(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0001231
(43) 공개일자 2014년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/10 (2006.01) *C08F 220/28* (2006.01)
C08F 218/08 (2006.01) *C08F 222/06* (2006.01)
C04B 24/26 (2006.01) *B01F 17/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7015903
(22) 출원일자(국제) 2011년12월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년06월19일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/073418
(87) 국제공개번호 WO 2012/084954
국제공개일자 2012년06월28일
(30) 우선권주장
10196978.0 2010년12월24일
유럽특허청(EPO)(EP)

전체 청구항 수 : 총 15 항

(71) 출원인
시카 테크놀러지 아게
스위스, 체하-6340 바르, 쭈게르스트라세 50
(72) 발명자
수슬러, 율리
스위스 운터렝스트링언, 씨에이치-8103 비덴뷜스트라쎄 15
프룬즈, 루카스
스위스 취리히 씨에이치-8057 무어비에센스트라쎄 29
짐머만, 요르그
스위스 빈터투어 씨에이치-8400 요나 푸러 스트라쎄 108
(74) 대리인
특허법인아주양헌

(54) 발명의 명칭 **말레산, 알릴 에터 및 아세트산 비닐로 제조된 중합체, 상기 중합체의 제법 및 상기 중합체의 용도**

(57) 요 약

본 발명은 말레산 또는 그의 유도체, 알릴 에터 및 아세트산 비닐로 제조된 빗살형상 중합체, 그리고 10℃ 내지 50℃의 반응 온도에서 자유-라디칼 중합에 의한 그의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 수압식 경화 조성물의 가공성을 개선시키기 위한 이러한 빗살형상 중합체의 용도에 관한 것이다.

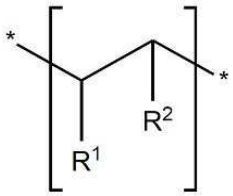
특허청구의 범위

청구항 1

중합체 **P**로서,

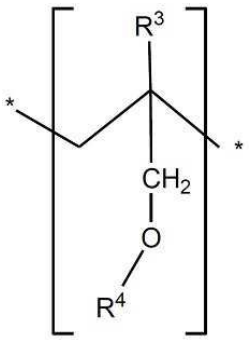
e. *m* ㏖ %의 하기 화학식 I의 적어도 하나의 구조 단위 **A**;

[화학식 I]



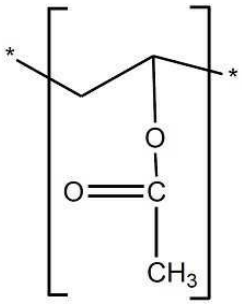
f. *n* ㏖ %의 화학식 II의 적어도 하나의 구조 단위 **B**;

[화학식 II]



g. *o* ㏖ %의 화학식 III의 적어도 하나의 구조 단위 **C**;

[화학식 III]

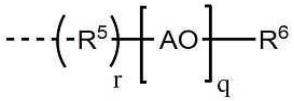


및 선택적으로

h. *p* ㏖ %의 적어도 하나의 추가의 구조 단위 **D**를 포함하되,

식 중, R^1 및 R^2는 이 점에 있어서 서로 독립적으로 각각 COO^-M 또는 $COOR^4$를 나타내고,

R^3은 H 또는 CH_3를 나타내며,

R^4는  을 나타내고,

R^5는 1 내지 6개의 C 원자를 지니는 알킬렌기를 나타내며,

R^6은 H, 바람직하게는 1 내지 20개의 C 원자를 지니는 알킬기, 바람직하게는 7 내지 20개의 C 원자를 지니는 알킬아릴기를 나타내고;

치환기 A는 서로 독립적으로 C2 내지 C4 알킬렌기를 나타내며, 아래첨자 q는 2 내지 300의 값을 나타내고, 아래첨자 r은 0 내지 1의 값을 나타내며;

M은 양이온, 바람직하게는 H^+, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 2가 혹은 3가 금속 이온, NH_4^+, 또는 유기 암모늄, 특히 바람직하게는 H^+, Na^+, $Ca^{++}/2$, $Mg^{++}/2$, NH_4^+ 또는 유기 암모늄이고;

m, *n*, *o*, *p*는 서로 독립적으로 숫자이며, 합계 *m*+*n*+*o*+*p*가 100이고, *m*>0, *n*>0, *o*>0 및 *p*≥0이며;

*m*은 20 내지 85이고,

*n*은 10 내지 50이며,

*o*는 5 내지 50이고,

*p*는 0 내지 20인 것인 중합체 **P**.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체 **P**는 15,000 내지 50,000 g/mol의 평균 분자량 M_n을 지니는 것을 특징으로 하는 중합체 **P**.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합체 **P**는 0.5 내지 2.5의 비 *m*/(*n*+*o*+*p*)를 지니는 것을 특징으로 하는 중합체 **P**.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 **P**는 2.5 내지 4의 *m*/*o*를 지니는 것을 특징으로 하는 중합체 **P**.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 **P**는 1.5 내지 3의 비 *m*/*o*를 지니는 것을 특징으로 하는 중합체 **P**.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 중합체 **P**를 제조하는 방법.

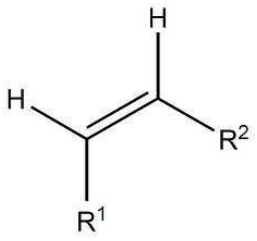
청구항 7

제6항에 있어서,

10℃ 내지 50℃, 바람직하게는 15℃ 내지 35℃의 반응 온도에서 자유-라디칼 중합용 개시제의 존재 하에,

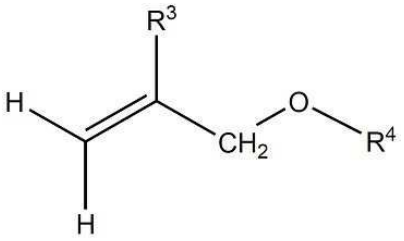
i) *m*′ mol %의, 말레산 무수물 또는 화학식 IV의 화합물인 적어도 하나의 화합물 **A'**;

[화학식 IV]



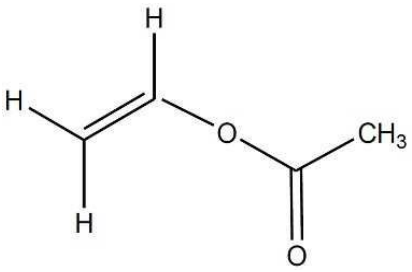
ii) *n′* mol %의 하기 화학식 V의 적어도 하나의 화합물 **B'**;

[화학식 V]



iii) *o′* mol %의 하기 화학식 VI의 적어도 하나의 화합물 **C'**;

[화학식 VI]



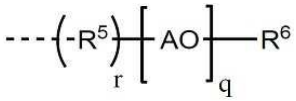
및 선택적으로

iv) *p′* mol %의 적어도 하나의 추가의 화합물 **D'**

의 자유-라디칼 중합 단계를 포함하되;

식 중, R^1 및 R^2는 이 점에 있어서 서로 독립적으로 각각 COO^-M 또는 $COOR^4$를 나타내고,

R^3은 H 또는 CH_3를 나타내며,

R^4는  을 나타내고,

R^5는 1 내지 6개의 C 원자를 지니는 알킬렌기를 나타내며,

R^6은 H, 바람직하게는 1 내지 20개의 C 원자를 지니는 알킬기, 바람직하게는 7 내지 20개의 C 원자를 지니는 알킬아릴기를 나타내고;

치환기 A는 서로 독립적으로 C2 내지 C4 알킬렌기를 나타내며, 아래첨자 q는 2 내지 300의 값을 나타내고, 아래첨자 r은 0 내지 1의 값을 나타내며;

M은 양이온, 바람직하게는 H^+, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 2가 혹은 3가 금속 이온, NH_4^+, 또는 유기 암모늄, 특히 바람직하게는 H^+, Na^+, $Ca^{++}/2$, $Mg^{++}/2$, NH_4^+ 또는 유기 암모늄이고;

m′, *n′*, *o′*, *p′* 는 서로 독립적으로 숫자이며, 합계 *m′+n′+o′+p′*가 100이고, *m′*>0, *n′*>0, *o′*>0 및 *p′*≥0이며;

*m′*는 20 내지 85이고,

*n′*는 10 내지 50이며,

*o′*는 5 내지 50이고,

*p′*는 0 내지 20인 것인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 자유-라디칼 중합용 개시제는 산화환원계-기반 개시제인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 산화환원계-기반 개시제는 환원제와 라디칼 형성제를 포함하되, 상기 환원제는 나트륨 하이드록시메탄설피네이트(롱갈리트(rongalite)), 알칼리 금속설파이트, 메타바이설파이트, 아스코르브산 및 케토에놀로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 라디칼 형성제는 퍼옥사이드 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비 $m'/(n'+o'+p')$는 0.5 내지 2.5인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 자유-라디칼 중합은 2 내지 4의 pH에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

수압식 경화 조성물의 가공성(workability)을 개선시키기 위한 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 중합체 P의 용도.

청구항 13

제12항에 있어서, EN 1015-3에 따라 측정된 상기 수압식 경화 조성물의 플로우 테이블 스프레드(flow table spread)는, 30분 후 10% 미만으로 감소하는 것인 용도.

청구항 14

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 중합체 P를 함유하는 수압식 경화 조성물.

청구항 15

연장된 가공성을 지니는 수압식 경화 조성물을 제조하는 방법으로서, 수압식 경화 바인더, 물 및 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 중합체 P가 배합되는 것인, 수압식 경화 조성물의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수압식 경화 시스템(hydraulically setting system)용의 첨가제, 특히 콘크리트 조성물용의 분산제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 말레산 또는 그의 유도체와 알릴 에터로 제조된 중합체들은 그들의 수분 저감 때문에 가소제로서 콘크리트 기술에서 상당한 오랫 동안 이용되어 왔다. 이러한 중합체가 시멘트 등과 같은 수압식 경화 조성물(hydraulically setting composition)에 첨가될 경우, 물의 양이 저감될 수 있으므로, 콘크리트의 안정성에 유리하다. 이들 중합체는 빗살형상 중합체 구조(comb polymer structure)를 지닌다. 종래 기술에서, 실질적으로 60℃ 이상의 온도가 예를 들어 미국 특허 공보 제6,388,038 B1호에서 일반적인 빗살형상 중합체를 제조하는데 이용된다.

[0003] 빗살형상 중합체에 기초한 공지된 가소제에 의한 특정 문제는, 장기 가공성(long-term workability)이 시간 경과에 따라서 신속하게 감소하므로, 수압식 경화 조성물이 단시간 후에 불량하게 작업가능하게 될 뿐이라고 하는 점이다.

발명의 내용

[0004] 따라서, 본 발명의 목적은 말레산 또는 그의 유도체와 알릴 에터로 제조되어 상기 단점을 지니지 않는 중합체를

제공하는데 있다. 수압식 경화 조성물에서 이용하기 위한 말레산 또는 그의 유도체 및 알릴 에터에 기반한, 전용의 또한 유리한 특성을 지니는 새로운 가소제가 제공되어야 한다. 이 중합체는 수압식 경화 조성물에서 개선된 가소 작용을 발휘할 것임에 틀림없다. 특히 본 발명의 기저에 있는 문제는 수압식 경화 조성물이 양호한 장기 가공성을 지닐 수 있게 하는 중합체를 제공하는데 있다.

[0005] 경이롭게도, 이제는 특허청구범위 제1항에 따른 중합체 및 제6항에 따른 방법에 의해 제조된 종합체가 상기 목적을 달성하는 것으로 판명되었다. 수압식 경화 조성물 중의 이러한 중합체는 장기 가공성의 개선과 또한 수분 저감의 개선 둘 모두를 가져온다.

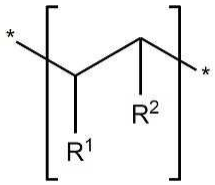
[0006] 본 발명의 기타 양상은 기타 독립 청구항의 주제이다. 본 발명의 특별히 바람직한 실시형태는 종속 청구항의 주제이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 본 발명은 이하를 포함하는 중합체 P에 관한 것이다:

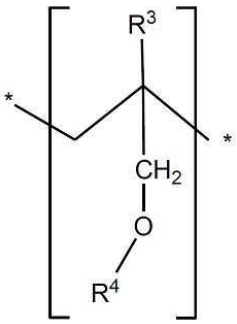
[0008] a. *m* mol %의 하기 화학식 I의 적어도 하나의 구조 단위 **A**;

[0009] [화학식 I]

[0010] 

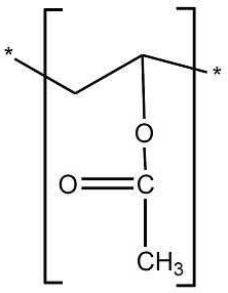
[0011] b. *n* mol %의 화학식 II의 적어도 하나의 구조 단위 **B**;

[0012] [화학식 II]

[0013] 

[0014] c. *o* mol %의 화학식 III의 적어도 하나의 구조 단위 **C**;

[0015] [화학식 III]

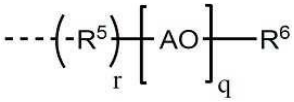
[0016] 

[0017] 및 선택적으로

[0018] d. *p* mol %의 적어도 하나의 추가의 구조 단위 **D**를 포함하되,

[0019] 식 중, R^1 및 R^2는 이 점에 있어서 서로 독립적으로 각각 COO^-M 또는 $COOR^4$를 나타내고,

[0020] R^3은 H 또는 CH_3를 나타내며,

[0021] R^4는  을 나타내고,

[0022] R^5는 1 내지 6개의 C 원자를 지니는 알킬렌기를 나타내며,

[0023] R^6은 H, 바람직하게는 1 내지 20개의 C 원자를 지니는 알킬기, 바람직하게는 7 내지 20개의 C 원자를 지니는 알킬아릴기를 나타내고;

[0024] 치환기 A는 서로 독립적으로 C2 내지 C4 알킬렌기를 나타내며, 아래첨자 q는 2 내지 300, 특히 2 내지 50의 값을 나타내고, 아래첨자 r은 0 내지 1의 값을 나타내며;

[0025] M은 양이온, 바람직하게는 H^+, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 2가 혹은 3가 금속 이온, NH_4^+, 또는 유기 암모늄, 특히 바람직하게는 H^+, Na^+, $Ca^{++}/2$, $Mg^{++}/2$, NH_4^+ 또는 유기 암모늄이고;

[0026] *m*, *n*, *o*, *p*는 서로 독립적으로 숫자이며, 그 합계 $m+n+o+p = 100$이고, $m>0$, $n>0$, $o>0$ 및 $p\geq 0$이며;

[0027] 여기서,

[0028] *m*은 20 내지 85, 바람직하게는 30 내지 60, 특히 바람직하게는 45 내지 55이고,

[0029] *n*은 10 내지 50, 바람직하게는 20 내지 35, 특히 바람직하게는 25 내지 30이며,

[0030] *o*는 5 내지 50, 바람직하게는 10 내지 30, 특히 바람직하게는 12.5 내지 25이고,

[0031] *p*는 0 내지 20, 바람직하게는 0 내지 10이다.

[0032] 본 명세서에서 "중합체"란 용어는, 다중반응(polyreaction)(중합)에 의해 제조된, 중합도, 분자량 및 사슬 길이의 관점에서는 상이하지만, 한편으로는 화학적으로 균일한 거대 분자의 집단을 포함한다. 상기 용어는, 한편으로는, 다중 반응으로부터의 이러한 거대분자의 집단의 유도체, 따라서, 특정 거대분자 상의 작용기의, 예를 들어, 첨가 혹은 치환 등과 같은 반응에 의해 얻어진 화합물을 포함하며, 화학적으로 균일하거나 화학적으로 불균일할 수 있다.

[0033] 본 명세서에서 "빗살형상 중합체"란 용어는, 곁사슬이 에스터 혹은 에터기를 통해서 결합되어 있는 선형 중합체 사슬(= 주 사슬)로 이루어진 빗살형상 중합체인 것으로 이해된다. 이 점에 있어서 곁사슬은, 비유적으로 말하면, "톱니"(teeth) 혹은 "빗살"(comb)을 형성한다.

[0034] COO^-M는, 한편으로는, 이온 M이 결합된 카복실레이트이고, 다른 한편으로는, 다가 이온 M의 경우에, 전하는 상대 이온에 의해 균형을 맞추어야 하는 것임은 당업자에게 명확하다.

[0035] 본 명세서에서 **P, A, A', B, B', C, C', D, D'** 등과 같은 굵은 활자체의 표기는 단지 읽을 때의 이해와 식별을 보다 좋게 하기 위한 것이다.

[0036] 구조 단위 **D**는 전형적으로 에틸렌 불포화된 카복실산 또는 그의 유도체, 특히 그의 염, 무수물, 에스터 혹은 아마이드의 중합에 의해 생기는 단위에 관한 것이다.

[0037] 적절한 구조 단위 **D**의 예는 메사콘산, 시트라콘산, 글루타콘산, 푸말산, 말레아믹산, 이타콘산, 비닐벤조산, 크로톤산 또는 상기 산의 무수물 혹은 그의 유도체, 특히 그의 염, 무수물, 에스터 또는 아마이드의 중합에 의해 생기는 단위이다. 모노카복실산 또는 그의 유도체, 특히 그의 염, 무수물, 에스터 혹은 아마이드가 바람직하다.

[0038] 추가로, 중합체 **P**가 5 ㏖ % 미만의 구조 단위 **D**를 지니거나 특히 구조 단위 **D**를 지니지 않는다면 유리할 수 있다.

[0039] 중합체 **P**는 바람직하게는 500 내지 200,000 g/㏖, 바람직하게는 5000 내지 70,000 g/㏖, 특히 바람직하게는 15,000 내지 50,000 g/㏖의 평균 분자량 M_n을 지닌다.

[0040] 추가로, 중합체 **P**가 0.5 내지 2.5, 특히 0.8 내지 1.2의 비 $m/(n+o+p)$를 지닌다면 유리하다.

[0041] 바람직하게는, 비 m/o는 중합체 **P** 중 2.5 내지 4이다. 2.5 내지 4의 비 m/o는, 수압식 경화 조성물의 장기 가공성을 증가시키는 특별히 양호한 결과가 얻어진다는 점에서 유리하다.

[0042] 1.5 내지 3의 비 m/o는, 플로우 테이블 스프레드(flow table spread)를 증가시키는 특별히 양호한 결과가 수압식 경화 조성물 중의 첨가 직후 얻어진다는 점에서 유리하다.

[0043] 바람직한 실시형태에 있어서, 중합체 **P**는, 각 경우에 해당 중합체 **P** 중의 구조 단위 **A**, **B** 및 **C** 의 전체 몰량에 의거해서,

[0044] 30 내지 60 mol %, 바람직하게는 45 내지 55 mol %의 화학식 I의 구조 단위 **A**;

[0045] 20 내지 35 mol %, 바람직하게는 25 내지 30 mol %의 화학식 II의 구조 단위 **B**;

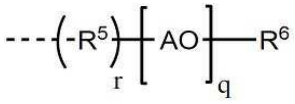
[0046] 10 내지 30 mol %, 바람직하게는 12.5 내지 25 mol %의 구조 단위 **C**를 포함한다.

[0047] 특별히 바람직한 실시형태에 있어서, 중합체 **P**는 앞서 바람직한 것으로 언급된 몰% 비를 지니는, 상기 구조 단위 **A**, **B** 및 **C**의 95중량% 초과, 바람직하게는 98중량% 초과량으로 이루어진다. 따라서, 중합체 **P**는, 구조 단위 **A**, **B** 및 **C** 외에도, 예를 들어 분자량 조절제로부터 생기는 추가의 구조 단위를 지닐 수 있다.

[0048] 다른 바람직한 실시형태에 있어서, 중합체 **P**에서,

[0049] R^1 및 R^2는 각각 COO^-M을 나타내고;

[0050] R^3은 H를 나타내며;

[0051] R^4는  을 나타내고,

[0052] R^5는 1 내지 6개의 C 원자를 지니는 알킬렌기를 나타내며,

[0053] R^6은 H, 바람직하게는 1 내지 20개의 C 원자를 지니는 알킬기를 나타내고, R^6은 특별히 CH_3를 나타내며;

[0054] 치환기 A는 서로 독립적으로 C2 내지 C4 알킬렌기를 나타내고, 아래첨자 q는 2 내지 300, 특히 2 내지 50의 값을 나타내며;

[0055] 아래첨자 r은 0 내지 1, 특히 0을 나타내고;

[0056] M은 양이온, 바람직하게는 H^+, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 2가 혹은 3가 금속 이온, NH_4^+, 또는 유기 암모늄, 특히 바람직하게는 H^+, Na^+, $Ca^{++}/2$, $Mg^{++}/2$, NH_4^+, 또는 유기 암모늄이며;

[0057] m은 30 내지 60, 바람직하게는 45 내지 65이고;

[0058] n은 20 내지 35, 바람직하게는 25 내지 30이며;

[0059] o는 10 내지 30, 바람직하게는 12.5 내지 25이고;

[0060] p는 0 내지 10, 바람직하게는 0이다.

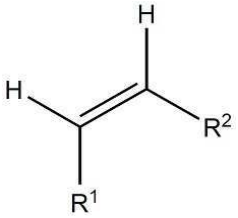
[0061] 다른 양상에 있어서, 본 발명은, 위에서 기재된 바와 같은, 중합체 **P**를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0062] 바람직한 실시형태에 있어서, 중합체 **P**를 제조하는 방법은,

[0063] 10℃ 내지 50℃, 바람직하게는 15℃ 내지 35℃의 반응 온도에서 자유-라디칼 중합용 개시제의 존재 하에,

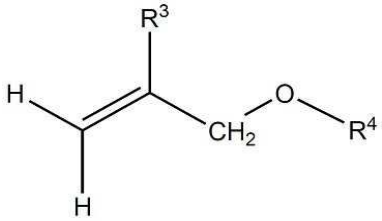
[0064] i) m' mol %의, 말레산 무수물 또는 화학식 IV의 화합물인 적어도 하나의 화합물 **A'**;

[0065] [화학식 IV]

[0066] 

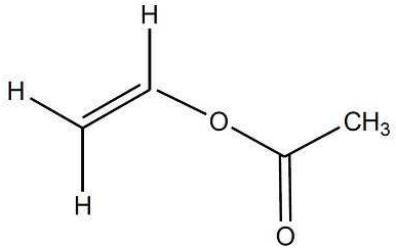
[0067] ii) *n'* mol %의 하기 화학식 V의 적어도 하나의 화합물 **B'**;

[0068] [화학식 V]

[0069] 

[0070] iii) *o'* mol %의 하기 화학식 VI의 적어도 하나의 화합물 **C'**;

[0071] [화학식 VI]

[0072] 

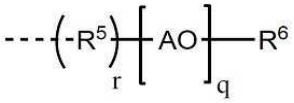
[0073] 및 선택적으로

[0074] iv) *p'* mol %의 적어도 하나의 추가의 화합물 **D'**

[0075] 의 자유-라디칼 중합 단계를 포함하는 중합체 **P**를 제조하는 방법이며;

[0076] 식 중, R^1 및 R^2는 이 점에 있어서 서로 독립적으로 각각 COO^-M 또는 $COOR^4$를 나타내고,

[0077] R^3은 H 또는 CH_3를 나타내며,

[0078] R^4는  을 나타내고,

[0079] R^5는 1 내지 6개의 C 원자를 지니는 알킬렌기를 나타내며,

[0080] R^6은 H, 바람직하게는 1 내지 20개의 C 원자를 지니는 알킬기, 바람직하게는 7 내지 20개의 C 원자를 지니는 알킬아릴기를 나타내고;

[0081] 치환기 A는 서로 독립적으로 C2 내지 C4 알킬렌기를 나타내며, 아래첨자 q는 2 내지 300, 특히 2 내지 50의 값을 나타내고, 아래첨자 r은 0 내지 1의 값을 나타내며;

[0082] M은 양이온, 바람직하게는 H^+, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 2가 혹은 3가 금속 이온, NH_4^+, 또는 유기 암모늄, 특히 바람직하게는 H^+, Na^+, $Ca^{++}/2$, $Mg^{++}/2$, NH_4^+ 또는 유기 암모늄이고;

[0083] *m'*, *n'*, *o'*, *p'* 는 서로 독립적으로 숫자이며, 합계 *m'+n'+o'+p'* = 100, 그리고 *m'*>0, *n'*>0, *o'*>0 및 *p'*≥0이고;

[0084] 여기서,

[0085] *m'*는 20 내지 85, 바람직하게는 30 내지 60, 특히 바람직하게는 45 내지 55이며,

[0086] *n'*는 10 내지 50, 바람직하게는 20 내지 35, 특히 바람직하게는 25 내지 30이고,

[0087] *o'*는 5 내지 50, 바람직하게는 10 내지 30, 특히 바람직하게는 12.5 내지 25이며,

[0088] *p'*는 0 내지 20, 바람직하게는 0 내지 10이다,

[0089] 본 명세서에서 "자유-라디칼 중합용 개시제" 또는 "자유-라디칼 개시제"란 용어는, 자유-라디칼 중합에 적합한, 문헌[CD Römpp Chemie Lexikon [Römpp's Chemical Lexicon], 9th edition, version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1995]에 있어서 개시제로서 기재된 바와 같은 화합물인 것으로 이해된다.

[0090] 또한, 상기 방법이 iv) *p'* mol %의 적어도 하나의 다른 화합물 **D'**를 지닌다면 유리할 수 있다.

[0091] 바람직하게는, 화합물 **D'**는, 위에서 바람직한 구조 단위 **D**인 것으로 언급된 바와 같이, 중합에 의해 구조 단위를 부여하는 화합물이다.

[0092] 그러나, 추가의 화합물 **D'**가 5 mol % 미만 사용되거나, 특히 화합물 **D'**가 사용되지 않는다면 바람직할 수도 있다.

[0093] 바람직하게는, 비 *m'*/(*n'*+*o'*+*p'*)는 0.5 내지 2.5이다.

[0094] 바람직한 실시형태에 있어서, 각 경우에, 제조 중에 이용되는, 화합물 **A'**, **B'** 및 **C'**의 전체 몰량에 의거해서, 이하의 양의 화합물 **A'**, **B'** 및 **C'**가 이용된다:

[0095] 30 내지 60 mol %, 바람직하게는 45 내지 55 mol %의 화학식 IV의 화합물 **A'**;

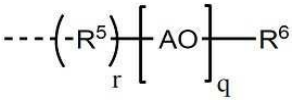
[0096] 20 내지 35 mol %, 바람직하게는 25 내지 30 mol %의 화학식 V의 화합물 **B'**;

[0097] 10 내지 30 mol %, 바람직하게는 12.5 내지 25 mol %의 화학식 VI의 화합물 **C'**.

[0098] 다른 바람직한 실시형태에 있어서, 상기 과정 중:

[0099] R^1 및 R^2는 각각 COO^-M을 나타내고;

[0100] R^3은 H를 나타내며;

[0101] R^4는  을 나타내고;

[0102] R^5는 1 내지 6개의 C 원자를 지니는 알킬렌기를 나타내며;

[0103] R^6은 H, 1 내지 20개의 C 원자를 지니는 알킬기를 나타내고, R^6은 특별히 CH_3를 나타내며;

[0104] 치환기 A는 서로 독립적으로 C2 내지 C4 알킬렌기를 나타내고, 아래첨자 q는 2 내지 300, 특히 2 내지 50의 값을 나타내며;

[0105] 아래첨자 r은 0 내지 1, 특히 0의 값을 나타내고;

[0106] M은 양이온, 바람직하게는 H^+, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 2가 혹은 3가 금속 이온, NH_4^+, 또는 유기 암모늄, 특히 바람직하게는 H^+, Na^+, $Ca^{++}/2$, $Mg^{++}/2$, NH_4^+, 또는 유기 암모늄이며;

[0107] *m'*는 30 내지 60, 바람직하게는 45 내지 65이고;

[0108] *n'*는 20 내지 35, 바람직하게는 25 내지 30이며;

[0109] *o'*는 10 내지 30, 바람직하게는 12.5 내지 25이고;

[0110] *p'*는 0 내지 10, 바람직하게는 0이다.

[0111] 바람직하게는, 본 발명의 방법에 의해 제조된 중합체 **P**는, 위에서 바람직한 것으로 기재된 바와 같은, 평균 분자량 M_n을 지닌다.

[0112] 상기 방법은 10℃ 내지 50℃, 바람직하게는 15℃ 내지 35℃의 반응 온도에서 자유-라디칼 중합용 개시제의 존재하에 일어난다. 이 유형의 반응 온도는, 여기서 형성 중인 중합체에 대한 산화적 손상을 일으키지 않는다는 점에서 유리하며, 이러한 손상은 중합체의 원조로 달성될 수 있는 수압식 경화 조성물의 장기 가공성의 개선에 대해서 부작용을 지니는 것이다. 또한, 이러한 반응 온도는 아세트산 비닐의 이용에 도움이 되며, 그 이유는, 그에 따라서 아세트산 비닐의 저비점에도 불구하고, 반응은 전형적으로 압력 하에 수행할 필요가 없기 때문이다. 또, 수성 용매 중에서의 이러한 낮은 반응 온도는, 50℃ 이상의 온도에서 상당한 정도로 균질중합되는 난수용성 아세트산 비닐이 경이롭게도 화합물 **A'** 또는 화합물 **B'** 또는 화합물 **D'**와 상당한 정도로 반응하는 결과를 지닌다.

[0113] 바람직하게는, 자유-라디칼 중합용 개시제는 산화환원계-기반 개시제 또는 UV-기반 개시제이다. 이것은, 10℃ 내지 50℃, 바람직하게는 15℃ 내지 35℃의 온도에서 이러한 계는 라디칼 형성에 효과적으로 기여한다는 점에서 유리하다.

[0114] 바람직하게는, 자유-라디칼 중합용 개시제는 산화환원계-기반 개시제이다. 특히 바람직하게는, 산화환원계-기반 개시제는 환원제 및 라디칼 형성제를 포함하고, 이에 따라서 환원제는 나트륨 하이드록시메탄설피네이트(롱갈리트(rongalite)), 알칼리 금속설파이트, 메타바이설파이트, 아스코르브산 및 케토에놀로 이루어진 군으로부터 선택되며, 라디칼 형성제는 바람직하게는 퍼옥사이드 화합물, 예를 들어, 과산화수소 혹은 과산화나트륨이다.

[0115] 바람직하게는, 상기 개시제는, 화합물 **A'**, **B'**, **C'** 및 선택적으로 **D'**의 합계의 전체 중량에 의거해서, 0.05 내지 20중량%, 바람직하게는 0.01 내지 10중량%의 비로, 특히 바람직하게는 0.1 내지 2중량%의 비로 이용된다.

[0116] 반응이 수성 용매, 특히 물에서 일어난다면, 바람직하게는 물에 용이하게 가용성인 개시제가 이용된다.

[0117] 개시제는 자유-라디칼 중합 과정에 걸쳐서 상이한 방식으로 반응에 첨가될 수 있다. 이것은 반응 용기에 전부 또한 중합 과정에 걸쳐서 그의 소모에 따라서 연속적으로 혹은 단계적으로 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 개시제는 자유-라디칼 중합 동안 중합 혼합물에 연속적으로 첨가된다.

[0118] 바람직하게는, 자유-라디칼 중합은 2 내지 4의 pH에서 수행된다. 이것은 화합물 **B'**의 가수분해 절단이 이것에 의해 크게 방지되기 때문에 유리하다.

[0119] 또한, 자유-라디칼 중합이 에멀젼 중에서, 벌크로 혹은 용액 중에서, 바람직하게는 용액 중에서, 특히 바람직하게는 수용액 중에서, 가장 바람직하게는 수중에서 수행된다면 유리하다. 수용액은, 액체 생성물로서 이용되어야 한다면, 수압식 경화 조성물의 가공성을 연장시키기 위하여 나중에 이용하는 것이 유리하다.

[0120] 또, 화합물 **C'**가 중합 반응 기간에 걸쳐서 반응에 연속적으로 첨가되도록 중합 반응을 수행하는 것이 유리할 수 있다.

[0121] 10℃ 내지 50℃의 반응 온도에서 자유-라디칼 중합에 의거해서 위에서 기재된 제조 방법에 의해 제조된 중합체 **P**는, 화합물 **A'**, 화합물 **B'**, 화합물 **C'** 및 선택적으로 화합물 **D'**의 균일한 혼입 때문에, 60℃ 이상의 반응 온도에서 자유-라디칼 중합에 기초한 제조 방법에 의해 제조된 빗살형상 중합체에 비해서 매우 상이하고 유리한 구조와 특성을 지니는 빗살형상 중합체가 얻어질 수 있다는 점에서 유리하다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 중합체 **P**의 사용 중에, 특별히 유리한 특성이 얻어지고, 이에 의해 특히 시멘트 조성물과 같은 수압식 경화 조성물의 가공성이 첨가 직후 및/또는 장기간 동안 개선되는 것이 경이롭게도 결정되었다. 이 상이한 특성은 아마도 중합체 **P**의 곁사슬의 상이한 분포 때문에 얻어질 것이다.

[0122] 본 명세서에서의 "수압식 경화 바인더"란 용어는, 산소의 배제와 함께 물의 존재 하에, 예를 들어 수중에서 경화되는, 문헌[CD Römpp's Chemical Lexicon, 9th edition, version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1995]에 기재된 바와 같은 화합물인 것으로 이해된다.

[0123] "수압식 경화 조성물"이란 용어는 수압식 경화 바인더를 함유하는 조성물인 것으로 이해된다. 적절한 조성물

및 바인더가 구조 화학 분야의 당업자에게 공지되어 있다. 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 수압식 경화 바인더는 시멘트 및 생석회(quicklime)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0124] 통상적인 시멘트는, 예를 들어, 포틀랜드 시멘트 또는 알루미나 시멘트 및 통상적인 첨가제와의 이들 각각의 혼합물이다. 시멘트는 수압식 경화 바인더로서 특히 바람직하다.

[0125] 수압식 경화 조성물은 플라이애시(fly ash), 발연 실리카, 슬래그(slag), 슬래그 모래, 및 석회석 필러 등과 같은 통상의 첨가제를 함유할 수 있다. 또한, 모래, 자갈, 석재, 석영 분말 혹은 백악(chalk) 등과 같은 응집물이 가능하며, 또한 첨가제로서, 가소제 등과 같은 통상의 성분, 예를 들어, 리그노설포네이트, 설폰화 나프탈렌-포름알데하이드 축합물, 설폰화 멜라민-포름알데하이드 축합물 또는 폴리카복실레이트 에터, 촉진제, 부식 억제제, 지연제, 수축 저감제, 발포억제제 혹은 기공 형성제가 가능하다.

[0126] 다른 양상에서, 본 발명은 위에서 중합체 P로서 기재된 바와 같은, 적어도 하나의 중합체 P를 함유하는 수압식 경화 조성물에 관한 것이다.

[0127] 중합체 P는 분산제로서 혹은 분산제의 성분으로서 이용될 수 있다. 이러한 분산제는 적어도 하나의 중합체 P를 포함한다. 분산제는 추가의 성분을 함유할 수 있다. 추가의 성분의 예는 첨가제, 예컨대, 가소제, 예를 들어, 리그노설포네이트, 설폰화 나프탈렌-포름알데하이드 축합물, 설폰화 멜라민-포름알데하이드 축합물, 또는 폴리카복실레이트 에터(PCE), 촉진제, 지연제, 수축 감소제, 기공 형성제 혹은 발포방지제이다. 전형적으로, 이 경우에, 중합체 P의 비율은, 분산제의 총 중량에 의거해서, 5 내지 100중량%, 특히 10 내지 100중량%이다.

[0128] 중합체 P는, 제조된 수압식 경화 조성물의 가공성을 개선하기 위하여 및/또는 유동성을 개선하기 위하여 특히 가소제로서 혹은 물 저감제로서 특히 이용될 수 있다.

[0129] 본 발명의 추가의 양상은 따라서 수압식 경화 조성물의 가공성을 개선하기 위한, 위에서 기재된 바와 같은 적어도 하나의 중합체 P의 용도에 관한 것이다.

[0130] 본 발명에 따른 용도에 있어서, 수압식 경화 조성물은 연장된 가공성을 발휘한다. 이것은, 중합체 P를 함유하는, 물과 분산제의 첨가 후의 조성물이, 중합체 P를 함유하지 않는 조성물과 비교해서, 또는 예를 들어, 통상의 가소제 등과 같은 기타 수분 저감 첨가제를 함유하는 조성물과 비교해서, 비교적 장기간 동안 가공가능하게 유지되는 것을 의미한다. 이 비교는, 예를 들어, 중합체 P가 없거나 통상의 가소제가 없는 조성물이 초기에 비교 가소제의 투여량에 의해 확립되는, 비교가능한 초기 플로우 테이블 스프레드의 경우에 동일한 물/시멘트 값(w/c 값)을 지니도록 일어난다. 중합체 P를 함유하는 수압식 경화 조성물의 플로우 테이블 스프레드는, 바람직하게는 특정 시간 후, 예를 들어, 30분 후 혹은 60분 후에 실질적으로 감소하지 않거나 혹은 단지 약간 감소하므로, 초기 플로우 테이블 스프레드와 30분 후, 바람직하게는 심지어 60분 후의 플로우 테이블 스프레드 간의 변화는 가능한 한 작게 된다.

[0131] 장기 가공성은 본 발명에 따른 용도에서 특히 개선된다. 장기 가공성은 EN 1015-3에 따라 플로우 테이블 스프레드를 통해서 결정될 수 있다. 바람직하게는, 가공성은, 각 경우에 물의 첨가 후, 30분 이상 후 및/또는 60분 이상 후에 개선된다. 바람직하게는, 가공성은 또한 각 경우에 물의 첨가 후 30분 후 및/또는 60분 후의 시간에 개선된다.

[0132] 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, EN 1015-3에 따라 측정된, 수압식 경화 조성물, 특히 시멘트-함유 수압식 경화 조성물의 플로우 테이블 스프레드는, 30분 후(물의 첨가 후)에 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만 감소하고, 특히 바람직하게는 감소하지 않는다.

[0133] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 있어서, EN 1015-3에 따라 측정된, 수압식 경화 조성물, 특히 시멘트-함유 수압식 경화 조성물의 플로우 테이블 스프레드는, 60분 후(물의 첨가 후)에 20% 미만, 바람직하게는 10% 미만, 특히 바람직하게는 6% 미만 감소한다.

[0134] 본 발명의 주제는 또한 연장된 가공성을 지니는 수압식 경화 조성물을 제조하는 방법이며, 이에 따라서, 수압식 경화 바인더, 물 및 중합체 P가 배합된다. 중합체 P는 위에서 기재된 바와 같은 중합체 P이다.

[0135] 중합체 P는 바람직하게는, 수압식 경화 바인더의 중량에 의거해서, 0.01 내지 5중량%, 특히 0.05 내지 2중량%, 또는 0.1 내지 1중량%의 양으로 이용된다. 중합체 P는 분산제로서 고체 혹은 액체 형태로 별도로 첨가되거나 미리 혼합될 수 있다. 분산제는, 바람직하게는 액체 형태로, 특히 수용액으로서 이용된다.

[0136] 중합체 P 또는 분산제는 또한 고체 응집체 상태로, 예를 들어, 분말, 플레이크, 펠릿, 과립 혹은 플레이트로서

이용될 수 있다. 이러한 고체 첨가제는 용이하게 수송되고 보존될 수 있다. 고체 응집체 상태에서, 중합체 P는, 연장된 기간 동안 보존가능한, 소위 건조 혼합물, 예를 들어, 시멘트 조성물의 성분일 수 있고, 전형적으로 백에 포장되거나 사일로(silo)로 보존되어 이용된다. 이러한 건조 혼합물은 또한 연장된 보존 기간 후에 이용될 수 있고, 양호한 유출성(pourability)을 지닌다.

[0137] 중합체 P는 물의 첨가와 함께 또는 물의 첨가 직전 혹은 직후에 수압식 경화 조성물에 첨가될 수 있다. 수용액 혹은 분산액의 형태로, 특히 혼합수(mixing water)로서 혹은 혼합수의 일부로서 중합체 P를 첨가하는 것은 특히 적합한 것으로 입증되었다. 수용액 혹은 분산액은, 예를 들어, 중합체 P의 제조 중에 물을 첨가함으로써 혹은 물과의 후속의 혼합에 의해 제조된다. 분산액 혹은 용액은 중합체 P의 유형에 따라서 형성되고, 이에 따라서 균일한 용액이 바람직하다.

[0138] **실시예**

[0139] 1. 중합체의 조제

[0140] 본 발명에 따른 실시예 *P-1* 내지 *P-4*

[0141] 이와 같이 해서, 예를 들어, 본 발명의 중합체 *P-1*은 물 250g, 말레산 69.6g(0.6 ㏖), 1100 g/㏖의 평균 분자량을 지니는 알릴 폴리에틸렌 글라이콜(폴리글라이콜(Polyglycol) A 1100, Clariant) 330g(0.3 ㏖), 아세트산 비닐 26g(0.3 ㏖), Fe(II)-SO_4 7H_2O의 10% 수용액 1.5g 및 차아인산나트륨 2g을 교반기를 구비한 반응 용기 속에 넣어서 제조하였다.

[0142] 다음에, 35% 과산화수소 수용액 10g과 5% 롱갈리트 수용액 4g을 20℃ 내지 35℃의 온도에서 70분의 기간 동안 교반 하에 적가하였다.

[0143] 적가 개시 이래로 120분 후에, 투명한 점성 중합체 용액이 얻어졌고, 이것은 이어서 50% 수산화나트륨 용액으로 부분적으로 중화되었다. 중합체 *P-2* 내지 *P-4*는 표 1에 부여된 정보에 따라서 중합체 *P-1*과 마찬가지 방식으로 제조되었다.

[0144] 비교예 *V-1*

[0145] 물 320g, 말레산 76.6g(0.66 ㏖) 및 1100 g/㏖의 평균 분자량을 지니는 알릴 폴리에틸렌 글라이콜(폴리글라이콜(Polyglycol) A 1100, Clariant) 330g(0.3 ㏖)을 교반기를 구비한 반응 용기 내에 넣었다.

[0146] 다음에, 물 100g 중에 용해시킨 과황산암모늄 19g을 75℃ 내지 80℃의 온도에서 4시간 동안 교반 하에 적가하였다.

[0147] 적가 개시 이래로 240분 후에, 투명한 점성 중합체 용액이 얻어졌고, 이것은 이어서 50% 수산화나트륨 용액으로 부분적으로 중화되었다.

[0148] 표 1: 본 발명의 중합체 *P-1* 내지 *P-4* 또는 비교 중합체 *V-1*은, 화학식 III의 구조 단위 C 외에도 화학식 I의 구조 단위 A 및 화학식 II의 구조 단위 B, 또는 중합체 *P-1* 내지 *P-4*를 포함하며, 여기서 R^1 = COOM, R^2 = COOM, R^3 = H, R^4 = -(CH_2-CH_2O)$_{약25}$-CH_3, M = H^+, Na^+; ㏖ %는 최종 중합체 중 구조 단위 A, B 및 C의 전체 몰량에 의거한 개별 구조 단위 m, n, o의 ㏖ %를 나타낸다.

[0149] Fe(II)는 Fe(II)-SO_4 7H_2O의 10% 수용액을 나타내고, (분자량) 조절제는 차아인산나트륨을 나타내며, H_2O_2는 35% 과산화수소 수용액을 나타내고, 롱갈리트는 5% 롱갈리트 수용액을 나타낸다.

중합체	mol %	Mw (g/mol)	주입량 (g)	공급량 (g)	공급 시간 (분)
P-1	m = 25 n = 50 o = 25	약 30,000	물 250, Fe(II) 1.5, 조절제 2	H_2O_2 10, 롱갈리트 4 /	70
P-2	m = 30 n = 50 o = 20	약 30,000	물 250, Fe(II) 1, 조절제 2	H_2O_2 10, 롱갈리트 4	95
P-3	m = 36 n = 50 o = 14	약 35,000	물 650, Fe(II) 4, 조절제 4	H_2O_2 42, 롱갈리트 13	210
P-4	m = 38 n = 50 o = 12	약 25,000	물 250, Fe(II) 1, 조절제 2	H_2O_2 12, 롱갈리트 4.5	150
V-1	m = 33 n = 67 o = -	약 25,000	물 320	수중 과황산암모늄, 119	240

[0150]

[0151] 2. 시멘트 테스트

[0152] 본 발명의 중합체의 효험은 시멘트에서 테스트되었다. 혼합수 29.5g(여기서 본 발명의 중합체 ***P-1, P-2, P-3*** 혹은 ***P-4*** 또는 비교 중합체 ***V-1***의 30% 수용액 0.5g이 용해됨)이 30초 내에 시멘트(Schweizer CEM I 42.5) 100g에 첨가되었고, 2분 동안 계속해서 텀블링 믹서에서 혼합되었다. 총 습식 혼합 시간은 2분이었다. 물/시멘트 값(w/c 값)은 0.3이었다.

[0153] 이와 같이 해서 제조된 시멘트 조성물 ***ZZ-P-1, ZZ-P-2, ZZ-P-3, ZZ-P-4*** 및 ***ZZ-V-1***의 플로우 테이블 스프레드는 EN 1015-3에 따라 결정되었다.

표 2

30초(sec) 후의 플로우 테이블 스프레드(FTS)(cm)

번호	첨가제	30초 후 FTS(cm)
ZZ-P-1	*P-1*	76
ZZ-P-2	*P-2*	90
ZZ-P-3	*P-3*	80
ZZ-P-4	*P-4*	74
ZZ-V-1	*V-1*	63

[0154]

[0155] 표 2의 결과는 본 발명의 중합체 ***P-1*** 내지 ***P-4***에 의한 시멘트 조성물이, 30초 후 플로우 테이블 스프레드의 값

에 반영되어 있는 바와 같이, 통상의 중합체 ***V-1***을 지니는 시멘트 조성물과 비교해서 우수한 가소 특성을 지니는 것을 나타낸다. 특별히 양호한 결과는 중합체 ***P-2*** 및 ***P-3***에 의해 달성되었다. 즉, 가소화를 위한 특별히 양호한 결과는, 중합체가 1.5 내지 3의 비 *m/o*를 지닌다면, 시멘트 조성물에 첨가 직후 달성된다.

[0156] 3. 모르타르 테스트

[0157] 본 발명에 따른 중합체의 효험은 모르타르에서 테스트되었다.

모르타르 혼합물(MM)의 조성: (최대 입자 크기 8mm)	수량
시멘트 (Schweizer CEM I 42.5)	750g
석회석 필러	141g
모래 0-1mm	738g
모래 1-4mm	1107g
모래 4-8mm	1154g

[0158]

[0159] 모래, 필러 및 시멘트는 호바트 믹서(Hobart mixer)에서 1분 동안 건조 혼합되었다. 혼합수(여기서 본 발명의 중합체 ***P-3*** 혹은 ***P-4*** 또는 비교 중합체 ***V-1*** 2.25g이 용해됨)가 30초 내에 첨가되고, 이 혼합은 더욱 2.5분 동안 지속되었다. 총 습식 혼합 시간은 3분이었다. 물/시멘트 값(w/c 값)은 0.41이었다.

[0160] 모르타르의 플로우 테이블 스프레드는 EN 1015-3에 따라 결정된다.

표 3

0분(min), 30분 및 60분 후의 플로우 테이블 스프레드(FTS)

번호	첨가제	FTS (cm)		
		0 분	30 분	60 분
MZ-P-3	*P-3*	215	216	202
MZ-P-4	*P-4*	199	222	190
MZ-V-1	*V-1*	172	165	153

[0161]

[0162] 표 3의 결과는 본 발명의 중합체가 종래의 중합체 ***V-1***에 비해서 우수한 가소 특성을 지니는 것을 나타낸다. 이것은 중합체의 첨가 직후 플로우 테이블 스프레드의 값으로 주로 표시되며, 여기서, 본 발명의 중합체는 비교 중합체보다 훨씬 양호한 가소 효과를 달성하며, 30 내지 60분 후에, 중합체 ***P-3*** 및 ***P-4***에 의한 플로우 테이블 스프레드는 60분 동안 비교적 일정하게 유지되고, 0분 후에 초기 플로우 테이블 스프레드에 비해서 최대 6% 감소한다.

[0163]