알루미늄 및 수산화알루미늄을 용해시켜 투명 용액을 수득하는 단계; 및
- (ii) 상기 투명 용액에 안정화제를 첨가하는 단계

를 포함하는 방법에 의해 제조가능한, 분무되는 시멘트 조성물용 가속제로서,

상기 가속제가, 가속제 총량을 기준으로, Al_2O_3 로서 측정시 3중량% 내지 12중량%의 황산알루미늄, 0.1중량% 내지 30중량%의 비정질 수산화알루미늄, 0.1몰/kg 내지 1.5몰/kg의 안정화제를 함유하고, 상기 안정화제가 글리콜산인,

분무되는 시멘트 조성물용 가속제,

청구항 9

시멘트 조성물을 분무 노즐로 운반하고, 분무 노즐에서 제 7 항 또는 제 8 항에 따른 가속제를 첨가하는 것을 포함하는, 분무에 의해 시멘트 조성물을 기재에 도포하는 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 가속제가 1중량% 내지 15중량%의 아민을 추가로 함유하는, 분무되는 시멘트 조성물용 가속제.

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 가속제가 0.5중량% 내지 5중량%의 소포제를 추가로 함유하는, 분무되는 시멘트 조성물용 가속제.

명세서**기술 분야**

<1>

본 발명은 시멘트 조성물 및 그에 사용하기 위한, 특히 분무 콘크리트용 가속제에 관한 것이다.

배경기술

<2>

콘크리트와 같은 시멘트 물질을 노즐로부터 분무함으로써 기재에 도포하는 것은 잘 확립된 기술이며, 터널의 라이닝(lining)과 같은 용도에 광범위하게 사용된다. 분무된 콘크리트가 기재상에서 매우 신속하게 고정되는 것이 중요하고, 이는 노즐에서 콘크리트에 가속제를 첨가함으로써 달성된다. 상기 가속제는 통상적인 콘크리트에 사용되는 것과는 상당히 다르며 전통적으로 알칼리 금속 수산화물, 알루미네이트 및 실리케이트와 같은 물질을 포함한다.

<3>

상기 물질의 높은 알칼리성은 취급상 문제를 일으킨다. 이는 또한 상기 물질을 터널과 같은 제한된 공간에서 사용할 경우 매우 불쾌한 작업 분위기를 야기한다는 것을 의미한다. 상기 물질을 피하려는 최근의 노력은 알루미늄 화합물의 사용을 포함하며 전형적인 예는 유럽 특허 제 0 076 927 호, 제 0 775 097 호 및 제 0 742 179 호, 호주 특허 제 706917 호 및 유럽 특허출원 제 0 812 812 호 및 제 0 946 451 호에서 찾을 수 있다.

<4>

발명의 요약

<5>

간단한 공정에 의해 분무 콘크리트용 가속제를 제조할 수 있고, 상기 가속제는 특히 양호하게 작용한다는 것이 밝혀졌다. 따라서, 본 발명은

- (i) 1종 이상의 아민이 선택적으로 용해되어 있는 물에 황산알루미늄 및 수산화알루미늄을 용해시켜 투명 용액을 수득하는 단계; 및
- (ii) 선택적으로, 1종 이상의 소포제를 첨가하는 단계

로 필수적으로 구성되고, 상기 성분의 비율은 최종 생성물이 황산알루미늄(Al_2O_3 로서 측정) 3중량% 내지 12중량%, 비정질 수산화알루미늄 30중량% 이하, 아민 15중량% 이하, 소포제 3중량% 이하 및 안정화제 1.5몰/kg 이하를 함유하도록 존재하고, 상기 안정화제는 글리콜산인, 분무되는 시멘트 물질용 가속제의 제조 방법을 제공한다.

<6> 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조할 수 있는 분무되는 시멘트 물질용 가속제를 제공한다.

<7> 또한, 본 발명은 황산알루미늄, 비정질 수산화알루미늄 및 글리콜산의 용액으로 필수적으로 이루어지고, 선택적으로 아민 및 소포제를 함유하며, 황산알루미늄(Al_2O_3 로서 측정) 3중량% 내지 12중량%, 비정질 수산화알루미늄 30중량% 이하, 아민 15중량% 이하, 소포제 3중량% 이하 및 글리콜산 1.5몰/kg 이하를 함유하는 가속제를 제공한다.

발명의 상세한 설명

<8> 사용되는 황산알루미늄은 임의의 상업적으로 구입가능한 물질일 수 있다. 황산알루미늄은 그의 순도 및 조성에 따라 다르며, 가장 흔한 것은 Al_2O_3 17%를 함유하기 때문에 소위 "17%"라 불리는 것이다. 실용적으로는, 본 발명에 따른 공정에 사용되어야 할 17% 황산알루미늄, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14.3\text{H}_2\text{O}$ 의 중량%는 30% 내지 60%, 바람직하게는 40% 내지 54%의 범위에 있다.

<9> 수산화알루미늄은 임의의 상업적으로 구입가능한 비정질 수산화알루미늄일 수 있다. 이러한 모든 수산화알루미늄이 만족스러운 결과를 내지만, 일반적으로는 제조일자가 최근일수록 결과가 양호하다는 것이 사실이다. 또한, 그의 특정 제조 방식의 결과로서 적은 비율의 탄산알루미늄(5% 이하)을 함유하는 수산화알루미늄은, 용해되기 더 쉬워 바람직한 물질이다. 이 거동은 단순히 탄산알루미늄을 순수 수산화알루미늄에 첨가함으로써는 수득되지 않는다. 매우 소량의 수산화알루미늄을 사용할 수 있지만(0.1% 미만도 가능), 5% 이상에서 상당한 개선이 관찰된다. 중량 비율의 바람직한 범위는 4 내지 25%, 바람직하게는 6 내지 18%이다.

<10> 또한, 안정화제가 존재해야 하며, 이는 공정의 말기에 첨가될 수 있다. 이는 수산화알루미늄/황산알루미늄 용액이 침전되거나 젤을 형성하는 것을 방지하는 물질이다. 안정화제가 없다면, 상기 용액은 가속제로서는 잘 기능할 것이지만, 안정성이 결여되므로 저장수명이 짧아지고, 제조후 매우 짧은 기간 동안만 사용할 수 있게 되어, 통상적으로 실용적이지 않다.

<11> 본 발명에 사용하기 위한 안정화제는 글리콜산(즉, 하이드록시아세트산)이다. 국제출원 제 PCT/EP00/12216 호에 안정화제로서 하이드록시카복실산을 사용하는 것이 이미 제안되어 있으나, 글리콜산에 대한 특정한 언급은 없었고 상기 출원에서의 바람직한 산은 시트르산이었다. 놀랍게도 글리콜산이 다른 하이드록시카복실산보다 훨씬 양호한 탁월한 안정성을 준다는 것이 밝혀졌다. 바람직하게는 안정화제는 0.1 내지 1 몰/kg 정도로 존재한다. 일반적으로, 글리콜산이 더 많이 존재할 수록, 안정성은 더 양호하다. 그러나, 추가로 글리콜산을 첨가해도 개선이 이루어지지 않는 시점이 온다. 따라서, 언급된 1.5몰/kg의 최대치를 초과할 수는 있지만, 이는 이점이 없다. 최선의 결과는 1몰/kg의 영역의 양을 사용하여 수득된다.

<12> 본 발명에 의해 제공되는 가속제의 특성은 2종의 선택적이지만 바람직한 성분중 하나 또는 둘 다를 사용함으로써 상당히 개선될 수 있다.

<13> 그중 첫번째는 아민이다. 이는 수용성이어야 하며, 그 선택에 다른 제한은 없다. 바람직한 아민은 알칸올아민, 예컨대 다이글리콜아민, 다이에탄올아민 및 트라이에탄올아민이고, 다이에탄올아민이 특히 바람직하다. 12중량% 이하의 아민이 사용될 수 있으나, 바람직한 양은 1 내지 4%이다.

<14> 두번째 바람직한 추가의 성분인 소포제는 당해 분야에 공지된 임의의 물질일 수 있다. 이들중 대부분은 그의 정확한 조성이 공개되지 않는 독점적 시판 물질이지만, 당해 분야에 공지된 임의의 이러한 물질이 적합하다. 전형적인 예는 아지탄(AGITAN(등록상표))과 같은 실리콘형 및 루미텐(LUMITEN(등록상표))EL과 같은 지방산 폴리에테르형이다.

<15> 소포제는 전체 조성물중 고체 중량으로 5% 이하, 바람직하게는 0.5% 내지 3%의 비율로 사용될 수 있다. 소포제를 사용함으로써 신선하지 않은 수산화알루미늄을 사용하기 용이해진다. 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니지만, 소포제는 시간의 경과에 따라 수산화알루미늄의 표면에 축적되는 이산화탄소의 제거를 돋는다고 생각된다. 놀랍게도, 소포제가 실리콘을 함유하지 않고 3%를 초과하는 정도로 존재하지 않는 한, 소포제가 없

거나 실리콘형 소포제를 갖는 동일한 조성물에 비해 정착 시간에 상당한 개선을 가져온다.

- <16> 본 발명의 공정은 표준 장비로 쉽게 수행되며, 숙련자는 그 수행에 곤란함이 없을 것이다. 다양한 단계에서 용액을 획득하기 위해서는 일정한 가열, 전형적으로 약 50 내지 60°C의 가열이 필요할 수 있다는 것을 알 것이다.
- <17> 공정에서, 투명 용액이 임의의 편리한 방법에 의해 생성될 수 있다. 황산알루미늄 및 수산화알루미늄을 임의의 순서로 순차적으로 물에 첨가할 수 있다. 또한, 이들은 물에 함께 첨가하거나, 또는 이들의 두 상이한 양의 물에 개별적으로 용해 또는 분산시킨 후 상기 양을 조합할 수도 있다.
- <18> 바람직하게는, 황산마그네슘 및 수산화알루미늄은 물에 순차적으로 첨가된다. 바람직하게는 황산알루미늄을 먼저 물에 용해시키며; 황산알루미늄은 가열되면 용해될 것이다. 이후 이 용액에 수산화알루미늄을 첨가한다. 투명 용액이 수득된다.
- <19> 덜 바람직하기는 하지만, 수산화알루미늄을 먼저 물에 첨가할 수도 있다. 수산화알루미늄은 물에 잘 용해되지 않지만, 미세 혼탁액을 만든다. 이 혼탁액에 황산알루미늄을 첨가한다. 투명 용액이 수득된다. 안정화제를 상기 용액에 첨가하고 교반한다.
- <20> 상기 공정의 생성물의 정확한 성질은 공지되지 않았다. 이는 최초 성분의 단순한 혼합물은 물론 아니며(생성물은 투명하거나 약간 탁한 용액이며 수산화알루미늄에 전형적인 불투명 혼탁액이 아니라는 사실이 이의 증거이다), 본 발명을 한정하는 것은 아니지만, 올리고머성 또는 중합체성이다.
- <21> 이와 같이 제조된 가속제는 분무되는 시멘트 물질, 특히 콘크리트용 가속제로서 사용될 경우 우수한 결과를 얻는다. 상기 가속제로 처리된 분무되는 콘크리트는 신속하게 경화되며 양호한 최종 강도를 갖는다. 가속제는 긴 저장수명을 가지며, 온도 변화에 저항성이고 완전히 비-알칼리성이므로, 더 양호한 작업 환경을 가져온다.
- <22> 따라서 본 발명은 시멘트 조성물을 분무 노즐로 운반하고, 분무 노즐에서 상기 종류의 가속 조성물을 첨가하는 것을 포함하는, 분무에 의해 시멘트 조성물을 기재에 도포하는 방법을 또한 제공한다.
- <23> 본 발명은 하기 비제한적 실시예에 의해 추가로 설명된다.

실시 예

- <24> 가속제는 하기 성분으로부터 제조된다:

황산알루미늄(17%)	42부(중량)
수산화알루미늄	18부
글리콜산	4부
다이에탄올아민	1부
물	35부

물을 55 내지 60°C로 가열하고, 황산알루미늄을 교반하면서 첨가한다. 용해되면, 수산화알루미늄을 참가한 후, 글리콜산 및 아민을 첨가한다. 이후 혼합물을 냉각시킨다. 최종 용액은 연한 황색의 약간 탁한 용액이다.

- <25> 삭제

- <26> 삭제

- <27> 삭제

- <28> 삭제

<29>

삭제

<30>

삭제

<31>

상기 가속제 조성물은 가속제 A라 지칭된다.

<32>

다른 가속제(가속제 B)를, 글리콜산 대신에 널리 공지된 안정화제인 품산(formic acid)을 사용하여 동일한 방식으로 제조한다. 물의 양이 감소되며, 따라서 더 많은 품산이 첨가될 수 있고, 가속제 B중의 품산의 양은 가속제 A중의 글리콜산의 양의 2배이다.

<33>

두 가속제 모두를 5°C, 20°C 및 40°C에서 장기간 안정성 시험을 수행하였다. 특정 시험 기간은 70일이다. 평가 기준 및 결과는 다음과 같다:

<34>

(a) 탁도의 변화: 두 가속제는 5° 및 20°에서 전체 기간에 걸쳐 변화를 나타내지 않는다. 그러나, 40°에서, 가속제 A는 31일에 탁도 변화(불안정성의 징후를 나타냄)를 나타내는 반면, 가속제 B는 이 변화를 13일에 나타냈다.

<35>

(b) 겔화: 겔화된 가속제는 사용할 수 없다. 두 가속제 모두 5° 및 20°에서 전체 기간에 걸쳐 겔화를 나타내지 않았으나, 가속제 A는 59일에서, 가속제 B는 27일에서 겔화되었다.

<36>

(c) 분리: 가속제 용액의 분리된 액체 층으로의 분리는 더이상 사용될 수 없음을 지시한다. 두 가속제 모두 전 기간에 걸쳐 분리를 나타내지 않는다.

<37>

(d) 침강: 과도한 침강(1mm 초과)은 가속제가 더이상 사용될 수 없음을 지시한다. 어떤 가속제도 시험 기간에 걸쳐 과량의 침강을 갖지 않는다.

<38>

가속제 B의 성능은 고성능의 시판 가속제에 전형적이다. 본 발명에 따른 가속제 A가 절반량의 안정화제만을 가짐에도 불구하고 안정성 성능에서 상당히 두드러진다는 것을 쉽게 알 수 있다. 40°C는 터널에서 통상적으로 직면하는 전형적인 온도이며, 가속제가 이러한 조건에서 쉽게 저장되어 사용될 것이 종종 요구된다. 덜 안정적인 가속제를 더 시원한 조건에서 저장한 후 수요에 따라 가져올 필요성을 줄이기 때문에, 가속제 B에서 나타나는 성능의 개선은 따라서 주로 상업적으로 중요하다.