



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년11월06일
(11) 등록번호 10-0867212
(24) 등록일자 2008년10월30일

(51) Int. Cl.
C08G 63/12 (2006.01) C08G 63/78 (2006.01)
C04B 24/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0027123
(22) 출원일자 2006년03월24일
심사청구일자 2007년03월28일
(65) 공개번호 10-2006-0106708
(43) 공개일자 2006년10월12일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00104912 2005년03월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
EP1110981 A2

(73) 특허권자
니폰 쇼쿠바이 컴파니 리미티드
일본국, 오사카 541, 오사카시, 추오구, 고라이바
시 4-초메, 1-1
(72) 발명자
유아사 츄토무
일본국 오사카 오사카시 히가시요도가와쿠 호신
5-초메1-16-803
사카모토 노보루
일본국 오사카 타카츠키시 니시마치 5-1-106
오타니 마리
일본국 나라 나라시 아야메이케미나미 2초메
6-9-2
(74) 대리인
최규팔

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이수형

(54) 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머

(57) 요약

본원발명은 분산성 및 유지성이 우수한 시멘트 조성물을 얻기 위한 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머를 제공하는 것을 과제로 하였다.

본 발명은 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머로서,

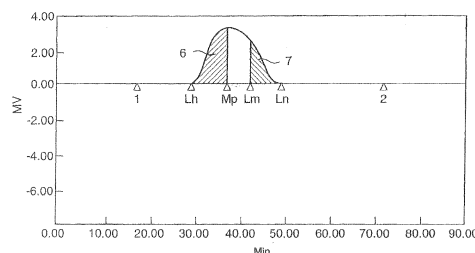
- (1) 상기 폴리카르복실산계 폴리머의 분자량 분포를 겔침투 크로마토그래피로 측정하여 횡축에 용출시간을 나타낸 분자량 분포곡선을 얻고,
- (2) 상기 분자량 분포곡선에 베이스라인을 작성하고,
- (3) 상기 폴리머 성분에 상당하는 피크에 있어서의 용출 개시시간을 Lh, 용출종료 시간을 Ln, 피크 정점의 용출시간을 Mp로 하고,
- (4) Lm을 하기 식(1)으로 산출하고,

$$Lm = (Ln + Mp) / 2 \quad (1)$$

5) 용출시간 Lm과 Ln 사이의 피크 면적을 P₀로 하고, 용출시간 Lh와 Mp 사이의 피크 면적을 Q₀로 하였을 때에, P₀과 Q₀가 하기 식(2)을 만족하는 것을 특징으로 하는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머를 제공하는 것에 의해 상기 과제를 해결하였다.

$$15 \leq (P_0 \times 100) / (P_0 + Q_0) \leq 45 \quad (2)$$

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머로서,

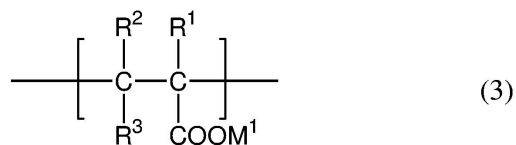
- (1) 상기 폴리카르복실산계 폴리머의 분자량 분포를 겔침투 크로마토그래피로 측정하여 횡축에 용출시간을 나타낸 분자량 분포곡선을 얻고,
- (2) 상기 분자량 분포곡선에 베이스라인을 작성하고,
- (3) 상기 폴리머 성분에 상당하는 피크에 있어서의 용출 개시시간을 L_h , 용출종료 시간을 L_n , 피크 정점의 용출시간을 M_p 로 하고,
- (4) L_m 을 하기 식 (1)으로 산출하고,

$$L_m = (L_n + M_p) / 2 \quad (1)$$

(5) 용출시간 L_m 과 L_n 사이의 피크 면적을 P_0 로 하고, 용출시간 L_h 와 M_p 사이의 피크 면적을 Q_0 로 하였을 때에, P_0 과 Q_0 가 하기 식(2)을 만족하고

$$15 \leq (P_0 \times 100) / (P_0 + Q_0) \leq 45 \quad (2);$$

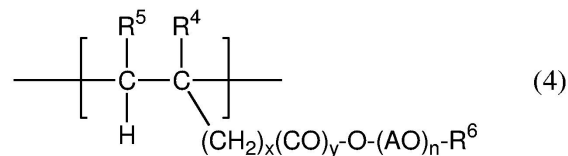
상기 폴리머가 하기 화학식(3)



[상기 식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자, 메틸기 또는 $-(CH_2)_ZCOOM^2$ ($-(CH_2)_ZCOOM^2$ 는 $-COOM^1$ 또는 그 밖의 $-(CH_2)_ZCOOM^2$ 와 무수물을 형성할 수 있다)을 나타내고; Z 는 0~2의 정수를 나타내고; M^1 및 M^2 는 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자, 알칼리 금속 원자, 알칼리 토금속 원자, 암모늄기 또는 유기 아민기를 나타낸다]

으로 나타내는 구성 부위(I)를 2~90 질량% 함유하여 이루어지고;

상기 폴리머가 하기 화학식(4)



[상기 식에서, R^4 및 R^5 는 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고; AO는 동일하거나 서로 다르며, 탄소 수 2 이상의 옥시알킬렌기의 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물을 나타내고; x 는 0~2의 정수를 나타내고; y 는 0 또는 1을 나타내고; n 은 옥시알킬렌기의 평균부가 물수를 나타내며, 1~300의 수이고; R^6 은 수소 원자 또는 탄소 수 1~20의 탄화수소기를 나타낸다]

으로 나타내는 구성 부위(II)를 2~98 질량% 함유하여 이루어지는;

시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 구성 부위(II) 중의 옥시알킬렌쇄로서 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기를 구성 단위로 하는 옥시알킬렌쇄를 필수로 포함하는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기를 구성 단위로 하는 옥시알킬렌쇄의 양단에, 탄소수 2의 옥시알킬렌기를 구성 단위로 하는 옥시알킬렌쇄가 결합하고 있는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머.

청구항 6

폴리카르복실산계 폴리머를 함유하는 시멘트 혼화제로서,

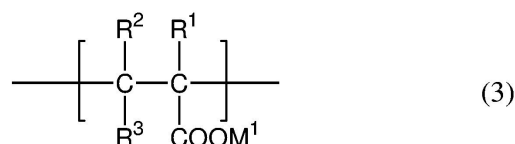
- (1) 상기 폴리카르복실산계 폴리머의 분자량 분포를 겔침투 크로마토그래피로 측정하여 횡축에 용출시간을 나타낸 분자량 분포곡선을 얻고,
- (2) 상기 분자량 분포곡선에 베이스라인을 작성하고,
- (3) 상기 폴리머 성분에 상당하는 피크에 있어서의 용출 개시시간을 L_h , 용출 종료시간을 L_n , 피크 정점의 용출시간을 M_p 로 하고,
- (4) L_m 을 하기 식(1)으로 산출하고,

$$L_m = (L_n + M_p) / 2 \quad (1)$$

5) 용출시간 L_m 과 L_n 사이의 피크 면적을 P_0 으로 하고, 용출시간 L_h 와 M_p 사이의 피크 면적을 Q_0 으로 하였을 때에, P_0 와 Q_0 가 하기 식(2)을 만족하고

$$15 \leq (P_0 \times 100) / (P_0 + Q_0) \leq 45 \quad (2);$$

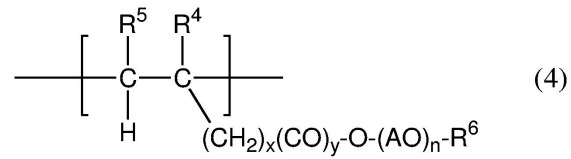
상기 폴리카르복실산계 폴리머가 하기 화학식(3)



[상기 식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자, 메틸기 또는 $-(CH_2)_ZCOOM^2$ ($-(CH_2)_ZCOOM^2$ 는 $-COOM^1$ 또는 그 밖의 $-(CH_2)_ZCOOM^2$ 와 무수물을 형성할 수 있다)을 나타내고; Z 는 0~2의 정수를 나타내고; M^1 및 M^2 는 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자, 알칼리 금속 원자, 알칼리 토금속 원자, 암모늄기 또는 유기 아민기를 나타낸다]

으로 나타내는 구성 부위(I)를 2~90 질량% 함유하여 이루어지고;

상기 폴리카르복실산계 폴리머가 하기 화학식(4)



[상기 식에서, R⁴ 및 R⁵는 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고; A0는 동일하거나 서로 다르며, 탄소 수 2 이상의 옥시알킬렌기의 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물을 나타내고; x는 0~2의 정수를 나타내고; y는 0 또는 1을 나타내고; n은 옥시알킬렌기의 평균부가 물수를 나타내며, 1~300의 수이고; R⁶은 수소 원자 또는 탄소 수 1~20의 탄화수소기를 나타낸다]

으로 나타내는 구성 부위(II)를 2~98 질량% 함유하여 이루어지는;

시멘트 혼화제.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

폴리카르복실산계 폴리머를 함유하는 시멘트 혼화제와 적어도 시멘트와 물을 포함하는 시멘트 조성물로서,

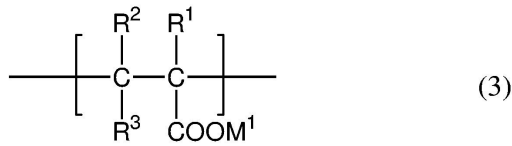
- (1) 상기 폴리카르복실산계 폴리머의 분자량 분포를 겔침투 크로마토그래피로 측정하여 횡축에 용출시간을 나타낸 분자량 분포곡선을 얻고,
- (2) 상기 분자량 분포곡선에 베이스라인을 작성하고,
- (3) 상기 폴리머 성분에 해당하는 피크에 있어서의 용출 개시시간을 L_h , 용출종료 시간을 L_n , 피크 정점의 용출시간을 M_p 로 하고,
- (4) L_m 을 하기 식(1)으로 산출하고,

$$L_m = (L_n + M_p) / 2 \quad (1)$$

- (5) 용출시간 L_m 과 L_n 사이의 피크 면적을 P_0 로 하고, 용출시간 L_h 와 M_p 사이의 피크 면적을 Q_0 으로 하였을 때에, P_0 과 Q_0 가 하기 식(2)을 만족하고

$$15 \leq (P_0 \times 100) / (P_0 + Q_0) \leq 45 \quad (2);$$

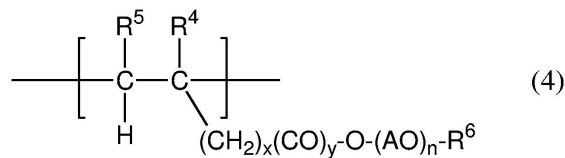
상기 폴리카르복실산계 폴리머가 하기 화학식(3)



[상기 식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자, 메틸기 또는 $-(CH_2)_ZCOOM^2$ ($-(CH_2)_ZCOOM^2$ 는 $-COOM^1$ 또는 그 밖의 $-(CH_2)_ZCOOM^2$ 와 무수물을 형성할 수 있다)을 나타내고; Z는 0~2의 정수를 나타내고; M^1 및 M^2 는 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자, 알칼리 금속 원자, 알칼리 토금속 원자, 암모늄기 또는 유기 아민기를 나타낸다]

으로 나타내는 구성 부위(I)를 2~90 질량% 함유하여 이루어지고;

상기 폴리카르복실산계 폴리머가 하기 화학식(4)



[상기 식에서, R^4 및 R^5 는 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고; AO는 동일하거나 서로 다르며, 탄소 수 2 이상의 옥시알킬렌기의 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물을 나타내고; x는 0~2의 정수를 나타내고; y는 0 또는 1을 나타내고; n은 옥시알킬렌기의 평균부가 물수를 나타내며, 1~300의 수이고; R^6 은 수소 원자 또는 탄소 수 1~20의 탄화수소기를 나타낸다]

으로 나타내는 구성 부위(II)를 2~98 질량% 함유하여 이루어지는;

시멘트 조성물.

청구항 14

삭제

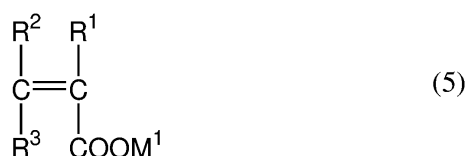
청구항 15

삭제

청구항 16

시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머의 제조방법으로,

하기 화학식(5)로 나타내는 단량체를 포함하는 불포화 단량체 성분을 상기 불포화 단량체 성분 에 대한 연쇄 이동제의 사용량이 다른 적어도 2단계로 중합시킬 때에, 상기 2단계의 중합 공정 사이에서 불포화 단량체 성분 에 대한 연쇄 이동제의 사용 비율을 5배 이상으로 변화시키는 것을 특징으로 하는 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산 계 폴리머의 제조방법:



상기 식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자, 메틸기 또는 $-(CH_2)_ZCOOM^2$ ($-(CH_2)_ZCOOM^2$ 는

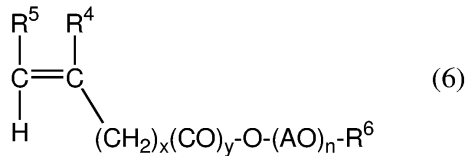
-COOM¹ 또는 그 밖의 -(CH₂)₂COOM²와 무수물을 형성할 수 있다)을 나타내고, Z는 0~2의 정수를 나타내고,

M¹ 및 M²는 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자, 알칼리 금속 원자, 알칼리 토금속 원자, 암모늄기 또는 유기 아민기를 나타낸다.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 불포화 단량체 성분이 하기 화학식(6)으로 나타내는 단량체를 포함하는 것인 제조방법:



상기 식에서, R⁴ 및 R⁵는 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

AO는 동일하거나 서로 다르며, 탄소 수 2 이상의 옥시알킬렌기의 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물(2종 이상의 경우에는 블록상으로 부가할 수도, 랜덤상으로 부가할 수도 있다)을 나타내고,

x는 0~2의 정수를 나타내고, y는 0 또는 1을 나타내고,

n은 옥시알킬렌기의 평균부가 물수를 나타내며, 1~300의 수이고,

R⁶은 수소 원자 또는 탄소 수 1~20의 탄화수소기를 나타낸다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <8> 본 발명은 시멘트 혼화제에 첨가하는 폴리카르복실산계 폴리머와 그 제조방법, 및 그것을 이용한 시멘트 혼화제 및 시멘트 조성물에 관한 것이다. 상세하게는, 유동성이나 유지능이 우수한 시멘트 조성물(시멘트 페이스트·모르타르·콘크리트 등)을 얻기 위한 시멘트 혼화제, 및 그것에 바람직하게 첨가하는 폴리카르복실산계 폴리머와 그 제조방법에 관한 것이다.
- <9> 보통, 건축물 외벽재·건축물 구조체 등에서는 시멘트에 물을 첨가한 시멘트 페이스트나 시멘트 페이스트에 세골재인 모래를 혼합한 모르타르, 모르타르에 조골재인 자갈을 혼합시킨 콘크리트 등에 시멘트 혼화제를 첨가해서 가공함으로써 시멘트 경화물의 강도나 내구성을 높이고 있다. 상기 시멘트 혼화제에는 시멘트 조성물의 함수량(감수)을 저하시켜도 충분한 분산성·유동성·시공성을 확보할 수 있는 동시에, 감수에 의해 내구성이나 강도를 향상시킬 수 있음이 요구된다. 그 이외에, 시멘트 조성물의 분산성이 경시적으로 악화되면 작업하기 어려워진다는 점에서, 시멘트 혼화제는 시멘트 조성물의 분산성을 저하되기 어렵게 하는(유지성이 우수함) 것이 요구된다.
- <10> 상기 시멘트 혼화제 중에서도 폴리카르복실산계의 시멘트 혼화제는 나프탈렌계 등의 다른 시멘트 혼화제와 비교해서 시멘트 조성물에 높은 분산능을 부여할 수 있다는 점에서, 바람직하게 이용되고 있다. 예를 들면 일본 공개특허공보 평 9-86990호에는 특정한 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체와 (메타)아크릴산계 단량체로 구성되는 혼성 중합체를 포함하는 시멘트 혼화제가 개시되어 있다.
- <11> 그러나, 상기 폴리카르복실산계 시멘트 혼화제를 포함하는 시멘트 조성물은 분산성은 우수하지만, 상기 분산성은 시간이 경과됨에 따라서 저하되고, 유지성의 점에서 약간 불충분하였다. 고강도 콘크리트에 필요한 고감수율(high water-reducing effect) 영역에서는 이 유지성은 중요한 요인이고, 유지성이 나쁘다는 것은 작업성의 저하에 연결된다. 즉 고감수율(high water-reducing effect) 영역에서는 콘크리트의 유동성이 저하되어 버리고,

특히 고 웨어 하에서 점도가 높아져서 콘크리트를 펌프로 압송시킬 때에 펌프에 큰 부하가 걸리어 펌프 압송에 폐해가 발생하는 경우가 있다. 특히 기온이 15℃ 이하의 동계에는 콘크리트의 온도도 기온과 함께 저하되고, 콘크리트의 점도가 높아져서 작업성이 현저하게 저하된다. 게다가, 상온과 비교해서 콘크리트의 분산성도 저하되기 때문에, 콘크리트를 형에 끼워 넣을 때의 충전성이 악화되어 작업성을 현저하게 손상하는 경우가 있었다. 그래서, 일본 공개특허공보 평 9-286645호에는 시멘트 조성물의 유지성을 향상시키기 위해서 폴리알킬렌쇄를 길게 한 시멘트 혼화제가 개시되어 있다. 그러나 상기 시멘트 혼화제를 포함하는 시멘트 조성물에서도 분산성의 점에서 약간 불충분하였다. 또 일본 공개특허공보 2003-206169호에는 GPC 측정에서의 폴리머의 메인 피크를 비교적 고분자 측으로 이행시키는 것에 의해서, 유지성이 우수한 시멘트 혼화제를 개시하고 있다. 그러나 상기 시멘트 혼화제에서도 분산성의 점에서 약간 불충분하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<12> 본원발명은 상기 과제를 인식하고, 분산성 및 유지성이 우수한 시멘트 조성물을 얻기 위한 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머를 제공하는 것을 과제로 하였다.

<13> 본 발명자들은 비교적 고분자량의 폴리머는 분산성은 우수하지만 유지성이 뒤떨어지는 것에 대해, 반대로 비교적 저분자량의 폴리머는 유지성은 우수하지만 분산성이 뒤떨어지는 점에 착안하였다. 이때, 상기 특허문헌에 기재된 폴리머와 같이 비교적 분자량 분포가 좁은 시멘트 혼화제용 폴리머에서는, 상기 고분자량 폴리머의 특성 또는 저분자량 폴리머의 특성의 어느 하나가 강하게 나타나기 때문에, 양쪽의 특성을 겸비한 시멘트 조성물을 얻기 어렵다고 생각하였다. 그래서 고분자량 측의 폴리머와 저분자량 측의 폴리머의 비율을 적당하게 조절한 분자량 분포의 폭이 넓은 폴리머를 이용해서 시멘트 혼화제를 제작하였다. 그리고 상기 혼화제를 포함하는 시멘트 조성물에서의 유지성과 분산성을 검토하였다. 그 결과, 겔침투 크로마토그래피(GPC)를 이용해서 폴리머의 분자량 분포를 측정하고, 수득된 결과를 바탕으로 파라미터를 작성하고, 상기 파라미터 값이 특정한 범위 내에 있는 폴리머를 함유하는 시멘트 혼화제를 이용해서 수득된 시멘트 조성물에서는 분산성과 유지성의 양쪽 면에서 우수하다는 것을 발견하였다. 이때, 상기 폴리머를 적어도 2단계로 중합하고, 각 중합과정에서의 단량체 성분에 대한 연쇄 이동제의 비율을 5배 이상으로 변화시켜서 중합시키는 것에 의해 상기 특성을 지니는 폴리머를 용이하게 제조할 수 있음을 발견하고, 본 발명을 완성시켰다.

<14> 본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머는,

<15> (1) 상기 폴리카르복실산계 폴리머의 분자량 분포를 겔침투 크로마토그래피로 측정하여 횡축에 용출시간을 나타낸 분자량 분포곡선을 얻고,

<16> (2) 상기 분자량 분포곡선에 베이스라인을 작성하고,

<17> (3) 상기 폴리머 성분에 상당하는 피크에 있어서의 용출 개시시간을 L_h , 용출 종료 시간을 L_n , 피크 정점의 용출시간을 M_p 로 하고,

<18> (4) L_m 을 하기 식 (1)으로 산출하고,

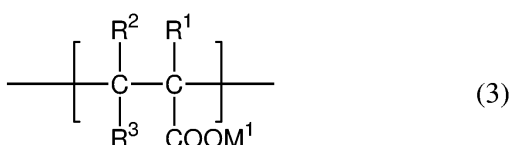
$$L_m = (L_n + M_p) / 2 \quad (1)$$

<19>

<20> (5) 용출시간 L_m 과 L_n 사이의 피크 면적을 P_0 로 하고, 용출시간 L_h 와 M_p 사이의 피크 면적을 Q_0 로 하였을 때, P_0 과 Q_0 가 하기 식(2)를 만족하는 것을 특징으로 하고 있다.

$$15 \leq (P_0 \times 100) / (P_0 + Q_0) \leq 45 \quad (2)$$

<22> 상기 폴리머는, 하기 화학식(3)으로 나타내는 구성 부위(I)를 2~90 질량% 함유하는 것이 바람직하다.



<23>

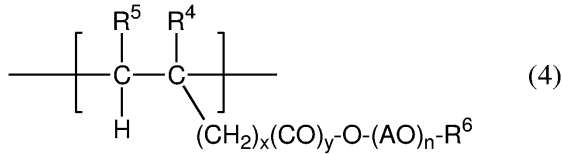
<24> 상기 식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자, 메틸기 또는 $-(CH_2)_2COOM^2$ ($-(CH_2)_2COOM^2$ 는

$-\text{COOM}^1$ 또는 그 밖의 $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$ 와 무수물을 형성할 수 있다)을 나타내고,

<25> Z는 0~2의 정수를 나타내고,

<26> M^1 및 M^2 는 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자, 알칼리 금속 원자, 알칼리 토금속 원자, 암모늄기 또는 유기 아민기를 나타낸다.

<27> 또한, 상기 폴리머에서는 하기 화학식(4)으로 나타내는 구성 부위(II)를 2~98 질량% 함유하는 것도 바람직하다.



<28>

<29> 상기 식에서, R^4 및 R^5 는 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

<30> AO는 동일하거나 서로 다르며, 탄소 수 2 이상의 옥시알킬렌기의 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물을 나타내고,

<31> x는 0~2의 정수를 나타내고,

<32> y는 0 또는 1을 나타내고,

<33> n은 옥시알킬렌기의 평균부가 물수를 나타내며, 1~300의 수이고,

<34> R^6 은 수소 원자 또는 탄소 수 1~20의 탄화수소기를 나타낸다.

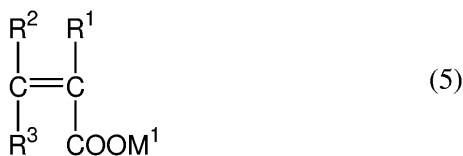
<35> 또, 상기 구성 부위(II) 중의 옥시 알킬렌쇄로서 콘크리트의 상태를 개선하는 관점에서, 탄소 수 3 이상의 옥시 알킬렌기를 구성 단위로 하는 옥시알킬렌쇄를 필수로 함유하는 것이 바람직하다.

<36> 상기 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기를 구성 단위로 하는 옥시알킬렌쇄의 양단에, 탄소 수 2의 옥시알킬렌기를 구성 단위로 하는 옥시알킬렌쇄가 결합하고 있는 것이 바람직하다.

<37> 또, 상기한 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머를 함유한 시멘트 혼화제도 바람직하다. 이때, 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머와는 다른 제2 폴리카르복실산계 폴리머를 포함하는 시멘트 혼화제 또 폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물을 포함하는 것도 바람직하다. 이때, 상기 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머와, 상기 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머와는 다른 제2 폴리카르복실산계 폴리머와, 상기 폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물을 10~80/10~89/1~80(질량비)의 비율로 함유시키는 것이 바람직하다.

<38> 또한, 상기 시멘트 혼화제와 시멘트와 적어도 물을 포함하는 시멘트 조성물도 바람직하다.

<39> 또한 하기의 일반식(5)으로 나타나는 불포화 단량체를 포함하는 불포화 단량체 성분을 중합조건이 다른 적어도 2단계로 중합시킬 때에, 상기 2단계의 중합과정 사이에서 단량체 성분내에 대한 연쇄 이동제의 사용 비율을 5배 이상으로 변화시키는 것을 특징으로 함으로써, 상기한 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머를 바람직하게 제조할 수 있다.

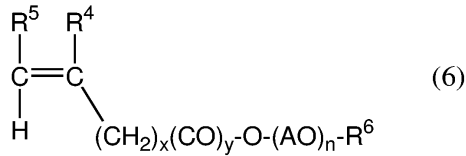


<40>

<41> 상기 식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자, 메틸기 또는 $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2(-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$ 는 $-\text{COOM}^1$ 또는 그 밖의 $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$ 와 무수물을 형성할 수 있다)을 나타내고, Z는 0~2의 정수를 나타내고,

<42> M^1 및 M^2 는 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자, 알칼리 금속 원자, 알칼리 토금속 원자, 암모늄기 또는 유기 아민기를 나타낸다.

<43> 이때, 상기 불포화 단량체 성분에 하기 화학식(6)으로 나타나는 단량체를 포함하는 것도 바람직하다.



<44>

<45> 상기 식에서, R^4 및 R^5 는 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

<46> AO는 동일하거나 서로 다르며, 탄소 수 2 이상의 옥시알킬렌기의 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물(2종 이상의 경우에는 블록상으로 부가할 수도, 랜덤상으로 부가할 수도 있다)을 나타내고,

<47> x는 0~2의 정수를 나타내고, y는 0 또는 1을 나타내고,

<48> n은 옥시알킬렌기의 평균부가 물수를 나타내며, 1~300의 수이고,

<49> R^6 은 수소 원자 또는 탄소 수 1~20의 탄화수소기를 나타낸다.

발명의 구성 및 작용

<50> 본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산 폴리머는 겔침투 크로마토그래피(GPC)로 측정한 결과를 이용해서 설정한 파라미터(이하, 「P₀파라미터」라고 부른다 : $(P_0 \times 100) / (P_0 + Q_0)$)의 값이 15 이상, 45 이하인 것을 특징으로 하고 있다. 상기 파라미터는 하기하는 방법으로 구할 수 있다.

<51> ≪파라미터의 산출 방법≫

<52> (1) 상기 폴리카르복실산계 폴리머의 분자량 분포를 겔침투 크로마토그래피로 측정하여 횡축에 용출시간을 나타낸 분자량 분포곡선을 얻고,

<53> (2) 상기 분자량 분포곡선에 베이스라인을 작성하고,

<54> (3) 상기 폴리머 성분에 상당하는 피크에 있어서의 용출 개시시간을 Lh, 용출종료 시간을 Ln, 피크 정점의 용출시간을 Mp로 하고,

<55> (4) Lm을 하기 식(1)으로 산출하고,

$$Lm = (Ln + Mp) / 2 \quad (1)$$

<56>

<57> (5) 용출시간 Lm과 Ln 사이의 피크 면적을 P₀로 하고, 용출시간 Lh와 Mp 사이의 피크 면적을 Q₀로 한다.

<58> 상기 P₀ 파라미터의 값은 작으면 고분자량의 폴리머의 비율이 높아져서 상기 폴리머가 첨가된 시멘트 조성물의 유지성이 악화된다. 이 때문에, 상기 값의 하한은 15(바람직하게는 18, 더 바람직하게는 20)으로 하는 것이 바람직하다. 상기 값은 높아짐에 따라서 저분자량의 폴리머의 비율도 높아져서 유지성은 향상되지만, 지나치게 높으면 시멘트 조성물에서의 분산성이 손상된다. 이 때문에, 상기 값의 상한은 45(바람직하게는 43, 더 바람직하게는 40, 특히 바람직하게는 38, 특히 바람직하게는 35)로 하는 것이 바람직하다. 또 본 명세서에서 말하는 유지성은 분산성의 시간 경과적인 변화를 의미하고 있으며, 유지성이 나쁘다는 것은 초기 분산성에 비해서 경시적으로 분산성이 저하되는 것을 의미한다.

<59> 상기 GPC에 의한 분자량 분포곡선의 작성은 공지된 방법을 사용할 수 있다. 구체적으로는 횡축에 용출시간을 취하고, 종축에 시차 굴절 검출기로 측정한 칼럼을 통해서 통과한 용출액의 전압저항의 변화값(이하, 「저항변화값」이라 한다)을 취함으로써, 상기 분자량 분포곡선을 작성할 수 있다(이하, 본 명세서에서의 GPC측정은 동일한 방법으로 한다).

<60> 우선, 상기 분자량 분포곡선에 베이스라인을 작성하고(2), 용출 개시시간과 용출 종료시간과 피크 정점의 용출시간을 특정한다(3).

<61> 상기 베이스라인은 예를 들면 도 1에 나타내는 바와 같이 피크가 인정되지 않는 부분(1 및 2) 사이에서 직선을 붙인다. 그리고 피크가 출현하기 시작하는 시간 Lh와 피크가 소실할 때의 시간 Ln을 특정한다. 또 중합조건에

따라서 도 2에 나타내는 바와 같이 폴리머를 중합할 때에 사용하는 중합개시제의 분해물이나 중합개시제의 대이온에 유래하는 피크로서, 용출 종료시간 부근에 폴리머와는 다른 피크(3 및 4) (이하, 「노이즈 피크」라고 한다)가 존재하고, 용출 종료시간을 특정할 수 없는 경우가 있다. 이 경우, 폴리머 유래의 피크와 노이즈 피크로 형성되는 계곡의 최저점 5의 용출시간을 용출 종료시간으로 한다. 상기 피크 정점의 용출시간 M_p 는 폴리머 유래의 피크 중에서 저항 변화 값이 가장 높은 시점에서의 용출시간을 의미한다. 이때, 피크 내에서 가장 저항 변화 값이 높은 부분이 복수 있고, M_p 가 복수 존재하는 경우, 분자량 분포곡선의 가장 높이가 높은 점을 M_p 값으로 정의한다.

<62> 다음에 상기에서 특정한 L_n 이나 M_p 을 사용하여, 하기 식(1)으로 L_m 을 산출한다

$$L_m = (L_n + M_p) / 2 \quad (1)$$

<63>

<64> 그리고 상기에서 특정한 L_m , L_n , L_h , M_p 을 사용해서 피크 면적 P_0 및 Q_0 를 산출하고, P_0 파라미터에서의 값을 산출한다(5).

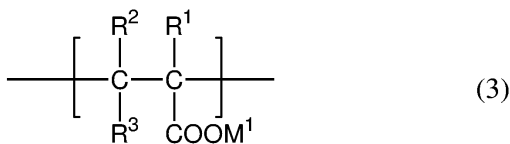
<65> 상기 피크 면적 P_0 은 용출시간 L_m 과 L_n 사이에서의 피크의 면적을 의미하고 있으며, 용출시간 L_m 의 시점에서 그 그래프의 종축과 평행하게 직선을 붙이고, 상기 직선과 분자량 분포곡선과, 베이스라인으로 둘러싸인 저분자량 측의 영역(7)에서의 면적을 나타낸다. 상기 피크 면적 Q_0 은 용출시간 L_h 와 M_p 사이에서의 피크의 면적을 의미하고 있으며, 용출시간 L_h 의 시점에서 그래프의 종축과 평행하게 직선을 붙이고, 상기 직선과 분자량 분포곡선과 베이스라인으로 둘러싸인 고분자량 측에서의 영역에서의 면적(6)을 나타낸다.

<66> 상기 폴리머의 중량평균 분자량(M_w)은, 15000 이상(바람직하게는 20000 이상, 더 바람직하게는 25000 이상, 더욱 바람직하게는 30000 이상)이면 시멘트 조성물에 충분한 분산성을 부여할 수 있는 시멘트 혼화제용 폴리머로서 사용할 수 있다. 그러나 중량 평균 분자량이 지나치게 높으면 유지성이 악화하는 경우가 있기 때문에, 300000 이하 (바람직하게는 200000 이하, 더 바람직하게는 100000 이하, 더욱 바람직하게는 70000 이하)로 하는 것이 바람직하다.

<67> 또, 피크 정점의 분자량은 15000 이상 (바람직하게는 20000 이상, 더 바람직하게는 25000 이상, 더욱 바람직하게는 30000 이상, 특히 바람직하게는 35000 이상)이면 시멘트 조성물에 충분한 분산성을 부여할 수 있는 시멘트 혼화제용 폴리머로서 사용할 수 있다. 그러나 피크 정점의 분자량이 지나치게 높으면 유지성이 악화하는 경우가 있기 때문에, 300000 이하 (바람직하게는 200000 이하, 더 바람직하게는 150000 이하, 더욱 바람직하게는 100000 이하, 특히 바람직하게는 80000 이하)로 하는 것이 바람직하다.

<68> <<시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머>>

<69> 본 발명의 폴리카르복실산계 폴리머는 하기 화학식(3)으로 나타내는 구성 부위(I)를 2~90 질량% 함유하여 이루어지는 것이 바람직하다.



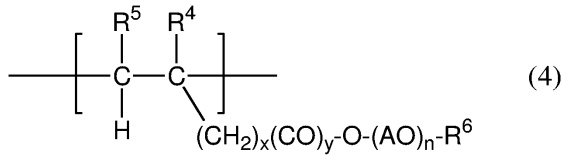
<70>

<71> 상기 식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자, 메틸기 또는 $-(CH_2)_ZCOOM^2$ ($-(CH_2)_ZCOOM^2$ 는 $-COOM^1$ 또는 그 밖의 $-(CH_2)_ZCOOM^2$ 와 무수물을 형성할 수 있다)을 나타내고, Z 는 0~2의 정수를 나타내고, M^1 및 M^2 는 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자, 알칼리 금속 원자, 알칼리 토금속 원자, 암모늄기 또는 유기 아민기를 나타내고 있다.

<72> 상기 구성 단위(I)는 시멘트에 흡착 작용을 미치게 하는 부분으로, 시멘트 입자에 대한 흡착성을 충분하게 부여하는 관점에서 폴리머 중에 2 질량% 이상 (바람직하게는 5 질량% 이상, 더 바람직하게는 7.5 질량% 이상, 더 바람직하게는 10질량% 이상, 더 바람직하게는 12.5 질량% 이상, 더 바람직하게는 15 질량% 이상, 더 바람직하게는 20 질량% 이상, 더 바람직하게는 25 질량% 이상) 포함되어 있는 것이 바람직하다. 그러나 함유율이 지나치게 많으면 시멘트 입자를 분산시키는 기능을 가지는 구성 단위(II)의 중합체중의 함유량이 적어지기 때문에

혼화제를 다량에 첨가하지 않으면 충분한 유동성을 가지는 시멘트 조성물이 얻을 수 없다. 이 때문에 함유율의 상한은 90 질량%, 바람직하게는 50 질량%, 더 바람직하게는 30질량%, 더 바람직하게는 35 질량%, 더 바람직하게는 30 질량%)으로 한다.

<73> 또한, 상기 폴리머는 하기 화학식(4)으로 나타내는 구성 단위(II)는 옥시알킬렌기의 입체반발 효과에 의해, 시멘트 입자를 분산시키는 기능을 가지고, 2~98 질량% 함유함으로써 시멘트 입자를 충분하게 분산시킬 수 있기 때문에 바람직하다.



<74>

<75> 상기 식에서, R^4 및 R^5 는 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, AO는 동일하거나 서로 다르며, 탄소 수 2 이상의 옥시알킬렌기의 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물을 나타내고, x는 0~2의 정수를 나타내고, y는 0 또는 1을 나타내고, n은 옥시알킬렌기의 평균부가 물수를 나타내며, 1~300의 수이고, R^6 은 수소 원자 또는 탄소 수 1~20의 탄화수소기를 나타내고 있다. 또한, AO에서 탄소수 2 이상의 옥시알킬렌기의 혼합물이 2 종 이상일 경우, 블록상으로 부가할 수도 있고, 랜덤상으로 부가할 수도 있다.

<76> 상기 구성 단위(II)는 상기 효과를 얻기 위해서는 폴리머 중에 2 질량% 이상(바람직하게는 50 질량% 이상, 더 바람직하게는 60 질량% 이상, 더 바람직하게는 65 질량% 이상, 더 바람직하게는 70 질량% 이상) 함유하는 것이 바람직하다. 그러나 상기 구성 단위(II)의 함유량이 많아지면 시멘트 입자에 흡착하는 기능을 가지는 구성 단위(I)의 함유량이 적어지기 때문에 다량의 혼화제를 첨가하지 않으면 충분한 유동성을 가지는 시멘트 조성물이 얻을 수 없다. 이 때문에 함유율의 상한은 98 질량%(바람직하게는 95 질량%, 더 바람직하게는 90 질량%, 더 바람직하게는 85 질량%, 더 바람직하게는 80 질량%)으로 한다.

<77> 특히, 상기 OA로 나타내는 옥시알킬렌기는 시멘트 분산 성능의 향상의 관점으로부터는 옥시알킬렌기의 친수성을 높일 필요가 있고, 탄소 수 2의 옥시알킬렌기인 옥시알킬렌기가 주체를 차지하는 것이 바람직하다. 이때, 구성 단위(II) 중에서의 옥시알킬렌기와 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기 중의 옥시알킬렌기의 비율로서는 몰 비로 50 몰% 이상, 바람직하게는 60 몰% 이상, 더 바람직하게는 70 몰% 이상, 더 바람직하게는 80 몰% 이상, 더 바람직하게는 90 몰% 이상, 더 바람직하게는 100 몰%이다.

<78> 또, 본 발명의 폴리머를 사용해서 제조된 콘크리트의 상태(콘크리트의 점성이나 고화를 저감시킬 수 있는 등)을 개선하는 관점에서, 구성 단위(II) 중의 옥시알킬렌쇄에 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기를 도입하고, 어느 정도의 소수성을 부여함으로써 시멘트 입자에 약간의 구조(네트워크)를 가져오는 것이 바람직하다. 그러나, 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기를 지나치게 도입하면 수득된 폴리머의 소수성이 지나치게 높아지게 되기 때문에, 시멘트를 분산시키는 성능이 저하되는 경우가 있다. 구성 단위(II) 중의 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기의 비율로서는 1~50 몰%이 바람직하고, 더 바람직하게는 3~40 몰%이고, 더 바람직하게는 5~30 몰%이다. 또 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기는 구성 단위(II)의 옥시알킬렌쇄에 랜덤상이나 블록상 등과 같이 어떤 형상으로 도입될 수 있지만, 바람직하게는 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌쇄-탄소수 2의 옥시알킬렌쇄-탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌쇄와 같이 블록상으로 도입되는 것이 바람직하다.

<79> 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기로서는 도입 용이성, 시멘트와의 친화성의 관점으로부터, 탄소 수 3~8의 옥시알킬렌기, 바람직하게는 탄소 수 3~4의 옥시프로필렌기나 옥시부틸렌기이다.

<80> 옥시알킬렌쇄의 평균부가 물수는 1~300 물, 더 바람직하게는 2~250 물, 더 바람직하게는 4~200 물, 더 바람직하게는 6~150 물, 더 바람직하게는 8~100 물이다.

<81> 옥시알킬렌쇄의 말단기 R6은 수소 원자 또는 탄소 수 1~20의 탄화수소기[탄소 수 1~20의 알킬기(지방족 알킬기 또는 지환식 알킬기), 탄소 수 1~20의 알케닐기, 탄소 수 1~20의 알키닐기, 탄소 수 6~20의 페닐기, 알킬페닐기, 페닐알킬기, 나프틸기 등의 벤젠환을 가지는 방향족기 등을 들 수 있다]이지만, 시멘트 입자를 분산시키는 관점에서 친수성인 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소 수 1~10의 탄화수소기, 더 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소 수 1~5의 탄화수소기, 더 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소 수 1~3의 탄화수소기이다.

<82> 또, 상기 구성 단위(I) 및 (II)의 종류나 함유량은 폴리머 내에서 균일한 필요는 없고, 예를 들면 고분자량 측의 폴리머와, 저분자량 측의 폴리머로 서로 다를 수 있다. 이때, 폴리머내(예를 들면 고분자량 측의 폴리머와 저분자량 측의 폴리머로)에서 구성 부위(I) 및/또는 (II)의 함유량에 큰 차이가 있으면, 다량의 혼화제를 첨가하지 않으면 충분한 유동성을 가지는 시멘트 조성물을 얻을 수 없기 때문에, 구성 단위(I) 및/또는 (II)의 폴리머 내에서의 함유량의 차이는 질량%로 20 질량% 이하(바람직하게는 15 질량% 이하, 더 바람직하게는 10 질량% 이하)로 억제하는 것이 바람직하다. 또, 본 명세서에서 「저분자량 측의 폴리머」와 「고분자량 측의 폴리머」는 분자량 분포곡선의 M_p 값을 기준으로 하여 M_p 값보다도 저분자량 측에 위치하는 폴리머를 「저분자량 측의 폴리머」라고 하고, M_p 값보다도 고분자량 측에 위치하는 폴리머를 「고분자량 측의 폴리머」라고 한다. 또 상기 함유량의 차이는 시차굴절 검출기와 UV검출기를 이용해서 분자량 분포를 측정하고, 검출 강도비로 조성을 산출하는 방법이나, 모세관 전기영동을 이용해서 폴리머 중의 전하강도에 의해 분리측정하는 방법 등을 사용함으로써 측정할 수 있다.

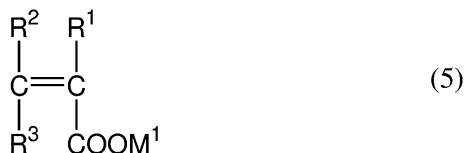
<83> 상기 특징을 가지는 폴리머는 상기 구성 단위(I) 및 (II)의 함유량이 다른 2 종류 이상의 본 발명의 폴리카르복실산계 폴리머를 혼합해서 사용할 수도 있다. 이 경우, 카르복실기를 가지는 구성 단위(I)의 함유량이 다른 폴리카르복실산계 폴리머를 혼합해서 사용하는 것이 바람직하다. 카르복실기의 함유량이 많은 폴리머는 시멘트 분산성이 우수하고, 카르복실기의 함유량이 적은 폴리머는 유지성이 우수하기 때문에, 본 발명의 폴리카르복실산계 폴리머를 단독으로 사용하기 보다는 분산성능과 유지성능이 우수할 경우가 있다. 혼합하는 폴리카르복실산계 폴리머는 구성 단위(I)의 함유량이 2~30 질량%, 더욱 2~20 질량%, 특히 2~10 질량% 벌어져 있는 것이 바람직하다.

<84> 또한 본 발명의 폴리카르복실산계 폴리머와 본 발명의 폴리카르복실산계 폴리머와는 다른 제2 폴리카르복실산계 폴리머를 혼합해서 사용할 경우도, 상기한 바와 같이 카르복실기의 함유량의 다른 폴리카르복실산을 혼합하는 것이 바람직하다. 이 경우도 구성 단위(I)의 함유량이 2~30 질량%, 더 바람직하게는 2~20 질량%, 특히 바람직하게는 2~10 질량% 벌어져 있는 것이 바람직하다.

<85> 본 발명의 폴리카르복실산계 폴리머는 하기의 중합방법에 의해 바람직하게 얻을 수 있다.

<86> <<시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머의 중합방법>>

<87> 본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머의 중합방법은 하기 화학식 (5)으로 나타나는 단량체를 포함하는 불포화 단량체 성분(이하, 「I-M」라고 한다)을 상기 불포화 단량체 성분에 대한 연쇄 이동제의 사용량이 다른 적어도 2단계로 중합시킬 때에, 상기 2단계의 중합공정 사이에서 불포화 단량체 성분에 대한 연쇄 이동제의 사용 비율을 5배 이상으로 변화시키는 것을 특징으로 하고 있다.



<88>

<89> 상기 식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자, 메틸기 또는 $-(CH_2)_ZCOOM^2$ ($-(CH_2)_ZCOOM^2$ 는 $-COOM^1$ 또는 그 밖의 $-(CH_2)_ZCOOM^2$ 와 무수물을 형성할 수 있다)을 나타내고, Z는 0~2의 정수를 나타내고, M^1 및 M^2 는 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자, 알칼리 금속 원자, 알칼리 토금속 원자, 암모늄기 또는 유기 아민기를 나타낸다.

<90> I-M으로 나타내는 불포화 단량체의 예로서는 (메타)아크릴산, 크로톤산 등의 모노 카르복실산계 단량체, 말레인산, 이타콘산, 푸마르산 등의 디카르복실산계 단량체, 또는 이것들의 무수물 혹은 그 염(예를 들면 1 가금속, 2 가금속, 3 가금속, 암모늄 또는 유기 아민의 염)이다. 그 중에서도 아크릴산, 메타크릴산, 말레인산, 무수 말레인산(그 중에서도 아크릴산, 메타크릴산이 바람직하다) 및 이것들의 염이 중합성의 관점에서 바람직하다. 또한 이것들의 단량체는 2종 이상 병용할 수도 있다.

<91> 상기 중합방법은 폴리머의 제조를 다단계로 수행할 때에, 단량체 성분에 대한 연쇄 이동제의 비율을 급격하게 증가시키고 있기 때문에, 비율을 변화시켜 전후에서 수득되는 폴리머의 분자량이 다르고, 분자량 분포의 폭이 넓은 폴리머를 얻을 수 있다. 또한 상기 중합방법에서 연쇄 이동제의 비율을 5배 이상(바람직하게는 5.5배

이상, 더 바람직하게는 6배 이상)으로 함으로써, 상기한 P_0 파라미터의 값이 15 이상, 45 이하를 나타내는 분자량 분포의 폭이 넓은 폴리머를 용이하게 얻을 수 있다. 그러나 연쇄 이동제의 비율이 20배 이상(또는 18배 이상, 특히 15배 이상, 특히 13배 이상)이 되면, P_0 파라미터의 값이 상기 범위에서 벗어나고, 추가로 분자량 분포의 폭이 지나치게 넓어져서 본 발명의 효과를 얻을 수 없다.

<92> 상기 중합단계는 2회로 한정되는 것은 아니며, 소망하는 폴리머의 특성에 따라 적당하게 선택할 수 있지만, 바람직하게는 2단계로 중합시키는 것이다. 그 경우, 연쇄 이동제의 사용량은 단량체 성분의 몰수에 대해서 몰% 환산으로, 제 1 단계는 0.1 몰% 이상, 10 몰% 이하로 하고, 제 2 단계는 3 몰% 이상, 30 몰% 이하로 할 수 있다.

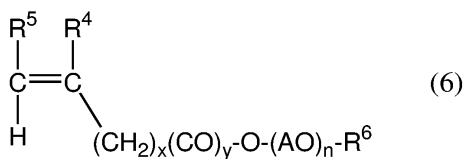
<93> 연쇄 이동제를 첨가하는 방법은 반응용기 내에 연쇄 이동제와 단량체 성분과 후술하는 중합 개시제를 각각 첨가해서 반응용기 내에서 혼합·중합시키는 타입일 수 있고, 미리 단량체 성분과 연쇄 이동제를 혼합시켜서 조제한 것을 중합 개시제와 함께 반응용기 내에 첨가해서 혼합·중합시키는 타입일 수도 있다.

<94> 또, 각 중합단계에서 연쇄 이동제를 변화시키는 비율이 5배 미만이면, 목적에 따라서 적당하게 변화시켜도 좋다. 또 각 중합단계에서 연쇄 이동제 및/또는 불포화 단량체 성분의 종류는 반드시 같은 필요는 없으며, 단계별로 변화시킬 수도 있다.

<95> 상기 연쇄 이동제는 예를 들면 머캅토에탄올, 티오글리세롤, 티오클리콘산, 3-머캅토 프로피온산, 티오말릭산, 2-머캅토에탄설폰산 등의 티올계 연쇄 이동제; 이소프로필 알코올 등의 2급 알코올; 아인산, 차아인산 및 그 염(차아인산나트륨, 차아인산칼륨 등), 아황산, 아황산수소, 아이티온산, 메타중아황산 및 그 염(아황산나트륨, 아황산수소나트륨, 아이티온산나트륨, 메타중아황산나트륨 등)의 저급산화물 및 그 염; 등의 공지의 친수성 연쇄 이동제도 사용할 수 있다. 또한 시멘트 조성물의 점성 개선을 위해서 소수성 연쇄 이동제를 사용하는 것이 바람직하다. 소수성 연쇄 이동제로서는 부탄티올, 옥탄티올, 데칸티올, 도데칸티올, 헥사데칸티올, 옥타데칸 티올, 시클로헥실메르캅탄, 티오펜올, 티오클리콘산옥틸, 3-머캅토프로피온산옥틸 등의 탄소 원자수 3이상의 탄화수소기를 가지는 티올계 연쇄 이동제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 이것들 연쇄 이동제는 2종류 이상 병용할 수 있는데, 예를 들면 친수성 연쇄 이동제와 소수성 연쇄 이동제를 조합시켜서 사용할 수 있다. 또 분자량 조절을 위해서는 (메타)알릴설폰산(염)류 등의 연쇄 이동성이 높은 단량체를 사용하는 것도 유효하다.

<96> 본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리머의 제조방법에서는 불포화 단량체 성분으로 하기 화학식(6)으로 나타나는 불포화 단량체 성분(이하, 「III-M」이라고 한다)을 함유시킴으로써, III-M중의 옥시알킬렌기의 입체 반발효과에 의해 시멘트 입자를 분산시키는 기능을 가지는 폴리머를 얻을 수 있다.

<97> 상기 불포화 단량체 성분은 하기 화학식(6)으로 나타나는 단량체를 포함하는 것이다.



<98>

<99> 상기 식에서, R^4 및 R^5 는 동일하거나 서로 다르며, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, AO는 동일하거나 서로 다르며, 탄소 수 2 이상의 옥시알킬렌기의 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물(2종 이상의 경우에는 블록상으로 부가할 수도, 랜덤상으로 부가할 수도 있다)을 나타내고, x는 0~2의 정수를 나타내고, y는 0 또는 1을 나타내고, n은 옥시알킬렌기의 평균부가 몰수를 나타내며, 1~300(바람직하게는 2 ~ 250, 더 바람직하게는 4 ~ 200, 더욱 바람직하게는 6 ~ 150, 특히 바람직하게는 8 ~ 100)의 수이고, R^6 은 수소 원자 또는 탄소 수 1~20의 탄화수소기를 나타낸다

<100> 불포화 단량체 성분(III-M)로서는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 옥탄올, 2-에틸-1-헥산올, 노닐알코올, 라우릴알코올, 세틸알코올, 스테아릴알코올 등의 탄소 수 1~20의 포화 지방족 알코올류, 알릴알코올, 메타크릴알코올, 크로틸알코올, 올레일알코올 등의 탄소수 3~20의 불포화 지방족 알코올류, 사이클로헥사놀 등의 탄소 수 3~20의 지환식 알코올류, 페놀, 페닐메탄올(벤질알코올), 메틸페놀(크레졸), p-에틸페놀, 디메틸 페놀(크실렌올), 노닐페놀, 도데실페놀, 페닐페놀, 나프톨 등의 탄소 수 6~20의 방향족 알코올류 중 어느 하나에 탄소 수 2~18의 알킬렌옥사이드를 부가하는 것에 의해서 얻을 수 있는 알콕시폴리알킬렌글리콜류, 또는, 탄소 수 2~18의 알킬렌옥사이드를 중합한 폴리알킬렌글리콜류와 (메타)아

크릴산, 크로톤산과의 에스테르 화물을 들 수 있고, 이것들의 1종 또는 2종 이상을 사용하는 할 수 있다. 이것들 중에서도 (메타)아크릴산의 알콕시폴리알킬렌글리콜류의 에스테르가 바람직하다. 또한 비닐알코올, (메타)알릴알코올, 3-메틸-3-부틸렌-1-올, 3-메틸-2-부틸렌-1-올, 2-메틸-3-부틸렌-2-올, 2-메틸-2-부틸렌-1-올, 2-메틸-3-부틸렌-1-올 등의 불포화 알코올에 알킬렌옥사이드를 1~300 몰 부가한 화합물을 들 수 있고, 이것들 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 이것들의 단량체 중에서도 특히 (메타)알릴알코올, 3-메틸-3-부틸렌-1-올을 사용한 화합물이 바람직하다. 또 상기의 불포화 에스테르류 및 불포화 에테르류는 알킬렌옥사이드로서는 예를 들면 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드, 스틸렌옥사이드 등의 탄소수 2~18의 알킬렌옥사이드 중에서 선택되는 임의의 1종, 혹은 2종 이상의 알킬렌옥사이드를 부가시킬 수 있다. 2종 이상을 부가시킬 경우, 랜덤 부가, 블록 부가, 교호 부가 등일 수 있다.

<101> 상기 불포화 단량체 성분(III-M)은 상기한 불포화 단량체 성분(I-M) 100부에 대해서, 질량환산으로 2부 이상(바람직하게는 60부 이상, 더 바람직하게는 100부 이상, 더 바람직하게는 150부 이상, 더 바람직하게는 230부 이상, 더 바람직하게는 400부 이상, 더 바람직하게는 500부 이상, 더 바람직하게는 900부 이상, 더 바람직하게는 1900부 이상), 4900부 이하(바람직하게는 3000부 이하, 더 바람직하게는 2000부 이하) 첨가시킬 수 있다.

<102> 상기 III-M이나 I-M 과는 다른 성분이며, III-M이나 I-M과 공중합 가능한 불포화 단량체 성분(II-M)로서는 말레인산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산 등의 불포화 디카르복실산류와 탄소 수 1~20의 알킬알코올, 탄소 수 2~18의 글리콜 혹은 이것들의 글리콜의 부가 몰수 2~300의 폴리알킬렌글리콜 및 탄소 수 1~20의 알킬알코올에 탄소 수 2~18의 알킬렌옥사이드 혹은 알킬렌옥사이드의 부가 몰수 2~300의 알콕시 폴리알킬렌옥사이드와의 모노에스테르류, 디에스테르류, 또한 이것들의 산과 탄소 수 1~20의 알킬아민 및 탄소 수 2~18의 글리콜의 편말단 아미노화물, 또는 이것들의 글리콜의 부가 몰수 2~300의 폴리알킬렌글리콜의 편말단 아미노화물과의 모노아미드, 디아미드류; (메타)아크릴산, 크로톤산 등의 불포화 모노카르복실산류와 탄소 수 1~20의 알킬알코올, 탄소 수 2~18의 글리콜 혹은 이것들의 글리콜의 부가 몰수 2~300의 폴리알킬렌글리콜 및 탄소 수 1~20의 알킬알코올에 탄소 수 2~18의 알킬렌옥사이드 혹은 알킬렌옥사이드의 부가 몰수 2~300의 알콕시폴리알킬렌글리콜과의 에스테르류, 또한 이것들의 산과 탄소 수 1~20의 알킬아민 및 탄소 수 2~18의 글리콜의 편말단 아미노화물, 또는 이것들의 글리콜의 부가 몰수 2~300의 폴리알킬렌글리콜의 편말단 아미노화물과의 아미드류; 설포에틸(메타)아크릴레이트, 2-메틸프로판설폰산(메타)아크릴아미드, 스틸렌설폰산 등의 불포화 설폰산류, 및 이것들의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염; (메타)아크릴아미드, (메타)아크릴알킬아미드 등의 불포화아미드류; 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 등의 불포화 아미노 화합물류; 초산비닐, 프로피온산비닐 등의 비닐에스테르류; 메틸 비닐에테르, 에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, 부틸비닐에테르 등의 탄소 수 3~20의 알킬비닐에테르 등의 비닐에테르류; 스틸렌 등의 방향족 비닐류 등을 들 수 있고, 이것들 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

<103> 불포화 단량체(I-M), 불포화 단량체(III-M) 및 불포화 단량체(II-M)을 공중합해서 폴리머를 얻기 위해서는, 이것들 불포화 단량체의 사용 비율은 합계량을 100 질량%로 하고, (I-M)/ (III-M)/ (II-M) = 2~90 질량% / 50~98 질량% / 0~50 질량% (바람직하게는 2~90 질량% / 2~98 질량% / 0~50 질량%, 더 바람직하게는 5~50 질량% / 50~95 질량% / 0~50 질량%, 더욱 바람직하게는 10~30 질량% / 70~90 질량% / 0~50 질량%) 으로 사용하는 것이 바람직하다.

<104> 또, 상기 중합 시에, 소정의 분자량의 혼성 중합체를 재현성 좋게 얻기 위해서는, 중합반응을 안정적으로 진행시키는 것이 바람직하다. 이 때문에 용액중합에서는 사용하는 용매의 25℃에 있어서의 용존 산소농도를 5 ppm 이하(바람직하게는 0.01~4 ppm, 더 바람직하게는 0.01~2 ppm, 가장 바람직하게는 0.01~1 ppm)의 범위로 하는 것이 바람직하다. 또한, 용매에 불포화 단량체를 첨가 후, 질소치환 등을 수행하는 경우에는, 불포화 단량체도 포함한 계의 용존 산소농도를 상기 범위내로 한다.

<105> 상기 용매의 용존 산소농도의 조정은 중합 반응조에서 수행할 수 있고, 미리 용존 산소량을 조정한 것을 사용해도 된다. 용매 중의 산소를 몰아내는 방법으로서 예를 들면 하기의 (1)~ (5)의 방법을 들 수 있다.

<106> (1) 용매를 넣은 밀폐 용기 내에 질소 등의 불활성 가스를 가압 충전 후, 밀폐용기 내의 압력을 내림으로써, 용매 중의 산소의 분압을 낮게 한다. 이때, 질소기류하에서 밀폐용기 내의 압력을 낮출 수 있다.

<107> (2) 용매를 넣은 용기 내의 기상부분을 질소 등의 불활성 가스로 치환한 채로 액상부분을 장시간 격렬하게 교반한다.

<108> (3) 용기 내에 넣은 용매에 질소 등의 불활성 가스를 장시간 버블링한다.

- <109> (4) 용매를 일단 비등시킨 후, 질소 등의 불활성 가스 분위기하에서 냉각한다.
- <110> (5) 배관의 도중에 정지형 혼합기(스태틱믹서)를 설치하고, 용매를 중합반응조로 이송하는 배관 내에서 질소 등의 불활성 가스를 혼합한다.
- <111> 또 불포화 단량체(I-M), 불포화 단량체(II-M) 및 불포화 단량체(III-M)의 공중합은 용매 중에서의 중합이나 피상 중합 등의 방법에 의해 수행할 수 있다.
- <112> 용액중합에서는 회분식, 연속식을 사용할 수 있으며, 이때에 사용되는 용매로서는 예를 들면 물; 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올 등의 알코올; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 사이클로헥산, n-헥산 등의 방향족 또는 지방족 탄화수소; 에틸아세테이트 등의 에스테르 화합물; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤 화합물; 테트라하이드로푸란, 디옥산 등의 사이클릭에테르 화합물; 등을 들 수 있다.
- <113> 수용액중합에서는 래디칼 중합개시제로서 수용성의 중합개시제, 예를 들면 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등의 과황산염; 과산화 수소; 2,2'-아조비스-2-메틸프로피온아미딘염산염 등의 아조아미딘 화합물, 2,2'-아조비스-2-(2-이미다졸린-2-일)프로판염산염 등의 사이클릭아조아미딘 화합물, 2-카르바모일아조이소부틸로니트릴 등의 아조니트릴 화합물 등의 수용성 아조계 개시제; 등이 사용되며, 이때 아황산수소나트륨 등의 알칼리 금속아황산염, 메타 이아황산염, 차아인산나트륨, 몰염 등의 Fe(II)염, 하이드록시메탄설파산나트륨 2수화물, 하이드록실아민 산염, 티오요소, L-아스코르브산(염), 에리토르브산(염) 등의 촉진제(환원제)를 병용할 수도 있다. 그 중에서도, 과산화수소와 유기계 환원제와의 조합이 바람직하며, 유기계 환원제로서는 L-아스코르브산(염), L-아스코르브산에스테르, 에리토르브산(염), 에리토르브산에스테르 등을 적합하게 사용할 수 있다. 이것들의 래디칼 중합개시제나 촉진제(환원제)는 각각 단독으로 사용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- <114> 저급 알코올, 방향족 혹은 지방족 탄화수소, 에스테르 화합물, 또는 케톤 화합물을 용매로 하는 용액중합이나 피상 중합에서는 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 나트륨퍼옥사이드 등의 퍼옥사이드; t-부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 등의 하이드로퍼옥사이드; 아조비스이소부틸로니트릴 등의 아조화합물; 등이 래디칼 중합개시제로 사용할 수 있다. 이때 아민 화합물 등의 촉진제를 병용하는 것도 바람직하다. 또한, 물-저급 알코올 혼합용매를 사용하면 상기의 여러 가지의 래디칼 중합개시제, 또는 래디칼 중합개시제와 촉진제의 조합 중에서 적당하게 선택해서 사용할 수 있다.
- <115> 중합온도는 사용하는 용매나 래디칼 중합개시제에 의해 적당하게 정해지지만, 바람직하게는 0~150℃, 더 바람직하게는 30~120℃, 더욱 바람직하게는 50~100℃일 수 있다.
- <116> 상기 공중합에 의해 얻을 수 있는 폴리머는 수용액상에서 약산성 이상(더 바람직하게는 pH 4 이상, 더욱 바람직하게는 pH 5 이상, 가장 바람직하게는 pH 6 이상)의 pH 범위로 조정해 두는 것에 의해 취급하기 쉬워진다. 한편, 공중합 반응을 pH 7 이상으로 하면, 중합율의 저하가 발생함과 동시에, 공중합성이 나빠져서 분산 성능이 저하한다. 이 때문에 산성에서 중성(더 바람직하게는 pH 6 미만, 더욱 바람직하게는 pH 5.5 미만, 가장 바람직하게는 pH 5 미만)의 pH영역에서 공중합 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 이렇게 중합계가 pH 7.0 이하가 되는 바람직한 중합개시제로서는 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등의 과황산염, 아조비스-2-메틸프로피온아미딘염산염 등의 아조아미딘 화합물 등의 수용성 아조계 개시제, 과산화수소, 과산화수소와 유기계 환원제의 조합을 사용하는 것이 바람직하다. 따라서 낮은 pH로 공중합 반응을 실시한 후에 알칼리성 물질 등을 첨가해서 더 높은 pH로 조정하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, pH 6 미만으로 공중합 반응을 실시한 후에 알칼리성 물질을 첨가해서 pH 6 이상으로 조정하는 방법, pH 5 미만으로 공중합 반응을 실시한 후에 알칼리성 물질을 첨가해서 pH 5 이상으로 조정하는 방법, pH 5미만으로 공중합 반응을 실시한 후에 알칼리성 물질을 첨가해서 pH 6 이상으로 조정하는 방법 등을 들 수 있다. pH의 조정은 예를 들면 1가 금속 또는 2가 금속의 수산화물이나 탄산염 등의 무기염; 암모니아; 유기 아민; 등의 알칼리성 물질을 사용해서 실시할 수 있다. 또 pH를 낮춘, 특히 중합 시에 pH의 조정이 필요한 경우, 인산, 황산, 질산, 알킬인산, 알킬황산, 알킬설폰산, (알킬)벤젠설폰산 등의 산성 물질을 사용해서 pH의 조정을 수행할 수 있고, 이것들 산성물질 중에서는 pH 완충작용이 있는 점 등에서 인산이나 소량 첨가로 pH를 낮출 수 있는 황산이 바람직하다. 또 반응 종료 후, 필요에 따라서 농도 조정을 수행할 수도 있다.
- <117> <<시멘트 혼화제>>
- <118> 본 발명의 상기 시멘트 혼화제는 상기한 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머를 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.

- <119> 상기 폴리머의 함유량은 총량으로 시멘트 혼화제 전체에 대해서 50 질량% 이상 (바람직하게는 60 질량% 이상, 더 바람직하게는 70 질량% 이상, 가장 바람직하게는 80% 이상)으로 하는 것에 의해, 충분한 감수성과 유지성을 가지는 시멘트 조성물을 얻을 수 있다.
- <120> 또 본 발명 시멘트 혼화제에서는 본 발명의 폴리머와 본 발명의 폴리머와는 다른 제2 폴리카르복실산계 폴리머와 조합시켜서 사용하는 것도 바람직하다. 이때, 조합시키는 비율(질량비)은 본 발명의 폴리머/본 발명의 폴리머와는 다른 제2 폴리머의 값은 90/10~10/90(바람직하게는 80/20~20/80, 더 바람직하게는 70/30~30/70, 더욱 바람직하게는 60/40~40/60)인 것이 바람직하다.
- <121> 또 본 발명의 상기 시멘트 혼화제에서는 상기 폴리머 이외에 폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물을 첨가하는 것도 바람직하다.
- <122> 폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물로서는 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기를 필수라고 하는 폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물이 바람직하다. 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기를 필수로 하는 폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물은, 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기를 가지는 폴리알킬렌이민일 수 있고, 중합성 불포화 이중결합을 가질 수도 있다. 또한 이것들을 병용할 수도 있다.
- <123> 중합성 불포화 이중결합을 가지는 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기를 필수로 하는 폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물은 후술하는 폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물 단량체 중 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기를 필수로 하는 폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물이 바람직하다.
- <124> 중합성 불포화 이중결합을 가지지 않는 폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물은 폴리알킬렌이민이 가지는 아미노기나 이미노기의 질소원자에 알킬렌옥사이드를 부가시켜서 얻을 수 있는 화합물이 바람직하다. 또 알킬렌옥사이드가 부가되는 아미노기나 이미노기의 질소 원자는 활성 수소 원자를 가지는 것이다.
- <125> 상기 옥시알킬렌기는 적어도 1종이 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기이며, 동일한 부가물에 옥시알킬렌기가 2종 이상 존재하는 경우에는, 옥시알킬렌기가 랜덤 부가, 블록 부가, 교호 부가 등의 어떤 형태를 선택할 수 있다.
- <126> 상기 폴리알킬렌이민은 에틸렌이민, 프로필렌이민, 1,2-부틸렌이민, 2,3-부틸렌이민, 1,1-디메틸에틸렌이민 등의 탄소 수 2~8의 알킬렌이민의 1종 또는 2종 이상을 통상의 방법에 의해 중합해서 얻을 수 있다. 이것들의 알킬렌이민의 단독 중합체나 혼성 중합체가 바람직하다. 이것들은 단독으로 사용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이러한 폴리알킬렌이민에 의해 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기를 필수로 하는 폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물의 폴리알킬렌이민쇄가 형성되게 되지만, 상기 폴리알킬렌이민쇄는, 직쇄상의 구조, 분기상의 구조, 삼차원상으로 가교된 구조일 수 있다. 또한, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민 등일 수 있다. 이러한 폴리알킬렌이민에서는 통상, 구조 중에 제3급 아미노 이외에 활성수소 원자를 가지는 제 1 급 아미노기나 제 2 급 아미노기(이미노기)를 가지게 된다.
- <127> 상기 폴리알킬렌이민에 부가시키는 알킬렌 옥사이드는, 적어도 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기가 적어도 1종 이상 부가시켜 이루어지는 것일 수 있고, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드, 이소부틸렌옥사이드, 1-부틸렌옥사이드, 2-부틸렌옥사이드, 트리메틸에틸렌옥사이드, 테트라메틸렌옥사이드, 테트라메틸에틸렌옥사이드, 부타디엔모노옥사이드, 옥틸렌옥사이드 등의 탄소 수 2~8의 알킬렌옥사이드 이외에 디펜탄에틸렌옥사이드, 디헥산에틸렌옥사이드 등의 지방족 에폭사이드; 트리메틸렌옥사이드, 테트라메틸렌옥사이드, 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 옥틸렌옥사이드 등의 지환 에폭사이드; 스틸렌옥사이드, 1,1-디페닐에틸렌옥사이드 등의 방향족 에폭사이드; 등에 의해 형성되는 구조이다. 이것들은 단독으로 사용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 특히, 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드로 구성되는 부가물, 에틸렌옥사이드와 부틸렌옥사이드로 구성되는 부가물이, 시멘트 혼화제로 하였을 경우의 시멘트 조성물의 감수성, 슬럼프 유지성, 강도향상 효과, 공기량 저감 효과의 밸런스가 좋고, 바람직한 조합이다.
- <128> 상기 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기를 필수로 하는 폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물은 폴리알킬렌이민쇄를 가지지만, 이러한 폴리알킬렌이민쇄는 에틸렌이민을 주체로 형성되는 것이 바람직하다. 이 경우, 「주체」는 폴리알킬렌이민쇄가 2종 이상의 알킬렌이민에 의해 형성될 때에, 전체 알킬렌이민의 몰수에 있어서, 대부분 차지하는 것을 의미한다. 상기 구성의 결과 부가물의 친수성이 향상되어 작용 효과가 충분히 발휘된다.
- <129> 상기 「대부분을 차지한다」는 전체 알킬렌이민 100 몰% 중의 에틸렌이민의 몰%로 나타낼 때, 50~100 몰%인 것을 의미한다. 50 몰% 미만이라면 폴리알킬렌이민쇄의 친수성이 저하될 우려가 있다. 더 바람직하게는 60 몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 70 몰% 이상, 특히 바람직하게는 80 몰% 이상, 가장 바람직하게는 90 몰%

이상이다.

- <130> 상기 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기를 필수로 하는 폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물에서는 또한 폴리알킬렌이민쇄 1개당의 알킬렌이민의 평균 중합수로서는 2 이상인 것이 바람직하며, 또한 300 이하인 것이 바람직하다. 2 미만이면 부가물의 기능이 충분히 발휘되지 않을 우려가 있으며, 300을 넘으면 부가물의 중합성이 저하될 우려가 있다. 특히 바람직하게는 3 이상이다. 또 더 바람직하게는 200 이하, 더욱 바람직하게는 100 이하, 특히 바람직하게는 75 이하, 가장 바람직하게는 50 이하이다. 이 경우, 디에틸렌트리아민의 평균 중합수는 2, 트리에틸렌테트라민의 평균 중합수는 3이 된다.
- <131> 상기 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기를 필수로 하는 폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물에서는 또한, 옥시알킬렌기의 평균부가 물수로서는 0을 넘고, 300 이하로 것이 바람직하다. 300을 넘으면 이것들의 단량체의 중합성이 저하될 우려가 있다. 더 바람직하게는 0.5 이상, 더욱 바람직하게는 1 이상, 특히 바람직하게는 3 이상, 가장 바람직하게는 5 이상이다. 또한 더 바람직하게는 270 이하, 더욱 바람직하게는 250 이하, 특히 바람직하게는 220 이하, 가장 바람직하게는 200 이하이다. 부가물에 있어서의 옥시알킬렌기의 평균부가 물수가 상기 범위를 벗어나면, 시멘트 조성물 등의 유동성을 우수한 것으로 하는 작용 효과가 충분히 발휘되지 않을 우려가 있다. 또, 상기 평균부가 물수는 부가물이 가지는 옥시알킬렌기에 의해 형성되는 기 1 몰 중에 있어서 부가하고 있는 해당 옥시알킬렌기의 몰수의 평균값, 또는, 부가물을 형성하는 게 되는 폴리알킬렌이민이 가지는 활성 수소 원자를 가지는 질소원자 1 몰에 대해서 부가하고 있는 해당 옥시알킬렌기의 몰수의 평균값을 의미한다.
- <132> 상기 탄소 수 3 이상의 옥시알킬렌기를 필수로 하는 폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물의 중량평균 분자량으로서 300 이상인 것이 바람직하며, 100000 이하인 것이 더 바람직하다. 더 바람직하게는 400 이상, 더 바람직하게는 500 이상, 더 바람직하게는 600 이상, 특히 바람직하게는 1000 이상이다. 또한 더 바람직하게는 50000 이하, 더욱 바람직하게는 30000 이하이다.
- <133> 또 본 발명의 폴리머와, 본 발명의 폴리머와는 다른 제2 폴리카르복실산계 폴리머와, 폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물을 포함하는 경우, 그것들의 함유 비율(질량비)은 본 발명의 폴리머/본 발명의 폴리머와는 다른 제2 폴리카르복실산계 폴리머/폴리알킬렌이민알킬렌옥사이드 부가물의 값은 10~80/10~89/1~80(바람직하게는 15~70/20~84/1~65, 더 바람직하게는 20~60/30~77/3~50, 더욱 바람직하게는 20~50/40~75/5~40)인 것이 바람직하다.
- <134> 또 본 발명의 시멘트 혼화제에서는 하기하는 옥시알킬렌계의 소포제를 사용하는 것도 바람직하다.
- <135> 소포제로서는 구체적으로는 (폴리)옥시에틸렌(폴리)옥시프로필렌 부가물 등의 폴리옥시알킬렌류; 디에틸렌글리콜헥사테르, 폴리옥시에틸렌올레인에테르, 폴리옥시프로필렌부틸에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌 2-에틸헥사테르, 탄소원자수 12~14의 고급 알코올에 대한 옥시에틸렌옥시프로필렌 부가물 등의 폴리옥시알킬렌알킬에테르류; 폴리옥시프로필렌 페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 등의 폴리옥시알킬렌(알킬)아릴에테르류; 2,4,7,9-테트라메틸-5-데킨-4,7-디올, 2,5-디메틸-3-헥신-2,5-디올, 3-메틸-1-부틴-3-올 등의 아세틸렌알코올에 알킬렌 옥사이드를 부가 중합시킨 아세틸렌에테르류; 디에틸렌글리콜올레인산에스테르, 디에틸렌글리콜라우릴산에스테르, 에틸렌글리콜 스테아린산에스테르 등의 (폴리)옥시알킬렌 지방산 에스테르류; 폴리에틸렌소르비탄모노라우르산에스테르, 폴리에틸렌소르비탄트리올레인산에스테르 등의 폴리옥시알킬렌소르비탄 지방산 에스테르류; 폴리옥시프로필렌메틸에테르황산나트륨, 폴리옥시에틸렌도데실페닐에테르황산나트륨 등의 폴리옥시알킬렌알킬(아릴)에테르황산에스테르 염류; 폴리옥시에틸렌스테아릴인산 에스테르 등의 폴리옥시알킬렌알킬인산 에스테르류; 폴리옥시프로필렌폴리옥시에틸렌라우릴아민(프로필렌 옥사이드1~20몰 부가, 에틸렌옥사이드 1~20몰 부가물 등), 알킬렌옥사이드를 부가시킨 경화우리아민(프로필렌옥사이드 1~20 몰 부가, 에틸렌옥사이드 1~20 몰 부가물 등)등의 폴리옥시알킬렌알킬아민류; 폴리옥시알킬렌아미드; 등을 들 수 있다. 이것들의 소포제는 1종만을 사용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 소포제의 첨가 시기는 중합개시 전·중합중·중합 후 어느 때라도 좋다. 또 첨가 비율은 시멘트 혼화제용 폴리머의 전체 질량에 대해서, 0.0001~10 질량%으로 하는 것이 바람직하다.
- <136> 또 본 발명의 시멘트 혼화제는 공지의 시멘트 혼화제와 병용하는 것이 가능하며, 복수의 공지의 시멘트 혼화제의 병용도 가능하다. 병용할 수 있는 공지의 시멘트 혼화제로서는 시멘트의 상표나 로트 번호에 의하지 않고 안정된 분산성능을 발휘한다는 점에서, 공지의 폴리카르복실산계 혼화제 및 분자 중에 설포산기를 가지는 설포산계 혼화제(S)가 바람직하다.
- <137> 설포산계 혼화제(S)는 주로 설포산기에 의해 초래되는 정전적 반발에 의해 시멘트에 대한 분산성을 발현하는 혼

화제로서, 공지의 각종 설펜산계 혼화제를 사용할 수 있지만, 분자 중에 방향족기를 가지는 화합물인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 나프탈렌설펜산포름알데히드 축합물, 메틸나프탈렌설펜산포름알데히드 축합물, 안트라센설펜산포름알데히드 축합물 등의 폴리알킬아릴설펜산염계; 멜라민설펜산포름알데히드 축합물 등의 멜라민포르말린 수지 설펜산염계; 아미노 아릴설펜산-페놀-포름알데히드 축합물 등의 방향족 아미노설펜산염계; 리그닌설펜산염, 변성 리그닌설펜산염 등의 리그닌설펜산염계; 폴리스티렌설펜산염계; 등의 각종 설펜산계 혼화제를 들 수 있다. 물/시멘트비가 높은 콘크리트에서는 리그닌설펜산염계의 혼화제가 바람직하게 사용될 수 있고, 한편 한층 더 높은 분산성능이 요구되는 물/시멘트비가 중 정도의 콘크리트에서는 폴리알킬아릴설펜산염계, 멜라민포르말린 수지 설펜산염계, 방향족 아미노설펜산염계, 폴리스티렌설펜산염계 등의 혼화제가 적합하게 사용될 수 있다. 또, 분자 중에 설펜산기를 가지는 설펜산계 혼화제(S)를 2종류 이상 병용할 수도 있다.

<138> 상기의 설펜산계 혼화제(S) 이외에, 고온의 환경하에 있어서도 더 높은 분산 유지성능을 발휘한다는 점에서, 카르복실산계 화합물(D)을 첨가하는 것도 바람직하다.

<139> 상기 옥시 카르복실산계 화합물(D)로서는 탄소 원자수 4~10의 옥시카르복실산 혹은 그 염이 바람직하며, 예를 들면 글루콘산, 글루코헵톤산, 아르본산, 말릭산, 시트르산이나, 이것들의 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 트리에탄올아민 등의 무기염 또는 유기염 등을 들 수 있다. 그 중에서도 글루콘산 혹은 그 염을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이것들은 단독으로 사용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 특히, 빈-배합 콘크리트에서는 분자 중에 설펜산기를 가지는 설펜산계 혼화제(S)로서 리그닌설펜산염계의 혼화제를 사용하고, 옥시카르복실산계 화합물(D)로서 글루콘산 혹은 그 염을 사용하는 것이 바람직하다.

<140> 상기 이외에 이하의 (1)~(11)에 예시하는 공지의 시멘트 혼화제와 병용하는 것도 바람직하다.

<141> (1) 수용성 고분자 물질: 폴리아크릴산(나트륨), 폴리메타크릴산(나트륨), 폴리 말레인산(나트륨), 아크릴산·말레인산 공중합물의 나트륨 등의 불포화 카르복실산 중합물; 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 카복시메틸셀룰로오스, 카르복시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스 등의 비이온성 셀룰로오스에테르류; 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스 등의 다당류의 알킬화 또는 하이드록시 알킬화 유도체의 일부 또는 전부의 수산기의 수소 원자가, 탄소원자수 8~40의 탄화수소쇄를 부분 구조로 가지는 소수성 치환기와, 설펜산기 또는 그것들의 염을 부분 구조로 가지는 이온성 친수성 치환기로 치환되어 이루어지는 다당 유도체; 효모 글루칸이나 잔탄검, β -1,3글루칸류(직쇄상, 분기쇄상 어느 경우라도 좋다. 일례를 들면, 커드란, 파라밀론, 파키만(복령), 시클리어로글루칸(scleroglucan), 라미나란 등) 등의 미생물 발효에 의해 제조되는 다당류; 폴리아크릴아미드; 폴리비닐알코올; 전분; 전분인산에스테르; 알긴산나트륨; 젤라틴; 분자내에 아미노기를 가지는 아크릴산의 코폴리머 및 그 4급 화합물; 등.

<142> (2) 고분자 에멀션: (메타)아크릴산알킬 등의 각종 비닐 단량체의 공중합물 등.

<143> (3) 옥시카르복실산계 화합물(D) 이외의 경화지연제: 글루코오스, 프룩토오스, 갈락토오스, 사카로오스, 크실로오스, 아피오스(apiose), 리보오스, 이성화당 등의 단당류나, 2당, 3당 등의 올리고당, 또는 텍스트린 등의 올리고당, 또는 텍스트란 등의 다당류, 이것들을 포함하는 당밀류 등의 당류; 소르비톨 등의 당알코올; 규불화 마그네슘; 인산 및 그 염 또는 보론산에스테르류; 아미노카르복실산과 그 염; 알칼리 가용 단백질; 후민산; 타닌산; 페놀; 글리세린 등의 다가 알코올; 아미노트리(메틸렌포스폰산), 1-하이드록시에틸렌-1,1-디 포스폰산, 에틸렌디아민 테트라(메틸렌포스폰산), 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌포스폰산) 및 이것들의 알칼리 금속염, 알칼리토금속염 등의 포스폰산 및 그 유도체; 등.

<144> (4) 조강제·촉진제: 염화칼슘, 아초산칼슘, 초산칼슘, 브롬화칼슘, 요오드화 칼슘 등의 가용성 칼슘염; 염화철, 염화마그네슘 등의 염화물; 황산염; 수산화칼륨; 수산화 나트륨; 탄산염; 티오황산염; 포름산 및 포름산칼슘 등의 포름산염; 알카놀아민; 알루미늄나시멘트; 칼슘알루미늄에이트실리케이트; 등.

<145> (5) 옥시알킬렌계이외의 소포제: 등유, 유동파라핀 등의 광유계 소포제; 동식물유, 참기름, 피마자유, 이것들의 알킬렌옥사이드 부가물 등의 유지계 소포제; 올레인산, 스테아린산, 이것들의 알킬렌옥사이드 부가물등의 지방산계 소포제; 글리세린모노리시놀레이트, 알케닐숙신산 유도체, 소르비톨모노라우레이트, 소르비톨트리올레이트, 천연 왁스 등의 지방산 에스테르계 소포제; 옥틸알코올, 헥사데실알코올, 아세틸렌알코올, 글리콜류 등의 알코올계 소포제; 아크릴레이트폴리아민 등의 아미드계 소포제; 인산트리부틸, 나트륨옥틸포스페이트 등의 인산에스테르계 소포제; 알루미늄스테아레이트, 칼슘올레이트 등의 금속 비누계 소포제; 디메틸실리콘유, 실리콘페이스트, 실리콘에멀션, 유기변성 폴리실록산(디메틸 폴리실록산 등의 폴리 오르가노실록산),

플루오르실리콘유 등의 실리콘계 소포제; 등.

- <146> (6) AE제(Air Entraining Agent): 수지비누, 포화 혹은 불포화 지방산, 하이드록시스테아린산나트륨, 라우릴설페이트, ABS(알킬벤젠 설펜산), LAS(직쇄 알킬벤젠 설펜산), 알칸설펜네이트, 폴리옥시에틸렌알킬(페닐)에테르, 폴리옥시에틸렌알킬(페닐)에테르황산에스테르 또는 그 염, 폴리옥시에틸렌알킬(페닐)에테르인산에스테르 또는 그 염, 단백질재료, 알케닐설펜 숙신산, α -올레핀설펜네이트 등.
- <147> (7) 기타 계면활성제: 옥타데실알코올이나 스테아릴알코올 등의 분자 내에 6~30개의 탄소원자를 가지는 지방족 1가 알코올, 아비에틸알코올 등의 분자 내에 6~30개의 탄소원자를 가지는 지환식 1가 알코올, 도데실메르캅탄 등의 분자 내에 6~30개의 탄소원자를 가지는 1가 메르캅탄, 노닐페놀 등의 분자 내에 6~30개의 탄소원자를 가지는 알킬페놀, 도데실아민 등의 분자 내에 6~30개의 탄소원자를 가지는 아민, 라우르산이나 스테아린산 등의 분자 내에 6~30개의 탄소원자를 가지는 카르복실산에, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌 옥사이드를 10몰이상 부가시킨 폴리알킬렌옥사이드 유도체류; 알킬기 또는 알콕시기를 치환기로서 가질 수 있는 설펜기를 가지는 2개의 페닐기가 에테르 결합한 알킬디페닐에테르설펜산염류; 각종 아니온성 계면활성제; 알킬아민 아세테이트, 알킬트리메틸암모늄클로라이드 등의 각종 양이온성 계면활성제; 각종 비이온성 계면활성제; 각종 양성계면활성제; 등.
- <148> (8)방수제: 지방산(염), 지방산에스테르, 유지, 실리콘, 파라핀, 아스팔트, 왁스 등.
- <149> (9) 방청제: 아초산염, 인산염, 산화아연 등.
- <150> (10) 크랙 저감제: 폴리옥시알킬에테르 등.
- <151> (11) 팽창제; 에트링가이트계, 석탄계 등.
- <152> 상기 (1)~ (11) 이외에 시멘트 습윤제, 증점제, 분리 저감제, 응집제, 건조수축 저감제, 강도증진제, 셀프레벨링제, 방청제, 착색제, 곰팡이 방지제 등의 공지의 시멘트 혼화제를 단독으로 또는 2종 이상을 병용시켜 첨가할 수 있다.
- <153> 본 발명의 시멘트 혼화제에 있어서, 특히 바람직한 실시형태로서는 다음 (1)~ (4)을 들 수 있다.
- <154> (1) 본 발명의 시멘트 혼화제, 및 옥시알킬렌계소포제의 2성분을 필수로 하는 조합. 옥시알킬렌계소포제로서는 폴리옥시알킬렌류, 폴리옥시알킬렌알킬에테르류, 폴리옥시알킬렌아세틸렌에테르류, 폴리옥시알킬렌알킬아민류 등이 사용가능 하지만, 폴리옥시알킬렌알킬아민류가 특히 바람직하다. 또, 옥시알킬렌계소포제의 배합 질량비로서는 본 발명의 시멘트 혼화제에 대해서 0.01~20 질량%의 범위가 바람직하다.
- <155> (2)본 발명의 시멘트 혼화제, 및 재료분리 저감제의 2성분을 필수라고 하는 조합. 재료분리 저감제로서는 비이온성 셀룰로오스에테르류 등의 각종 증점제, 부분 구조로서 탄소 원자수 4~30의 탄화수소쇄로 구성되는 소수성 치환기와 탄소 원자수 2~18의 알킬렌옥사이드를 평균부가 몰수로 2~300 부가한 폴리옥시알킬렌쇄를 가지는 화합물 등이 사용가능하다. 또, 본 발명의 시멘트 혼화제와 재료분리 저감제의 배합 질량비로서는 10/90~99.99/0.01이 바람직하며, 50/50~99.9/0.1이 더 바람직하다. 이 조합의 시멘트 조성물은 고유동 콘크리트, 자기충전성 콘크리트, 셀프레벨링제로서 바람직하다.
- <156> (3) 본 발명의 시멘트 혼화제, 및, 촉진제의 2성분을 필수로 하는 조합. 촉진제로서는 염화칼슘, 아초산칼슘, 초산칼슘 등의 가용성 칼슘염류, 염화철, 염화마그네슘 등의 염화물류, 티오황산염, 포름산 및 포름산칼슘 등의 포름산염류 등이 사용가능하다. 또, 본 발명의 시멘트 혼화제와 촉진제와의 배합 질량비로서는 10/90~99.9/0.1이 바람직하며, 20/80~99/1이 더 바람직하다.
- <157> (4) 본 발명의 시멘트 혼화제, 옥시알킬렌계소포제, 및 AE제의 3성분을 필수로 하는 조합. 옥시알킬렌계소포제로서는 폴리옥시알킬렌류, 폴리옥시알킬렌알킬에테르류, 폴리옥시알킬렌아세틸렌에테르류, 폴리옥시알킬렌알킬아민류 등이 사용가능 하지만, 폴리옥시알킬렌알킬아민류가 특히 바람직하다. 또, 본 발명의 시멘트 혼화제와 소포제의 배합 질량비로서는 본 발명의 시멘트 혼화제에 대해서 0.01~20 질량%이 바람직하다. 한편, AE제의 배합 질량비로서는 시멘트에 대해서 0.001~2 질량%이 바람직하다.
- <158> 본발명에 따른 시멘트 혼화제는 수용액의 형태로 사용할 수 있고, 중합 후에 칼슘, 마그네슘 등의 2가 금속의 수산화물로 중화해서 다가 금속염으로 한 후에 건조시키거나, 실리카계 미분말 등의 무기분체에 담지하여 건조시키거나, 드럼형 건조장치, 디스크형 건조장치 또는 벨트식 건조장치를 이용해서 지지체 상에 박막상으로 건조 고착화시킨 후에 분쇄하는 등의 것에 의해, 분체화시켜서 사용할 수 있다. 그 이외에, 분체화된 본 발명의 시멘

트 혼화제를 미리 시멘트 분말이나 드라이 모르타르와 같은 물을 포함하지 않는 시멘트 조성물에 배합하고, 미장, 바닥마감, 그라우트 등에 사용하는 프리믹스 제품으로 사용할 수 있고, 시멘트 조성물의 혼련 시에 배합할 수도 있다.

<159> <<시멘트 조성물>>

<160> 본 발명의 시멘트 조성물은 상기 시멘트 혼화제와 시멘트, 물을 함유하는 것을 특징으로 한다. 또한 필요에 따라서 세골재(모래 등)이나 조골재(쇄석 등)를 첨가한 시멘트 페이스트나 모르타르, 콘크리트, 플라스터 등 수경성 조성물의 형태도 포함한다.

<161> 상기 수경성 조성물 중에서는 수경성 재료로서 시멘트를 사용하는 시멘트 조성물이 가장 일반적이다. 상기 시멘트 조성물은 본 발명의 시멘트 혼화제, 시멘트, 및 물을 필수성분으로 포함하여 구성된다. 이러한 시멘트 조성물은 본 발명의 바람직한 실시형태의 하나이다.

<162> 상기 시멘트로서는 포틀랜드 시멘트(보통, 조강, 초조강, 중용열, 내황산염, 및 각각의 저알칼리형), 각종 혼합시멘트(고로시멘트, 실리카시멘트, 플라이애시시멘트), 백색 포틀랜드 시멘트, 알루미나시멘트, 초속경 시멘트(1클링커 속경성 시멘트, 2클링커 속경성 시멘트, 인산마그네슘 시멘트), 그라우트용 시멘트, 유정시멘트, 저발열 시멘트(저발열형 고로시멘트, 플라이애시 혼합 저발열형 고로시멘트, 벨라이트 고함유 시멘트), 초고강도 시멘트, 시멘트계 고화제, 에코시멘트(도시쓰레기 조각재, 하수오니 조각재의 1종 이상을 원료로 하여 제조된 시멘트) 등이나, 그것들에 용광로 슬러그, 플라이애시, 신더애시, 클링커애시, 허스크애시, 실리카흙, 실리카 분말, 석회석분말 등의 미분체나 석고를 첨가한 것을 들 수 있다. 또 골재로서는 자갈, 쇄석, 수쇄 슬러그, 재생 골재 등 이외에, 규석질, 점토질, 지르콘질, 고알루미나질, 탄화규소질, 흑연질, 크롬 질, 크롬-마그네시아질, 마그네시아질 등의 내화골재 등을 들 수 있다.

<163> 상기 시멘트 조성물의 1m³ 당 단위수량, 시멘트 사용량 및 물/시멘트비(질량비)는 단위수량 100~185 kg/m³, 사용 시멘트량 200~800 kg/m³, 물/시멘트비(질량비)=0.1~0.7(바람직하게는 단위수량 120~175 kg/m³, 사용 시멘트량 250~800 kg/m³, 물/시멘트비(질량비) = 0.2~0.65)로 하는 것이 바람직하다. 본 발명의 시멘트 조성물은 빈-배합에서 부-배합에 이르기까지의 폭넓은 범위에서 사용가능하다. 본 발명의 시멘트 혼화제는 고감수율(high water-reducing effect)영역, 즉 물/시멘트비(질량비) = 0.15~0.5(바람직하게는 0.15~0.4)의 물/시멘트비가 낮은 영역에서도 사용가능하다. 또한, 단위 시멘트량이 많고, 물/시멘트비가 작은 고강도 콘크리트, 단위 시멘트량이 300 kg/m³이하의 빈-배합 콘크리트 중 어느 경우에도 유효하다.

<164> 시멘트 혼화제의 시멘트 조성물 중에서의 배합 비율은 수경 시멘트를 이용하는 모르타르나 콘크리트 등에서는 단위 수량의 저감·강도의 증대·내구성의 향상 등의 관점에서, 고품분 환산으로 시멘트질량의 0.01~10.0 질량% 바람직하게는 0.02~5.0 질량%, 더 바람직하게는 0.05~3.0 질량%, 특히 바람직하게는 0.1~2.0 질량%)으로 하는 것이 바람직하다. 상기 배합비율 미만에서는 성능적으로 충분하지 않을 우려가 있고, 반대로 상기 배합비율 이상에서는 그 효과는 실질상 한계점이 되어 경제성의 면에서 불리하게 될 우려가 있다.

<165> 본 발명의 시멘트 조성물은 전술한 바와 같이 고감수율 영역에 있어서도 높은 분산성과 분산 유지성능을 가지며, 저온 시에 있어서도 충분한 초기 분산성과 점성 저감성을 발휘하여 우수한 워커빌리티를 가진다는 점에서, 레디믹스트 콘크리트, 콘크리트 2차 제품(프리캐스트 콘크리트)용의 콘크리트, 원심 성형용 콘크리트, 진동 바이브레타 콘크리트, 증기양생 콘크리트, 취부 콘크리트 등에 유효하며, 중유동 콘크리트(슬럼프 값이 22~25 cm의 범위의 콘크리트), 고유동 콘크리트(슬럼프 값이 25 cm 이상으로 슬럼프 플로값이 50~70 cm의 범위의 콘크리트), 자기충전성 콘크리트, 셀프레벨링제 등의 높은 유동성이 요구되는 모르타르나 콘크리트에도 유효하다.

<166> 실시예

<167> (GPC 측정)

<168> 사용 칼럼: 토소사제 TSK guard colum a과 TSKgel a-5000과 a-4000과 a-3000을 이 순서로 연결시킨 것.

<169> 용리액: 아세트니트릴 1000.0 g, 물 8938.4 g의 용액에 보론산 27.9 g, 염화칼륨 33.8 g을 녹이고, 추가로 30% NaOH로 pH 9.0로 조정한 것.

<170> 샘플 타설량: 100μl

<171> 유속: 0.6 ml/분

<172> 칼럼 온도: 40℃

- <173> 검출기: 일본 Waters사제 2414 시차굴절 검출기
- <174> 해석 소프트웨어: 일본 Waters사제 Empower Software
- <175> 교정곡선 작성용 표준물질: 폴리에틸렌글리콜(피크 정점 분자량(Mp) 685000, 272500, 219300, 107000, 50000, 26840, 11840, 7100, 4250, 1470)
- <176> 교정곡선: 상기의 폴리에틸렌글리콜의 Mp값과 용출시간을 기초로 해서 3차식으로 작성하였다.
- <177> 중합체(수용액)를 상기 용액으로 중합체 농도가 0.5 질량%가 되도록 용해시킨 것을 샘플로 하였다.
- <178> 수득된 분자량 분포곡선을 사용하여 하기 방법으로 $(P_0 \times 100) / (P_0 + Q_0)$ 값을 산출하였다.
- <179> 상기 샘플을 시용해서 상기 측정 조건으로 GPC 측정을 수행하고, 횡축에 용출시간을 나타내고, 종축에 상기 검출기로 검출된 용출액의 전압저항의 값을 나타낸 그래프를 작성한다. 다음에 폴리머를 포함하지 않는 것 이외에는 동일한 조건으로 조제한 샘플을 사용하여 상기와 같은 방법으로 GPC 측정을 수행하고, 상기 폴리머를 포함하는 샘플에서의 결과와 비교하여 폴리머의 피크를 특정한다. 다음에 수동으로 그래프 중의 분자량 분포곡선에 베이스라인을 작성하고, 수동으로 용출 개시시간(Lh)과 용출 종료시간(Ln)과 피크 정점의 용출시간(Mp)을 특정한다. 또 본 실시예 및 비교예에서는 용출 종료시간 부근에, 폴리머의 피크와 노이즈 피크가 중복하고 있었기 때문에, 폴리머의 피크와 노이즈 피크로 형성된 계곡의 최저점을 용출 종료시간으로 하였다. 다음에 하기 식(1)으로 Lm을 산출하였다.
- $$Lm = (Ln + Mp) / 2 \quad (1)$$
- <180>
- <181> 다음에 상기 해석 소프트웨어로 용출시간 Lm과 Ln과의 사이의 피크 면적(P_0)과, 용출시간 Lh와 Mp과의 사이의 피크 면적(Q_0)을 기계적으로 계산하였다. 수득된 값을 사용하여,
- <182> " $(P_0 \times 100) / (P_0 + Q_0)$ 값" 을 산출하였다.
- <183> (중합체를 얻는 방법)
- <184> · 본 발명의 중합체(1)
- <185> 온도계 · 교반기 · 적하 깔때기 · 질소 도입관 · 환류 냉각기를 구비한 글라스제 반응용기에 물 506.3 g을 넣고, 교반 조건하에서 반응용기 내를 질소 치환하고, 질소 분위기 하에서 80℃까지 가열하였다. 다음에 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴산에스테르(에틸렌옥사이드의 평균부가 몰수 25) 422.2 g과 메타크릴산 84.0 g과 물 126.6 g과 머캅토프로피온산(연쇄 이동제) 2.9 g을 혼합하여 단량체 혼합물 수용액(I)을 조제하였다. 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴산에스테르(에틸렌옥사이드의 평균부가 몰수 25) 140.7 g과 메타크릴산 28.0 g과 물 42.2 g과 머캅토프로피온산(연쇄 이동제) 7.2 g을 혼합하여 단량체 혼합물 수용액(II)을 조제하였다. 추가로 과황산암모늄 7.8 g을 물 142.2 g에 용해시켜서 개시제 수용액을 조제하였다.
- <186> 그리고 반응용기 내에 개시제 수용액의 적하시간이 5시간이 되도록 적하하면서, 적하 시간이 3시간이 되도록 일정한 속도로 단량체 혼합물 수용액(I)을 적하하였다. 그 후에 단량체 혼합물 수용액(I) 대신에 단량체 혼합물 수용액(II)을 적하시간이 2시간이 되도록 일정한 속도로 적하하였다. 적하 종료 후, 계속해서 80℃로 1시간 유지하고, 중합반응을 완결시켰다. 그리고 30℃까지 냉각한 후, 30% 수산화나트륨 수용액으로 pH 7.0로 중화시켜서 본 발명의 중합체(1)를 포함하는 수용액을 얻었다.
- <187> · 본 발명의 중합체(2)
- <188> 단량체 혼합물 수용액(II)에서, 머캅토프로피온산(연쇄 이동제)의 첨가량을 7.2 g 대신에 9.6 g으로 한 것 이외에는 상기 " 발명의 중합체(1)"와 동일한 방법으로 본 발명의 중합체(2)를 포함하는 수용액을 얻었다.
- <189> · 본 발명의 중합체(3)
- <190> 단량체 혼합물 수용액(I)의 조성을 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴산에스테르 (에틸렌옥사이드의 평균부가 몰수 25) 450.2 g과 메타크릴산 56.0 g과 물 126.6 g과 머캅토프로피온산(연쇄 이동제) 2.2 g으로 하고, 단량체 혼합물 수용액(II)의 조성을 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴산에스테르(에틸렌옥사이드의 평균부가 몰수 25) 150.1 g과 메타크릴산 18.7 g과 물 42.2 g과 머캅토프로피온산(연쇄 이동제) 7.4 g로 한 것 이외에는 이라고 상

기 "본 발명의 중합체(1)" 와 동일한 방법으로 본 발명의 중합체(3)를 포함하는 수용액을 얻었다.

<191> · 비교 중합체(1)

<192> 온도계 · 교반기 · 적하 깔때기 · 질소도입관 · 환류 냉각기를 구비한 글라스제 반응용기에 물 135.0 g을 넣고, 교반조건 하에서 반응용기 내를 질소치환하고, 질소분위기 하에서 80℃까지 가열하였다. 다음에 메톡시폴리에틸렌 글리콜메타크릴산에스테르(에틸렌옥사이드의 평균부가 몰수 25) 75.1 g과 메타크릴산 14.9 g과 물 22.5 g과 머캅토프로피온산(연쇄 이동제) 0.4 g을 혼합하여 단량체 혼합물 수용액(I)을 조제하였다. 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴산에스테르(에틸렌옥사이드의 평균부가 몰수 25) 75.1 g과 메타크릴산 14.9 g과 물 22.5 g과 머캅토프로피온산(연쇄 이동제) 1.3 g을 혼합하여 단량체 혼합물 수용액(II)을 조제하였다. 추가로 과황산암모늄 2.1 g을 물 37.9 g에 용해시킨 개시제 수용액을 조제하였다.

<193> 그리고 반응용기 내에 개시제 수용액의 적하시간이 5시간이 되도록 적하하면서, 적하시간이 3시간이 되도록 일정한 속도로 단량체 혼합물 수용액(I)을 적하하였다. 그 후에 단량체 혼합물 수용액(I) 대신에 단량체 혼합물 수용액(II)을 적하시간이 2시간이 되도록 일정한 속도로 적하하였다. 적하 종료 후, 계속해서 80℃로 1시간 유지하고, 중합반응을 완결시켰다. 그리고 30℃까지 냉각한 후, 30% 수산화나트륨 수용액으로 pH 7.0로 중화해서 비교 중합체(1)를 포함하는 수용액을 얻었다.

<194> · 비교 중합체(2)

<195> 온도계 · 교반기 · 적하 깔때기 · 질소도입관 · 환류 냉각기를 구비한 글라스제 반응용기에 물 595.0 g을 넣고, 교반조건 하에서 반응용기 내를 질소치환하고, 질소분위기 하에서 80℃까지 가열하였다. 다음에 메톡시폴리에틸렌 글리콜메타크릴산에스테르(에틸렌옥사이드의 평균부가 몰수 25) 500.4 g과 메타크릴산 99.6 g과 물 150.0 g과 머캅토프로피온산(연쇄 이동제) 5.0 g을 혼합하여 단량체 혼합물 수용액(I)을 조제하였다. 과황산암모늄 4.5 g을 물 145.5 g에 용해시켜서 개시제 수용액을 조제하였다.

<196> 그리고 반응용기 내에 개시제 수용액의 적하시간이 5시간이 되도록 적하하면서, 적하시간이 4시간이 되도록 일정한 속도로 단량체 혼합물 수용액(I)을 적하하였다. 적하 종료 후, 계속하여 80℃로 1시간 유지하고, 중합반응을 완결시켰다. 그리고 30℃까지 냉각한 후, 30% 수산화나트륨 수용액으로 pH 7.0 로 중화해서 비교 중합(2)을 포함하는 체수용액을 얻었다.

<197> (모르타르 시험)

<198> 태평양 보통 포트랜드 시멘트 550 g에, 상기 본 발명의 중합체(1)~ (3) 및 비교 중합체(1) 및 (2) 중 어느 하나의 중합체 수용액과 소포제(NMB사제 「MA404」)를 하기 표1의 첨가량이 되도록 물을 사용해서 조제한 것을 220 g 첨가하고, 호바토형 모르타르믹서(형식번호N-50; 호바토사제)을 이용해서 속도 1로 30초간 혼련하였다. 다음에 상기 믹서에 "시멘트 강도 시험용 표준모래(J I S R 5201-1997부속서 2의 5.1.3에 규정)" 1350 g을 30 초에 걸쳐서 투입하고, 속도 2로 30초간 혼련한 후, 혼련을 중지시키고, 15초에 걸쳐서 모르타르믹서내의 모르타르를 긁어 떨어뜨리고, 75초간 정치하였다. 75초간 정치한 후, 추가로 속도 2로 60초간 혼련하여 모르타르를 조제하였다. 주수 개시로부터 6분 후에 조제한 모르타르를 플로우콘(JIS R5201-1997에 기재)에 반량 채우고, 막대봉을 사용해서 15번 찢었다. 또한 모르타르를 플로우콘의 평미레까지 가득 채우고, 막대봉을 사용해서 15번 찢었다. 그 후에 플로우 콘을 수직으로 들어 올린 직후에, 모르타르가 확산되어 생긴 도형의 직경을 2곳 측정하여 그 평균값을 플로우 값이라고 하였다 (모르타르 플로우 6분 후).

<199> 다음에 확산된 모르타르를 다시 용기에 되돌려서 정치시키고, 주수로부터 15분 후 (모르타르 플로우 15분 후), 30분 후 (모르타르 플로우 30분 후)에 상기와 동일한 방법으로 모르타르 플로우 값을 측정하였다.

<200> 표 1은 상기 본 발명의 중합체(1)~ (3)과 비교 중합체(1) 및 (2)에서 모르타르 플로우의 결과를 나타낸 것이다. 도 3~7은 상기 본 발명의 중합체(1)~ (3)과 비교 중합체(1) 및 (2)의 GPC 측정에서의 결과를 나타낸 것이다.

표 1

	중량평균 분자량(Mw)	피크점의 분자량(Mp)	면적(P)	면적(Q)	$(P_0+Q_0)/Q$	연쇄 이동제의 비율비*	중합체 첨가량 (질량%/시멘트)*2	MA404첨가량 (질량%/중합체)*3	동탈플로우(mm) 6분 후 15분 후 30분 후	GPC측정에서의 겉과를 나타낸 도면
본 발명의 중합체(1)	55800	47000	321732	968826	24.4	7.24	0.15	10	185 176 170	도 3
본 발명의 중합체(2)	49000	45000	469790	928669	33.6	9.54	0.15	10	188 180 175	도 4
본 발명의 중합체(3)	62700	57500	455248	771234	37.1	9.78	0.15	10	190 185 180	도 5
비교 중합체(1)	50100	18500	156111	1872708	7.7	3.22	0.15	10	160 ~	도 6
비교 중합체(2)	56900	46200	86630	691350	11.1	—	0.15	10	182 175 172	도 7

*: 단량체 혼합물 수용액 (II) 중에서의 단량체 성분에 대한 연쇄 이동제의 비율 단량체 혼합물 수용액 (I) 중에서의 단량체 성분에 대한 연쇄 이동제의 비율

*2: 시멘트 100질량에 대한 중합체의 고형분 질량%

*3: 중합체 100질량에 대한 MA404의 고형분 질량%

<201>

<202>

상기 결과, 본 발명의 중합체 (1)~ (3)는 6분 후의 모르타르 플로우 값(분산성)이 185~190mm이었던 것에 대해, 비교 중합체(1)는 도 6 에 나타낸 바와 같이 피크 정점이 비교적 저분자량 측에 위치하고 있기 때문에, 본 발명의 중합체보다도 분산성이 나쁘고(160mm), 본 발명의 중합체와 동일 정도의 분산성을 얻기 위해서는 중합체의 첨가량을 올릴 필요가 있다(본 발명의 중합체에서는 0.15 wt%/시멘트인 것에 대해, 비교 중합체(1)에서는 0.18 wt%/ 시멘트).

<203>

또 비교 중합체 (2)에서는 비교 중합체(2)의 Mp는 본 발명의 중합체의 Mp와 거의 변화가 없었기 때문에, 분산성 자체는 본 발명의 중합체와 동일한 값을 나타내지만, 도 7 에 나타낸 바와 같이 분자량의 분포가 비교적 균일하기 때문에, 저분자량 측에서의 폴리머의 비율이 본 발명의 중합체보다도 낮고, 유지성(6분 후, 15분 후, 30분 후에서의 모르타르 플로우 값의 변화)이 떨어지고 있었다.

<204>

상기의 결과에 의해, 본 발명의 중합체에서는 분산성능에 필요한 고분자량 부분과, 유동성의 경시변화에 필요한 저분자량 부분이 적절하게 포함되어 있기 때문에, 분산성과 유동성이 모두 우수한 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머라고 할 수 있다.

발명의 효과

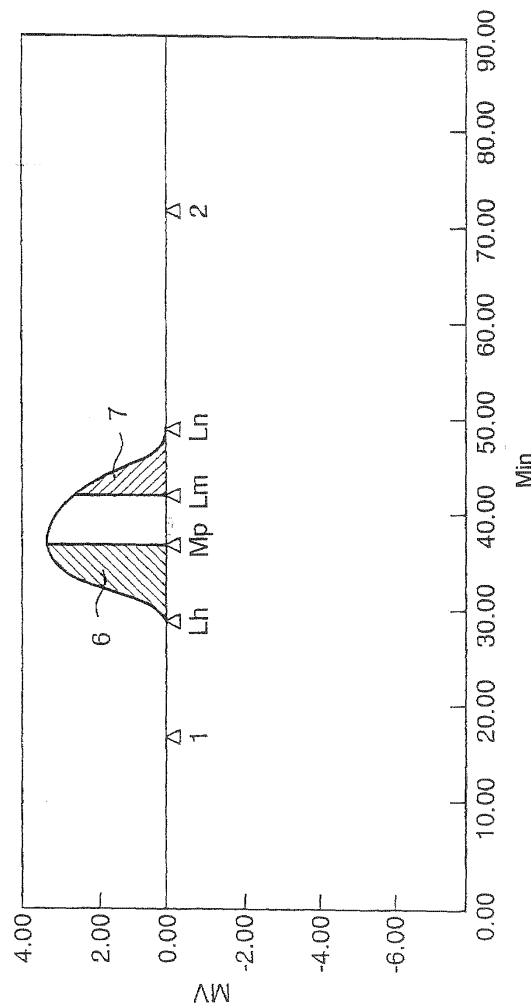
<205> 본 발명의 시멘트 혼화제용 폴리카르복실산계 폴리머는 고분자량 측의 폴리머와 저분자량 측의 폴리머의 비율을 어떤 특정 파라미터에서의 한정된 범위 내로 한정하고 있기 때문에, 상기 폴리머를 포함하는 시멘트 혼화제를 함유한 시멘트 조성물에서는 분산성·유지성 모두를 향상시킬 수 있다. 또한 본 발명의 제조방법을 사용함으로써, 상기 특성을 가지는 폴리머를 용이하게 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

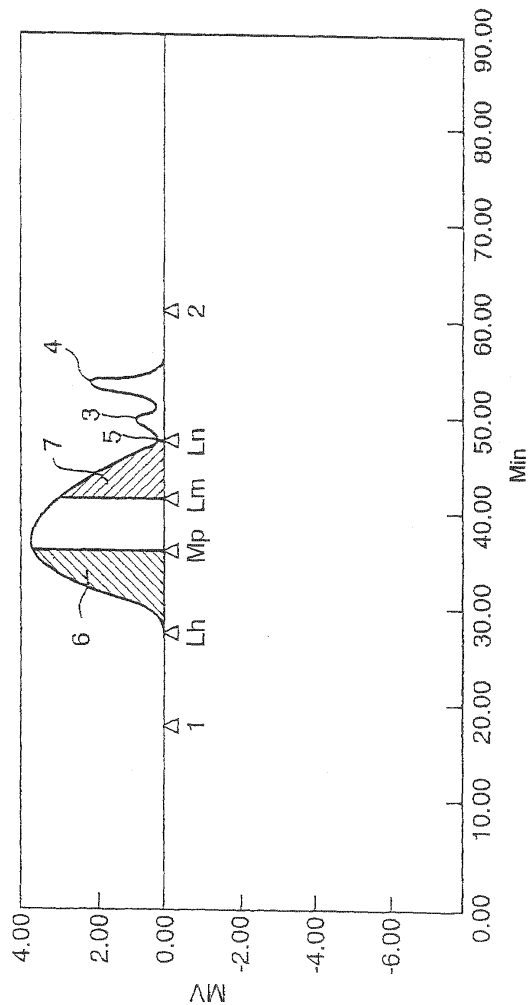
- <1> 도 1은 본 발명의 피크 면적(P_0)과, 피크 면적(Q_0)을 산출하는 방법을 설명하기 위해서 이용하는 도면이다.
- <2> 도 2는 본 발명의 피크 면적(P_0)과, 피크 면적(Q_0)을 산출하는 방법을 설명하기 위해서 이용하는 도면이다.
- <3> 도 3은 본 발명의 중합체(1)의 GPC측정의 결과를 나타내는 도면이다.
- <4> 도 4는 본 발명의 중합체(2)의 GPC측정의 결과를 나타내는 도면이다.
- <5> 도 5는 본 발명의 중합체(3)의 GPC측정의 결과를 나타내는 도면이다.
- <6> 도 6은 비교 중합체(1)의 GPC측정의 결과를 나타내는 도면이다.
- <7> 도 7은 비교 중합체(2)의 GPC측정의 결과를 나타내는 도면이다.

도면

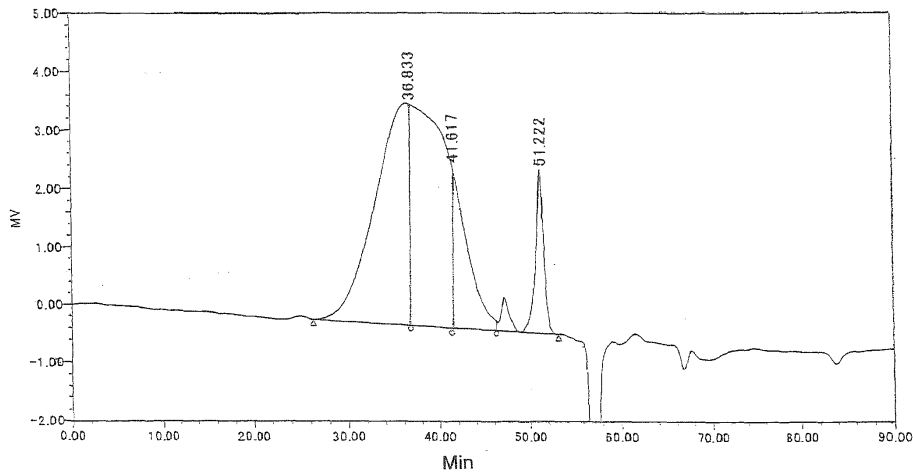
도면1



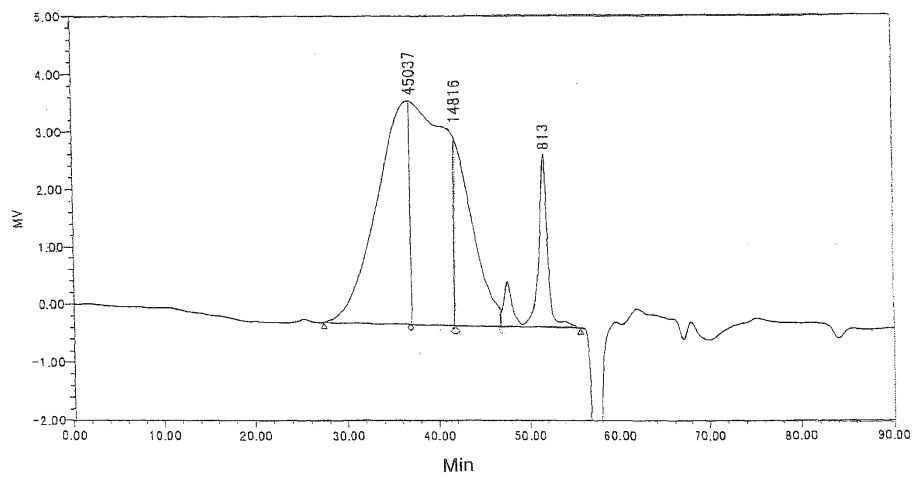
도면2



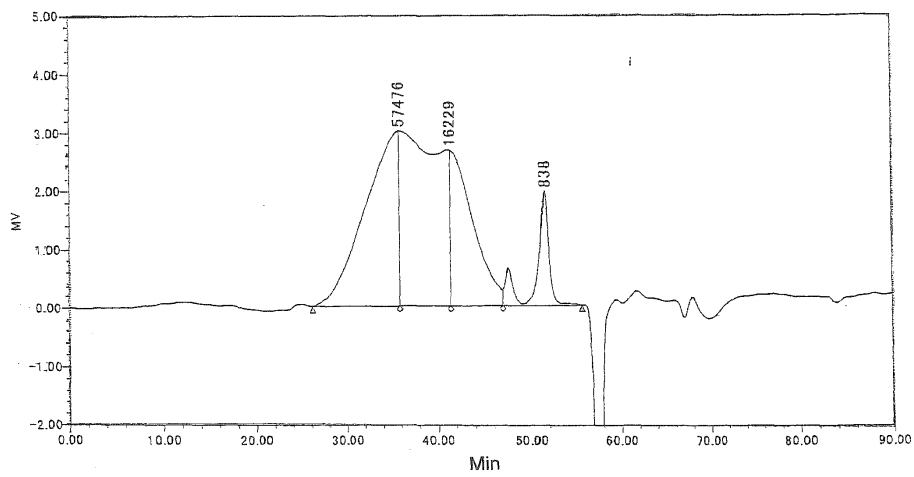
도면3



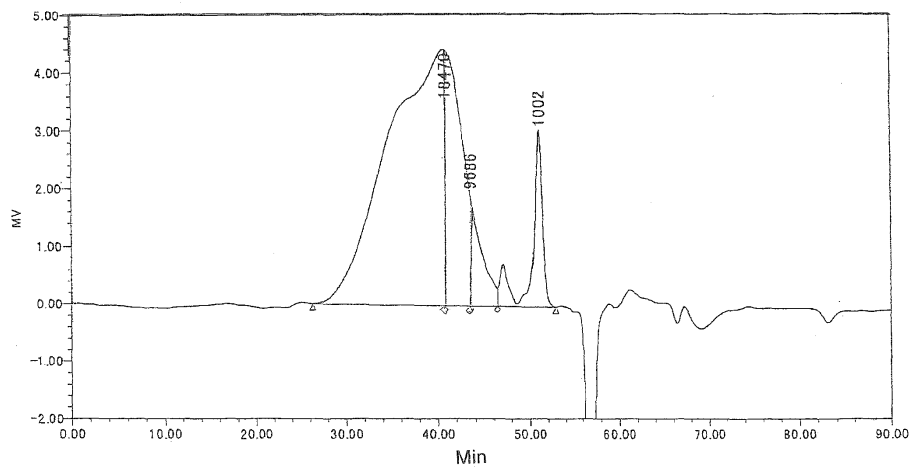
도면4



도면5



도면6



도면7

