



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C08F 18/14 (2006.01)

C08L 31/06 (2006.01)

C04B 24/04 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0033929

(43) 공개일자 2007년03월27일

(21) 출원번호 10-2006-0092094

(22) 출원일자 2006년09월22일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장 JP-P-2005-00276113 2005년09월22일 일본(JP)

(71) 출원인 가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이  
일본국 오사카후 오사카시 추오구 고라이바시 4-초메 1-1

(72) 발명자 야마자키 히로시  
일본 오사카후 스이타시 다카시로쵸 9-10-408

(74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 및 시멘트혼화제

(57) 요약

신규 중합체 구조를 가지고, 시멘트에 대한 첨가량이 증가되지 않고 작업성이 우수한 시멘트 조성물을 제공할 수 있는 데다가, 슬럼프가 비교적 작은 시멘트 조성물에 대해서도 충분한 작업성을 부여할 수 있는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체와, 그 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체를 필수 성분으로서 함유하는 시멘트 혼화제와, 그 시멘트 혼화제 조성물과 시멘트를 필수 성분으로서 함유하는 시멘트 조성물, 및 그 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

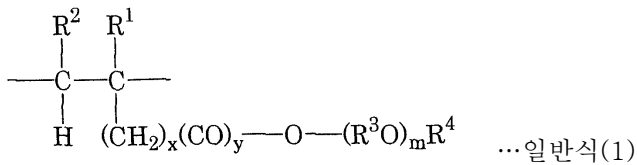
주쇄에 분기 구조를 가지고, 측쇄가 탄소수 2~18 의 폴리알킬렌글리콜사슬인 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체가, 시멘트에 대한 첨가량이 증가되지 않고 작업성이 우수한 시멘트 조성물을 제공할 수 있는 데다가, 슬럼프 플로우값이 비교적 작은 시멘트 조성물에 대해서도 충분한 작업성을 부여할 수 있는 것을 발견하였다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 일반식 (1) 로 표시되는 구성 단위를 필수 성분으로 하는 주쇄를 가지는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체로서,

그 중합체의 주쇄는, 분기 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체.

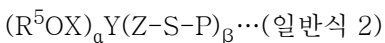


일반식 (1) 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는, 동일 혹은 상이하며, 수소 또는 메틸기를 나타낸다. x 는, 0~2 의 수를 나타낸다. y 는, 0 또는 1 을 나타낸다. R<sup>3</sup>O 는, 동일 혹은 상이하며, 탄소수 2~18 의 옥시알킬렌기를 나타낸다. R<sup>4</sup> 는, 수소 원자 또는 탄소수 1~30 의 탄화 수소기를 나타낸다. m 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 물 수이며, 1~300 의 수를 나타낸다.

## 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체는, 하기 일반식 (2) 로 표시되는 중합체인 것을 특징으로 하는, 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체.



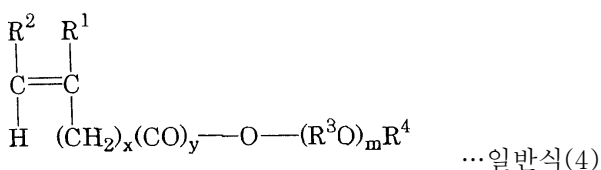
일반식 (2) 중, X 는, 탄소 원자수 1~30 의 알킬렌기를 나타낸다. OX 는, 탄소수 1~30 의 옥시알킬렌기를 나타낸다. R<sup>5</sup> 는, 수소 또는 탄소수 1~30 의 알킬기를 나타낸다. Y 는, 탄소 원자, 또는, 탄소 원자수 1~30 의 탄화 수소기를 나타낸다. Z 는, 탄소 원자수 1~30 의 알킬렌기 또는 에스테르를 나타낸다. α 는, 0~25 까지의 수를 나타낸다. β 는, 2~50 까지의 수를 나타낸다. S 는, 황 원자를 나타낸다. P 는, 일반식 (1) 로 표시되는 부분을 필수 성분으로 하는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체를 나타낸다.

## 청구항 3.

하기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캡탄과 하기 일반식 (4) 로 표시되는 단량체를 필수 성분으로 하는 단량체 성분을 중합하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체.



일반식 (3) 중, X 는, 탄소 원자수 1~30 의 알킬렌기를 나타낸다. R<sup>5</sup> 는 수소 또는 탄소수 1~30 의 알킬기를 나타낸다. Y 는, 탄소 원자 또는 탄소 원자수 1~30 의 탄화 수소기를 나타낸다. Z 는, 탄소 원자수 1~30 의 알킬렌기 또는 에스테르를 나타낸다. α 는, 0~25 까지의 수를 나타낸다. β 는, 2~50 까지의 수를 나타낸다. S 는, 황 원자를 나타낸다. H 는, 수소 원자를 나타낸다.

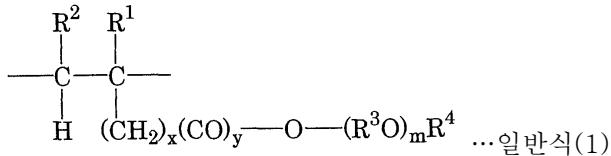


일반식 (4) 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는, 동일 혹은 상이하며, 수소 또는 메틸기를 나타낸다. x 는, 0~2 의 수를 나타낸다. y 는, 0 또는 1 을 나타낸다. R<sup>3</sup>O 는, 동일 혹은 상이하며, 탄소수 2~18 의 옥시알킬렌기를 나타낸다. R<sup>4</sup> 는, 수소 원자 또는 탄소수 1~30 의 탄화 수소기를 나타내고, m 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 물 수이며, 1~300 의 수를 나타낸다.

#### 청구항 4.

하기 일반식 (1) 로 표시되는 구성 단위를 필수로 하는 주쇄를 가지는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체로서,

그 중합체는, 시차 굴절 검출기를 사용하여 측정한 중량 평균 분자량 (Mw1) 에 대한 광산란 검출기를 사용하여 측정한 중량 평균 분자량 (Mw2) 의 비 (Mw2/Mw1) 가 2.5 이하인 것을 특징으로 하는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체.



일반식 (1) 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는, 동일 혹은 상이하며, 수소 또는 메틸기를 나타낸다. x 는, 0~2 의 수를 나타낸다. y 는, 0 또는 1 을 나타낸다. R<sup>3</sup>O 는, 동일 혹은 상이하며, 탄소수 2~18 의 옥시알킬렌기를 나타낸다. R<sup>4</sup> 는, 수소 원자 또는 탄소수 1~30 의 탄화 수소기를 나타낸다. m 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 물 수이며, 1~300 의 수를 나타낸다.

#### 청구항 5.

제 4 항에 있어서,

상기 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체는, 광산란 검출기를 사용하여 측정한 중량 평균 분자량 (Mw2) 이 35000 이하이고, 또한, 시차 굴절 검출기를 사용하여 측정한 중량 평균 분자량 (Mw1) 에 대한 광산란 검출기를 사용하여 측정한 중량 평균 분자량 (Mw2) 의 비 (Mw2/Mw1) 가 2.1 이하인 것을 특징으로 하는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체.

#### 청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항에 기재된 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체를 필수 성분으로서 함유하는 것을 특징으로 하는 시멘트 혼화제.

#### 청구항 7.

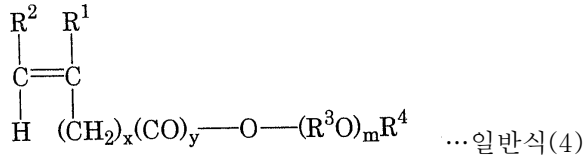
제 6 항에 기재된 시멘트 혼화제 및 시멘트를 필수 성분으로서 함유하는 것을 특징으로 하는 시멘트 조성물.

#### 청구항 8.

제 3 항에 기재된 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체를 제조하는 방법으로서, 그 제조 방법은, 하기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캡탄과 하기 일반식 (4) 로 표시되는 단량체를 필수 성분으로 하는 단량체 성분을 중합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 제조 방법.



일반식 (3) 중, X 는, 탄소 원자수 1~30 의 알킬렌기를 나타낸다. R<sup>5</sup> 는 수소 또는 탄소수 1~30 의 알킬기를 나타낸다. Y 는, 탄소 원자 또는 탄소 원자수 1~30 의 탄화 수소기를 나타낸다. Z 는, 탄소 원자수 1~30 의 알킬렌기 또는 에스테르를 나타낸다. a 는, 0~25 까지의 수를 나타낸다. β 는, 2~50 까지의 수를 나타낸다. S 는, 황 원자를 나타낸다. H 는, 수소 원자를 나타낸다.



일반식 (4) 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는, 동일 혹은 상이하며, 수소 또는 메틸기를 나타낸다. x 는, 0~2 의 수를 나타낸다. y 는, 0 또는 1 을 나타낸다. R<sup>3</sup>O 는, 동일 혹은 상이하며, 탄소수 2~18 의 옥시알킬렌기를 나타낸다. R<sup>4</sup> 는, 수소 원자 또는 탄소수 1~30 의 탄화 수소기를 나타내고, m 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 물 수이며, 1~300 의 수를 나타낸다.

## 청구항 9.

제 8 항에 있어서,

상기 일반식 (3) 으로 표시되는 R<sup>5</sup> 는, 수소 원자이고, a 는, 1 인 것을 특징으로 하는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 제조 방법.

명세서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

### 기술 분야

본 발명은, 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체, 시멘트 혼화제, 시멘트 조성물 및 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 자세하게는, 신규인 중합체 구조를 가지고, 시멘트에 대한 첨가량이 증가되지 않고 작업성이 우수한 시멘트 조성물을 제공할 수 있는 데다가, 슬럼프 플로우값이 비교적 작은 시멘트 조성물에 대해서도 충분한 작업성을 부여할 수 있는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체와, 그것을 사용한 시멘트 혼화제, 시멘트 조성물 및 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

폴리카르복실산계 중합체를 함유한 시멘트 혼화제는, 시멘트 페이스트, 모르타르, 콘크리트 등의 시멘트 조성물 등에 널리 사용되고 있고, 시멘트 조성물로부터 토목·건축 구조물 등을 구축하기 위해서 불가결한 것으로 되어 있다. 이러한 시멘트 혼화제는 감수(減水)제 등으로서 사용되고, 시멘트 조성물의 유동성을 높여 시멘트 조성물을 감수시킴으로써, 경화물의 강도나 내구성 등을 향상시키는 작용을 가지게 된다. 이러한 감수제로서는, 종래의 나프탈렌계 등의 감수제에 비해 높은 감수 성능을 발휘하는 폴리카르복실산계 감수제가 제안되고 (예를 들어, 특허문헌 1 참조), 최근에는 고성능 AE 감수제로서 많은 사용 실적이 있다. 그러나, 이러한 폴리테렌글리콜메타크릴레이트와 메타크릴산의 공중합체에서는, 직쇄상의 주쇄 구조를 가지고 있으므로 중합체가 시멘트 조성물 속에서 줄어들어, 시멘트에 흡착할 수 있는 것은 중합체 분자 중의 극히 일부분에 지나지 않는다. 중합체 분자 중에서 시멘트에 흡착할 수 없었던 부분은, 수화층을 형성하면서 서로 뒤엉키고, 그 결과 시멘트 조성물의 점성이 높아지므로 작업성이 불충분하다는 문제점이 있었다.

그 후, 이러한 시멘트 조성물의 점성을 개선하기 위해, 폴리에틸렌글리콜사슬을 짧게 한 폴리카르복실산계 감수제가 제안되었는데 (예를 들어, 특허문헌 2 참조), 점성은 어느 정도 개선되었지만 아직 불충분하고, 게다가, 감수성이 낮기 때문에 시멘트에 대한 첨가량이 많아진다는 결점이 있었다.

또한, 예를 들어, 특허문헌 3 에는, 폴리에틸렌글리콜사슬의 일부를 프로필렌옥사이드로 대체한 폴리카르복실산계 감수제가 제안되었는데, 이것도 동일하게 시멘트에 대한 첨가량이 많아진다는 결점이 있었다.

게다가 특허문헌 2 혹은 특허문헌 3 에 기재되어 있는 폴리카르복실산계 감수제를 사용한 경우에는, 시멘트 조성물의 작업성을 충분히 확보하기 위해서는 슬럼프 플로우값을 비교적 크게 할 필요성이 있었으므로, 슬럼프 플로우값이 비교적 작은 시멘트 조성물이 바람직하게 사용되는 토목 용도에서는 효과가 많이 부족했다.

또한, 2~8 의 수산기를 함유하는 화합물에 탄소수 2~3 의 알킬렌옥사이드를 부가시킨 폴리알케닐에테르와 무수 말레산과 알케닐에테르의 공중합체가 제안되었는데 (예를 들어, 특허문헌 4 참조), 그 폴리알케닐에테르가 이중 결합을 2 개 이상 가지기 때문에 공중합체가 고분자량화 혹은 겔화하기 쉽고, 그로 인해 시멘트 조성물의 점성이 높아 작업성이 나빠지기 쉽다는 문제점이 있었다. 또한 무수 말레산이 필수이므로 제한된 성능밖에 얻을 수 없다는 문제점도 있었다.

또한 한편으로는, 다관능 메르캅탄을 사용하여 폴리스티렌 블록과 부틸아크릴레이트-아크릴산 공중합체 블록을 가지는 블록 중합체가 제안되고 있는데 (예를 들어, 특허문헌 5 참조), 모두가 물에 불용이고 시멘트 분산 능력이 있는 부위도 함유하지 않기 때문에, 시멘트 혼화제로서는 사용할 수 없는 것이었다.

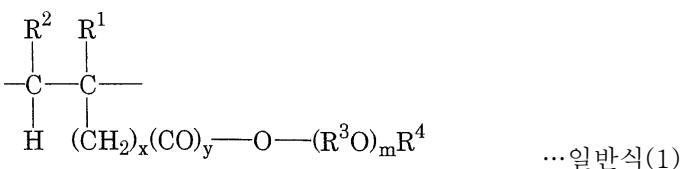
### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

#### 발명의 요약

본 발명은, 상기 현상을 감안한 것으로서, 신규인 중합체 구조를 가지고, 시멘트에 대한 첨가량이 증가되지 않고 작업성이 우수한 시멘트 조성물을 제공할 수 있는 데다가, 슬럼프가 비교적 작은 시멘트 조성물에 대해서도 충분한 작업성을 부여할 수 있는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체와, 그 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체를 필수 성분으로서 함유하는 시멘트 혼화제와, 그 시멘트 혼화제와 시멘트를 필수 성분으로서 함유하는 시멘트 조성물, 및 그 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

본 발명자들은, 시멘트 조성물의 작업성과 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 구조에 관하여 검토하는 동안, 주쇄에 분기 구조를 가지고, 측쇄가 탄소수 2~18 의 폴리알킬렌글리콜사슬인 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체가, 시멘트에 대한 첨가량이 증가되지 않고 작업성이 우수한 시멘트 조성물을 제공하는 데다가, 슬럼프 플로우값이 비교적 작은 시멘트 조성물에 대해서도 충분한 작업성을 부여할 수 있다는 것을 발견하여, 본 발명에 도달한 것이다.

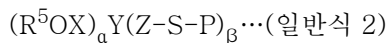
즉 본 발명은, 하기 일반식 (1) 로 표시되는 구성 단위를 필수로 하는 주쇄를 가지는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체로서, 상기 중합체의 주쇄가 분기 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체이다.



일반식 (1) 중,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$  는, 동일 혹은 상이하며, 수소 또는 메틸기를 나타낸다.  $x$  는, 0~2 의 수를 나타낸다.  $y$  는, 0 또는 1 을 나타낸다.  $\text{R}^3\text{O}$  는, 동일 혹은 상이하며, 탄소수 2~18 의 옥시알킬렌기를 나타낸다.  $\text{R}^4$  는, 수소 원자 또는 탄소수 1~30 의 탄화 수소기를 나타낸다.  $m$  은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 물 수이며, 1~300 의 수를 나타낸다.

바꾸어 말하면,  $\text{R}^3\text{O}$  는, 탄소수 2~18 의 옥시알킬렌기 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물을 나타낸다.

또한 본 발명은, 상기 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체로서, 하기 일반식 (2) 로 표시되는 중합체인 것을 특징으로 하는, 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체이기도 하다.



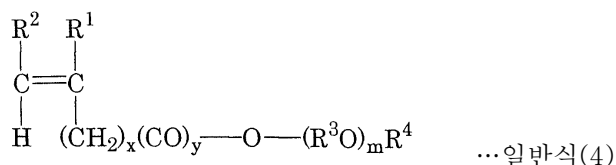
일반식 (2) 중, X 는, 탄소 원자수 1~30 의 알킬렌기를 나타낸다. OX 는, 탄소수 1~30 의 옥시알킬렌기를 나타낸다. R<sup>5</sup> 는, 수소 또는 탄소수 1~30 의 알킬기를 나타낸다. Y 는, 탄소 원자 또는 탄소 원자수 1~30 의 탄화 수소기를 나타낸다. Z 는, 탄소 원자수 1~30 의 알킬렌기 또는 에스테르를 나타낸다. a 는, 0~25 까지의 수를 나타낸다. β 는, 2~50 까지의 수를 나타낸다. S 는, 황 원자를 나타낸다. P 는, 일반식 (1) 로 표시되는 부위를 필수 성분으로 하는 시멘트 혼화제용 폴리 카르복실산계 중합체를 나타낸다.

바꾸어 말하면, P 는, 일반식 (1) 로 표시되는 구성 단위를 필수 성분으로 하는 것이다.

또한 본 발명은, 하기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄과 하기 일반식 (4) 로 표시되는 단량체를 필수 성분으로 하는 단량체 성분을 중합하여 얻어지는 시멘트 혼화제용 폴리 카르복실산계 중합체이기도 하다.



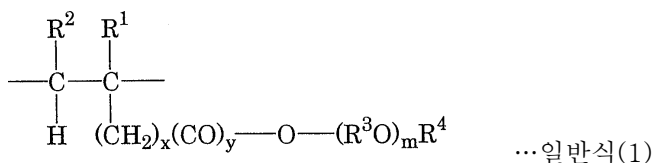
일반식 (3) 중, X 는, 탄소 원자수 1~30 의 알킬렌기를 나타낸다. R<sup>5</sup> 는, 수소 또는 탄소수 1~30 의 알킬기를 나타낸다. Y 는, 탄소 원자 또는 탄소 원자수 1~30 의 탄화 수소기를 나타낸다. Z 는, 탄소 원자수 1~30 의 알킬렌기 또는 에스테르를 나타낸다. a 는, 0~25 까지의 수를 나타낸다. β 는, 2~50 까지의 수를 나타낸다. S 는, 황 원자를 나타낸다. H 는, 수소 원자를 나타낸다.



일반식 (4) 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는, 동일 혹은 상이하며, 수소 또는 메틸기를 나타낸다. x 는, 0~2 의 수를 나타낸다. y 는, 0 또는 1 을 나타낸다. R<sup>3</sup>O 는, 동일 혹은 상이하며, 탄소수 2~18 의 옥시알킬렌기를 나타낸다. R<sup>4</sup> 는, 수소 원자 또는 탄소수 1~30 의 탄화 수소기를 나타내고, m 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰 수이며, 1~300 의 수를 나타낸다.

바꾸어 말하면, R<sup>3</sup>O 는, 탄소수 2~18 의 옥시알킬렌기 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물을 나타낸다.

또한 본 발명은, 하기 일반식 (1) 로 표시되는 구성 단위를 필수로 하는 주쇄를 가지는 시멘트 혼화제용 폴리 카르복실산계 중합체로서, 상기 중합체는, 시차 굴절 검출기를 사용하여 측정한 중량 평균 분자량 (Mw1) 에 대한 광산란 검출기를 사용하여 측정한 중량 평균 분자량 (Mw2) 의 비 (Mw2/Mw1) 가 2.5 이하인 것을 특징으로 하는 시멘트 혼화제용 폴리 카르복실산계 중합체이기도 하다.



일반식 (1) 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는, 동일 혹은 상이하며, 수소 또는 메틸기를 나타낸다. x 는 0~2 의 수를 나타낸다. y 는, 0 또는 1 을 나타낸다. R<sup>3</sup>O 는, 동일 혹은 상이하며, 탄소수 2~18 의 옥시알킬렌기를 나타낸다. R<sup>4</sup> 는, 수소 원자 또는 탄소수 1~30 의 탄화 수소기를 나타낸다. m 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰 수이며, 1~300 의 수를 나타낸다.

나아가, 본 발명은, 상기 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체로써, 광산란 검출기를 사용하여 측정한 중량 평균 분자량 ( $M_w2$ ) 이 35000 이하이고, 또한, 표시 굴절 검출기를 사용하여 측정한 중량 평균 분자량 ( $M_w1$ ) 에 대한 광산란 검출기를 사용하여 측정한 중량 평균 분자량 ( $M_w2$ ) 의 비 ( $M_w2/M_w1$ ) 가 2.1 이하인 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체이기도 하다.

또한 본 발명은, 상기 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체를 필수 성분으로서 함유하는 시멘트 혼화제이기도 하다.

또한 본 발명은, 상기 시멘트 혼화제 및 시멘트를 필수 성분으로서 함유하는 시멘트 조성물이기도 하다.

그리고 본 발명은, 상기 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체를 제조하는 방법으로써, 상기 제조 방법은, 상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄과 상기 일반식 (4) 로 표시되는 단량체를 필수 성분으로 하는 단량체 성분을 중합하는 공정을 함유하는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 제조 방법이기도 하다.

또한 본 발명은, 상기 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 제조 방법으로서, 상기 일반식 (3) 으로 표시되는  $R^5$  는, 수소 원자이고,  $a$  는, 1 인 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 제조 방법이기도 하다.

### 발명의 상세한 개시

이하에, 본 발명을 상세하게 서술한다.

본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체는, 1 분자 중에 2 개 이상의 카르복실산, 혹은 카르복실산염을 가지는 중합체이며, 그 중합체를 구성하는 부위에 상기 일반식 (1) 에서 나타나는 특정한 구조가 도입된 것이며, 또한 주쇄가 분기 구조를 가지는 것이다.

상기 분기 구조로서는, <1> 방사상으로 갈라진 구조, 즉 어느 부위를 기점으로 하여 거기에서 중합체사슬이 연장한 것과 같은 형태로 되어있는 구조 ; <2> 주쇄가 되는 중합체사슬로부터 직쇄가 되는 중합체사슬이 연장된 빗 형상의 구조 등을 들 수 있다. 또한, 상기 분기 구조에 <2> 에서 언급한 주쇄가 되는 중합체쇄 및 측쇄가 되는 중합체사슬은 어느 것이라도, 일반식 (1) 에 있어서의 폴리알킬렌글리콜사슬과 같은 것은 아니고, 일반식 (1) 로 표시되는 단량체 등이 중합하여 생기는 중합체사슬이다. 그 중에서도, <1> 방사상으로 갈라진 구조가 바람직하다.

상기 <1> 방사상으로 갈라진 구조로서, 다관능기를 가지는 화합물과 복수의 사슬이 공유 결합한 것을 들 수 있고, 예를 들어, 다관능 메르캅탄과 단량체를 중합하여 얻어지는 것을 들 수 있다. 이 경우, 다관능기를 가지는 화합물이 기점이 되는 구조 부위가 되고, 그것에 일반식 (1) 로 표시되는 단량체를 함유하는 단량체 성분이 중합하여 복수의 중합체의 사슬이 결합된 형태의 중합체가 된다.

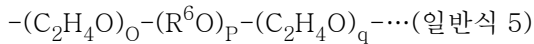
상기 일반식 (1) 에 있어서의  $m$  의 반복수로 표시되는 폴리옥시알킬렌사슬 ( $(R^3O)_m$  ) 은, 탄소수 2~18 의 옥시알킬렌기 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물이 중합체 1 분자당의 평균으로서 1~300 개 부가되어 있는 것이다.

그 중에서도, 상기 폴리옥시알킬렌사슬 중의 일부로서 소수성이 높은 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기가 0.01~49몰% 함유되어 있고, 그 이외의 부분은 친수성이 높은 탄소수 2 의 옥시알킬렌기 즉 옥시에틸렌기로 되어 있으면, 더욱 감수성과 작업성이 우수한 본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체가 되므로 바람직하다. 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기의 함유율은, 0.01~49몰% 사이의 임의의 함유율로 할 수 있지만, 0.1~40몰% 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.5~30몰%, 특히 바람직하게는 1~25몰%, 가장 바람직하게는 2~20몰% 인 것이 바람직하다.

상기 일반식 (1) 에 있어서의  $m$  은 1~300 의 수이며, 300 을 초과하면 시멘트 조성물의 점성이 높아져, 작업성이 떨어지는 경우가 있다. 특히 시멘트 조성물의 점성을 중요시하는 경우에는, 알킬렌옥사이드사슬 길이는 어느 정도 짧은 것이 바람직하고, 바람직하게는 1~100, 더욱 바람직하게는 1~75, 가장 바람직하게는 1~50 이다. 또한 상기 시멘트 혼화제의 첨가량을 줄이기 위해서는, 알킬렌옥사이드사슬 길이는 어느 정도 긴 것이 바람직하고, 바람직하게는 2~50, 더욱 바람직하게는 4~50, 가장 바람직하게는 10~50 이다. 시멘트 조성물의 점성과 감수성이 모두 특별히 중요시되는 경우에는, 15~25 가 특히 바람직하다.

$R^4$  는 수소 원자 또는 탄소수 1~20 의 탄화 수소기를 나타내는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸기이다.

또한 상기 폴리옥시알킬렌사슬이 하기 일반식 (5) 로 표시되는 것이면, 소수성이 강한 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기의 효과가 더욱 명확하게 나타나므로 바람직하다.



일반식 (5) 에 있어서의  $o$ ,  $p$ ,  $q$  의 반복수로 표시되는 폴리옥시알킬렌사슬은, 이른바 A-B-A형의 블록 공중합의 형식이며, 이 특정한 구조가 함유되면 친수성 블록이 감수성을 강하게 발현하고, 소수성 블록이 작용성을 보다 많이 부여하므로, 보다 우수한 시멘트 혼화제를 얻을 수 있게 된다.

상기 일반식 (5) 에 있어서의  $o$ ,  $q$  는, 동일 혹은 상이하며 0~300 의 수이며, 300 을 초과하면 시멘트 조성물의 점성이 높아져, 작용성이 떨어지는 경우가 있고, 바람직하게는 0~200 이며, 보다 바람직하게는 1~100, 더욱 바람직하게는 1~60, 가장 바람직하게는 1~40 이다.  $p$  는 1~50 의 수이며, 50 을 초과하면 감수성이 저하하거나, 소수성이 높아져 시멘트에 배합하는 연수(練水)와 상용(相溶)하지 않아 작용성이 떨어지는 경우가 있다.  $p$  의 범위는, 바람직하게는 1~20 이고, 보다 바람직하게는 1~10이며, 더욱 바람직하게는 1~6, 가장 바람직하게는 1~4 이다.  $o$ ,  $p$ ,  $q$  의 총수인  $o+p+q$  는, 3~300 의 수이며, 300 을 초과하면 시멘트 조성물의 점성이 높아져, 작용성이 떨어지는 경우가 있고,  $R^6$  은 동일 혹은 상이하며 탄소수 3~18 의 알킬렌기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 3 인 2-메틸에틸렌기 (일반적으로 프로필렌옥사이드가 전구체이다) 이다.

상기 일반식 (1) 로 표시되는 구성 단위 또는 상기 일반식 (1) 의  $R^3O$  가 상기 일반식 (5) 로 되어 있는 부위가, 본 발명의 시멘트 첨가제용 폴리카르복실산계 중합체의 총중량에 대해서 차지하는 비율은, 10~99질량% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~97질량% 이며, 더욱 바람직하게는 30~95질량% 이고, 가장 바람직하게는 40~90질량% 이다.

본 발명의 시멘트 첨가제용 폴리카르복실산계 중합체는 주쇄가 분기 구조를 갖는 것이 필수 또한 최대의 특징이다. 분기 구조의 형상이나 분기의 수는 특별히 한정하지 않는데, 상기 일반식 (2) 로 표시되는 것이 바람직하다.

상기 일반식 (2) 에 있어서의  $(R^5OX)_a$  는 분기 주쇄의 형태 (A) 를 나타내고 있고,  $X$  는 탄소 원자수 1~30 의 알킬렌기이며,  $R_5-O-X$  와 같이 결합하는 것이 된다.  $OX$  는, 탄소 원자수 1~30 의 옥시알킬렌기이다.  $R^5$  는 수소 또는 탄소수 1~30 의 알킬기이다.  $Y$  는 분기 구조의 중심을 나타내고 있고, 탄소 원자, 또는, 탄소 원자수 1~30 의 탄화 수소기를 나타낸다. 상기 탄화 수소기는,  $\alpha+\beta$  의 가(價)수를 가지는 것이 된다.  $(Z-S-P)_\beta$  는 분기 주쇄의 형태 (B) 를 나타내고 있고,  $Z$  는 탄소 원자수 1~30 의 알킬렌기 혹은 에스테르이다.

$\alpha$  는 0~25 까지의 수이며,  $\beta$  는 2~50 까지의 수이다.  $S$  는 황원자이며,  $P$  는 상기 일반식 (1) 로 표시되는 부위를 필수 성분으로 하는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체를 나타낸다.

상기 분기 주쇄의 형태 (A) 에 있어서의  $R^5$  가 수소 원자라면 본 발명의 시멘트 첨가제용 폴리카르복실산계 중합체의 친수성이 커지므로 바람직하다.

상기 분기 주쇄의 형태 (A) 의 분기 주쇄수를 나타내는  $\alpha$  은, 0~25 까지의 수인데, 바람직하게는 0~20, 보다 바람직하게는 0~15, 더욱 바람직하게는 0~10, 가장 바람직하게는 0~5 인 편이, 시멘트에 대한 분산 능력이 높아지므로 바람직하다.

상기 분기 주쇄의 형태 (B) 의 분기 주쇄수를 나타내는  $\beta$  는, 2~50 까지의 수이며, 너무 많으면 본 발명의 시멘트 첨가제용 폴리카르복실산계 중합체 중에서의 분기 주쇄끼리의 입체적 거리가 가까워져, 분자 내에서의 뒤엉킴을 일으키기 쉬워져, 그 결과, 시멘트에 대해서 자유롭게 흡착할 수 없게 된다. 바람직하게는 2~25 이고, 보다 바람직하게는 2~10 이며, 더욱 바람직하게는 2~8 이면 분자 내에서도 뒤엉킴이 없고 분기 주쇄가 유효하게 시멘트 분산성을 발휘할 수 있으므로 바람직하다. 분기 주쇄수를 나타내는  $\beta$  가 너무 적으면 분기 구조의 이점, 즉 하나의 중합체가 방향이 상이한 복수의 시멘트 입자에 작용할 수 있는 이점이 적어지기 때문에, 가장 바람직하게는 4~8 이다.



상기 분기 주쇄의 형태 (A) 의 분기 주쇄수를 나타내는  $\alpha$  는, 상기 분기 주쇄의 형태 (B) 의 분기 주쇄수를 나타내는  $\beta$  보다 작은 쪽이, 본 발명의 시멘트 첨가제용 폴리카르복실산계 중합체의 시멘트 분산 능력이 커지므로 바람직하다.

$\alpha$  와  $\beta$  의 차이 즉  $\beta - \alpha$  는 2~50 인데, 상기 서술과 같이  $\beta$  가 50 보다 작은 수가 되었을 경우도 함께 생각할 때, 바람직하게는 2~25, 보다 바람직하게는 2~10, 더욱 바람직하게는 2~8 이면 본 발명의 시멘트 첨가제용 폴리카르복실산계 중합체의 시멘트 분산 능력이 더욱 커지므로 바람직하다.

본 발명의 필수 성분인 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 중량 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피 (이하 「GPC」 라고 한다) 에 의한 폴리에틸렌글리콜환산의 시차 굴절 검출기를 사용하여 측정한 중량 평균 분자량 ( $M_w1$ ) 으로 1000~1000000 이 바람직하다. 본 발명의 시멘트 혼화제 조성물의 첨가량이 적어지는 것을 중요시하는 경우에는  $M_w1$  은 3000~1000000 인 것이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5000~1000000, 가장 바람직하게는 7000~1000000 이다. 또한, 시멘트 조성물의 점성을 중요시하는 경우에는, 7000~500000 인 것이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 7000~100000, 가장 바람직하게는 7000~50000 이다.

또한, 본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 바람직한 형태로서는, 상기 일반식 (1) 로 표시되는 구성 단위를 필수로 하는 주쇄를 가지는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체로서, 상기 중합체는, 광산란 검출기를 사용하여 측정한 중량 평균 분자량 ( $M_w2$ ) 이 200000 이하일 때에 시차 굴절 검출기를 사용하여 측정한 중량 평균 분자량 ( $M_w1$ ) 이 80000 이상, 상기  $M_w2$  가 110000 이하일 때에 상기  $M_w1$  이 44000 이상, 상기  $M_w2$  가 70000 이하일 때에 상기  $M_w1$  이 28000 이상, 상기  $M_w2$  가 55000 이하일 때에 상기  $M_w1$  이 22000 이상, 상기  $M_w2$  가 35000 이하일 때에 상기  $M_w1$  이 14000 이상인 형태를 들 수 있다.

#### [GPC 분자량 측정 조건 (1)]

사용 칼럼 : 토소사 제조 TSKguardColumn SWXL+ TSKgel G 4000SWXL+ G3000SWXL+ G2000SWXL

용리액 : 물 10999g, 아세트니트릴 6001g 의 혼합 용매에 아세트산 나트륨 3수화물 115.6g 을 녹이고, 또한, 아세트산에서 pH 6.0 으로 조정된 용리액 용액을 사용한다.

투입량 : 0.5% 용리액 용액 100 $\mu$ L

용리액 유속 : 0.8mL/min

칼럼 온도 : 40 $^{\circ}$ C

표준 물질 : 폴리에틸렌글리콜, 피크톱 분자량 ( $M_p$ ) 272500, 219300, 85000, 46000, 24000, 12600, 4250, 7100, 1470

검량선 차수 : 3차식

검출기 : 일본 Waters사 제조 410 시차 굴절 검출기

해석 소프트웨어 : 일본 Waters사 제조 MILLENNIUM Ver.3.21

#### [GPC 분자량 측정 조건 (2)]

사용 칼럼 : 토소사 제조 TSKguardcolumn  $\alpha$ + TSKgel  $\alpha$ -5000+ TSKgel  $\alpha$ -4000+ TSKgel  $\alpha$ -3000 각 1 개씩 연결 사용  
용리액 : 인산 2수소나트륨·2H<sub>2</sub>O : 62.4g, 인산 수소이나트륨·12H<sub>2</sub>O 143.3g 을 이온 교환수 : 7794.3g 에 용해시킨 용액에 아세트니트릴 : 2000g 을 혼합한 용액을 사용하였다.

검출량 : Viscotek사 제조 트리플 검출기 Model 302

광산란 검출량 : 직각 광산란 : 90 $^{\circ}$  산란 각도, 저각도 광산란 : 7 $^{\circ}$  산란 각도, 셀 용량 : 18 $\mu$ L, 파장 : 670nm

표준 시료 : 토소 주식회사 제조 폴리에틸렌글리콜 SE-8 (Mw107000) 을 사용하고, 그 dn/dc 를 0.135ml/g, 사용 용리액의 굴절률을 1.333 으로 하여 장치 정수를 결정하였다.

투입량

표준 시료 : 폴리머 농도가 0.2vol% 가 되도록 상기 용리액에서 용해시킨 용액을 100 $\mu$ l 주입

샘플 : 폴리머 농도가 1.0vol% 가 되도록 상기 용리액에서 용해시킨 용액을 100 $\mu$ l 주입

유속 : 0.8mL/min

칼럼 온도 : 40℃

본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체는, 상기 일반식 (1) 에 나타내는 구성 단위와 1 분자 중에 2 개 이상의 카르복실산 혹은 카르복실산염을 가지고, 주쇄가 분기 구조를 가지고 있는 중합체이면 되고, 그 합성 경로는 어떠한 경우이어도 되지만, 본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 합성 경로의 1 예를 든다면, 예를 들어, 다음의 합성 경로를 들 수 있다.

[본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 합성 경로예]

상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄과 상기 일반식 (4) 로 표시되는 단량체를 필수 성분으로 하는 단량체 성분을 중합하면 되고, 그 단량체 성분에 다른 단량체 등이 함유되는 것에 관해서는 일절 제한은 없다. 또한 구체적으로 일례로는, 상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄의 1 종 또는 2 종 이상과 상기 일반식 (4) 로 표시되는 단량체의 1 종 또는 2 종 이상과, 1 분자 중에 카르복실산 또는 카르복실산염과 중합성 이중 결합을 가지는 단량체의 1 종 또는 2 종 이상을 중합함으로써 얻을 수 있다. 카르복실산염의 경우에는, 예를 들어, 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 암모늄염이 사용되고, 이들의 카르복실산염의 단량체를 중합해도 되고, 카르복실산의 단량체를 중합한 후, 염형성시켜도 된다. 상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄은, 중합 반응 중에 개시제 혹은 연쇄 이동제로서 작용하여, 상기 일반식 (4) 로 표시되는 단량체의 1 종 또는 2 종 이상 혹은 1 분자 중에 카르복실산 또는 카르복실산염과 중합성 이중 결합을 가지는 단량체의 1 종 또는 2 종 이상으로 반응하여 중합체사슬의 말단이 된다. 그 반응에 의해 상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄은, 상기 일반식 (1) 로 표시되는 구성 단위로 결합하게 되고, 상기 일반식 (2) 로 표시되는 본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체를 얻을 수 있는 것이다.

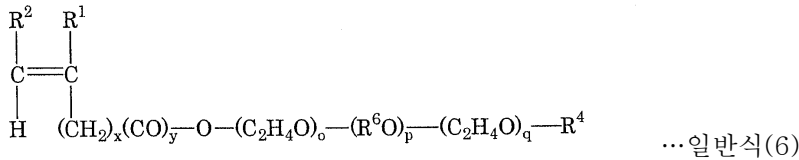
상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄의 반응 용기로의 첨가 방법으로서, 적하, 분할 투입 등의 연속 투입 방법을 적용할 수 있다. 또한, 상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄을 단독으로 반응 용기에 도입해도 되고, 단량체나 용매 등과 미리 혼합해 두어도 된다. 상기 중합 방법은, 회분식에서도 연속식에서도 실시할 수 있다.

상기 일반식 (4) 중의 m 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 물 수이며 3~300 인데, 특히 시멘트 조성물의 점성을 중요시하는 경우에는, 알킬렌옥사이드사슬 길이는 어느 정도 짧은 것이 바람직하고, 바람직하게는 1~100, 더욱 바람직하게는 1~75, 가장 바람직하게는 1~50 이다. 또 시멘트 혼화제의 첨가량을 줄이기 위해서는, 알킬렌옥사이드사슬 길이는 어느 정도 긴 것이 바람직하고, 바람직하게는 2~50, 더욱 바람직하게는 4~50, 가장 바람직하게는 10~50 이다. 시멘트 조성물의 점성과 감수성의 양방이 특히 중요시되는 경우에는, 15~25 가 특히 바람직하다.

R<sup>4</sup> 는 수소 원자 또는 탄소수 1~20 의 탄화 수소를 나타내고, 바람직하게는 메틸기이다.

또, 상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄의 1 종 또는 2 종 이상과 하기 일반식 (6) 으로 표시되는 단량체의 1 종 또는 2 종 이상과, 1 분자 중에 카르복실산 또는 카르복실산염과 중합성 이중 결합을 가지는 단량체의 1 종 또는 2 종 이상을 중합하면, 더욱 감수성 및 작업성이 우수한 본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체를 얻을 수 있다.

카르복실산염의 경우에는, 예를 들어, 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 암모늄염이 사용되고, 이들의 카르복실산염의 단량체를 중합해도 되고, 카르복실산의 단량체를 중합한 후, 염형성시켜도 된다.



(단,  $\text{R}^6$  는 탄소수 3~18 의 알킬렌기를 나타낸다.  $o, q$  는 옥시에틸렌기의 평균 부가 몰 수이며 0~300 의 수를 나타내는 데, 어느 일방이 0 인 경우에는 다른 한편은 2~300 의 수가 된다.  $p$  는, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰 수를 나타내고, 1~50 의 수이다.  $o+p+q$  는, 3~300 의 수이다.  $\text{R}^4$  는, 수소 원자 또는 탄소수 1~20 의 탄화 수소기를 나타낸다.)

상기 일반식 (6) 에 있어서의  $o, q$  는, 동일 혹은 상이하며 0~300 의 수이며, 300 을 초과하면 시멘트 조성물의 점성이 높아져, 작업성이 떨어지는 경우가 있고, 바람직하게는 0~200 이며, 보다 바람직하게는 1~100, 더욱 바람직하게는 1~60, 가장 바람직하게는 1~40 이다.  $p$  는 1~50 의 수이며, 50 을 초과하면 감수성이 저하하거나 소수성이 높아져 시멘트에 배합하는 연수와 상용하지 않아 작업성이 떨어지는 경우가 있다.  $p$  의 범위는, 바람직하게는 1~20 이고, 보다 바람직하게는 1~10 이며, 더욱 바람직하게는 1~6, 가장 바람직하게는 1~4 이다.  $o, p, q$  의 총수인  $o+p+q$  는, 3~300 의 수이며, 300 을 초과하면 시멘트 조성물의 점성이 높아져, 작업성이 떨어지는 경우가 있고, 특히 시멘트 조성물의 점성을 중요시하는 경우에는, 알킬렌옥사이드사슬 길이는 어느 정도 짧은 것이 바람직하고, 바람직하게는 1~100, 더욱 바람직하게는 1~75, 가장 바람직하게는 1~50 이다. 또 시멘트 혼화제의 첨가량을 줄이기 위해서는, 알킬렌옥사이드사슬 길이는 어느 정도 긴 것이 바람직하고, 바람직하게는 2~50, 더욱 바람직하게는 4~50, 가장 바람직하게는 10~50 이다. 시멘트 조성물의 점성과 감수성의 양방이 특히 중요시되는 경우에는, 15~25 가 특히 바람직하다.

상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄은, SH기를 2~50개 가지는 것이면 무엇이든 되는데,  $\alpha$  이 0 인 경우의 예를 들면, 예를 들어, 에틸렌글리콜이나 1,4-부탄 디올과 같은 디올과 카르복실기 함유 메르캅탄류의 디에스테르; 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 등 수산기를 3개 이상 가지는 화합물과 카르복실기 함유 메르캅탄류의 폴리에스테르 화합물; 트리티오글리세린 등의 메르캅토기를 3개 이상 가지는 화합물; 2-디-n-부틸아미노-4,6-디메르캅토-S-트리아진, 2,4,6-트리메르캅토-S-트리아진 등의 트리아진 다가 티올류; 다가 에폭시 화합물의 복수의 에폭시기에 황화수소를 부가시켜 복수의 메르캅토기를 도입하여 이루어지는 화합물; 다가 카르복실산의 복수의 카르복실기와 메르캅토에탄올을 에스테르화하여 이루어지는 에스테르 화합물 등을 들 수 있다. 여기서, 카르복실기 함유 메르캅탄류는, 1개 이상의 메르캅토기와 1개 이상의 카르복실기를 가지는 화합물이면 무엇이든 되는데, 일례로는 티오글리콜산, 메르캅토프로피온산, 티오살리실산 등을 들 수 있다. 따라서, 상기 서술과 같은  $\alpha$  가 0 인 경우의 본 발명의 다관능 메르캅탄의 1 예로서는, 트리메틸올프로판트리티오글리콜레이트, 트리메틸올프로판트리티오프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스티오글리콜레이트, 펜타에리트리톨테트라키스티오프로피오네이트, 디펜타에리트리톨헥사키스티오글리콜레이트, 디펜타에리트리톨헥사키스티오프로피오네이트를 들 수 있다.

또, 상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄에 있어서  $\alpha$  가 0.1~25 인 경우의 예를 든다면, 상기 디올류나 수산기를 3개 이상 가지는 화합물 등과 카르복실기 함유 메르캅탄류를 반응시키는 경우에, 반응시키는 카르복실기 함유 메르캅탄류의 몰 수를 상기 디올 종류나 수산기를 3개 이상 가지는 화합물의 수산기의 몰 수로부터 적게 하면 미반응의  $\text{R}^5\text{OX}$  가 남는 것이고, 더욱 구체적인 예를 든다면, 트리메틸올프로판의 수산기 1몰에 대해서 티오글리콜산을 0.9몰 이하, 보다 바람직하게는 0.67몰 이하, 펜타에리트리톨의 수산기 1몰에 대해서 티오글리콜산을 0.9몰 이하, 보다 바람직하게는 0.75몰 이하, 디펜타에리트리톨의 수산기 1몰에 대해서 티오글리콜산을 0.9몰 이하, 보다 바람직하게는 0.83몰 이하 반응시키면 수산기를 어느 정도 남길 수 있다. 그렇게 하여 얻어진 다관능 메르캅탄은, 상기  $\alpha$  가 0 인 경우보다 친수성이 높기 때문에, 본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 합성을 수계 용매 중에서 실시하는 경우에는 합성계에 용해하기 쉽고 바람직하다. 또, 상기 일반식 (3) 으로 표시되는  $\gamma$  는, 분기 구조의 중심을 나타내고 있고, 탄소 원자 또는 탄소 원자 수 1~30 의 탄화 수소기를 나타내고, 상기 탄화 수소기는,  $\alpha+\beta$  의 가수를 가지는 것이다.

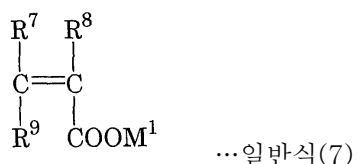
상기 일반식 (3) 으로 표시되는  $\text{R}^5$  는, 수소 원자이며,  $\alpha$  는, 1 인 것이 바람직하다.

이상의 것을 종합하면, 분기 주쇄수 및 잔존 수산기 수의 관점으로부터, 상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄으로서 가장 바람직한 것은, 펜타에리트리톨의 수산기 1몰에 대해서 티오글리콜산을 0.75몰~0.50몰 부가시킨 것, 디펜타에리트리톨의 수산기 1몰에 대해서 티오글리콜산을 0.83몰~0.67몰 부가시킨 것, 중에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물이다.

상기 일반식 (4) 및 (6) 으로 표시되는 단량체는, 불포화 알코올 혹은 불포화 카르복실산에 소정의 반복수가 되는 양의 에틸렌옥사이드 및 소정의 반복수가 되는 양의 탄소수 3~18의 알킬렌옥사이드를 부가함으로써 얻을 수 있다. 혹은, 탄소수 1~20의 탄화 수소기를 가지는 알코올이나 페놀 종류에 소정의 반복수가 되는 양의 에틸렌옥사이드 및 소정의 반복수가 되는 양의 탄소수 3~18의 알킬렌옥사이드를 부가함으로써 얻을 수 있는 알코올과 불포화카르복실산과의 에스테르 반응, 혹은, 불포화 카르복실산 에스테르와의 에스테르 교환 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

그 불포화 알코올로서는, 비닐알코올, 알릴알코올, 메탈릴알코올, 3-부텐-1-올, 3-메틸-3-부텐-1-올, 3-메틸-2-부텐-1-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 2-메틸-2-부텐-1-올, 2-메틸-3-부텐-1-올 등을 들 수 있다. 또, 그 불포화 카르복실산으로서는, 아크릴산, 메타크릴산 등을 들 수 있고, 그 불포화 카르복실산 에스테르는, 이들의 그 불포화 카르복실산의 알킬에스테르 등을 사용할 수 있다. 탄소수 3~18의 알킬렌옥사이드로서는, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드, 불포화 탄화 수소의 에폭시화물 등을 들 수 있는데, 프로필렌옥사이드가 바람직하다. 탄소수 1~20의 탄화 수소기를 가지는 알코올이나 페놀 종류로서는, 메탄올, 에탄올, 부탄올 등의 알킬알코올; 벤질알코올 등의 아릴기를 가지는 알코올; 페놀, 파라메틸페놀 등의 페놀 종류를 들 수 있는데, 에탄올, 부탄올 등의 탄소수 1~3의 알코올이 바람직하다.

상기 일반식 (4) 및 (6) 으로 표시되는 단량체와 공중합하는 1 분자 중에 카르복실산 또는 카르복실산염과 중합성 이중 결합을 가지는 단량체로서는, 예를 들어, 하기 일반식 (7) 로 표시되는 단량체를 들 수 있다.



식 중,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ , 및  $\text{R}^9$  는 동일 혹은 상이하며, 수소 원자, 메틸기, 또는  $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$  를 나타내고,  $z$  는 0~2의 수를 나타낸다.  $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$  는,  $-\text{COOM}^1$  또는 다른  $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$  와 무수물을 형성하고 있어도 된다.  $\text{M}^1$  및  $\text{M}^2$  는, 동일 혹은 상이하며, 수소 원자, 알칼리 금속 원자, 알칼리 토금속 원자, 암모늄기 또는 유기 아민기를 나타낸다. 상기 일반식 (7) 로 표시되는 단량체로서는, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산, 시트라콘산, 푸말산 등이나, 그들의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염 등, 또는, 그들의 무수물을 들 수 있다.

상기 일반식 (4) 로 표시되는 단량체 (a) 및/또는 상기 일반식 (6) 으로 표시되는 단량체 (b) 와, 상기 일반식 (7) 로 표시되는 단량체 (c) 를 공중합하고, 본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체를 얻는 경우, 총중량을 100 질량%로서, (a) 및/또는 (b) 는 10~95질량% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~80질량% 이며, 더욱 바람직하게는 30~70질량%, 가장 바람직하게는 40~60질량%이다. 또 상기 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체를 얻는 경우의 (c) 는 5~50질량% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~40질량% 이며, 더욱 바람직하게는 10~40질량%, 가장 바람직하게는 10~30질량% 이다.

또, (a), (b), (c) 이외의 단량체를 공중합 성분으로서 사용해도 되고, 그 사용량은 (a) 및/또는 (b) 및/또는 (c) 의 총중량을 100질량%로서, 0~50질량% 이며, 예를 들어, 스티렌, (메트)아크릴산 에스테르류, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, (메트)알릴술포네이트, 2-(메트)아크릴록시에틸술포네이트, 3-(메트)아크릴록시프로필술포네이트, 3-(메트)아크릴록시-2-히드록시프로필술포네이트, 3-(메트)아크릴록시-2-히드록시프로필술포페닐에테르, 3-(메트)아크릴록시-2-히드록시프로필옥시술포벤조에이트, 4-(메트)아크릴록시부틸술포네이트, (메트)아크릴아미드메틸술포산, (메트)아크릴아미드에테르술포산, 2-메틸프로판술포산(메트)아크릴아미드 등의 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다.

본 발명은 또한, 상기 일반식 (1) 로 표시되는 구성 단위를 필수 성분으로 하는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체로서, 상기 중합체는, 시차 굴절 검출기를 사용하여 측정한 중량 평균 분자량 ( $\text{Mw}1$ ) 에 대한 광산란 검출기를 사용하여 측정한 중량 평균 분자량 ( $\text{Mw}2$ ) 의 비 ( $\text{Mw}2/\text{Mw}1$ ) 가 2.5 이하인 것을 특징으로 하는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체이기도 하다.

GPC 측정에 있어서의 검출기에 의해, 동일 폴리머의 분자량이 상이해지는 것은, 이하의 이유에 의한다.

광산란 검출량에서는 검출한 산란 강도가 폴리머의 확산 정도의 영향을 받지 않으므로 절대 분자량을 측정할 수 있다. 한편, 시차 굴절 검출기 (RI) 의 경우에는 굴절률이 폴리머사슬의 확산 정도에 따라서 변하고, 폴리머 주쇄가 줄어들수록 저 분자량인 것으로서 검출되어 버린다.

본 명세서 중, 시차 굴절 검출기 (RI) 에 의해 측정된 중량 평균 분자량을  $Mw_1$ , 광산란 검출기에 의해 측정된 중량 평균 분자량을  $Mw_2$  라고도 한다. 주쇄가 직쇄상이기 때문에 자유롭게 굴절할 수 있는 폴리머 (예를 들어, 비교예 1~3 의 폴리머) 는, 시차 굴절 검출량 (RI) 에 의한 중합체의 중량 평균 분자량 측정 방법의 측정 용액 중에서 상당히 작게 줄어든다. 한편, 분기 구조의 중심으로부터 복수의 주쇄가 방사상으로 연장되어 있기 때문에 입체적인 제약이 있는 폴리머 (예를 들어, 실시예 1~4 의 폴리머) 는, 상기 자유롭게 굴절할 수 있는 폴리머와 같은 레벨까지 줄어들 수 없다.

이것을 역으로 보면, 시차 굴절 검출기 (RI) 에 의한 중합체의 중량 평균 분자량 측정 방법의 GPC 조건의 용액 중에 있어서, 분기 구조의 어떤 것은 절대 분자량이 동등한 직쇄상 폴리머보다 비교적 큰 확산을 가지게 된다. 그러므로 시멘트 표면을 효과적으로 피복할 수 있으므로 시멘트의 분산이 양호하게 되고, 또한 폴리머 주쇄의 확산이 큰 만큼 필요 이상으로 절대 분자량을 크게 하지 않아도 되기 때문에, 여분인 폴리머사슬의 뒤엉킴도 적어지기 때문에, 콘크리트의 상태가 좋아진다.

이상으로부터, 중량 평균 분자량 측정 방법 (1) 에 의해 측정된 중량 평균 분자량 ( $Mw_1$ ) 에 대해 중량 평균 분자량 측정 방법 (2) 에 의해 측정된 중량 평균 분자량 ( $Mw_2$ ), 즉  $(Mw_2)/(Mw_1)$  가 적은 것일수록, 용액 중에서 폴리머사슬이 보다 큰 확산을 가지게 되어, 콘크리트의 상태 및 슬럼프 유지성이 좋아지는 것과 밀접한 관계가 있다.

상기 시멘트 혼합제용 폴리카르복실산계 중합체는, 광산란 검출기를 사용하여 측정된 중량 평균 분자량 ( $Mw_2$ ) 가 35000 이하이고, 또한, 시차 굴절 검출기를 사용하여 측정된 중량 평균 분자량 ( $Mw_1$ ) 에 대한 광산란 검출기를 사용하여 측정된 중량 평균 분자량 ( $Mw_2$ ) 의 비 ( $Mw_2/Mw_1$ ) 가 2.1 이하이면, 더욱 콘크리트 상태가 좋아지므로 바람직하다.

본 발명은 또, 상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄과 상기 일반식 (4) 로 표시되는 단량체를 필수 성분으로 하는 단량체 성분을 중합하는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 제조 방법이기도 하다.

이들의 단량체를 상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄과 함께 중합함으로써, 본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체를 얻을 수 있는데, 중합 방법으로는, 중합 개시제, 및, 필요에 따라 상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄 이외의 연쇄 이동제를 사용하여, 수용액 중합, 유기 용매 중에서의 중합, 에멀전 중합, 혹은 괴상 중합 등의 공지된 방법을 사용할 수 있다.

본 발명의 제조 방법에서 바람직하게 사용되는 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄 및 상기 일반식 (4) 로 표시되는 단량체로서는, 상기 서술한 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄 및 상기 일반식 (4) 로 표시되는 단량체의 바람직한 형태를 들 수 있다.

예를 들어, 본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 제조 방법의 바람직한 실시 형태는, 상기 일반식 (3) 으로 표시되는  $R^5$  가 수소 원자이며,  $\alpha$  가 1 인 것이다.

상기 중합 개시제로서는, 공지된 것을 사용할 수 있고, 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등의 과황산염; 과산화수소; 아조비스-2메틸프로피온아미딘염산염, 아조이소부티로니트릴 등의 아조 화합물; 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 등의 퍼옥사이드가 바람직하다. 또, 촉진제로서, 아황산수소나트륨, 아황산나트륨, 몰염, 피로중아황산나트륨, 포름알데히드나트륨술폭시레이트, 아스코르브산, 에리트로브산 등의 환원제; 에틸렌디아민, 에틸렌디아민 4아세트산나트륨, 글리신 등의 아민 화합물을 병용할 수도 있다. 이들의 중합 개시제나 촉진제는, 각각 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

상기 중합 방법에 있어서는, 상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄 이외의 연쇄 이동제도 필요에 따라 사용할 수 있다. 이러한 연쇄 이동제로서는, 공지된 것을 1 종 또는 2 종 이상 사용할 수 있는데, 소수성 연쇄 이동제로서, 부탄티올, 옥타티올, 데칸티올, 도데칸티올, 헥사데칸티올, 옥타데칸티올, 시클로헥실메르캅탄, 티오펜올, 티오킬리콜산옥틸, 2-메르캅토프로피온산 옥틸, 3-메르캅토프로피온산 옥틸, 메르캅토프로피온산2-에틸헥실에스테르, 옥탄산2-메르캅토포에틸 에스테르, 1,8-디메르캅토-3,6-디옥사옥탄, 데칸트리티올, 도데실메르캅탄 등의 1가의 티올계 연쇄 이동제; 4염화 탄소, 4브롬화 탄소, 염화 메틸렌, 브로모포름, 브로모트리클로로에탄 등의 할로겐화물;  $\alpha$ -메틸스티렌다아미,  $\alpha$ -테르피넨,  $\gamma$ -

테르피넨, 디펜텐, 터피놀렌 등의 불포화 탄화 수소 화합물을 들 수 있다. 이들은 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다. 또, 친수성 연쇄 이동제로서는, 메르캅토 에탄올, 티오글리세롤, 티오글리콜산, 메르캅토프로피온산, 2-메르캅토프로피온산, 3-메르캅토프로피온산, 티오말산, 2-메르캅토에탄술폰산 등의 티올계 연쇄 이동제 ; 2-아미노프로판-1-올 등의 1 급 알코올 ; 이소프로판올 등의 2 급 알코올 ; 아인산, 차아인산 및 그 염 (차아인산나트륨, 차아인산칼륨 등) 또는 아황산, 아황산수소, 아2티온산, 메타 중아황산 및 그 염 (아황산나트륨, 아황산수소나트륨, 아2티온산나트륨, 메타 중아황산나트륨, 아황산칼륨, 아황산수소 칼륨, 아2티온산칼륨, 메타 중아황산칼륨 등) 의 저급 산화물 및 그 염 등을 들 수 있고, 이들은 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다.

상기 연쇄 이동제의 반응 용기로의 첨가 방법으로서, 적하, 분할 투입 등의 연속 투입 방법을 적용할 수 있다. 또, 연쇄 이동제를 단독으로 반응 용기에 도입해도 되고, 단량체나 용매 등과 미리 혼합해 두어도 된다. 상기 중합 방법은, 회분식에서도 연속식에서도 실시할 수 있다.

또, 중합시, 필요에 따라 사용되는 용매로서는, 공지된 것을 사용할 수 있고, 물 ; 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올 등의 알코올류 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 시클로헥산, n-헵탄 등의 방향족 또는 지방족 탄화 수소류 ; 아세트산 에틸 등의 에스테르류 ; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류를 들 수 있고, 이들의 1 종 또는 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 단량체 및 얻어지는 폴리카르복실산계 중합체의 용해성 면으로부터, 물 및 탄소수 1~4 의 저급 알코올로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 중합 방법에 있어서, 상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄 및 단량체 및 중합 개시제 등의 반응 용기로의 첨가 방법으로서, 반응 용기에 단량체의 전부를 주입하고, 중합 개시제를 반응 용기 내에 첨가함으로써 공중합을 실시하는 방법 ; 반응 용기에 단량체의 일부를 주입하고, 중합 개시제와 나머지의 단량체 성분을 반응 용기 내에 첨가함으로써 중합을 실시하는 방법, 반응 용기에 중합 용매를 주입하고, 단량체와 중합 개시제의 전체량을 첨가하는 방법 등이 바람직하다. 이러한 방법 중에서도, 얻을 수 있는 중합체의 분자량 분포를 좁게 (샤프하게) 할 수 있고, 시멘트 조성물 등의 유동성을 높이는 작용인 시멘트 분산성을 향상시킬 수 있으므로, 상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄과 중합 개시제와 단량체를 반응 용기에 축차 적하하는 방법으로 중합을 실시하는 것이 바람직하다. 또, 단량체의 중합성이 향상하여 얻을 수 있는 중합체의 보존 안정성이 보다 향상됨으로써, 중합 중의 반응 용기 내의 용매 농도를 80% 이하로 유지하여 공중합 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 70% 이하이며, 더욱 바람직하게는, 60% 이하이다.

상기 중합 방법에 있어서, 중합 온도 등의 중합 조건으로서, 사용되는 중합 방법, 용매, 중합 개시제, 연쇄 이동제에 의해 바람직하게 정해지는데, 중합 온도로서는, 통상 0℃ 이상인 것이 바람직하고, 또, 200℃ 이하인 것이 바람직하다.

용매를 사용하지 않는 경우에는 중합 온도를 비교적 높게 할 수 있고, 100~200℃ 에서 중합하면 상기 일반식 (3) 으로 표시되는 다관능 메르캅탄의 SH기가 열분해되어 개시제로서 작용하기 때문에 효율적으로 분기 구조를 도입할 수 있으므로 바람직하다. 중합 반응을 제어하기 쉬워진다는 관점에서 더욱 바람직하게는 100~150℃ 이며, 생산성을 향상시킨다는 관점으로부터 특히 바람직하게는 120℃ ~150℃ 이다. 용매가 사용되는 경우에는 온도가 너무 높으면 용매의 휘발 및 용매로의 연쇄 이동이 일어나기 쉬워지므로 보다 바람직하게는 0℃ ~120℃ 의 범위이며, 생산성을 향상시키기 위해 특히 바람직하게는 40~120℃ 이다. 용매로서 물이 사용되는 경우에는 40~95℃ 인 것이 가장 바람직하다.

상기의 방법에 의해 얻을 수 있는 본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체는, 그대로도 시멘트 혼화제의 주성분으로서 사용되는데, 필요에 따라, 추가로 알칼리성 물질로 중화하여 사용해도 된다. 알칼리성 물질로서는, 1가 금속 및 2가 금속의 수산화물, 염화물 및 탄산염 등의 무기염 ; 암모니아 ; 유기 아민을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체를 함유하는 본 발명의 시멘트 혼화제가 용매에 용해하고 있는 경우, 그 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 용액의 pH값은, 2~13 인 것이 바람직하고, 취급의 안전성으로부터 3~10 이면 더욱 바람직하며, 특히 바람직하게는 4~8 이다.

본 발명의 시멘트 혼화제는, 상기 서술한 방법에 의해 얻을 수 있는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 또는 상기 서술한 분기 구조를 가지는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체를 필수 성분으로 하는 것인데, 취급 상, 수용액의 형태가 바람직하고, 또, 본 발명 이외의 폴리카르복실산계 중합체나 그 외의 첨가제를 본 발명의 시멘트 혼화제 중에 함유하고 있어도 되고, 혹은, 본 발명의 시멘트 혼화제를 시멘트와 혼합할 때에, 첨가할 수도 있다. 그 외의 첨가제로서는, 공지된 시멘트 첨가제를 사용할 수 있고, 예를 들어,

(a) 수용성 고분자 물질 : 폴리아크릴산(나트륨), 폴리메타크릴산(나트륨), 폴리말레산(나트륨), 아크릴산·말레산 공중합물의 나트륨염 등의 불포화 카르복실산 중합물 ; 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리옥시에틸렌 혹은 폴리옥

시프로필렌의 폴리머 또는 그들의 코폴리머; 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 카르복시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스 등의 비이온성 셀룰로오스 에테르류; 효모 글루칸이나 잔탄검,  $\beta$ -1,3글루칸류 (직쇄상, 분기쇄상의 어느 것이어도 되고, 일례로는, 커들란, 파라밀론, 파키만, 수크레로글루칸, 라미나란 등) 등의 미생물 발효에 의해 제조되는 다당류; 폴리아크릴아미드; 폴리비닐알코올; 전분; 전분 인산 에스테르; 알긴산 나트륨; 젤라틴; 분자 내에 아미노기를 가지는 아크릴산의 코폴리머 및 그 4급 화합물 등.

(b) 고분자 에멀전: (메트)아크릴산 알킬 등의 각종 비닐 단량체의 공중합물 등.

(c) 지연제: 글루콘산, 글루코헵톤산, 아라비노산, 말산 또는 시트르산, 및, 이들의, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 트리에탄올아민 등의 무기염 또는 유기염 등의 옥시카르복실산 그리고 그 염; 글루코오스, 프락토오스, 갈락토오스, 사카로오스, 크실로오스, 아피오스, 리보스, 이성화당 등의 단당류나, 2당, 3당 등의 올리고당, 또는 텍스트린 등의 올리고당, 또는 텍스트란 등의 다당류, 이들을 함유한 당밀류 등의 당류; 소르비톨 등의 당알코올; 규불화 마그네슘; 인산 그리고 그 염 또는 붕산 에스테르류; 아미노카르복실산과 그 염; 알칼리 가용 단백질; 후민산; 타닌산; 페놀; 글리세린 등의 다가알코올; 아미노트리(메틸렌포스폰산), 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산, 에틸렌디아민테트라(메틸렌포스폰산), 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌포스폰산) 및 이들의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 등의 포스폰산 및 그 유도체 등.

(d) 조강제·촉진제: 염화 칼슘, 아질산 칼슘, 질산 칼슘, 브롬화 칼슘, 요오드 칼슘 등의 가용성 칼슘염; 염화철, 염화 마그네슘 등의 염화물; 황산염; 수산화 칼륨; 수산화 나트륨; 탄산염; 티오황산염; 포름산 및 포름산 칼슘 등의 포름산염; 알칸올 아민; 알루미늄

시멘트; 칼슘알루미늄이트실리케이트 등.

(e) 광유계 소포제: 등유, 유동 파라핀 등.

(f) 유지계 소포제: 동식물유, 참기름, 피마자유, 이들의 알킬렌옥사이드 부가물 등.

(g) 지방산계 소포제: 올레산, 스테아르산, 이들의 알킬렌옥사이드 부가물 등.

(h) 지방산 에스테르계 소포제: 글리세린모노리시노레이트, 알케닐숙신산 유도체, 소르비톨모노라우레이트, 소르비톨트리올레이트, 천연 왁스 등.

(i) 옥시알킬렌계 소포제: (폴리)옥시에틸렌(폴리)옥시프로필렌 부가물 등의 폴리옥시알킬렌류; 디에틸렌글리콜헥틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시프로필렌부틸에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌2-에틸헥실에테르, 탄소수 12~14 의 고급 알코올로의 옥시에틸렌옥시프로필렌 부가물 등의 (폴리)옥시알킬에테르류; 폴리옥시프로필렌페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 등의 (폴리)옥시알킬렌(알킬)아릴에테르류; 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올, 2,5-디메틸-3-헥신-2,5-디올, 3-메틸-1-부틴-3-올 등의 아세틸렌알코올에 알킬렌옥사이드를 부가 중합시킨 아세틸렌에테르류; 디에틸렌글리콜올레산 에스테르, 디에틸렌글리콜라우릴산 에스테르, 에틸렌글리콜디스테아르산 에스테르 등의 (폴리)옥시알킬렌지방산 에스테르류; 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우르산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리올레인산 에스테르 등의 (폴리)옥시알킬렌소르비탄지방산 에스테르류; 폴리옥시프로필렌메틸에테르 황산 나트륨, 폴리옥시에틸렌도데실페놀에테르 황산 나트륨 등의 (폴리)옥시알킬렌알킬(아릴)에테르 황산 에스테르염류; (폴리)옥시에틸렌스테아릴인산 에스테르 등의 (폴리)옥시알킬렌알킬인산 에스테르류; 폴리옥시에틸렌라우릴아민 등의 (폴리)옥시알킬렌알킬아민류; 폴리옥시알킬렌아미드 등.

(j) 알코올계 소포제: 옥틸알코올, 헥사데실알코올, 아세틸렌알코올, 글리콜류 등.

(k) 아미드계 소포제: 아크릴레이트폴리아민 등.

(l) 인산 에스테르계 소포제: 인산 트리부틸, 나트륨옥틸포스페이트 등.

(m) 금속 비누계 소포제: 알루미늄스테아레이트, 칼슘올레에이트 등.

(n) 실리콘계 소포제: 디메틸실리콘유, 실리콘페이스트, 실리콘에멀전, 유기 변성 폴리실록산 (디메틸폴리실록산 등의 폴리올가노실록산), 플루오로실리콘유 등.

(o) AE제 : 수지 비누, 포화 혹은 불포화 지방산, 히드록시 스테아르산 나트륨, 라우릴술포네이트, ABS (알킬벤젠술포산), LAS (직쇄 알킬벤젠술포산), 알칸술포네이트, 폴리옥시에틸렌알킬(페닐)에테르, 폴리옥시에틸렌알킬(페닐)에테르황산에스테르 또는 그 염, 폴리옥시에틸렌알킬(페닐)에테르인산 에스테르 또는 그 염, 단백질 재료, 알케닐술포숙신산,  $\alpha$ -올레핀술포네이트 등.

(p) 그 외 계면 활성제 : 옥타데실알코올이나 스테아릴알코올 등의 분자 내에 6~30개의 탄소 원자를 가지는 지방족 1가 알코올, 아비에틸알코올 등의 분자 내에 6~30개의 탄소 원자를 가지는 지환식 1가 알코올, 도데실메르캅탄 등의 분자 내에 6~30개의 탄소 원자를 가지는 1가 메르캅탄, 노닐페놀 등의 분자 내에 6~30개의 탄소 원자를 가지는 알킬페놀, 도데실아민 등의 분자 내에 6~30개의 탄소 원자를 가지는 아민, 라우르산이나 스테아르산 등의 분자 내에 6~30개의 탄소 원자를 가지는 카르복실산에, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드를 10몰 이상 부가시킨 폴리알킬렌옥사이드 유도체류; 알킬기 또는 아르콕실기를 치환기로서 가져도 되는, 술포기를 가지는 2개의 페닐기가 에테르 결합한, 알킬디페닐에테르술포산 염류; 각종 음이온성 계면 활성제; 알킬아민아세테이트, 알킬트리메틸암모늄클로라이드 등의 각종 양이온성 계면 활성제; 각종 비이온성 계면 활성제; 각종 양성 계면 활성제 등.

(q) 방수제 : 지방산 (염), 지방산 에스테르, 유지, 실리콘, 파라핀, 아스팔트, 왁스 등.

(r) 방청제 : 아질산염, 인산염, 산화아연 등.

(s) 균열 저감제 : 폴리옥시알킬에테르류; 2-메틸-2,4-펜탄디올 등의 알칸디올류 등.

(t) 팽창재 : 에트링가이트계, 석탄계 등.

그 외의 공지된 시멘트 첨가제 (재) 로서는, 시멘트 습윤제, 증점제, 분리 저감제, 응집제, 건조 수축 저감제, 강도 증진제, 셀프 레벨링제, 방청제, 착색제, 곰팡이 방지제, 용광로 슬러그, 플라이애시, 신다애시, 클링커애시, 허스크애시, 실리카흄, 실리카 분말, 석고 등을 들 수 있다. 이들 공지된 시멘트 첨가제 (재) 는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

또, 본 발명의 시멘트 혼화제 조성물에는, 공지된 시멘트 분산제를 병용할 수 있으며, 예를 들어, 이하의 것을 사용할 수 있다.

리그닌술포산염; 폴리올 유도체; 나프탈렌술포산 포르말린 축합물; 멜라민술포산 포르말린 축합물; 폴리스티렌술포산염; 일본 공개특허공보 평1-113419호에 기재된 것과 같이 아미노아릴술포산-페놀-포름알데히드 축합물 등의 아미노술포산계; 일본 공개특허공보 평7-267705호에 기재된 것과 같이 (a) 성분으로서 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴산 에스테르계 화합물과 (메트)아크릴산계 화합물과의 공중합체 및/또는 그 염과, (b) 성분으로서, 폴리알킬렌글리콜모노(메트)알릴에테르계 화합물과 무수 말레산과의 공중합체 및/또는 그 가수 분해물, 그리고/또는, 그 염과, (c) 성분으로서, 폴리알킬렌글리콜모노(메트)알릴에테르계 화합물과, 폴리알킬렌글리콜계 화합물의 말레산 에스테르와의 공중합체 및/또는 그 염을 함유한 시멘트 분산제; 특허공보 제2508113호 명세서에 기재된 것과 같이 A 성분으로서, (메트)아크릴산의 폴리알킬렌글리콜에스테르와 (메트)아크릴산 (염) 과의 공중합체, B 성분으로서, 특정한 폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜계 화합물, C 성분으로서 특정한 계면 활성제로 이루어지는 콘크리트 혼화제; 일본 공개특허공보 소62-216950호에 기재된 것과 같이 (메트)아크릴산의 폴리에틸렌(프로필렌)글리콜에스테르 혹은 폴리에틸렌(프로필렌)글리콜모노(메트)알릴에테르, (메트)알릴술포산 (염), 그리고, (메트)아크릴산 (염) 으로 이루어지는 공중합체. 일본 공개특허공보 평1-226757호에 기재된 것과 같이 (메트)아크릴산의 폴리에틸렌(프로필렌)글리콜에스테르, (메트)알릴술포산 (염), 및, (메트)아크릴산 (염) 으로 이루어지는 공중합체; 일본 특허공보 평5-36377호에 기재된 것과 같이 (메트)아크릴산의 폴리에틸렌(프로필렌)글리콜에스테르, (메트)알릴술포산 (염) 혹은 p-(메트)알릴옥시벤젠술포산 (염), 그리고, (메트)아크릴산 (염) 으로 이루어지는 공중합체; 일본 공개특허공보 평4-149056호에 기재된 것과 같이 폴리에틸렌글리콜모노(메트)알릴에테르와 말레산 (염) 과의 공중합체; 일본 공개특허공보 평5-170501호에 기재된 것과 같이 (메트)아크릴산의 폴리에틸렌글리콜에스테르, (메트)알릴술포산 (염), (메트)아크릴산 (염), 알칸디올모노(메트)아크릴레이트, 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 및, 분자 중에 아미드기를 가지는  $\alpha, \beta$ -불포화 단량체로 이루어지는 공중합체; 일본 공개특허공보 평6-191918호에 기재된 것과 같이 폴리에틸렌글리콜모노(메트)알릴에테르, 폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 알킬에스테르, (메트)아크릴산 (염), 그리고, (메트)알릴술포산 (염) 혹은 p-(메트)알릴옥시벤젠술포산 (염) 으로 이루어지는 공중합체; 일본 공개특허공보 평5-43288호에 기재된 것과 같이 알콕시폴리알킬렌글리콜모노아릴에테르와 무수



말레산과의 공중합체, 혹은, 그 가수 분해물, 또는, 그 염 ; 일본 특허공고공보 소58-38380호에 기재된 것과 같이 폴리 에틸렌글리콜모노알릴에테르, 말레산, 및, 이들의 단량체와 공중합 가능한 단량체로 이루어지는 공중합체, 혹은, 그 염, 또는, 그 에스테르.

일본 특허공고공보 소59-18338호에 기재된 것과 같이 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴산 에스테르계 단량체, (메트)아크릴산계 단량체, 및, 이들의 단량체와 공중합 가능한 단량체로 이루어지는 공중합체 ; 일본 공개특허공보 소62-119147호에 기재된 것과 같이 술폰산기를 가지는 (메트)아크릴산 에스테르 및 필요에 의해 이것과 공중합 가능한 단량체로 이루어지는 공중합체, 또는, 그 염 ; 일본 공개특허공보 평6-271347호에 기재된 것과 같이 알콕시폴리알킬렌글리콜모노알릴에테르와 무수 말레산과의 공중합체와, 말단에 알케닐기를 가지는 폴리옥시알킬렌 유도체와의 에스테르화 반응물 ; 일본 공개특허공보 평6-298555호에 기재된 것과 같이 알콕시폴리알킬렌글리콜모노알릴에테르와 무수 말레산과의 공중합체와, 말단에 수산기를 가지는 폴리옥시알킬렌 유도체와의 에스테르화 반응물 ; 일본 공개특허공보 소62-68806호에 기재된 것과 같이 3-메틸-3부텐-1-올 등의 특정한 불포화 알코올에 에틸렌옥사이드 등을 부가한 알케닐에테르계 단량체, 불포화 카르복실산계 단량체, 및, 이들의 단량체와 공중합 가능한 단량체로 이루어지는 공중합체, 또는, 그 염 등의 폴리 카르복실산 (염). ; 국제 공개 WO02053611호에 기재된 것과 같이 폴리알킬렌이민 불포화 단량체와 불포화 카르복실산 단량체를 함유한 단량체 성분을 공중합하여 얻을 수 있는 폴리 카르복실산계 공중합체 ; 일본 특허출원 2003-341953호에 기재된 것과 같이 폴리옥시알킬렌을 가지는 불포화 단량체와 (메트)아크릴산계 단량체를 필수로 하고, (메트)아크릴산 에스테르, 아크릴아미드 등의 단량체 및 다분기 폴리알킬렌옥사이드사슬을 가지는 단량체를 공중합하여 얻을 수 있는 폴리 카르복실산계 공중합체 ;

일본 공개특허공보 2000-109357호에 기재된 것과 같이 폴리알킬렌폴리아민에 함유되는 활성 수소 함유 아미노기에 대해서 당해 아미노기의 활성 수소의 당량을 초과하는 알킬렌옥사이드를 부가 중합하여 이루어지는 폴리옥시알킬렌계 화합물. 이들 시멘트 분산제는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

상기 시멘트 분산제 중에서도, 국제 공개 WO02053611호에 기재된 것과 같이 폴리알킬렌이민불포화 단량체와 불포화 카르복실산 단량체를 함유한 단량체성분을 공중합하여 얻을 수 있는 폴리 카르복실산계 공중합체 및/또는 일본 특허출원 2003-341953호에 기재된 것과 같이 폴리옥시알킬렌을 가지는 불포화 단량체와 (메트)아크릴산계 단량체를 필수로 하고, (메트)아크릴산 에스테르, 아크릴아미드 등의 단량체 및 다분기 폴리알킬렌옥사이드사슬을 가지는 단량체를 공중합하여 얻을 수 있는 폴리 카르복실산계 공중합체 및/또는 일본 공개특허공보 2000-109357호에 기재된 것과 같이 폴리알킬렌폴리아민에 함유되는 활성 수소 함유 아미노기에 대해서 당해 아미노기의 활성 수소의 당량을 초과하는 알킬렌옥사이드를 부가 중합 하여 이루어지는 폴리옥시알킬렌계 화합물을 본 발명의 시멘트 혼화제와 함께 사용했을 경우에는, 시멘트의 작업성이 현저하게 좋아지고, 시멘트 유동성의 경시 변화도 적어지므로 특히 바람직하다.

그 외의 공지된 시멘트 첨가제 (재) 로서는, 시멘트 습윤제, 증점제, 분리 저감제, 응집제, 건조 수축 저감제, 강도 증진제, 셀프 레벨링제, 방수제, 착색제, 곰팡이 방지제 등을 들 수 있다. 이들 공지된 시멘트 첨가제 (재) 는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

본 발명의 시멘트 조성물은, 상기 시멘트 혼화제 및 시멘트를 필수 성분으로서 함유한다. 상기 시멘트 혼화제, 시멘트 및 물 이외의 성분에 대한 특히 바람직한 실시 형태로서는, 다음의 (1)~(7) 을 들 수 있다.

(1) <1> 본 발명의 시멘트 혼화제와 <2> 옥시알킬렌계 소포제와의 2 성분을 필수로 하는 조합. 옥시알킬렌계 소포제로서는, 폴리옥시알킬렌류, 폴리옥시알킬렌알킬에테르류, 폴리옥시알킬렌아세틸렌에테르류, 폴리옥시알킬렌알킬아민류 등이 사용 가능한데, 폴리옥시알킬렌알킬아민류가 특히 바람직하다. 또한, <2> 의 옥시알킬렌계 소포제의 배합 질량비로서는, <1> 의 시멘트 혼화제에 대해 0.01~20질량% 의 범위가 바람직하다.

(2) <1> 본 발명의 시멘트 혼화제, <2> 옥시알킬렌계 소포제 및 <3> AE제의 3 성분을 필수로 하는 조합. 옥시알킬렌계 소포제로서는, 폴리옥시알킬렌류, 폴리옥시알킬렌알킬에테르류, 폴리옥시알킬렌아세틸렌에테르류, 폴리옥시알킬렌알킬아민류 등이 사용 가능한데, 폴리옥시알킬렌알킬아민류가 특히 바람직하다. 한편, AE제로서는, 수지산 비누, 알킬 황산 에스테르류, 알킬 인산 에스테르류가 특히 바람직하다. 또한, <1> 의 시멘트 혼화제와 <2> 의 소포제의 배합 질량비로서는, <1> 의 시멘트 혼화제에 대해 0.01~20질량% 가 바람직하다. 한편, <3> 의 AE제의 배합 질량비로서는, 시멘트에 대해 0.001~2질량% 가 바람직하다.

(3) <1> 본 발명의 시멘트 혼화제, <2> 탄소 원자수 2~18 의 알킬렌옥사이드를 평균 부가 몰 수로 2~300 부가한 폴리옥시알킬렌사슬을 가지는 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴산 에스테르계 단량체와, (메트)아크릴산계 단량체 및 이들의 단량체와 공중합 가능한 단량체로 이루어지는 공중합체 (일본 특허공보 소59-18338호, 일본 공개특허공보 평7-223852

호, 일본 공개특허공보 평9-241056호 등에 기재), 및, <3> 옥시알킬렌계 소포제의 3 성분을 필수로 하는 조합. 또한, <1>의 시멘트 혼화제와 <2>의 공중합체와의 배합 질량비로서는, 5/95~95/5의 범위가 바람직하고, 10/90~90/10의 범위가 보다 바람직하다. <3>의 옥시알킬렌계 소포제의 배합 질량비로서는, <1>의 시멘트 혼화제와 <2>의 공중합체와의 합계량에 대해 0.01~20질량%의 범위가 바람직하다.

(4) <1> 본 발명의 시멘트 혼화제와 <2> 지연제와의 2 성분을 필수로 하는 조합. 지연제로서는, 글루콘산 (염), 시트르산 (염) 등의 옥시카르복실산류, 글루코오스 등의 당류, 소르비톨 등의 당알코올류, 아미노트리(메틸렌포스폰산) 등의 포스폰산류 등이 사용 가능하다. 또한, <1>의 시멘트 혼화제와 <2>의 지연제와의 배합비로서는, 공중합체 (A) 및/또는 공중합체 (B) 와 <2>의 지연제와의 질량비로, 50/50~99.9/0.1의 범위가 바람직하고, 70/30~99/1의 범위가 보다 바람직하다.

(5) <1> 본 발명의 시멘트 혼화제와 <2> 촉진제와의 2 성분을 필수로 하는 조합. 촉진제로서는, 염화 칼슘, 아질산 칼슘, 질산 칼슘 등의 가용성 칼슘 염 종류, 염화철, 염화 마그네슘 등의 염화물류, 티오 황산염, 포름산 및 포름산 칼슘 등의 포름산염류 등이 사용 가능하다. 또한, <1>의 시멘트 혼화제와 <2>의 촉진제와의 배합 질량비로서는, 10/90~99.9/0.1이 바람직하고, 20/80~99/1이 보다 바람직하다.

(6) <1> 본 발명의 시멘트 혼화제와 <2> 재료 분리 저감제와의 2 성분을 필수로 하는 조합. 재료 분리 저감제로서는, 비이온성 셀룰로오스에테르류 등의 각종 증점제, 부분 구조로서 탄소 원자수 4~30의 탄화 수소사슬로 이루어지는 소수성 치환기와 탄소 원자수 2~18의 알킬렌옥사이드를 평균 부가 몰 수로 2~300 부가한 폴리옥시알킬렌사슬을 가지는 화합물 등이 사용 가능하다. 또한, <1>의 시멘트 혼화제와 <2>의 재료 분리 저감제와의 배합 질량비로서는, 10/90~99.99/0.01이 바람직하고, 50/50~99.9/0.1이 보다 바람직하다. 이 조합의 시멘트 조성물은, 고유동 콘크리트, 자기 충전성 콘크리트, 셀프 레벨링재로서 바람직하다.

(7) <1> 본 발명의 시멘트 혼화제와 <2> 분자 중에 술폰산기를 가지는 술폰산계 분산제와의 2 성분을 필수로 하는 조합. 술폰산계 분산제로서는, 리그닌 술폰산염, 나프탈렌 술폰산 포르말린 축합물, 멜라민 술폰산 포르말린 축합물, 폴리스티렌 술폰산염, 아미노아릴술폰산-페놀-포름알데히드 축합물 등의 아미노 술폰산계의 분산제 등이 사용 가능하다. 또한, <1>의 시멘트 혼화제와 <2>의 분자 중에 술폰산기를 가지는 술폰산계 분산제와의 배합비로서는, <1>의 시멘트 혼화제 조성물과 <2>의 분자 중에 술폰산기를 가지는 술폰산계 분산제와의 질량비로, 5/95~95/5가 바람직하고, 10/90~90/10이 보다 바람직하다.

본 발명의 시멘트 조성물은, 상기 서술한 시멘트 혼화제 및 시멘트를 필수 성분으로서 함유하는 것이다.

본 발명의 시멘트 혼화제 조성물 즉, 본 발명의 시멘트 혼화제는, 공지된 시멘트 혼화제 조성물과 동일하고, 시멘트 페이스트, 모르타르, 콘크리트 등의 시멘트 조성물에 첨가하여 사용할 수 있다. 또, 초고강도 콘크리트에도 사용할 수 있다. 상기 시멘트 조성물로서는, 시멘트, 물, 세굴재, 조골재 등을 함유한 통상 사용되는 것이 매우 바람직하다. 또, 플라이애시, 용광로 슬러그, 실리카흙, 석회석 등의 미분체를 첨가한 것이어도 된다. 또한, 초고강도 콘크리트란, 시멘트 조성물의 분야에서 일반적으로 그렇게 칭해지고 있는 것, 즉 종래의 콘크리트에 비해 물/시멘트비를 작게 해도 그 경화물이 종래와 동등 또는 보다 높은 강도가 되는 콘크리트를 의미하고, 예를 들어, 물/시멘트비가 25질량% 이하, 또한 20질량% 이하, 특히 18질량% 이하, 특히 14질량% 이하, 특히 12질량% 정도로서도 통상의 사용에 지장을 초래하지 않는 작업성을 가지는 콘크리트가 되고, 그 경화물이 60N/mm<sup>2</sup> 이상, 또한 80N/mm<sup>2</sup> 이상, 더욱 100N/mm<sup>2</sup> 이상, 특히 120N/mm<sup>2</sup> 이상, 특히 160N/mm<sup>2</sup> 이상, 특히 200N/mm<sup>2</sup> 이상의 압축 강도를 나타내게 되는 것이다.

상기 시멘트로서는, 보통, 조강, 초조강, 중용열, 백색 등의 포틀랜드시멘트; 알루미나시멘트, 플라이애시시멘트, 용광로 시멘트, 실리카시멘트 등의 혼합 포틀랜드시멘트가 바람직하다. 상기 시멘트의 콘크리트 1m<sup>3</sup> 당의 배합량 및 단위 수량으로서, 예를 들어, 고내구성·고강도의 콘크리트를 제조하기 위해서는, 단위 수량 100~185kg/m<sup>3</sup>, 물/시멘트비=10~70%로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 단위 수량 120~175kg/m<sup>3</sup>, 물/시멘트비=20~65%이다.

본 발명의 시멘트 혼화제의 시멘트 조성물 중의 첨가량 비율로서는, 본 발명의 필수 성분인 폴리카르복실산계 중합체가, 시멘트 질량의 전체량 100질량%에 대해, 0.01질량% 이상이 되도록 하는 것이 바람직하고, 10질량% 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다. 0.01질량% 미만이면, 성능적으로 불충분해질 우려가 있고, 10질량%를 초과하면, 경제성이 떨어지게 된다. 보다 바람직하게는, 0.05질량% 이상이고, 8질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는, 0.1질량% 이상이고, 5질량% 이하이다. 또한, 상기 질량%는, 고형분 환산의 값이다.

본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체는, 상기 서술한 구성으로 이루어지므로, 시멘트 조성물 중에서의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체끼리의 뒤엉킴이 적어지기 때문에, 시멘트에 대한 첨가량이 증가되는 않고 작업성이 우수한 시멘트 조성물을 제공할 수 있을 뿐만 아니라, 슬럼프 플로우값이 비교적 작은 시멘트 조성물에 대해서도 충분한 작업성을 부여할 수 있는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체와, 그것을 사용한 시멘트 혼화제 및 시멘트 조성물을 제공할 수 있다. 또, 본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 제조 방법은 상기 서술의 공정으로 이루어지므로 본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체를 효율적으로 제조 가능한 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 제조 방법을 제공할 수 있는 것이다.

본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체는, 우수한 감수성을 발휘하고, 또 시멘트 조성물의 작업성을 양호하게 할 수도 있으므로, 본 발명의 시멘트 혼화제 조성물을 사용함으로써, 강도나 내구성이 우수한 시멘트 경화물이 효율적이고 안정적으로 형성·제조할 수 있으므로, 강도 및 내구성이 우수한 토목 건축물이나 건축 건축물을 구축하는데 있어서, 큰 역할을 완수하는 것이다.

## 발명의 구성

### 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다. 또한, 특별한 언급이 없는 한, 「%」는, 「질량%」를 의미하는 것으로 한다.

(중합체의 중량 평균 분자량 측정 방법 (1))

사용 칼럼 : 토소사 제조 TSKguardcolumn SWXL+ TSKgel G4000SWXL+ G3000SWXL+ G2000SWXL

용리액 : 물 10999g, 아세트니트릴 6001g 의 혼합 용매에 아세트산 나트륨 3수화물 115.6g 을 녹이고, 또한 아세트산으로 pH6.0 으로 조정한 용리액 용액을 사용한다.

투입량 : 중합체 농도 0.5% 의 용리액 용액을 100μL

용리액 유속 : 0.8mL/min

칼럼 온도 : 40℃

표준 물질 : 폴리에틸렌글리콜, 피크톱 분자량 (Mp) 272500, 219300, 85000, 46000, 24000, 12600, 4250, 7100, 1470.

검량선 차수 : 3차식

검출기 : 일본 Waters사 제조 410 시차 굴절 검출기

해석 소프트웨어 : 일본 Waters사 제조 MILLENNIUM Ver.3.21

중합체의 중량 평균 분자량 측정 방법 (1) 에 의해 측정된 중량 평균 분자량을, Mw1 이라고도 한다.

(중합체의 중량 평균 분자량 측정 방법 (2))

사용 칼럼 : 토소사 제조 TSKguardcolumn α+ TSKgel α-5000+ TSKgel α-4000+ TSKgel α-3000 각 1 개씩 연결 사용  
용리액 : 인산 2수소나트륨·2H<sub>2</sub>O : 62.4g, 인산 수소나트륨·12H<sub>2</sub>O 143.3g 을 이온 교환수 : 7794.3g 에 용해시킨 용액에 아세트니트릴 : 2000g 을 혼합한 용액을 사용하였다.

검출기 : Viscotek사 제조 트리플 검출기 Model 302

광산란 검출기 : 직각 광산란 : 90° 산란 각도, 저각도 광산란 : 7° 산란 각도, 셀 용량 : 18 $\mu$ l, 파장 : 670nm

표준 시료 : 토소 주식회사 제조 폴리에틸렌글리콜 SE-8 (Mw107000) 을 사용하고, 그 dn/dc 를 0.135ml/g, 사용 용리액의 굴절률을 1.333 으로 하여 장치 정수를 결정하였다.

투입량

표준 시료 : 폴리머 농도가 0.2vol% 가 되도록 상기 용리액에서 용해시킨 용액을 100 $\mu$ l 주입

샘플 : 폴리머 농도가 1.0vol% 가 되도록 상기 용리액에서 용해시킨 용액을 100 $\mu$ l 주입

유속 : 0.8mL/min

칼럼 온도 : 40℃

중합체의 중량 평균 분자량 측정 방법 (2) 에 의해 측정된 중량 평균 분자량을, Mw2 라고도 한다.

(제조예 1)

[다관능 메르캡탄 (A) 의 제조]

온도계, 교반기, 질소 도입관, 및 증류관을 갖춘 반응기에, 펜타에리트리톨 200질량부, 티오글리콜산 412질량부 및 p-톨루엔술포산 1.0질량부를 주입, 100℃ ~ 130℃ 까지 승온하고, 탈수 반응으로 생성되는 물을 증류 제거하면서 반응시켰다. 강온 후에 수산화 나트륨으로 중화·수세하여, 다관능 메르캡탄 (A) 506질량부를 얻었다 (수율 95%).

(제조예 2)

[시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (1) 의 제조]

온도계, 교반기, 적하 장치, 질소 도입관, 및 냉각관을 갖춘 반응기에, 이온 교환수 450질량부를 주입하고, 80℃ 로 승온하였다. 다음으로, 에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰 수가 25몰인 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트를 66.7% 와 메타크릴산 13.3% 를 함유한 수용액 675.00질량부, 이온 교환수 15.82질량부, 및, 다관능 메르캡탄 (A) 9.18질량부를 혼합한 용액을 4시간, 그리고, 이온 교환수 43.63질량부와 과황산 암모늄 6.37질량부를 혼합한 용액을 5시간에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 80℃ 로 유지한 채로 1시간 숙성하고 나서 냉각하고, 30% 수산화 나트륨 수용액을 첨가하여 pH7 로 조정하여, 상기 Mw1 이 20800, 상기 Mw2 가 51300 인 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (1) 의 수용액 (고형분 농도 45%), 즉 본 발명의 시멘트 혼화제 (1) 를 얻었다.

(제조예 3)

[시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (2) 의 제조]

온도계, 교반기, 적하 장치, 질소 도입관, 및 냉각관을 갖춘 반응기에, 이온 교환수 450질량부를 주입하고, 80℃ 로 승온하였다. 다음으로, 에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰 수가 25몰인 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트를 66.7% 와 메타크릴산 13.3% 를 함유한 수용액 675.00질량부, 이온 교환수 14.20질량부, 및, 다관능 메르캡탄 (A) 10.80질량부를 혼합한 용액을 4시간, 그리고, 이온 교환수 43.63질량부와 과황산 암모늄 6.37질량부를 혼합한 용액을 5시간에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 80℃ 로 유지한 채로 1시간 실시하고 나서 냉각하여, 30% 수산화 나트륨 수용액을 첨가하여 pH7 로 조정하고, 상기 Mw1 이 16600, 상기 Mw2 가 33800 인 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (2) 의 수용액 (고형분 농도 45%), 즉 본 발명의 시멘트 혼화제 (2) 를 얻었다.

(제조예 4)

[시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (3) 의 제조]

온도계, 교반기, 적하 장치, 질소 도입관, 및 냉각관을 갖춘 반응기에, 이온 교환수 450질량부를 주입하고, 80℃ 로 승온하였다. 다음으로, 에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰 수가 25몰인 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트를 66.7% 와 메타크릴산 13.3% 를 함유한 수용액 675.00질량부, 이온 교환수 14.20질량부, 및, 다관능 메르캅탄 (A) 5.40질량부를 혼합한 용액을 4시간, 그리고, 이온 교환수 43.63질량부와 과황산 암모늄 6.37질량부를 혼합한 용액을 5시간에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 80℃ 로 유지한 채로 1시간 실시하고 나서 냉각하여, 30% 수산화 나트륨 수용액을 첨가하여 pH7 로 조정하고, 상기 Mw1 이 41800, 상기 Mw2 가 103100 인 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (3) 의 수용액 (고형분 농도 45%), 즉 본 발명의 시멘트 혼화제 (3) 를 얻었다.

(제조예 5)

[시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (4) 의 제조]

온도계, 교반기, 적하 장치, 질소 도입관, 및 냉각관을 갖춘 반응기에, 이온 교환수 450질량부를 주입하고, 80℃ 로 승온하였다. 다음으로, 에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰 수가 25몰인 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트를 66.7% 와 메타크릴산 13.3% 를 함유한 수용액 675.00질량부, 이온 교환수 14.20질량부, 및, 다관능 메르캅탄 (A) 7.56질량부를 혼합한 용액을 4시간, 그리고, 이온 교환수 43.63질량부와 과황산 암모늄 6.37질량부를 혼합한 용액을 5시간에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 80℃ 로 유지한 채로 1시간 실시하고 나서 냉각하여, 30% 수산화 나트륨 수용액을 첨가하여 pH7 로 조정하고, 상기 Mw1 이 26500, 상기 Mw2 가 65300 인 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (4) 의 수용액 (고형분 농도 45%), 즉 본 발명의 시멘트 혼화제 (4) 를 얻었다.

(제조예 6)

[시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (5) 의 제조]

온도계, 교반기, 적하 장치, 질소 도입관, 및 냉각관을 갖춘 반응기에, 이온 교환수 450질량부를 주입하고, 80℃ 로 승온하였다. 다음으로, 에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰 수가 25몰인 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트를 66.7% 와 메타크릴산 13.3% 를 함유한 수용액 675.00질량부, 이온 교환수 14.20질량부, 및, 다관능 메르캅탄 (A) 2.70질량부를 혼합한 용액을 4시간, 그리고, 이온 교환수 43.63질량부와 과황산 암모늄 6.37질량부를 혼합한 용액을 5시간에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 80℃ 로 유지한 채로 1시간 실시하고 나서 냉각하여, 30% 수산화 나트륨 수용액을 첨가하여 pH7 로 조정하고, 상기 Mw1 이 77500, 상기 Mw2 가 193000 인 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (5) 의 수용액 (고형분 농도 45%), 즉 본 발명의 시멘트 혼화제 (5) 를 얻었다.

(비교 제조예 1)

[시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (비교 1) 의 제조]

온도계, 교반기, 적하 장치, 질소 도입관, 및 냉각관을 갖춘 반응기에, 이온 교환수 450질량부를 주입하고, 80℃ 로 승온하였다. 다음으로, 에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰 수가 25몰인 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트를 66.7% 와 메타크릴산 13.3% 를 함유한 수용액 675.00질량부, 이온 교환수 20.10질량부, 및, 3-메르캅토프로피온산 6.40질량부를 혼합한 용액을 4시간, 그리고, 이온 교환수 43.63질량부와 과황산 암모늄 6.21질량부를 혼합한 용액을 5시간에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 80℃ 로 유지한 채로 1시간 숙성하고 나서 냉각하여, 30% 수산화 나트륨 수용액을 첨가하여 pH7 로 조정하고, 상기 Mw1 이 23500, 상기 Mw2 가 66700 인 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (비교 1) 의 수용액 (고형분 농도 45%), 즉 시멘트 혼화제 (비교 1) 를 얻었다.

(비교 제조예 2)

[시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (비교 2) 의 제조]

온도계, 교반기, 적하 장치, 질소 도입관, 및 냉각관을 갖춘 반응기에, 이온 교환수 450질량부를 주입하고, 80℃ 로 승온하였다. 다음으로, 에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰 수가 25몰인 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트를 66.7% 와 메타크릴산 13.3% 를 함유한 수용액 675.00질량부, 이온 교환수 20.10질량부, 및, 3-메르캅토프로피온산 8.1질량부를 혼합한 용액을 4시간, 그리고, 이온 교환수 43.63질량부와 과황산 암모늄 6.21질량부를 혼합한 용액을 5시간에 걸쳐 적하하

였다. 그 후, 80℃ 로 유지한 채로 1시간 숙성하고 나서 냉각하여, 30% 수산화 나트륨 수용액을 첨가하여 pH7 로 조정하고, 상기 Mw1 이 18600, 상기 Mw2 가 47400 인 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (비교 2) 의 수용액 (고형분 농도 45%), 즉 시멘트 혼화제 (비교 2) 를 얻었다.

(비교 제조예 3)

[시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (비교 3) 의 제조]

온도계, 교반기, 적하 장치, 질소 도입관, 및 냉각관을 갖춘 반응기에, 이온 교환수 450질량부를 주입하고, 80℃ 로 승온하였다. 다음으로, 에틸렌옥사이드의 평균 부가 물 수가 25몰인 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트를 66.7% 와 메타크릴산 13.3% 를 함유한 수용액 675.00질량부, 이온 교환수 20.10질량부, 및, 3-메르캅토프로피온산 5.0질량부를 혼합한 용액을 4시간, 그리고, 이온 교환수 43.63질량부와 과황산 암모늄 6.21질량부를 혼합한 용액을 5시간에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 80℃ 로 유지한 채로 1시간 숙성하고 나서 냉각하여, 30% 수산화 나트륨 수용액을 첨가하여 pH7 로 조정하고, 상기 Mw1 이 30300, 상기 Mw2 가 80900 인 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (비교 3) 의 수용액 (고형분 농도 45%), 즉 시멘트 혼화제 (비교 3) 를 얻었다.

(비교 제조예 4)

[시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (비교 4) 의 제조]

온도계, 교반기, 적하 장치, 질소 도입관, 및 냉각관을 갖춘 반응기에, 이온 교환수 46.39질량부를 주입하고, 교반하에 반응기 내를 질소 치환하여, 질소 분위기 하에서 70℃ 까지 가열하였다. 다음으로, 에틸렌옥사이드의 평균 부가 물수가 10 몰인 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트 49.37질량부, 메타크릴산 13.11질량부, 3-메르캅토프로피온산 0.83질량부, 이온 교환수 15.62질량부로 이루어진 수용액을 4시간에 걸쳐 적하하였다. 이 적하와 동시에 5.2% 과황산 암모늄 수용액 13.88질량부를 5시간에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 1시간 계속하여 70℃ 로 온도를 유지하고 반응을 완료하였다. 그 후, 중합 반응 온도 이하의 온도 (30℃) 에서 수산화 나트륨 수용액을 사용하여 반응 용액을 pH7 로 중화하고, 상기 Mw1 이 약 18500, 상기 Mw2 가 58700 인 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (비교 4) 의 수용액 (고형분 농도 40%), 즉 시멘트 혼화제 (비교 4) 를 얻었다.

(비교 제조예 5)

[H-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>13</sub>-(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>10</sub>-OCH<sub>3</sub> 의 제조]

온도계, 교반기, 원료 도입관, 및 질소 도입관을 갖춘 반응기에 폴리 (n=10) 에틸렌글리콜모노메틸에테르 1100질량부, 수산화 칼륨 0.5질량부를 주입하고, 반응기 내를 질소 치환한 후, 120℃ 로 승온하고, 이 온도를 유지하면서 프로필렌옥사이드 235질량부를 3시간에 걸쳐 투입하였다. 투입 후, 추가로 120℃ 에서 2 시간 숙성한 후, 다시 반응기 내를 질소 치환하고 나서, 120℃ 로 유지하면서 에틸렌옥사이드 1165질량부를 3시간에 걸쳐 투입하였다. 투입 후 추가로 120℃ 에서 1 시간 숙성하여, 수산기가 48mg·KOH/g 의 알킬렌글리콜모노메틸에테르를 얻었다.

[단량체 (a-1) 의 제조]

온도계, 교반기, 질소 도입관, 및 축합수 분리관을 갖춘 반응기에, 상기 서술과 같이 하여 얻어진 알킬렌글리콜모노메틸에테르 2203질량부, 메타글리콜산 450질량부, 파라톨루엔술폰산 1수화물 59질량부, 페노티아진 0.5질량부, 및, 공비 용매로서 시클로헥산 265질량부를 주입, 115℃ 로 유지하면서 축합수를 분리하여 20시간 가열하고 에스테르화를 실시하였다. 에스테르화율 99% (알킬렌글리콜모노메틸에테르의 전화율) 에서, 이온 교환수 556질량부와 30% 수산화 나트륨 용액 46 질량부를 첨가한 후, 다시 승온하여, 공비에 의해 시클로헥산을 제거하고 나서, 이온 교환수를 첨가하여, 표 1 에 나타난 단량체 (a-1) 의 구조를 가지는 에스테르화물 (a-1) 을 70% 로 미반응의 메타크릴산 10% 를 함유하는 화합물의 수용액을 얻었다.

[시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (비교 5) 의 제조]

온도계, 교반기, 적하 장치, 질소 도입관, 및 냉각관을 갖춘 반응기에, 이온 교환수 50질량부를 주입하고, 80℃ 로 승온하였다. 다음으로, 상기 단량체 (a-1) 의 구조를 가지는 에스테르화물 (a-1) 을 70% 와 미반응의 메타크릴산 10% 를 함유하는

혼합물의 수용액 203질량부, 메타크릴산 17.6질량부, 이온 교환수 76.6질량부, 및, 3-메르캅토프로피온산 2.8질량부를 혼합한 용액을 4 시간, 그리고, 이온 교환수 47.9질량부와 과황산 암모늄 2.1질량부를 혼합한 용액을 5시간에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 80℃ 로 유지한 채로 1시간 숙성하고 나서 냉각하여, 30% 수산화 나트륨 수용액을 첨가하여 pH7 로 조정하고, 추가로 이온 교환수를 첨가하여, 상기 Mw1 이 14000, 상기 Mw2 가 46300 인 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (비교 5) 의 수용액 (고형분 농도 20%) 을 얻었다.

[시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (비교 6) 의 제조]

온도계, 교반기, 적하 장치, 질소 도입관, 및 냉각관을 갖춘 반응기에, 물 597.4질량부를 주입하고, 교반하에 반응기 내를 질소 치환하여, 질소 분위기 하에서 75℃ 까지 가열하였다. 에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰수가 6 인 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트 633.1질량부, 메타크릴산 167.2질량부, 3-메르캅토프로피온산 9.2질량부, 물 165.5질량부를 혼합한 모노머 수용액을 5 시간, 그리고, 11.1% 과황산 암모늄 수용액 84.0질량부를 6시간에 걸쳐 반응 용기에 적하하고, 11.1% 과황산 암모늄 수용액 적하 완료후, 추가로 1 시간 계속하여 75℃ 로 온도를 유지하고, 중합 반응을 완결시켜, 30% 수산화 나트륨 수용액으로 pH7.0 까지 중화하여, 상기 Mw1 이 15000, 상기 Mw2 가 48100 인 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (비교 6) 의 수용액을 얻었다.

[시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (비교 7) 의 제조]

온도계, 교반기, 적하 장치, 질소 도입관 및 냉각관을 갖춘 반응기에 폴리에틸렌이민에틸렌옥사이드 첨가물 (Mw600 의 폴리에틸렌이민의 활성 수소에 에틸렌옥사이드 평균 부가 몰 수 3 몰 부가한 화합물) 600질량부, 메톡시논 0.123질량부, 아세트산 18.45질량부를 주입하여 30분간 90~95℃ 를 유지하였다. 그 후 90~95℃ 를 유지한 채, 글리시딜메타크릴레이트 47.35질량부를 60분에 걸쳐 반응 용기에 적하하였다. 그 후 90~95℃ 를 1 시간 유지하고, 그 후 65℃ 로 승온하여 물 990.4질량부, 메타크릴산 78.6질량부를 투입하고 pH 를 7.0 으로 조정하여 폴리에틸렌이민에틸렌옥사이드 부가물 단량체 1 을 합성하였다.

온도계, 교반기, 적하 장치, 질소 도입관 및 냉각관을 갖춘 반응기에 물 1100질량부를 주입하고, 교반하에 반응기 내를 질소 치환하여, 질소 분위기 하에서 70℃ 까지 가열하였다. 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트 (에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰 수 4) 1286.3질량부, 메타크릴산 192.2질량부, 물 192.9질량부 및 연쇄 이동제로서 3-메르캅토프로피온산 65.6질량부를 혼합한 모노머 수용액, 및 상기 폴리에틸렌이민에틸렌옥사이드 부가물 단량체 1 의 1013질량부를 각각 4 시간, 14.8% 과황산 암모늄 수용액 352질량부를 5시간에 걸쳐 반응 용기에 적하하고, 14.8% 과황산 암모늄 수용액 적하 완료후, 추가로 1 시간 계속하여 70℃ 로 온도를 유지하고, 중합 반응을 완결시켜, 30% 수산화 나트륨 수용액으로 pH7.0 까지 중화하여, 상기 Mw1 이 9000, 상기 Mw2 가 28900 인 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (비교 7) 의 수용액을 얻었다.

[시멘트 혼화제 (비교 5) 의 제조]

상기와 같이 하여 얻은 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (비교 5) 를 150질량부와, 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (비교 6) 를 94.89질량부와, 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체 (비교 7) 를 22.75질량부와, 표 1 에 나타나는 구조를 가지는 혼화제 C 를 13.65질량부를 혼합하여, 시멘트 혼화제 (비교 5) 를 얻었다.

[표 1]

단량체 혹은 혼화제	구조식 혹은 설명
단량체 (a-1)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{13}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}-\text{CH}_3$
혼화제 (C)	폴리에틸렌이민(Mw=600) 의 아민기 유래의 활성 수소 (-NH) 1 당량에 대해, 에틸렌옥사이드를 3 몰, 다음으로 프로필렌옥사이드를 6 몰, 추가로 에틸렌옥사이드를 17 몰 부가시킨 폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물

시멘트 혼화제 (1)~(4), (비교 1)~(비교 3) 의 Mw1, Mw2, Mw2/Mw1 의 값을 이하의 표 2 에 나타낸다.

[표 2]

시멘트 혼화제 조성물 NO.	Mw1	Mw2	Mw2/Mw1
(1)	20800	51300	2.47
(2)	16600	33800	2.04
(3)	41800	103100	2.47
(4)	26500	65300	2.46
(5)	77500	193000	2.49
(비교 1)	23500	66700	2.84
(비교 2)	18600	47400	2.55
(비교 3)	30300	80900	2.67
(비교 4)	18500	58700	3.17
(비교 5)	14000	46300	3.31
(비교 6)	15000	48100	3.21
(비교 7)	9000	28900	3.21

(실시에 1, 2 및 비교예 1)

제조예 2, 3 및 비교 제조예 1 로 얻어진 시멘트 혼화제 (1), (2), (비교 1)을 사용하여, 표 3 에 나타내는 배합으로 모르타르를 조제·혼련하고, 본 발명의 시멘트 조성물 (1), (2), (비교 1) 을 얻었다. 얻어진 시멘트 조성물 (1), (2), (비교 1) 을 사용하여 모르타르 시험을 실시했다.

[모르타르 시험 방법]

실시에 1, 2 및 비교예 1 로 가리킨 시멘트 혼화제 (1), (2), (비교 1) 을 사용하여, 표 3 에 나타내는 배합으로 모르타르를 조제·혼련하고, 슬럼프 플로우값과 삼으로 섞었을 때의 점성을 평가했다. 결과를 표 4 에 나타냈다.

#### 모르타르 배합

[표 3]

W/C (질량%)	배합 단위량 (중량부)		
	세골재	물	시멘트
33.3	600	200	600

시멘트 : 타이헤이요오 시멘트사 제조 : 보통 포트랜드 시멘트

세골재 : 토요우라산 표준모래

시멘트 질량에 대한 시멘트 혼화제 배합량은, 혼화제의 고형 분량으로 계산하고, % 표시로 표 3 에 나타냈다.

#### 혼련 조건

상기 배합에서, HOBART 믹서에 시멘트와 세골재를 투입하여 회전 1 에서 30초 혼련하고, 다음으로 시멘트 혼화제를 배합한 물을 첨가하여 회전 1 에서 30초 혼련하고, 추가로 회전 2 에서 60초간 혼련한 후에 벽면 부착물을 긁어 떨어뜨리고, 추가로 회전 2 에서 60초 혼련하는 것으로, 모르타르를 제조했다.



## 평가 방법 및 평가 기준

얻어진 모르타르의 슬럼프 플로우값은, 일본 공업 규격 (JIS A 1101, 1128, 6204) 에 준거하여 실시하였다. 모르타르의 점성은, 삽을 사용하여 재형성했을 때의 감각을 나타내고, 점성이 특히 낮아 작업성이 특히 양호한 것을 ◎ 로 하고, 점성이 충분히 낮아 작업성이 양호한 것을 ○ 로 하며, 점성이 너무 커 작업성이 나쁜 것을 × 로 하였다.

## 평가 결과

[표 4]

	시멘트 혼화제 조성물 NO.	첨가량 (고형분% 대 시멘트 질량)	모르타르 플로우(mm)	모르타르 상태
실시에 1	(1)	0.12	201	○
실시에 2	(2)	0.12	185	◎
비교예 1	(비교 1)	0.12	199	×

실시에 1 에 나타난 본 발명의 시멘트 조성물 (1) 은, 표 2 에 나타난 평가 결과로부터 분명한 것과 같이, 비교예 1 의 시멘트 조성물 (비교 1) 과 동일한 첨가량으로 동일한 모르타르 플로우값으로 되어 있으므로 유동성은 동등하고, 모르타르의 점성이 시멘트 조성물 (비교 1) 보다 낮아 상태, 작업성 면에서 우수하다. 이것은 즉, 실시에 1 에서 사용한 본 발명의 시멘트 혼화제 (1) 의 감수성이 비교예 1 에서 사용한 본 발명의 시멘트 혼화제 (비교 1) 의 감수성과 동등한 것과, 시멘트 조성물의 점성을 저감하는 효과가 시멘트 혼화제 (1) 가 우수한 것을 나타내고 있다.

한층 더 특기해야 할 것은, 실시에 2 에 나타난 본 발명의 시멘트 조성물 (2) 은, 표 4 에 나타난 평가 결과로부터 분명한 것과 같이, 비교예 1 의 시멘트 조성물 (비교 1) 과 동일한 첨가량으로 모르타르 플로우값은 작게 되어 있는데, 모르타르의 점성이 시멘트 혼화제 (비교 1) 보다 큰 폭으로 낮게 되어 있어 상태, 작업성 면에서 현저하게 우수한 것이다. 이것은 즉, 실시에 2 에서 사용한 본 발명의 시멘트 혼화제 (2) 의 시멘트 조성물의 점성을 저감하는 효과가 시멘트 혼화제 (비교 1) 보다 크게 우수한 것을 나타낸다.

(실시에 3~7 및 비교예 2~6)

제조예 2~6 및 비교 제조예 1~5 에서 얻어진 시멘트 혼화제 (1)~(5), (비교 1)~(비교 5) 를 사용하여, 하기에 나타난 배합으로 콘크리트를 조합·혼련하고, 본 발명의 시멘트 조성물 (3)~(7), (비교 2)~(비교 6) 을 얻었다. 얻어진 시멘트 조성물 (3)~(7), (비교 2)~(비교 6) 을 사용하여 콘크리트 시험을 실시하였다.

### [콘크리트 시험 방법]

제조예 2~6 및 비교 제조예 1~5 에서 얻어진 시멘트 혼화제 (1)~(5), (비교 1)~(비교 5) 를 사용하여, 하기에 나타난 배합으로 콘크리트를 조합·혼련하고, 혼련 직후 및 경과 후의 슬럼프 플로우값과, 삽으로 섞었을 때의 작업성을 평가하였다. 결과를 표 5 에 나타내었다.

### 콘크리트 배합

배합 단위량은, 물 : 172kg/m<sup>3</sup>, 시멘트 (타이헤이요오 시멘트사 제조 보통 포틀랜드 시멘트) : 573.3kg/m<sup>3</sup>, 조골재 (오우메산 파석) : 861.5kg/m<sup>3</sup>, 세골재 (오오이가와계 천사 (川砂) 와 치바현 키미즈 모래의 혼합물, 혼합비는 질량비로 오오이가와:키미즈=80:20) : 739.4kg/m<sup>3</sup> 로 하였다.

소포제인 마이크로에어 MA404 (포조리스 물산 제조) 를 시멘트 질량에 대해 0.02 질량%, 및, AE제인 마이크로에어 MA202 (포조리스 물산 제조) 를 시멘트 질량에 대해 0.003 질량% 를 배합하였다.

시멘트 질량에 대한 시멘트 혼화제의 배합량은, 혼화제의 고형분량으로 계측하고, % (질량%) 표시로 표 5 에 나타내었다.

## 콘크리트 제조 조건

상기 배합에서, 50L 이축 강제 반죽 믹서에 시멘트 및 세골재를 투입하여 10 초간 공 (空) 반죽을 실시하고, 다음으로, 시멘트 혼화제를 배합한 물을 첨가하여 90초간 혼련을 실시한 후, 조골재를 투입하여 추가로 90초간 혼련하여, 콘크리트를 제조하였다.

## 평가 방법 및 평가 기준

얻어진 콘크리트의 슬럼프 플로우값, 공기량의 측정은 일본 공업 규격 (JIS A1101, 1128, 6204) 에 준거하여 실시하였다. 콘크리트의 작업성은, 삽을 사용하여 섞었을 때의 감각을 나타내고, 1점~5점의 점수로 평가하였다. 즉, 가장 작업성이 좋은 것이 5점이고, 가장 작업성이 나쁜 것이 1점이다.

[표 5]

	시멘트 혼화제 조성물 No.	첨가량 (고형 분% 대 시멘 트 질량)	혼련 직후		혼련 5분 후		혼련 30분 후	
			플로우값 (mm)	작업성	플로우값 (mm)	작업성	플로우값 (mm)	작업성
실시예3	(1)	0.18	560	5	540	5	390	3
실시예4	(2)	0.18	635	5	628	5	505	4
실시예5	(3)	0.18	440	3	388	3	290	2
실시예6	(4)	0.18	510	4	473	3	320	3
실시예7	(5)	0.18	410	3	353	3	275	2
비교예2	(비교1)	0.16	595	3	505	2	283	1
비교예3	(비교2)	0.16	533	2	470	2	288	1
비교예4	(비교3)	0.16	423	1	365	1	280	1
비교예5	(비교4)	0.22	515	2	580	4	540	3
비교예6	(비교5)	0.40	510	2	645	4	653	2

표 5 에 나타난 콘크리트 시험 결과로부터, 이하의 것이 명백해진다.

실시예 3~실시예 7 의 콘크리트는, 플로우값은 각각 상이하지만, 전부 혼련 직후의 콘크리트 점성이 낮고, 그 작업성은 비교예 2~6 의 콘크리트와 동등 이하이며, 비교예 5, 6 보다도 적은 첨가량이라도, 시간 경과에 의한 충분한 작업성을 나타낼 수 있다. 특기해야 할 점은, 실시예 3 및 실시예 4 의 콘크리트 상태가 비교예 2~6 의 콘크리트 상태보다 점성이 낮고 작업성이 현저하게 우수한 것과, 실시예 5~7 의 콘크리트는 비교예 2 의 콘크리트보다 플로우값이 작은 점에도 상관없이 동일 이상의 작업성을 가지는 것이다.

주쇄가 분기 구조를 가지는 시멘트 혼화제 조성물을 사용함으로써, 본 발명의 효과가 충분히 발휘되었다.

또한, 실시예 3~7 에서는 첨가량이 비교예 2~4 보다 많아지게 되어 있는데, 비교예 2~4 와 같이 첨가량이 적어지는 시멘트 혼화제는 단위 수량이 조금 늘어난 경우에 플로우값이 너무 커지는 등, 콘크리트 배합 등 제조조건에 너무 민감하기 때문에 취급하기 어렵고, 실시예 3~7 정도로 첨가량이 늘어나는 것은 오히려 바람직하다.

단위 수량의 영향이 어느 정도 표시되는가라는 것은 골재의 형태 등 콘크리트의 배합에 따라 상이해지는데, 예를 들어 실시예 3~7 및 실시예 2 의 콘크리트 배합에 있어서 단위 수량이 172kg/m<sup>3</sup> 에서 177kg/m<sup>3</sup> 로 증가한 경우에는, 시멘트 혼화제 : 비교 1 및 비교 2 에서는 혼련 직후의 플로우값이 50mm 이상 증가해버리므로 원하는 콘크리트 플로우값을 벗어나는 효과가 되지만, 본 발명의 시멘트 혼화제 1~4 에서는 플로우값이 40mm 이하밖에 증가하지 않으므로 원하는 콘크리트 플로우값에 가까운 결과를 얻을 수 있다.

단, 비교예 5 나 비교예 6 과 같이 첨가량이 대폭 증가하는 것은 경제성이 나쁠 뿐만 아니라, 그러한 시멘트 혼화제는 시멘트 분산력이 모자라기 때문에 혼련 직후의 콘크리트 점성이 높아지므로 작업성이 나쁘고, 시간 경과상 플로우값이 증가하므로 유동성을 관리하기 어렵다는 문제가 있다.

이상으로부터, 실시예 3~7 에서 나타나는 본 발명의 시멘트 혼화제 (1)~(5) 는, 혼련 직후 및 시간 경과 후의 작업성이 현저하게 우수하고, 또한 경제성을 그다지 희생하는 일도 없으며, 오히려 콘크리트 제조건의 변동에 둔감함도 기대할 수 있다.

### 발명의 효과

본 발명은, 신규인 중합체 구조를 가지고, 시멘트에 대한 첨가량이 첨가량이 증가되지 않고 작업성이 우수한 시멘트 조성물을 제공, 및 슬럼프가 비교적 작은 시멘트 조성물에 대해서도 충분한 작업성을 부여할 수 있는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체와, 그 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체를 필수 성분으로서 함유하는 시멘트 혼화제와, 그 시멘트 혼화제와 시멘트를 필수 성분으로서 함유하는 시멘트 조성물, 및 그 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 중합체의 제조 방법을 제공한다.