



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년03월31일
(11) 등록번호 10-0950719
(24) 등록일자 2010년03월25일

(51) Int. Cl.
C08G 65/26 (2006.01) C08G 65/00 (2006.01)
C04B 24/32 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0091306
(22) 출원일자 2006년09월20일
심사청구일자 2007년10월02일
(65) 공개번호 10-2007-0035422
(43) 공개일자 2007년03월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00280538 2005년09월27일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
W02004016668 A1*
EP1256621 A
US20030042209 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
니폰 쇼쿠바이 컴파니 리미티드
일본국, 오사카 541, 오사카시, 추오구, 고라이바
시 4-초메, 1-1
(72) 발명자
유아사 츄토무
일본 오사카 오사카시 히가시요도가와구 호신 5-
초메 1-16-803
사카모토 노보루
일본 오사카 타카츠키시 니시마치 5-1-106
마츠키다 유코
일본 오사카 오사카시 히가시요도가와구 코마츠키
2-초메 17-56-806
(74) 대리인
최규팔

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이수형

(54) 신규한 중합체 및 이를 사용한 시멘트 혼화제

(57) 요약

[과제] 불포화 카르본산계 단량체나 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 단량체 성분으로 사용하면서, 종래 시멘트 혼화제용 공중합체와는 다른 구조를 가진 신규한 중합체 및 그의 혼합물, 및 이들을 사용한 분산 성능이 더 높은 시멘트 혼화제를 제공하는 것.

[해결수단] 본 발명의 신규한 중합체는 기본적으로는 폴리알킬렌글리콜 쇠와, 이에 결합된 폴리머 부위를 가진다. 별도의 중합체는 이와 같은 구성 단위를 반복하여 가진다. 또한, 별도의 중합체는 2개의 폴리알킬렌글리콜 쇠와 이를 연결하는 폴리머 부위를 가진다. 이들 중합체에서, 상기 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종은 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체이다. 본 발명의 시멘트 혼화제는 이들의 중합체 또는 그의 혼합물을 함유한다.

특허청구의 범위

청구항 1

폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠 중 적어도 1 단부에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위가 불포화 카르본산계 단량체와 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 함유하는 단량체 성분을 중합하여 이루어진 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

폴리알킬렌글리콜 쇠와 라디칼 발생 부위를 가진 고분자 개시제 및 폴리알킬렌글리콜 쇠를 가진 연쇄 이동제 중 적어도 1 종을 사용하여, 불포화 카르본산계 단량체 및 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 함유하는 단량체 성분을 중합하여 얻어지는 중합체.

청구항 5

폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠의 양 말단에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위가 불포화 카르본산계 단량체와 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 함유하는 단량체 성분을 중합하여 이루어진 것인 중합체; 폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠의 일 단부에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 가진 폴리머 부위를 가지는 블록 폴리머 단위를 반복하여 갖고, 이 폴리머 부위가 불포화 카르본산계 단량체와 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 함유하는 단량체 성분을 중합하여 이루어진 것인 중합체; 폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠의 일 단부에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위가 불포화 카르본산계 단량체와 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 함유하는 단량체 성분을 중합하여 이루어진 것인 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

청구항 6

폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠의 양 말단에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위가 불포화 카르본산계 단량체와 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 함유하는 단량체 성분을 중합하여 이루어진 것인 중합체; 폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠의 일 단부에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 가진 폴리머 부위를 가지는 블록 폴리머 단위를 반복하여 갖고, 이 폴리머 부위가 불포화 카르본산계 단량체와 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 함유하는 단량체 성분을 중합하여 이루어진 것인 중합체; 불포화 카르본산계 단량체 및 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 함유하는 단량체 성분을 중합하여 얻어지는 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

청구항 7

폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠의 일 단부에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위가 불포화 카르본산계 단량체와 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 함유하는 단량체 성분을 중합하여 이루어진 것인 중합체; 2 개의 폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠를 연결하는 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위가 불포화 카르본산계 단량체와 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 함유하는 단량체 성분을 중합하여 이루어진 것인 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

청구항 8

폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠의 일 단부에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위가 불포화 카르본산계 단량체와 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 함

유하는 단량체 성분을 중합하여 이루어진 것인 중합체; 2 개의 폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠를 연결하는 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위가 불포화 카르본산계 단량체와 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 함유하는 단량체 성분을 중합하여 이루어진 것인 중합체; 불포화 카르본산계 단량체 및 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 함유하는 단량체 성분을 중합하여 얻어지는 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

폴리알킬렌글리콜 쇠와 라디칼 발생 부위를 가지는 고분자 개시제 및 폴리알킬렌글리콜 쇠를 가진 연쇄 이동제 중 적어도 1 종을 사용하여, 불포화 카르본산계 단량체 및 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 함유하는 단량체 성분을 중합하여 얻어지는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

청구항 12

제 1 또는 4 항에 기재한 중합체 또는 제 5 내지 8 또는 11 항에 기재한 중합체 혼합물 중 적어도 1 종을 함유하는 것을 특징으로 하는 시멘트 혼화제.

청구항 13

제 1 또는 4 항에 있어서, 단량체 성분 내의 불포화 카르본산계 단량체/불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체의 비율이 2 내지 50 질량%/98 내지 50 질량%인 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 단량체 성분이 불포화 카르본산계 단량체 및 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체 이외에 공중합 가능한 단량체를 더 함유하며, 단량체 성분 내의 상기 공중합 가능한 단량체의 함량이 40 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 15

제 13 항에 기재한 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 시멘트 혼화제.

청구항 16

제 14 항에 기재한 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 시멘트 혼화제.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

- [0001] 특허문헌 1-일본특허공개 2001-220417호 공보
- [0002] 비특허문헌 1-Wako TECHNICAL BULLETIN, 「고분자 아조 개시제-VPS 시리즈, VPE 시리즈」, 화광순약공업주식회사
- [0003] 비특허문헌 2-Akira UEDA, 외 1명, 「아조비스시아노펜탄산으로부터 유도된 블록 공중합체 VI. 폴리에틸렌글리콜-폴리스티렌 블록 공중합체의 합성(Block Copolymers Derived from Azobiscyanopentanoic Acid. VI. Shynthesis of a Polyethyleneglycol-Polystyrene Block Copolymer)」, J. Polym. Sci.: Part A: Polymer

Chemistry, (미국), John Wiley & Sons, Inc., 1986년, 제 24권, p. 405-418

- [0004] 비특허문헌 3-Akira UEDA, 외 1명, 「아조비스시아노펜탄산으로부터 유도된 블록 공중합체 V. 그의 주쇄에 절단 용이한 아조 결합을 가진 폴리에틸렌글리콜을 사용하여 개시된 블록 공중합체(Block Copolymerization Initiated with a Polyethylene Glycol Containing Scissile Azo Linkages in Its Main Chain)」, J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry, (미국), John Wiley & Sons, Inc., 1987년, 제 25권, p. 3495-3498

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0005] 시멘트 조성물(시멘트에 물을 첨가한 시멘트 페이스트, 시멘트 페이스트에 쇄골재인 모래를 혼합한 몰타르, 몰타르에 조골재인 소석(小石)을 혼합한 콘크리트 등)에는 단위수량을 감소시켜 내구성이나 강도를 향상시키는 것을 목적으로 하여, 시멘트 혼화제가 첨가된다. 시멘트 혼화제는 시멘트 입자에 흡착하여 시멘트 입자가 응집하는 것을 억제하고, 시멘트 조성물의 사용시 분산성을 높이는 작용도 가진다.
- [0006] 시멘트 혼화제로서는 예를 들어, 나프탈렌계의 시멘트 혼화제나 폴리카르본산계 시멘트 혼화제가 알려져 있다. 예를 들어, 특허문헌 1에는 불포화 카르본산계 단량체와 불포화 폴리알킬렌글리콜에테르계 단량체를 공중합시켜 얻어지는 시멘트 혼화제용 공중합체가 개시되어 있다.
- [0007] 이 시멘트 혼화제용 공중합체는 불포화 카르본산계 단량체에 유래하는 카르복실기가 시멘트 입자에 흡착하는 흡착기로 되며, 불포화 폴리알킬렌글리콜에테르계 단량체에 유래하는 폴리알킬렌글리콜 쇄가 시멘트 입자를 분산시키는 분산기로서 작용한다.
- [0008] 그러나, 특허문헌 1에 개시되어 있는 것과 같은 시멘트 혼화제용 공중합체는 불포화 폴리알킬렌글리콜에테르계 단량체에 유래하는 폴리알킬렌글리콜 쇄의 입체 반발에 따라, 어느 정도 높은 분산 성능을 발휘하는 시멘트 혼화제를 부여하지만, 시멘트 혼화제의 사용을 감소시키기 위해서, 더욱 높은 분산 성능을 발휘할 수 있는 시멘트 혼화제의 개발이 요구되고 있다.
- [0009] 한편, 비특허문헌 1에는 폴리에틸렌글리콜 쇄를 가진 고분자 아조 개시제가 개시되어 있고, 폴리에틸렌글리콜 쇄와 메타크릴산 메틸이나 스티렌의 블록 공중합체가 예시되어 있다. 또한, 비특허문헌 2 및 3에는 폴리에틸렌글리콜을 사용한 고분자 아조 개시제의 제조 방법이 개시되어 있고, 폴리에틸렌글리콜 쇄와 스티렌, 메타크릴산 메틸, 아크릴산 메틸, 초산비닐 또는 아크릴로니트릴의 블록 공중합체가 예시되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0010] 그러나, 상기 비특허문헌 1, 2, 3에 개시된 블록 공중합체는 폴리에틸렌글리콜 쇄의 입체 반발이 있다는 정도는 기대될 수 있지만, 이들 블록 공중합체는 예를 들어, 시멘트 입자에 부착하는 구조 부분이 없으므로, 시멘트 혼화제로서 이용할 수 없다.
- [0011] 상술한 상황 하에, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체나 불포화 카르본산계 단량체를 단량체 성분으로 사용하면서, 종래의 시멘트 혼화제용 공중합체와 다른 구조를 가진 신규한 중합체 및 이의 혼합물, 및 이들을 사용한 분산 성능이 더 높은 시멘트 혼화제를 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명자들은 각종 검토 결과, 특허문헌 1에 개시된 바와 같은 시멘트 혼화제용 공중합체를 제조하는 데 대해, 폴리알킬렌글리콜 쇄와 라디칼 발생 부위를 가진 고분자 개시제 및/또는 폴리알킬렌글리콜 쇄를 가진 고분자 연쇄 이동제를 사용하면, 새로운 폴리알킬렌글리콜 쇄가 도입된 구조를 가진 신규한 중합체가 얻어지며, 이들 중합체가 더 높은 분산 성능을 발휘하는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하였다.
- [0013] 즉, 본 발명은 폴리알킬렌글리콜 쇄와 이 폴리알킬렌글리콜 쇄 중 적어도 1 단부에 결합된 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 것을 특징으로 하는 중합체를 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 폴리알킬렌글리콜 쇄와 이 폴리알킬렌글리콜 쇄의 1 단부에 결합된 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 가지는 블록 폴리머 단위를 반복하여 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체의 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 것을 특징으로 하는 중합체를 제공한다.
- [0015] 추가로, 본 발명은 2개의 폴리알킬렌글리콜 쇄와 이 폴리알킬렌글리콜 쇄를 연결하는 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체의 적어도 1 종이 불포화 카

르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 것을 특징으로 하는 중합체를 제공한다.

- [0016] 상기 중합체에서, 상기 폴리머 부위는 경우에 따라, 불포화 카르본산계 단량체를 포함하는 단량체 성분을 중합하여 이루어진 것이든가, 또는 불포화 카르본산계 단량체와 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 포함하는 단량체 성분을 중합시켜 이루어진 것이다.
- [0017] 추가로, 본 발명은 폴리알킬렌글리콜 쇠와 라디칼 발생 부위를 가진 고분자 개시제 및 폴리알킬렌글리콜 쇠를 가진 연쇄 이동제 중 적어도 1 종을 사용하여, 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체 중 적어도 1 종을 중합하여 얻어지는 중합체를 제공한다.
- [0018] 추가로, 본 발명은 폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠의 양 말단에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 중합체; 폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠의 일 단부에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 가진 폴리머 부위를 가지는 블록 폴리머 단위를 반복하여 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 중합체; 폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠의 일 단부에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물을 제공한다.
- [0019] 추가로, 본 발명은 폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠의 양 말단에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 중합체; 폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠의 일 단부에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 가진 폴리머 부위를 가지는 블록 폴리머 단위를 반복하여 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 중합체; 불포화 카르본산계 단량체 또는 폴리알킬렌글리콜계 단량체 중 적어도 1 종을 포함하는 단량체 성분을 중합시켜 이루어진 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물을 제공한다.
- [0020] 추가로, 본 발명은 폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠의 일 단부에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 중합체; 2개의 폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠를 연결하는 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물을 제공한다.
- [0021] 추가로, 본 발명은 폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠의 일 단부에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 중합체; 2개의 폴리알킬렌글리콜 쇠와 이 폴리알킬렌글리콜 쇠를 연결하는 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 중합체; 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체 중 적어도 1 종을 포함하는 단량체 성분을 중합하여 이루어진 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물을 제공한다.
- [0022] 상기 중합체 혼합물에서, 상기 폴리머 부위는 경우에 따라, 불포화 카르본산계 단량체를 중합하여 이루어진 것이든가, 또는 불포화 카르본산계 단량체와 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 중합하여 이루어진 것이다.
- [0023] 추가로, 본 발명은 폴리알킬렌글리콜 쇠와 라디칼 발생 부위를 가진 고분자 개시제 및 폴리알킬렌글리콜 쇠를 가진 연쇄 이동제 중 적어도 1 종을 사용하여, 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체 중 적어도 1 종을 중합하여 얻어지는 중합체 혼합물을 제공한다.
- [0024] 추가로, 본 발명은 상기 중합체 또는 상기 중합체 혼합물 중 적어도 1 종을 함유하는 것을 특징으로 하는 시멘트 혼화제를 제공한다.

발명의 구성 및 작용

- [0025] <신규한 중합체>

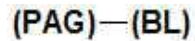
[0026] 본 발명의 신규한 중합체는 모식적으로 하기 화학식(1)으로 표시되든가, 또는 하기 화학식(2)로 표시되며, 폴리알킬렌글리콜 쇄와 이 폴리알킬렌글리콜 쇄 중 적어도 일 단부에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 것을 특징으로 한다:

화학식 1



[0027]

화학식 2



[0028]

[0029]

상기 식에서,

[0030]

PAG는 폴리알킬렌글리콜 쇄를 나타내며,

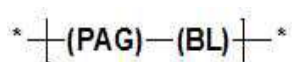
[0031]

BL은 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 나타낸다.

[0032]

또한, 별도의 신규한 중합체는 모식적으로 하기 화학식(3)을 나타내는 반복 단위를 갖고, 폴리알킬렌글리콜 쇄와 이 폴리알킬렌글리콜 쇄의 일 단부에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 가진 폴리머 부위를 가지는 블록 폴리머 단위를 반복하여 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 것을 특징으로 한다:

화학식 3



[0033]

[0034]

상기 식에서,

[0035]

PAG는 폴리알킬렌글리콜 쇄를 나타내며,

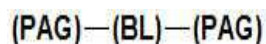
[0036]

BL은 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 나타낸다.

[0037]

추가로, 별도의 신규한 중합체는 모식적으로 하기 화학식(4)을 나타내며, 2개의 폴리알킬렌글리콜 쇄와 이 폴리알킬렌글리콜 쇄를 연결하는 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 것을 특징으로 한다:

화학식 4



[0038]

[0039]

상기 식에서,

[0040]

PAG는 폴리알킬렌글리콜 쇄를 나타내며,

[0041]

BL은 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 나타낸다.

[0042]

본 발명의 신규한 중합체는 더욱 구체적으로는 다음 8개의 중합체로 분류된다.

[0043]

중합체(1): 폴리알킬렌글리콜 쇄와 이 폴리알킬렌글리콜 쇄의 양 말단에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체인 중합체.

[0044]

중합체(2): 폴리알킬렌글리콜 쇄와 이 폴리알킬렌글리콜 쇄의 양 말단에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 2 종이 불포화 카르본산계 단량체 및 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 중합체.

- [0045] 중합체(3): 폴리알킬렌글리콜 쇄와 이 폴리알킬렌글리콜 쇄의 일 단부에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 가진 블록 폴리머 단위를 반복하여 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체인 중합체.
- [0046] 중합체(4): 폴리알킬렌글리콜 쇄와 이 폴리알킬렌글리콜 쇄의 일 단부에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 가지는 블록 폴리머 단위를 반복하여 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 2 종이 불포화 카르본산계 단량체 및 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 중합체.
- [0047] 중합체(5): 폴리알킬렌글리콜 쇄와 이 폴리알킬렌글리콜 쇄의 일 단부에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체인 중합체.
- [0048] 중합체(6): 폴리알킬렌글리콜 쇄와 이 폴리알킬렌글리콜 쇄의 일 단부에 결합한 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 2 종이 불포화 카르본산계 단량체 및 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 중합체.
- [0049] 중합체(7): 2개의 폴리알킬렌글리콜 쇄와 이 폴리알킬렌글리콜 쇄를 연결하는 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체인 중합체.
- [0050] 중합체(8): 2개의 폴리알킬렌글리콜 쇄와 이 폴리알킬렌글리콜 쇄를 연결하는 불포화 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 폴리머 부위를 갖고, 이 폴리머 부위를 구성하는 불포화 단량체 중 적어도 2 종이 불포화 카르본산계 단량체 및 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체인 중합체.
- [0051] 이하, 상기 (1) 내지 (4)에서 PAG로 표시되는 폴리알킬렌글리콜 쇄를 간단히 「폴리알킬렌글리콜 쇄(1)」라 칭하고, BL로 표시되는 폴리머 부위를 구성하는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇄를 「폴리알킬렌글리콜 쇄(2)」라 칭한다. 또한, 폴리알킬렌글리콜 쇄 (1) 및 (2)는 바람직하게는 실질적으로 직쇄 상이다.
- [0052] 본 발명의 신규한 중합체는 그의 중량 평균분자량이 바람직하게는 10,000 이상, 더 바람직하게는 15,000 이상, 더욱 바람직하게는 20,000 이상, 특히 바람직하게는 25,000 이상이며, 또한 바람직하게는 300,000 이하, 더 바람직하게는 200,000 이하, 더욱 바람직하게는 150,000 이하, 특히 바람직하게는 100,000 이하이다. 또한, 중량 평균분자량은 실시예에 기재된 방법으로 측정한 값이다.
- [0053] 본 발명의 신규한 중합체에서, 폴리알킬렌글리콜 쇄(1)의 길이는 사용하는 고분자 개시제나 고분자 연쇄 이동제의 종류에 의존하므로, 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 시멘트 혼화제로 배합한 경우에, 시멘트 입자를 효과적으로 분산시키는 관점에서, 각각 알킬렌옥시드의 평균 부가 몰수로, 바람직하게는 10 몰 이상, 더 바람직하게는 20 몰 이상, 더욱 바람직하게는 30 몰 이상, 더욱 바람직하게는 40 몰 이상, 더욱 바람직하게는 50 몰 이상, 더욱 바람직하게는 80 몰 이상, 더욱 바람직하게는 100 몰 이상, 특히 바람직하게는 130 몰 이상이며, 또한 바람직하게는 500 몰 이하, 더 바람직하게는 400 몰 이하, 더욱 바람직하게는 350 몰 이하, 더욱 바람직하게는 300 몰 이하, 더욱 바람직하게는 280 몰 이하, 더욱 바람직하게는 250 몰 이하, 더욱 바람직하게는 220 몰 이하, 특히 바람직하게는 200 몰 이하이다. 또한, 하기 실시예에서도 나타내는 바와 같이, 폴리알킬렌글리콜 쇄(1)은 적절히 긴 쪽이 입체 반발은 크다고 생각된다. 반대로, 이들 폴리알킬렌글리콜 쇄(1)가 너무 짧다면, 충분한 입체 반발이 얻어지지 않으므로, 분산 성능이 종래 공지의 시멘트 혼화제용 공중합체와 동일한 정도로 된다.
- [0054] 폴리알킬렌글리콜 쇄(1)를 구성하는 알킬렌글리콜은 탄소수 2 내지 18의 알킬렌글리콜이면 좋지만, 예를 들어 시멘트 혼화제에 배합한 경우에, 시멘트 입자의 분산성이나 친수성을 향상시키는 관점에서, 탄소수 2 내지 4의 알킬렌글리콜이 바람직하다.
- [0055] 추가로, 폴리알킬렌글리콜 쇄(1)는 시멘트 혼화제에 배합한 경우에, 시멘트 입자를 효과적으로 분산시킨다는 관점에서, 더 높은 친수성을 가지는 것이 필요하며, 주로 탄소수 2의 에틸렌글리콜 단위인 것이 바람직하다. 폴리알킬렌글리콜 쇄(1) 중에서 에틸렌글리콜 단위의 비율은 바람직하게는 50 몰% 이상, 더 바람직하게는 60 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 70 몰% 이상, 특히 바람직하게는 80 몰% 이상이다.
- [0056] 폴리알킬렌글리콜 쇄(2)는 그의 구성 단위가 주로 에틸렌글리콜 단위인 것이 바람직하며, 에틸렌글리콜 단위의 함유량은 바람직하게는 50 몰% 이상, 더 바람직하게는 60 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 70 몰% 이상, 특히 바람

직하게는 80 몰% 이상이다. 기타 구성 단위로서는 예를 들어 프로필렌글리콜 단위, 부틸렌글리콜 단위 등을 들 수 있다. 기타 구성 단위의 함유량은 바람직하게는 50 몰% 미만, 더 바람직하게는 40 몰% 미만, 더욱 바람직하게는 30 몰% 미만, 특히 바람직하게는 20 몰% 미만이다.

[0057] 본 발명의 신규한 중합체에서, 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)에 결합한 폴리머 부위는 복수 개의 불포화 단량체로부터 구성되며, 그 중 적어도 1 종이 불포화 카르본산계 단량체 또는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체이다. 사용 가능한 불포화 카르본산계 단량체 및 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체에 대해서, 이하 상세히 설명한다.

[0058] 본 발명의 신규한 중합체는 불포화 카르본산계 단량체 유래의 카르복실기를 갖고, 경우에 따라, 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)를 가진다. 그러므로, 카르복시기의 개수나 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)의 길이나 개수는 사용하는 불포화 카르본산계 단량체나 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체의 종류나 양에 의존하므로, 특히 한정되는 것은 아니다.

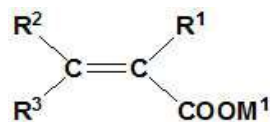
[0059] 본 발명의 신규한 중합체는 기본적으로 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)의 양 말단 또는 일 단부에 불포화 카르본산계 단량체 유래의 카르복실기를 가지므로, 예를 들어 시멘트 입자에 대해, 카르복실기로 부착하여, 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)의 입체 반발에 의해, 시멘트 입자를 효과적으로 분산시킬 수 있다고 생각된다. 또한, 본 발명의 신규한 중합체는 경우에 따라, 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)의 양 말단 또는 일 단부에 추가로 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)를 가지므로, 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)의 입체 반발로, 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)의 입체 반발이 증가되어, 그 상승 효과에 의해, 예를 들어 시멘트 입자를 분산시키는 성능이 향상된다고 생각된다.

[0060] <신규한 중합체의 제조>

[0061] 본 발명의 신규한 중합체는 폴리알킬렌글리콜 쇠와 라디칼 발생 부위를 가지는 고분자 개시제 및/또는 폴리알킬렌글리콜 쇠를 가지는 고분자 연쇄 이동제의 존재하에, 불포화 카르본산계 단량체(이하 「단량체(A)」라 한다)와 필요에 따라 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체(이하 「단량체(B)」라 한다)를 중합시킴으로써 얻어진다.

[0062] 단량체(A)로서는 예를 들어 하기 화학식(5)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다:

화학식 5



[0063]

[0064] 상기 식에서,

[0065] R^1 , R^2 및 R^3 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 메틸기 또는 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ (여기서, $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 는 $-\text{COOM}^1$ 또는 다른 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 와 무수물을 형성할 수 있다)이며,

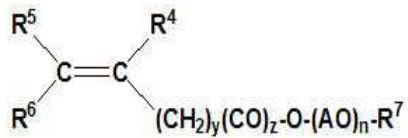
[0066] x는 0 내지 2의 정수이고,

[0067] M^1 및 M^2 는 서로 독립적으로, 수소 원자, 1가 금속, 2가 금속, 3가 금속, 4차 암모늄 염기 또는 유기 아민 염기이다.

[0068] 상기 화학식(5)으로 표시되는 단량체(A)의 구체예로서는 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등의 모노 카르본산계 단량체; 말레인산, 이타콘산, 푸마르산 등의 디카르본산계 단량체; 이들의 카르본산의 무수물 또는 염(예를 들어 알칼리 금속염, 알칼리 토류 금속염, 3가 금속염, 암모늄염, 유기아민염) 등을 들 수 있다. 이들 단량체는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수 있다. 이들 단량체 중에서, 중합성 관점에서, 아크릴산, 메타크릴산, 말레인산, 무수 말레인산 및 이들의 염이 바람직하며, 아크릴산, 메타크릴산 및 이들의 염이 더 바람직하다.

[0069] 단량체(B)로서는 예를 들어 하기 화학식(6)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다:

화학식 6



[0070]

[0071]

[0072]

[0073]

[0074]

[0075]

[0076]

[0077]

[0078]

[0079]

[0080]

[0081]

[0082]

[0083]

상기 식에서,

R^4 , R^5 및 R^6 는 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기이며,

R^7 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소이고,

AO는 서로 독립적으로, 탄소수 2 내지 18의 옥시알킬렌기의 1 종 또는 2 종 이상을 나타내며(여기서, 2 종 이상의 옥시알킬렌기는 블록상으로 도입되거나 랑탐상으로 도입될 수 있다),

y는 0 내지 2의 정수이고,

z는 0 또는 1이며,

n은 옥시알킬렌기의 평균 부가 물수를 나타내고, 1 내지 300의 정수이다.

상기 화학식(6)에서, R^7 으로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로서는 탄소수 1 내지 20의 지방족 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 지환식 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 등을 들 수 있다.

상기 화학식(6)에서, R^7 으로 표시되는 치환기는 시멘트 입자의 분산성의 관점에서 친수성기가 바람직하며, 구체적으로는, 바람직한 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 더 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 더욱 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

상기 화학식(6)에서, $\text{-(AO)}_n\text{-}$ 으로 표시되는 부분이 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)로 된다. 여기서, AO로 표시되는 옥시알킬렌기는 시멘트 혼화제로 배합된 경우에, 시멘트 입자를 효과적으로 분산시키는 관점에서, 더 높은 친수성을 가지는 것이 필요하며, 주로 탄소수 2의 옥시알킬렌기인 것이 바람직하다. n 개의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 옥시알킬렌 쇠 중에서 탄소수 2의 옥시알킬렌기의 비율은 바람직하게는 50 몰% 이상, 더 바람직하게는 60 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 70 몰% 이상, 특히 바람직하게는 80 몰% 이상이다.

또한, 시멘트 혼화제에 배합하여 콘크리트 조성물을 제조한 경우에, 콘크리트의 점성이나 단단한 감을 감소시킬 수 있는 등의 관점에서, 옥시알킬렌 쇠 중에 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기를 도입하고, 어느 정도의 소수성을 부여함으로써, 시멘트 입자에 약간의 구조(네트워크)를 가져오는 것이 바람직하다. 그러나, 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기를 도입하면, 얻어진 중합체의 소수성이 높게 되므로, 시멘트 입자를 분산시키는 성능이 저하된다. 따라서, 옥시알킬렌 쇠 중에서 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기의 비율은 바람직하게는 1 몰% 이상, 더 바람직하게는 3 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 5 몰% 이상, 특히 바람직하게는 7 몰% 이상이며, 또한 바람직하게는 50 몰% 이하, 더 바람직하게는 40 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 30 몰% 이하, 특히 바람직하게는 20 몰% 이하이다. 또한, 옥시알킬렌 쇠 중에서, 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기는 블록 상으로 도입되거나 랑탐 상으로 도입되어도 좋지만, 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 옥시알킬렌 쇠-탄소수 2의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 옥시알킬렌 쇠-탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 옥시알킬렌 쇠와 같이 블록 상으로 도입되는 것이 바람직하다.

탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기로서는 도입의 용이성, 시멘트 입자와의 친화성 등의 관점에서, 탄소수 3 내지 8의 옥시알킬렌기를 들 수 있다. 이들의 옥시알킬렌기 중에서, 탄소수 3의 옥시프로필렌기나 탄소수 4의 옥시부틸렌기가 특히 적합하다.

상기 화학식(6)에서, n으로 표시되는 옥시알킬렌기의 평균 부가 물수는 통상은 1 몰 이상, 바람직하게는 4 몰 이상, 더 바람직하게는 10 몰 이상, 더욱 바람직하게는 15 몰 이상, 더욱 바람직하게는 20 몰 이상, 더욱 바람직하게는 25 몰 이상, 특히 바람직하게는 30 몰 이상이며, 또한, 통상은 300 몰 이하, 바람직하게는 280 몰 이하, 더 바람직하게는 250 몰 이하, 더욱 바람직하게는 220 몰 이하, 더욱 바람직하게는 200 몰 이하, 더욱 바람

직하계는 180 몰 이하, 특히 바람직하게는 150 몰 이하이다.

[0084] 상기 화학식(6)으로 표시되는 단량체(B)의 구체예로서는 예를 들어 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 옥탄올, 2-에틸-1-헥산올, 노닐알코올, 라우릴알코올, 세틸알코올, 스테아릴알코올 등의 탄소수 1 내지 20의 포화 지방족 알코올류, 알릴알코올, 메타릴알코올, 크루틸알코올, 올레일알코올 등의 탄소수 3 내지 20의 불포화 지방족 알코올류, 시클로헥산올 등의 탄소수 3 내지 20의 지환식 알코올류, 페놀, 페놀메탄올(벤질알코올), 메틸페놀(크레졸), p-에틸페놀, 디메틸페놀(크실레놀), 노닐페놀, 도데실페놀, 페닐페놀, 나프톨 등의 탄소수 6 내지 20의 방향족 알코올 중 어느 것에, 탄소수 2 내지 18의 알킬렌옥시드를 부가함으로써 얻어지는 알콕시폴리아킬렌글리콜류; 탄소수 2 내지 18의 알킬렌옥시드를 중합시킨 폴리알킬렌글리콜류와 (메타)아크릴산, 크로톤산의 에스테르화물 등을 들 수 있다. 이들 단량체는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수 있다. 이들의 단량체 중에서, (메타)아크릴산의 알콕시폴리아킬렌글리콜류의 에스테르가 바람직하다.

[0085] 추가로, 비닐알코올, 알릴알코올, 메타크릴알코올, 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, 히드록시프로필비닐에테르, 히드록시부틸비닐에테르 등의 불포화 알코올에, 알킬렌옥시드를 1 내지 300 몰 부가시킨 화합물을 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수 있다. 이들 화합물 중에서, 특히 (메타)아릴알코올, 3-메틸-3-부텐-1-올을 사용한 화합물이 바람직하다. 또한, 상기 불포화 에스테르류 및 불포화 에테르류는 알킬렌옥시드로서는 예를 들어 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 부틸렌옥시드, 스티렌옥시드 등의 탄소수 2 내지 18의 알킬렌옥시드로부터 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 알킬렌옥시드를 부가시킬 수 있다. 2 종 이상의 알킬렌옥시드를 부가시키는 경우, 란탐 부가, 블록 부가, 교호 부가 등의 어느 것일 수 있다.

[0086] 상기의 중합 반응에는 단량체(A)나 단량체(B) 이외에 공중합 가능한 단량체(이하 「단량체(C)」라 지칭한다)를 사용할 수 있다.

[0087] 단량체(C)로서는 말레인산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산 등의 불포화 디카르본산류와 탄소수 1 내지 20의 알킬알코올, 탄소수 2 내지 18의 글리콜 또는 이들의 글리콜 부가물수 2 내지 300의 폴리아킬렌글리콜, 및, 탄소수 1 내지 20의 알킬알코올에 탄소수 2 내지 18의 알킬렌옥시드를 부가시킨, 알킬렌옥시드의 부가 물수 2 내지 300의 알콕시폴리아킬렌옥시드의 모노에스테르, 디에스테르류, 및 이들의 불포화 디카르본산류와 탄소수 1 내지 20의 알킬아민 및 탄소수 2 내지 18의 글리콜의 편말단 아미노화물, 또는 이들의 글리콜 부가물수 2 내지 300의 폴리아킬렌글리콜의 편말단 아미노화물과 모노아미드, 디아미드류; 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등의 불포화 모노카르본산류와 탄소수 1 내지 20의 알킬알코올, 탄소수 2 내지 18의 글리콜 또는 이들의 글리콜 부가물수 2 내지 300의 폴리아킬렌글리콜, 및 탄소수 1 내지 20의 알킬알코올에 탄소수 2 내지 18의 알킬렌옥시드 또는 알킬렌옥시드의 부가물수 2 내지 300의 알콕시폴리아킬렌글리콜과의 에스테르류, 및 이들의 불포화 모노카르본산과 탄소수 1 내지 20의 알킬아민 및 탄소수 2 내지 18의 글리콜의 편말단 아미노화물, 또는 이들의 글리콜의 부가물수 2 내지 300의 폴리아킬렌글리콜의 편말단 아미노화물과 아미드류; 설포에틸아크릴레이트, 설포에틸메타크릴레이트 2-메틸프로판설포산아크릴아미드, 2-메틸프로판설포산메타크릴아미드, 스티렌설포산 등의 불포화 설포산류, 및 이들의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기아민염; 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴알킬아미드메타크릴알킬아미드 등의 불포화 아미드류; 디메틸아미노에틸아크릴레이트, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 등의 불포화 아미노 화합물류; 초산비닐, 프로피온산비닐 등의 비닐에스테르류; 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, 부틸비닐에테르 등의 탄소수 3 내지 20의 알킬비닐에테르 등의 비닐에테르류; 스티렌 등의 방향족 비닐류 등을 들 수 있다. 이들의 단량체는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수 있다.

[0088] 상기 중합 반응에서 단량체(A), 단량체(B) 및 단량체(C)의 사용량은 단량체(A)/단량체(B)/단량체(C)의 비율(단위는 질량%)로, 단량체(A)가 주성분인 경우에는, 바람직하게는 100 내지 50/0 내지 50/0 내지 40, 더 바람직하게는 100 내지 55/0 내지 45/0 내지 40, 더욱 바람직하게는 100 내지 60/0 내지 40/0 내지 40, 특히 바람직하게는 100 내지 65/0 내지 35/0 내지 40이며, 단량체(B)가 주성분인 경우에는, 바람직하게는 2 내지 50/98 내지 50/0 내지 40, 더 바람직하게는 5 내지 45/95 내지 55/0 내지 40, 더욱 바람직하게는 7.5 내지 40/92.5 내지 60/0 내지 40이다.

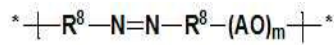
[0089] 본 발명의 신규한 중합체에서 불포화 카르복산계 단량체 유래의 카르복실기는 상기 중합 반응에, 단량체(A)를 사용함으로써 도입된다. 따라서, 상기의 중합 반응에는 반드시 단량체(A)를 사용할 필요가 있다. 또한, 본 발명의 신규한 중합체에서 불포화 폴리아킬렌글리콜계 단량체 유래의 폴리아킬렌글리콜쇄(2)는 상기 중합

반응에, 단량체(B)를 사용함으로써 도입된다. 따라서, 상기 중합 반응에는 필요에 따라, 단량체(B)를 사용할 수 있다.

[0090] 또한, 상기 중합 반응에서, 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)의 양과 단량체(A), 단량체(B) 및 단량체(C)의 사용량의 관계는 (폴리알킬렌글리콜 쇠(1))/(단량체(A) + 단량체(B) + 단량체(C))의 비율(단위는 질량%)로, 단량체(A)가 주 성분인 경우에는 바람직하게는 40/60 내지 99/1, 더 바람직하게는 45/55 내지 97/3, 더욱 바람직하게는 50/50 내지 95/5, 특히 바람직하게는 55/45 내지 92.5/7.5이며, 단량체(B)가 주 성분인 경우, 바람직하게는 2/98 내지 95/5, 더 바람직하게는 4/96 내지 90/10, 더욱 바람직하게는 8/92 내지 80/20, 더욱 바람직하게는 10/90 내지 75/25, 더욱 바람직하게는 15/85 내지 70/30, 더욱 바람직하게는 17.5/82.5 내지 65/35, 특히 바람직하게는 20/80 내지 60/40이다. 특히, 단량체(A)는 단량체(A)/(폴리알킬렌글리콜 쇠(1) + 단량체(B) + 단량체(C))의 비율(단위는 질량%)로, 바람직하게는 1 내지 50/99 내지 50, 더 바람직하게는 2.5 내지 40/97.5 내지 60, 더욱 바람직하게는 5 내지 35/95 내지 65이다.

[0091] 본 발명의 신규한 중합체에서 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)는 상기 중합 반응에서, 예를 들어 하기 화학식(7)로 표시 되도록 아조기와 알킬렌글리콜 쇠를 함유하는 반복 단위를 가진 고분자 아조 개시제를 사용함으로써 도입된다. 이들 고분자 아조 개시제는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수 있다:

화학식 7



[0092]

상기 식에서,

[0093]

R^8 은 서로 독립적으로, 유기 잔기이며,

[0094]

AO 는 서로 독립적으로, 탄소수 2 내지 18의 옥시알킬렌기의 1 종 또는 2 종 이상을 나타내고(여기서, 2 종 이상의 옥시알킬기는 블록 상으로 도입되거나 랑탐 상으로 도입될 수 있다),

[0095]

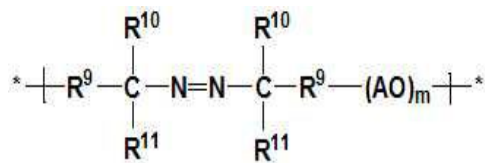
m 은 옥시알킬렌기의 평균 부가몰수를 나타내며, 10 내지 500의 정수이다.

[0096]

상기 화학식(7)으로 표시되는 고분자 아조 개시제로서는 바람직하게는 하기 화학식(8)으로 표시되는 반복 단위를 가진 고분자 아조 개시제를 들 수 있으며, 더 바람직하게는, 하기 화학식(9)으로 표시되는 반복 단위를 가진 고분자 아조 개시제를 들 수 있다:

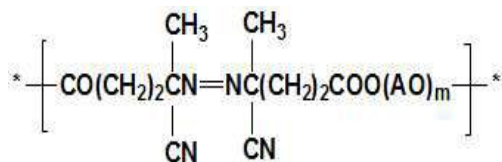
[0097]

화학식 8



[0098]

화학식 9



[0099]

상기 식에서,

[0100]

R^9 은 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기(이 알킬렌기는 알킬기, 알케닐기, 수산기, 시아노기, 카르복실기, 아미노기 등으로 일부 치환될 수 있다), 카르보닐기 또는 카르복실기이든가, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기(이 알킬렌기는 알킬기, 알케닐기, 수산기, 시아노기, 카르복실기, 아미노기 등으로 일부 치환될 수 있다)가 카르보닐기 또는 카르복실기에 결합한 기이며,

[0101]

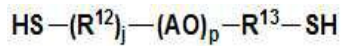
R^{10} 은 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 카르복시 치환(탄소수 1 내지 10의) 알킬기, 페닐기 또는

[0102]

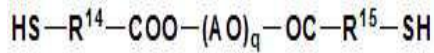
치환 페닐기이고,

- [0103] R^{11} 은 서로 독립적으로, 시아노기, 아세톡시기, 카르바모일기 또는 (탄소수 1 내지 10의 알콕시) 카르보닐기이며,
- [0104] A0는 서로 독립적으로, 탄소수 2 내지 18의 옥시알킬렌기의 1 종 또는 2 종 이상을 나타내고(여기서, 2 종 이상의 옥시알킬렌기는 블록 상으로 도입되거나 락탐 상으로 도입될 수 있다),
- [0105] m은 옥시알킬렌기의 평균 부가물수를 나타내며, 10 내지 500의 정수이다.
- [0106] 상기 화학식(9)으로 표시되는 반복 단위를 가진 고분자 아조 개시제 중에서, A0가 옥시에틸렌기인 반복 단위를 가지는 고분자 아조 개시제가 특히 적합하며, 그의 구체예로서는 화광순약공업주식회사로부터 시판되고 있는 고분자 아조 개시제 VPE 시리즈, 예를 들어, VPE-0201(수평균분자량 약 1.5 내지 3 만, 폴리에틸렌옥시드 부분의 분자량 약 2,000, m=45), VPE-0401(수평균분자량 약 2.5 내지 4 만, 폴리에틸렌옥시드 부분의 분자량 약 4,000, m=90), VPE-0601(수평균분자량 약 2.5 내지 4 만, 폴리에틸렌옥시드 부분의 분자량 약 6,000, m=135) 등을 들 수 있다.
- [0107] 상기 화학식(7)에서, m으로 표시되는 옥시알킬렌기의 평균 부가물수는 바람직하게는 10 몰 이상, 더 바람직하게는 20 몰 이상, 더욱 바람직하게는 30 몰 이상, 더욱 바람직하게는 40 몰 이상, 더욱 바람직하게는 50 몰 이상, 더욱 바람직하게는 80 몰 이상, 더욱 바람직하게는 100 몰 이상, 특히 바람직하게는 130 몰 이상이며, 또한 바람직하게는 500 몰 이하, 더 바람직하게는 400 몰 이하, 더욱 바람직하게는 350 몰 이하, 더욱 바람직하게는 300 몰 이하, 더욱 바람직하게는 280 몰 이하, 더욱 바람직하게는 250 몰 이하, 더욱 바람직하게는 220 몰 이하, 특히 바람직하게는 200 몰 이하이다.
- [0108] 상기와 같은 고분자 아조 개시제를 사용하면, 아조기가 열에 의해 분해하여, 라디칼이 발생하며, 이 때문에 중합이 개시된다. 따라서, 옥시알킬렌기로부터 이루어진 폴리알킬렌옥시드 부분의 양 말단 또는 일 단부에 단량체가 차례로 부가하여, 중합체를 형성한다. 이 경우, m 개의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇄(1)의 양 말단에, 단량체(A) 유래의 카르복실기를 가지는 구성 단위, 단량체(B)를 사용한 경우에, 추가로 단량체(B) 유래의 n 개의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇄(2)를 가지는 구성 단위, 단량체(C)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(C) 유래의 구성 단위를 가지는 중합체가 주로 생성된다. 그 이외에, 상기 중합체의 구조가 2 회 또는 그 이상 반복하는 중합체나, m 개의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇄(1)의 일 단부에, 단량체(A) 유래의 카르복실기를 가지는 구성 단위, 단량체(B)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(B) 유래의 n 개의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇄(2)를 가지는 구성 단위, 단량체(C)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(C) 유래의 구성 단위를 가지는 중합체가 부차적으로 생성된다.
- [0109] 상술한 신규 중합체의 분류를 사용하면, 상기 화학식(7)으로 표시되는 반복 단위를 가진 고분자 아조 개시제를 사용하여 중합 반응을 수행하는 경우, 단량체(A)만을 사용하든가, 또는 단량체(A)와 단량체(C)를 사용하면, 중합체(1), 중합체(3) 및 중합체(5)가 중합체 혼합물(I)로서 생성된다. 또한, 단량체(A)와 단량체(B)를 사용하든가, 또는 단량체(A)와 단량체(B)와 단량체(C)를 사용하면, 중합체(2), 중합체(4) 및 중합체(6)가 중합체 혼합물(II)로서 생성된다.
- [0110] 상기 화학식(7)으로 표시되는 반복 단위를 가지는 고분자 아조 개시제의 사용량과 단량체(A), 단량체(B) 및 단량체(C)의 사용량의 관계는 고분자 아조 개시제/(단량체(A) + 단량체(B) + 단량체(C))의 비율(단위는 질량%)로, 단량체(A)가 주성분인 경우에는, 바람직하게는 40/60 내지 99/1, 더 바람직하게는 45/55 내지 97/3, 더욱 바람직하게는 50/50 내지 95/5, 특히 바람직하게는 55/45 내지 92.5/7.5이며, 단량체(B)가 주성분인 경우에는, 바람직하게는 2/98 내지 95/5, 더 바람직하게는 4/96 내지 90/10, 더욱 바람직하게는 8/92 내지 80/20, 더욱 바람직하게는, 10/90 내지 75/25, 더욱 바람직하게는 15/85 내지 70/30, 더욱 바람직하게는 17.5/82.5 내지 65/35, 특히 바람직하게는 20/80 내지 60/40이다.
- [0111] 또는, 본 발명의 신규한 중합체에서 폴리알킬렌글리콜 쇄(1)는 상기 중합 반응에 예를 들어 하기 화학식(10)으로 표시되는 티올계 고분자 연쇄 이동제, 또는 하기 화학식(11)로 표시되는 티올계 고분자 연쇄 이동제, 또는 하기 화학식(12)으로 표시되는 알릴계 고분자 연쇄 이동제를 사용함으로써 도입된다:

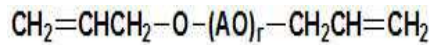
화학식 10



화학식 11



화학식 12



상기 식에서,

R^{12} 및 R^{13} 은 서로 독립적으로, 유기 잔기이며, 바람직하게는 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 페닐기, 알킬페닐기, 피리디닐기, 티오펜, 피롤, 푸란, 티아졸 등의 방향족기, 또는 머캅토카르복산 잔기(단, R^{12} 및 R^{13} 은 수산기, 아미노기, 시아노기, 카르보닐기, 카르복실기, 할로젠기, 설포닐기, 니트로기, 포르밀기 등으로 일부 치환될 수 있다)이며,

R^{14} 및 R^{15} 는 서로 독립적으로, 머캅토카르복산 잔기이며, 바람직하게는 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 페닐기, 알킬페닐기, 피리디닐기, 티오펜, 피롤, 푸란, 티아졸 등의 방향족기(단, R^{14} 및 R^{15} 는 수산기, 아미노기, 시아노기, 카르보닐기, 카르복실기, 할로젠기, 설포닐기, 니트로기, 포르밀기 등으로 일부 치환될 수 있다)이며,

AO는 서로 독립적으로, 탄소수 2 내지 18의 옥시알킬렌기의 1 종 또는 2 종 이상을 나타내고(여기서, 2 종 이상의 옥시알킬렌기는 블록 상으로 도입되거나 랑탐 상으로 도입될 수 있다),

j는 0 또는 1이며,

p는 옥시알킬렌기의 평균 부가몰수를 나타내고, 10 내지 500의 정수이고,

q는 옥시알킬렌기의 평균 부가몰수를 나타내고, 10 내지 500의 정수이며,

r은 옥시알킬렌기의 평균 부가몰수를 나타내고, 10 내지 500의 정수이다.

이와 같은 고분자 연쇄 이동제의 구체예로서는 예를 들어 폴리알킬렌글리콜의 양 말단의 -OH기에, 할로젠화아연을 사용하여, 티오초산, 티오안식향산 등의 티오카르복산을 반응시킨 후, 알칼리 가수분해를 수행함으로써, -OH기를 -SH기로 변환한 화합물; 폴리알킬렌글리콜과 티오초산의 존재하에, 아조디카르복산디에틸(DEAD)과 트리페닐포스핀을 반응시킨 후, 알칼리 가수분해를 수행함으로써, 폴리알킬렌글리콜의 양 말단의 -OH기를 -SH로 변환한 화합물; 폴리알킬렌글리콜의 양 말단의 -OH기에, 브롬화 알릴 등의 할로젠화 알릴을 SN2 반응시켜 폴리알킬렌글리콜의 양 말단을 알릴화한 화합물; 폴리알킬렌글리콜의 양 말단에 알릴기 등의 이중 결합을 가진 화합물에, 티오초산, 티오안식향산 등의 티오카르복산을 부가시킨 후, 알칼리 가수분해를 수행함으로써, -SH기로 변환한 화합물; 폴리알킬렌글리콜의 양 말단의 -OH기에, 머캅토초산, 머캅토프로피온산, 머캅토안식향산, 시스테인, 머캅토니코틴산, 머캅토티아졸초산 등의 머캅토카르복산을 에스테르화한 화합물 등을 들 수 있다. 이들 고분자 연쇄 이동제는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수 있다.

상기 화학식(11)에서, R^{14} 또는 R^{15} 로 표시되는 머캅토카르복산 잔기로서는 내가수분해성의 관점에서 탄소수 2 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기가 바람직하다.

상기 화학식(10), 상기 화학식(11) 및 상기 화학식(12)에서, p, q 또는 r로 표시되는 옥시알킬렌기의 평균 부가몰수는 바람직하게는 10 몰 이상, 더 바람직하게는 20 몰 이상, 더욱 바람직하게는 30 몰 이상, 더욱 바람직하게는 40 몰 이상, 더욱 바람직하게는 50 몰 이상, 더욱 바람직하게는 80 몰 이상, 더욱 바람직하게는 100 몰 이상, 특히 바람직하게는 130 몰 이상이며, 또는 바람직하게는 500 몰 이하, 더 바람직하게는 400 몰 이하, 더욱 바람직하게는 350 몰 이하, 더욱 바람직하게는 300 몰 이하, 더욱 바람직하게는 280 몰 이하, 더욱 바람직하게

는 250 몰 이하, 더욱 바람직하게는 220 몰 이하, 특히 바람직하게는 200 몰 이하이다.

- [0126] 상기 화학식(10), 상기 화학식(11) 및 상기 화학식(12)에서, $-(AO)_p-$, $-(AO)_q-$ 또는 $-(AO)_r-$ 로 표시되는 부분이 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)로 된다. 여기서, AO로 표시되는 옥시알킬렌기는 시멘트 혼화제에 배합한 경우에, 시멘트 입자를 효과적으로 분산시키는 관점에서, 더 높은 친수성을 가지는 것이 필요하며, 주로 탄소수 2의 옥시알킬렌기인 것이 바람직하다. n 개의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 옥시알킬렌 쇠 중에서 탄소수 2의 옥시알킬렌기의 비율은 바람직하게는 50 몰% 이상, 더 바람직하게는 60 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 70 몰% 이상, 특히 바람직하게는 80 몰% 이상이다.
- [0127] 또한, 시멘트 혼화제에 배합하여 콘크리트 조성물을 제조한 경우에, 콘크리트의 점성이나 단단한 감을 감소시킬 수 있는 등의 관점에서, 옥시알킬렌 쇠 중에 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기를 도입하고, 어느 정도의 소수성을 부여함으로써, 시멘트 입자에 약간의 구조(네트워크)를 가지는 것이 바람직하다. 그러나, 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기를 도입하면, 얻어진 중합체의 소수성이 높게 되므로, 시멘트 입자를 분산시키는 성능이 저하된다. 그런데, 옥시알킬렌 쇠 중에서 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기의 비율은 바람직하게는 1 몰% 이상, 더 바람직하게는 3 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 5 몰% 이상, 특히 바람직하게는 7 몰% 이상이며, 또한, 바람직하게는 50 몰% 이하, 더 바람직하게는 40 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 30 몰% 이하, 특히 바람직하게는 20 몰% 이하이다. 또한, 옥시알킬렌 쇠 중에서, 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기는 블록 상으로 도입되거나 락탐 상으로 도입될 수 있지만, 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 옥시알킬렌 쇠-탄소수 2의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 옥시알킬렌 쇠-탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 옥시알킬렌 쇠와 같이 블록 상으로 도입되는 것이 바람직하다.
- [0128] 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기로서는 도입 용이성, 시멘트 입자와의 친화성 등의 관점에서, 탄소수 3 내지 8의 옥시알킬렌기를 들 수 있다. 이들 옥시알킬렌기 중에서, 탄소수 3의 옥시프로필렌기나 탄소수 4의 옥시부틸렌기가 특히 적합하다.
- [0129] 상기 화학식(10), 상기 화학식(11) 또는 상기 화학식(12)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제를 사용하면, 별도 사용한 라디칼 중합개시제에 의해 발생한 라디칼이 티올기나 알릴기에 연쇄이동하여, 옥시알킬렌기로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)의 양 말단에 단량체가 차례로 부가하여, 중합체를 형성한다. 이 경우, p 개, q 개 또는 r 개의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 폴리옥시글리콜 쇠(1)의 양 말단에, 단량체(A) 유래의 카르복실기를 가지는 구성 단위, 단량체(B)를 사용한 경우에는 추가로 단량체(B) 유래의 n 개의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)를 가지는 구성 단위, 단량체(C)를 사용한 경우에는 추가로 단량체(C) 유래의 구성 단위를 가지는 중합체가 주로 생성된다. 그 외에, 상기 중합체의 구조가 2 회 또는 그 이상 반복하는 중합체나, 단량체(A) 유래의 카르복실기를 가지는 구성 단위와 단량체(B)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(B) 유래의 n 개의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)를 가지는 구성 단위, 단량체(C)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(C) 유래의 구성 단위를 가지는 중합체가 부차적으로 생성된다.
- [0130] 상술한 신규 중합체의 분류를 사용하면, 상기 화학식(10), 상기 화학식(11) 또는 상기 화학식(12)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제를 사용하여 중합 반응을 수행하는 경우, 단량체(A)만을 사용하든가, 또는 단량체(A)와 단량체(C)를 사용하면, 중합체(1), 중합체(3), 및, 단량체(A)를 중합하여 이루어진 중합체, 또는 단량체(A)와 단량체(C)를 중합하여 이루어진 중합체가 중합체 혼합물(III)로서 생성된다. 또한, 단량체(A)와 단량체(B)를 사용하든가, 또는 단량체(A)와 단량체(B)와 단량체(C)를 사용하면, 중합체(2), 중합체(4), 및 단량체(A)와 단량체(B)를 중합하여 이루어진 중합체, 또는 단량체(A)와 단량체(B)와 단량체(C)를 중합하여 이루어진 중합체가 중합체 혼합물(IV)로서 생성된다.
- [0131] 상기 화학식(10), 상기 화학식(11) 또는 상기 화학식(12)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제의 사용량과 단량체(A), 단량체(B) 및 단량체(C)의 사용량의 관계는 고분자 연쇄 이동제/(단량체(A) + 단량체(B) + 단량체(C))의 비율(단위는 질량%)로, 단량체(A)가 주성분인 경우에는, 바람직하게는 40/60 내지 99/1, 더 바람직하게는 45/55 내지 97/3, 더욱 바람직하게는 50/50 내지 95/5, 특히 바람직하게는 55/45 내지 92.5/7.5이며, 단량체(B)가 주성분인 경우에는, 바람직하게는 2/98 내지 95/5, 더 바람직하게는 4/96 내지 90/10, 더욱 바람직하게는 8/92 내지 80/20, 더욱 바람직하게는 10/90 내지 75/25, 더욱 바람직하게는 15/85 내지 70/30, 더욱 바람직하게는 17.5/82.5 내지 65/35, 특히 바람직하게는 20/80 내지 60/40이다.
- [0132] 또는, 상기 화학식(7)으로 표시되는 반복 단위를 가지는 고분자 아조 개시제와 상기 화학식(10), 상기 화학식(11) 또는 상기 화학식(12)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제를 병용할 수 있다. 이 경우, m 개의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)의 양 말단에, 단량체(A) 유래의 카르복실기를 가지는 구성 단위, 단

량체(B)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(B) 유래의 n 개의 옥시알킬렌글리콜로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)를 가지는 구성 단위, 단량체(C)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(C) 유래의 구성 단위를 가지는 중합체, 및/또는, p 개, q 개 또는 r 개의 옥시알킬렌글리콜로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)의 양 말단에, 단량체(A) 유래의 카르복실기를 가지는 구성 단위, 단량체(B)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(B) 유래의 n 개의 옥시알킬렌글리콜로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)를 가지는 구성 단위, 단량체(C)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(C) 유래의 구성 단위를 가지는 중합체가 주로 생성된다. 그 외에, 상기 중합체의 구조가 2 회 또는 그 이상 반복하는 중합체나, m 개의 옥시알킬렌글리콜로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)의 일 단부에, 단량체(A) 유래의 카르복실기를 가지는 구성 단위, 단량체(B)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(B) 유래의 n 개의 옥시알킬렌글리콜로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)를 가지는 구성 단위, 단량체(C)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(C) 유래의 구성 단위를 가지는 중합체, 단량체(A) 유래의 카르복실기를 가지는 구성 단위, 단량체(B)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(B) 유래의 n 개의 옥시알킬렌글리콜로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)를 가지는 구성 단위, 단량체(C)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(C) 유래의 구성 단위를 가지는 중합체가 부차적으로 생성된다.

[0133] 상술한 신규 중합체의 분류를 사용하면, 상기 화학식(7)으로 표시되는 고분자 아조 개시제와 상기 화학식(10), 상기 화학식(11) 또는 상기 화학식(12)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제를 병용하여 중합 반응을 수행하는 경우, 단량체(A)만을 사용하든가, 또는 단량체(A)와 단량체(C)를 사용하면, 중합체(1), 중합체(3), 중합체(5), 및, 단량체(A)를 중합하여 이루어진 중합체, 또는 단량체(A)와 단량체(C)를 중합하여 이루어진 중합체가 중합체 혼합물(V)로서 생성된다. 또는, 단량체(A)와 단량체(B)를 사용하든가, 또는 단량체(A)와 단량체(B)와 단량체(C)를 사용하면, 중합체(2), 중합체(4), 중합체(6), 및, 단량체(A)와 단량체(B)를 중합하여 이루어진 중합체, 또는 단량체(A)와 단량체(B)와 단량체(C)를 중합하여 이루어진 중합체가 중합체 혼합물(VI)로서 생성된다.

[0134] 또는, 본 발명의 신규한 중합체에서 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)는 상기 중합 반응에, 예를 들어 하기 화학식(13)으로 표시되는 고분자 아조 개시제, 또는 하기 화학식(14)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제, 또는 하기 화학식(15)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제를 사용함으로써 도입된다:

화학식 13

[0135]
$$R^{16}-O-(AO)_s-R^{17}-N=N-R^{17}-(AO)_t-R^{16}$$

화학식 14

[0136]
$$R^{18}-O-(AO)_u-R^{19}-SH$$

화학식 15

[0137]
$$R^{20}-O-(AO)_v-CO-R^{21}-SH$$

[0138] 상기 식에서,

[0139] R^{16} 은 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며,

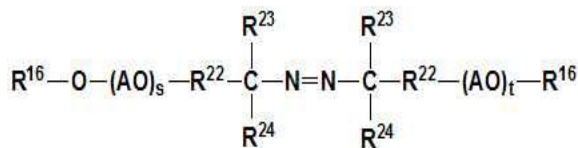
[0140] R^{17} 은 서로 독립적으로, 유기 잔기이고,

[0141] R^{18} 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소기, 페닐기, 알킬페닐기, 피리디닐기, 티오펜, 피롤, 푸란, 티아졸 등의 방향족기, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄 알콕시기(단, R^{18} 은 수산기, 아미노기, 시아노기, 카르보닐기, 카르복실기, 할로젠기, 설폰일기, 니트로기, 포르밀기 등으로 일부 치환될 수 있다)이며,

[0142] R^{19} 는 유기 잔기이고, 바람직하게는, 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 페닐기, 알킬페닐기, 피리디닐기, 티오펜, 피롤, 푸란, 티아졸 등의 방향족기, 또는 머캅토카르보산 잔기(단, R^{19} 는 수산기, 아미노기, 시아노기, 카르보닐기, 카르복실기, 할로젠기, 설폰일기, 니트로기, 포르밀기 등으로 일부 치환될 수 있다)이고,

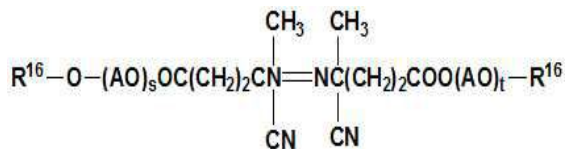
- [0143] R^{20} 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소기, 페닐기, 알킬페닐기, 피리디닐기, 티오펜, 피롤, 푸란, 티아졸 등의 방향족기, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄 알콕시기(단, R^{20} 은 수산기, 아미노기, 시아노기, 카르보닐기, 카르복실기, 할로젠기, 설폰기, 니트로기, 포르밀기 등으로 치환될 수 있다)이며,
- [0144] R^{21} 은 머캅토카르본산 잔기이고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 페닐기, 알킬페닐기, 피리디닐기, 티오펜, 피롤, 푸란, 티아졸 등의 방향족기(단, R^{21} 은 수산기, 아미노기, 시아노기, 카르보닐기, 카르복실기, 할로젠기, 설폰기, 니트로기, 포르밀기 등으로 일부 치환될 수 있다)이고,
- [0145] AO는 서로 독립적으로, 탄소수 2 내지 18의 옥시알킬렌기의 1 종 또는 2 종 이상을 나타내며(여기서, 2 종 이상의 옥시알킬렌기는 블록 상으로 도입되거나 랑탐 상으로 도입될 수 있다),
- [0146] s 및 t는 서로 독립적으로, 옥시알킬렌기의 평균 부가몰수를 나타내며, 10 내지 500의 정수이고,
- [0147] u는 옥시알킬렌기의 평균 부가몰수를 나타내며, 10 내지 500의 정수이며,
- [0148] v는 옥시알킬렌기의 평균 부가몰수를 나타내며, 10 내지 500의 정수이다.
- [0149] 이들 고분자 아조 개시제 및 고분자 연쇄 이동제는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수 있다.
- [0150] 상기 화학식(13)으로 표시되는 고분자 아조 개시제로서는, 바람직하게는 하기 화학식(16)으로 표시되는 고분자 아조 개시제를 들 수 있으며, 더 바람직하게는, 하기 화학식(17)으로 표시되는 고분자 아조 개시제를 들 수 있다:

화학식 16



[0151]

화학식 17



[0152]

[0153] 상기 식에서,

[0154] R^{16} 은 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며,

[0155] R^{22} 는 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기(이 알킬렌기는 알킬기, 알케닐기, 수산기, 시아노기, 카르복실기, 아미노기 등으로 일부 치환될 수 있다), 카르보닐기 또는 카르복실기이든가, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기(이 알킬렌기는 알킬기, 알케닐기, 수산기, 시아노기, 카르복실기, 아미노기 등으로 일부 치환될 수 있다)가 카르보닐기 또는 카르복실기에 결합한 기이고,

[0156] R^{23} 은 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 카르복시 치환(탄소수 1 내지 20) 알킬기, 페닐기 또는 치환 페닐기이며,

[0157] R^{24} 는 서로 독립적으로, 시아노기, 아세톡시기, 카르바모일기 또는 (탄소수 1 내지 10의 알콕시)카르보닐기이고,

[0158] AO는 서로 독립적으로, 탄소수 2 내지 18의 옥시알킬렌기의 1 종 또는 2 종 이상을 나타내며(여기서, 2 종 이상의 옥시알킬렌기는 블록 상으로 도입되거나 랑탐 상으로 도입될 수 있다),

[0159] s 및 t는 서로 독립적으로, 옥시알킬렌기의 평균 부가몰수를 나타내고, 10 내지 500의 정수이다.

- [0160] 상기 화학식(13)으로 표시되는 고분자 아조 개시제는 예를 들어 아조기의 양 말다네 카르복실기를 가지는 아조 개시제(V-501 등, 화광순약공업(주) 제)와 알콕시폴리알킬렌글리콜을 에테르화함으로써 얻어질 수 있다. 에스테르화의 방법으로서서는 가열 공정을 수행하면 아조 개시제가 분해하므로, 가열 공정을 포함하지 않는 제조방법이 필요하다. 이와 같은 제조 방법으로서서는 (1) 아조 개시제에 염화티오닐을 반응시켜 산업화물을 합성한 후, 알콕시폴리알킬렌글리콜을 반응시켜 고분자 아조 개시제를 얻는 방법; (2) 아조 개시제와 알콕시폴리알킬렌글리콜을 디시클로헥실카르보다이미드(DCC) 및 필요에 따라 4-디메틸아미노피리딘을 사용하여, 탈수 축합함으로써 고분자 아조 개시제를 얻는 방법 등을 들 수 있다.
- [0161] 상기 화학식(14)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제의 구체예로서는 예를 들어 알콕시폴리알킬렌글리콜의 말단 -OH기에, 할로겐화아연을 사용하여 티오초산, 티오안식향산 등의 티오카르본산을 반응시킨 후, 알칼리 가수분해를 수행함으로써, -OH기를 -SH기로 변환한 화합물; 알콕시폴리알킬렌글리콜과 티오초산의 존재 하에, 아조디카르본산디에틸(DEAD)과 트리페닐포스핀을 반응시킨 후, 알칼리 가수분해를 수행함으로써, 알콕시폴리알킬렌글리콜의 말단 -OH기를 -SH기로 변환한 화합물; 알콕시폴리알킬렌글리콜의 말단에 알릴기 등의 이중 결합을 가지는 화합물에, 티오초산, 티오안식향산 등의 티오카르본산을 부가시킨 후, 알칼리 가수분해를 수행함으로써, -SH기로 변환한 화합물 등을 들 수 있다.
- [0162] 상기 화학식(15)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제의 구체예로서는 예를 들어 폴리알킬렌글리콜의 양 말단 -OH기에, 머캅토초산, 머캅토프로피온산, 머캅토안식향산, 시스테인, 머캅토니코틴산, 머캅토티아졸초산 등의 머캅토타르본산을 에스테르화시킨 화합물 등을 들 수 있다.
- [0163] 상기 화학식(15)에서, R^{21} 으로 표시되는 머캅토타르본산 잔기로서는 내가수분해성의 관점에서 탄소수 2 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기가 바람직하다.
- [0164] 상기 화학식(13), 상기 화학식(14) 및 상기 화학식(15)에서, s, t, u 또는 v로 표시되는 옥시알킬렌기의 평균 부가물수는 바람직하게는 10 몰 이상, 더 바람직하게는 20 몰 이상, 더욱 바람직하게는 30 몰 이상, 특히 바람직하게는 40 몰 이상이며, 또한, 바람직하게는 500 몰 이하, 더 바람직하게는 400 몰 이하, 더욱 바람직하게는 350 몰 이하, 특히 바람직하게는 300 몰 이하이다.
- [0165] 상기 화학식(13), 상기 화학식(14) 및 상기 화학식(15)에서, $-(AO)_s-$, $-(AO)_t-$, $-(AO)_u-$ 또는 $-(AO)_v-$ 로 표시되는 부분이 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)로 된다. 여기서, AO로 표시되는 옥시알킬렌기는 시멘트 혼화제에 배합한 경우에, 시멘트 입자를 효과적으로 분산시키는 관점에서, 더 높은 친수성을 가지는 것이 필요하며, 주로 탄소수 2의 옥시알킬렌기인 것이 바람직하다. n 개의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 옥시알킬렌 쇠 중에서 탄소수 2의 옥시알킬렌기의 비율은 바람직하게는 50 몰% 이상, 더 바람직하게는 60 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 70 몰% 이상, 특히 바람직하게는 80 몰% 이상이다.
- [0166] 또한, 시멘트 혼화제에 배합하여 콘크리트 조성물을 제조한 경우에, 콘크리트의 점성이나 단단한 감을 감소시킬 수 있는 등의 관점에서, 옥시알킬렌 쇠 중에 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기를 도입하고, 어느 정도의 소수성을 부여함으로써, 시멘트 입자에 약간의 구조(네트워크)를 가지는 것이 바람직하다. 그러나, 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기를 도입하며, 얻어진 중합체의 소수성이 높게 되므로, 시멘트 입자를 분산시키는 성능이 저하된다. 따라서, 옥시알킬렌 쇠 중에서 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기의 비율은 바람직하게는 1 몰% 이상, 더 바람직하게는 3 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 5 몰% 이상, 특히 바람직하게는 7 몰% 이상이며, 또한, 바람직하게는 50 몰% 이하, 더 바람직하게는 40 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 30 몰% 이하, 특히 바람직하게는 20 몰% 이하이다. 또한, 옥시알킬렌 쇠 중에서, 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기는 블록 상으로 도입하거나 락탐 상으로 도입할 수 있지만, 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 옥시알킬렌 쇠-탄소수 2의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 옥시알킬렌 쇠-탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 옥시알킬렌 쇠와 같이 블록 상으로 도입하는 것이 바람직하다.
- [0167] 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기로서는, 도입의 용이성, 시멘트 입자와의 친화성 등의 관점에서, 탄소수 3 내지 8의 옥시알킬렌기를 들 수 있다. 이들 옥시알킬렌기 중에서, 탄소수 3의 옥시프로필렌기나 탄소수 4의 옥시부틸렌기가 특히 적합하다.
- [0168] 상기 화학식(13)으로 표시되는 고분자 아조 개시제를 사용하면, 아조기가 열에 의해 분해하여, 라디칼이 발생하며, 이로부터 중합이 개시된다. 그러므로, 옥시알킬렌기로부터 이루어진 폴리알킬렌옥시드 부분의 일 단부에 단량체가 차례로 부가하여, 중합체를 형성한다. 이 경우, s 개 또는 t 개의 옥시알킬렌기로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)의 일 단부에, 단량체(A) 유래의 카르복실기를 가지는 구성 단위, 단량체(B)를 사용한 경우

에는, 추가로 단량체(B) 유래의 n 개의 옥시알킬렌글리콜로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)를 가지는 구성 단위, 단량체(C)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(C) 유래의 구성 단위를 가지는 중합체가 주로 생성된다. 그 외에, 상기 중합체의 상기 일 단부에 추가로 s 개 또는 t 개의 옥시알킬렌글리콜로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)를 가지는 중합체나, 단량체(A) 유래의 카르복실기를 가지는 구성 단위, 단량체(B)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(B) 유래의 n 개의 옥시알킬렌글리콜로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)를 가지는 구성 단위, 단량체(C)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(C) 유래의 구성 단위를 가지는 중합체가 부차적으로 생성된다.

[0169]

또한, 상기 화학식(14) 또는 상기 화학식(15)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제를 사용하면, 티올기로부터 열, 광, 방사선 등을 사용하여 발생한 라디칼, 또는 필요에 따라, 별도로 사용한 중합 개시제에 의해 발생한 라디칼이 티올기에 연쇄 이동하여, 옥시알킬렌글리콜로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠의 일 단부에 단량체가 차례로 부가하여, 중합체를 형성한다. 이 경우, u 개 또는 v 개의 옥시알킬렌글리콜로부터 이루어진 폴리옥시글리콜 쇠(1)의 일 단부에, 단량체(A) 유래의 카르복실기를 가지는 구성 단위, 단량체(B)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(B) 유래의 n 개의 옥시알킬렌글리콜로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)를 가지는 구성 단위, 단량체(C)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(C) 유래의 구성 단위를 가지는 중합체가 주로 생성된다. 그 외에, 상기 중합체의 상기 일 단부에 추가로 u 개 또는 v 개의 옥시알킬렌글리콜로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)를 가지는 중합체나, 단량체(A) 유래의 카르복실기를 가지는 구성 단위, 단량체(B)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(B) 유래의 n 개의 옥시알킬렌글리콜로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)를 가지는 구성 단위, 단량체(C)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(C) 유래의 구성 단위를 가지는 중합체가 부차적으로 생성된다.

[0170]

상술한 신규 중합체의 분류를 사용하면, 상기 화학식(13)으로 표시되는 고분자 아조 개시제를 사용하여 중합 반응을 수행한 경우, 단량체(A)만을 사용하든가, 또는 단량체(A)와 단량체(C)를 사용하면, 중합체(5) 및 중합체(7)가 중합체 혼합물(VII)로서 생성된다. 또한, 단량체(A)와 단량체(B)를 사용하든가, 또는 단량체(A)와 단량체(B)와 단량체(C)를 사용하면, 중합체(6) 및 중합체(8)가 중합체 혼합물(VIII)로서 생성된다. 추가로, 상기 화학식(14) 또는 상기 화학식(15)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제를 사용하여 중합 반응을 수행한 경우, 단량체(A)만을 사용하든가, 또는 단량체(A)와 단량체(C)를 사용하는 경우에는, 중합체(5), 중합체(7), 및 단량체(A)를 중합하여 이루어진 중합체, 또는 단량체(A)와 단량체(C)를 중합하여 이루어진 중합체가 중합체 혼합물(IX)로서 생성된다. 또한, 단량체(A)와 단량체(B)를 사용하든가, 또는 단량체(A)와 단량체(B)와 단량체(C)를 사용하는 경우에는, 중합체(6), 중합체(8), 및 단량체(A)와 단량체(B)를 중합하여 이루어진 중합체, 또는 단량체(A)와 단량체(B)와 단량체(C)를 중합하여 이루어진 중합체가 중합체 혼합물(X)로서 생성된다.

[0171]

상기 화학식(13)으로 표시되는 고분자 아조 개시제의 사용량, 단량체(A), 단량체(B) 및 단량체(C)의 사용량 관계는 고분자 아조 개시제/(단량체(A) + 단량체(B) + 단량체(C))의 비율(단위는 질량%)로, 단량체(A)가 주성분인 경우에는, 바람직하게는 40/60 내지 99/1, 더 바람직하게는 45/55 내지 97/3, 더욱 바람직하게는 50/50 내지 95/5, 특히 바람직하게는 55/45 내지 92.5/7.5이며, 단량체(B)가 주성분인 경우에는, 바람직하게는 2/98 내지 95/5, 더 바람직하게는 4/96 내지 90/10, 더욱 바람직하게는 8/92 내지 80/20, 더욱 바람직하게는 10/90 내지 75/25, 더욱 바람직하게는 15/85 내지 70/30, 더욱 바람직하게는 17.5/82.5 내지 65/35, 특히 바람직하게는 20/80 내지 60/40이다.

[0172]

상기 화학식(14) 또는 상기 화학식(15)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제의 사용량과 단량체(A), 단량체(B) 및 단량체(C)의 사용량 관계는 고분자 연쇄 이동제/(단량체(A) + 단량체(B) + 단량체(C))의 비율(단위는 질량%)로, 단량체(A)가 주성분인 경우에는, 바람직하게는 40/60 내지 99/1, 더 바람직하게는 45/55 내지 97/3, 더욱 바람직하게는 50/50 내지 95/5, 특히 바람직하게는 55/45 내지 92.5/7.5이며, 단량체(B)가 주성분인 경우에는, 바람직하게는 2/98 내지 95/5, 더 바람직하게는 4/96 내지 90/10, 더욱 바람직하게는 8/92 내지 80/20, 더욱 바람직하게는 10/90 내지 75/25, 더욱 바람직하게는 15/85 내지 70/30, 더욱 바람직하게는 17.5/82.5 내지 65/35, 특히 바람직하게는 20/80 내지 60/40이다.

[0173]

또는, 상기 화학식(13)으로 표시되는 고분자 아조 개시제와 상기 화학식(14) 또는 상기 화학식(15)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제를 병용할 수 있다. 이 경우, s 개, t 개, u 개, 또는 v 개의 옥시알킬렌글리콜로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)의 일 단부에, 단량체(A) 유래의 카르복실기를 가지는 구성 단위, 단량체(B)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(B) 유래의 n 개의 옥시알킬렌글리콜로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)를 가지는 구성 단위, 단량체(C)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(C) 유래의 구성 단위를 가지는 중합체가 주로 생성된다. 그 외에, 상기 중합체의 상기 일 단부에 추가로 s 개, t 개, u 개 또는 v 개의 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)를 가지는 중합체나, 단량체(A) 유래의 카르복실기를 가지는 구성 단위, 단량체(B)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(B) 유래의 n 개의 옥시알킬렌글리콜로부터 이루어진 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)를 가

지는 구성 단위, 단량체(C)를 사용한 경우에는, 추가로 단량체(C) 유래의 구성 단위를 가지는 중합체가 부차적으로 생성된다.

[0174] 상술한 신규 중합체의 분류를 사용하면, 상기 화학식(13)으로 표시되는 고분자 아조 개시제와 상기 화학식(14) 또는 상기 화학식(15)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제를 병용하여 중합 반응을 수행하는 경우, 단량체(A)만을 사용하든가, 또는 단량체(A)와 단량체(C)를 사용하는 경우에는, 중합체(5), 중합체(7), 및 단량체(A)를 중합하여 이루어진 중합체, 또는 단량체(A)와 단량체(C)를 중합하여 이루어진 중합체가 중합체 혼합물(VII)로서 생성된다. 또한, 단량체(A)와 단량체(B)를 사용하든가, 또는 단량체(A)와 단량체(B)와 단량체(C)를 사용하는 경우에는, 중합체(6), 중합체(8), 및 단량체(A)와 단량체(B)를 중합하여 이루어진 중합체, 또는 단량체(A)와 단량체(B)와 단량체(C)를 중합하여 이루어진 중합체가 중합체 혼합물(VIII)로서 생성된다.

[0175] 상기 중합 반응에는, 상기 화학식(7)으로 표시되는 반복 단위를 가지는 고분자 아조 개시제 또는 상기 화학식(13)으로 표시되는 고분자 아조 개시제 이외에, 통상의 라디칼 중합 개시제를 병용할 수 있으며, 또한 상기 화학식(10), 상기 화학식(11), 상기 화학식(12), 상기 화학식(14) 또는 상기 화학식(15)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제를 사용하는 경우에도, 통상의 라디칼 중합 개시제를 사용할 수 있다. 라디칼 중합 개시제를 사용하는 경우는 이미 알려진 어느 라디칼 중합 개시제가 사용 가능하며, 특히 상기 화학식(10), 상기 화학식(11), 상기 화학식(12), 상기 화학식(14) 또는 상기 화학식(15)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제를 사용하는 경우에는, 라디칼 중합 개시제가 중합하는 단량체에 대해 너무 적으면, 라디칼 농도가 너무 적어서 중합 반응이 느려지며, 반대로, 너무 많으면, 라디칼 농도가 너무 커서, 티올기로부터의 중합보다 단량체로부터의 중합이 우선하며, 블록 폴리머의 수율이 저하된다. 그러므로, 이 경우에 라디칼 개시제의 사용량은 단량체에 대해, 바람직하게는 0.001 몰% 이상, 더 바람직하게는 0.01 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 몰% 이상, 특히 바람직하게는 0.2 몰% 이상이며, 또한, 바람직하게는 5 몰% 이하, 더 바람직하게는 2 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 1 몰% 이하, 특히 바람직하게는 0.5 몰% 이하이다.

[0176] 물을 용매로 사용하여 용액 중합을 수행하는 경우에는, 라디칼 중합 개시제로서, 수용성의 중합 개시제, 예를 들어, 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등의 과황산염; 과산화수소; 2,2'-아조비스-2-메틸프로피온아미딘 염산염 등의 아조아미딘 화합물, 2,2'-아조비스-2-(2-이미다졸린-2-일)프로판 염산염 등의 환상 아조아미딘 화합물, 2-카르바모일아조이소부티로니트릴 등의 아조니트릴 화합물 등의 수용성 아조 개시제 등이 사용된다. 이들 중합 개시제는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수 있다. 또한, 이들 중합 개시제의 사용량은 상기 화학식(7)으로 표시되는 반복 단위를 가지는 고분자 아조 개시제 또는 상기 화학식(13)으로 표시되는 고분자 아조 개시제의 종류나 양에 따라 적의 조절될 수 있으며, 특히 한정되지 않지만, 예를 들어, 사용하는 단량체에 대해, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 더 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 질량% 이상이며, 또한, 바람직하게는 20 질량% 이하, 더 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하이다.

[0177] 이때, 아황산수소나트륨 등의 알칼리 금속 아황산염, 메타아황산염, 차아인산나트륨, 몰염 등의 Fe(II) 염 히드록시메탄설파나트륨 이수화물, 히드록실아민 염산염, 티오요소, L-아스코르빈산 또는 그의 염, 에리소르빈산 또는 그의 염 등의 촉진제(환원제)를 병용할 수 있다. 이들의 촉진제(환원제)는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수 있다. 특히, 과산화수소와 유기계 환원제의 조합이 바람직하며, 유기계 환원제로서는 L-아스코르빈산 또는 그의 염, L-아스코르빈산 에스테르, 에리소르빈산 또는 그의 염, 에리소르빈산 에스테르 등이 적합하다. 또한, 촉진제(환원제)의 사용량은 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 사용되는 단량체에 대해, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 더 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 질량% 이상이며, 또한, 바람직하게는 20 질량% 이하, 더 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하이다.

[0178] 또한, 저급 알코올류, 방향족 또는 지방족 탄화수소류, 에스테르류 또는 케톤류를 용매로 사용하여 용액 중합을 수행하는 경우, 또는 괴상 중합을 수행하는 경우에는, 벤조일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드, 나트륨퍼옥시드 등의 퍼옥시드; t-부틸하이드로퍼옥시드, 쿠멘하이드로퍼옥시드 등의 하이드로퍼옥시드; 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물 등이 라디칼 중합 개시제로서 사용된다. 이들 중합 개시제는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 사용할 수 있다. 또한, 이들 중합 개시제의 사용량은 상기 화학식(7)으로 표시되는 반복 단위를 가지는 고분자 아조 개시제 또는 상기 화학식(13)으로 표시되는 고분자 아조 개시제의 종류나 양에 따라, 적의 조절될 수 있으며, 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 사용하는 단량체에 대해, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 더 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 질량% 이상이며, 또한, 바람직하게는 20 질량% 이하, 더 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하이다.

- [0179] 이때, 아민 화합물 등의 촉진제를 사용할 수 있다. 추가로, 물과 저급 알코올의 혼합 용매를 사용하는 경우에는, 상기 라디칼 중합 개시제, 또는 상기 라디칼 중합 개시제와 촉진제의 조합 중에서 적의 선택하여 사용할 수 있다. 또한, 촉진제의 사용량은 특히 한정되진 것은 아니지만, 예를 들어 사용하는 단량체에 대해, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 더 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 질량% 이상이며, 또한, 바람직하게는 20 질량% 이하, 더 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하이다.
- [0180] 상기 중합 반응에는, 상기 화학식(10), 상기 화학식(11), 상기 화학식(12), 상기 화학식(14) 또는 상기 화학식(15)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제외에, 통상의 연쇄 이동제를 병용할 수 있으며, 또한, 상기 화학식(7)으로 표시되는 반복 단위를 가지는 고분자 아조 개시제 또는 상기 화학식(13)으로 표시되는 고분자 아조 개시제를 사용하는 경우에도, 통상의 연쇄 이동제를 사용할 수 있다.
- [0181] 연쇄 이동제로서는, 예를 들어, 머캅토에탄올, 티오글리세롤, 티오글리콜산, 3-머캅토프로피온산, 티오말산, 2-머캅토에탄설펜산 등의 티올계 연쇄 이동제; 이소프로필알코올 등의 2급 알코올; 아인산, 차아인산 및 그의 염(차아인산나트륨, 차아인산칼륨 등), 아황산, 아황산수소, 아이티온산, 메타중아황산 및 그의 염(아황산나트륨, 아황산수소나트륨, 아이티온산나트륨, 메타중아황산나트륨 등)의 저급 산화물 및 그의 염 등의 종래 공지된 친수성 연쇄 이동제가 사용된다.
- [0182] 또한, 연쇄 이동제로서, 소수성 연쇄 이동제를 사용할 수 있다. 소수성 연쇄 이동제로서는 부탄티올, 옥탄티올, 데칸티올, 도데칸티올, 헥사데칸티올, 옥타데칸티올, 시클로헥실머캅탄, 티오펜올, 티오글리콜산옥틸, 3-머캅토프로피온산옥틸 등의 탄소수 3 이상의 탄화수소기를 가지는 티올계 연쇄 이동제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0183] 이들 연쇄 이동제는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수 있으며, 추가로, 예를 들어 친수성 연쇄 이동제와 소수성 연쇄 이동제를 조합하여 사용할 수 있다.
- [0184] 또한, 연쇄 이동제의 사용량은 상기 화학식(10), 상기 화학식(11), 상기 화학식(12), 상기 화학식(14) 또는 상기 화학식(15)으로 표시되는 고분자 연쇄 이동제의 종류나 양에 따라 적의 조절될 수 있으며, 특히 한정되는 것은 아니지만, 단량체 성분의 합계 몰수에 대해, 바람직하게는 0.1 몰% 이상, 더 바람직하게는 0.25 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 몰% 이상이며, 또한, 바람직하게는 20 몰% 이하, 더 바람직하게는 15 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 10 몰% 이하이다.
- [0185] 상기 중합 반응은 용액 중합이나 괴상 중합 등의 방법에 의해 수행될 수 있다. 용액 중합은 회분식 또는 연속식의 어느 것도 수행할 수 있다.
- [0186] 용액 중합에 사용되는 용매로서는 특히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 물; 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올 등의 알코올류; 벤젠, 톨루엔, 시클로헥산, n-헥산 등의 방향족 또는 지방족 탄화수소류; 초산에틸 등의 에스테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류; 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 환상 에테르류 등을 들 수 있다.
- [0187] 상기 중합 반응에서, 중합 온도는 사용하는 용매나 중합 개시제의 종류에 따라 적의 설정할 수 있으며, 특히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 0℃ 이상, 더 바람직하게는 30℃ 이상, 더욱 바람직하게는 50℃ 이상이며, 또한 바람직하게는 150℃ 이하, 더 바람직하게는 120℃ 이하, 더욱 바람직하게는 100℃ 이하이다.
- [0188] 각 단량체의 반응 용기에 투입 방법은 특히 한정되는 것은 아니며, 전량을 반응 용기에 초기에 일괄 투입하는 방법, 전량을 반응 용기에 분할 또는 연속 투입하는 방법, 일부를 반응 용기에 초기에 투입하고, 나머지를 반응 용기에 분할 또는 연속 투입하는 방법 중 어느 것일 수 있다. 또한, 라디칼 중합 개시제나 연쇄 이동제는 반응 용기에 처음에 주입할 수 있고, 반응 용기에 적하할 수 있거나, 목적에 따라 이들을 조합할 수 있다.
- [0189] 상기 중합 반응에서, 소정의 분자량을 가지는 중합체를 재현성 좋게 얻는데에는 중합 반응을 안정하게 진행시킬 필요가 있다. 그러므로, 용액 중합하는 경우에는, 사용하는 용매의 25℃에서 용존 산소 농도를 바람직하게는 5 ppm 이하, 더 바람직하게는 0.01 ppm 이상, 4 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 0.01 ppm 이상, 2 ppm 이하, 가장 바람직하게는 0.01 ppm 이상, 1 ppm 이하로 한다.
- [0190] 상기 용매의 용존 산소 농도의 조정은 중합 반응조에서 수행할 수 있고, 미리 용존 산소량을 조정된 것을 사용할 수 있으며, 용매 중의 산소를 몰아내는 방법으로서 예를 들어 하기 (1) 내지 (5)의 방법을 들 수 있다.
- [0191] (1) 용매를 넣은 밀폐 용기 내에 질소 등의 불활성 가스를 가압 충전 후, 밀폐 용기 내의 압력을 낮추어서 용매

중의 산소의 분압을 낮춘다. 질소 기류하에, 밀폐 용기 내의 압력을 낮출 수 있다.

- [0192] (2) 용매를 넣은 용기 내의 기상 부분을 질소 등의 불활성 가스로 치환하면서 액상 부분을 장시간 세계 교반한다.
- [0193] (3) 용기 내에 넣은 용매에 질소 등의 불활성 가스를 장시간 버블링한다.
- [0194] (4) 용매를 일단 끓인 후, 질소 등의 불활성 가스 분위기하에 냉각한다.
- [0195] (5) 배관 도중에 정지형 혼합기(스타팅 믹서)를 설치하고, 용매를 중합 반응조에 이송하는 배관 내에 질소 등의 불활성 가스를 혼합한다.
- [0196] 상기 중합 반응에 의해 얻어진 중합체는 취급성 관점에서, 수용액 상태로 약산성 이상의 pH로 조정하여 두는 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 pH 4 이상, 더욱 바람직하게는 pH 5 이상, 특히 바람직하게는 pH 6 이상이다. 한편, 중합 반응을 pH 7 이상에서 수행하면, 중합율의 저하기 일어남과 동시에, 중합성이 나쁘게 되어 분산 성능이 저하된다. 이 때문에 산성에서 중성(더 바람직하게는 pH 6 미만, 더욱 바람직하게는 pH 5.5 미만, 가장 바람직하게는 pH 5 미만)의 pH 영역에서 중합 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 이와 같이 중합체가 pH 7.0 이하로 되는 바람직한 중합 개시제로서는 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등의 과황산염, 아조비스-2-메틸프로피온아미딘 염산염 등의 아조아미딘 화합물 등의 수용성 아조 개시제, 과산화수소, 과산화수소와 유기계 환원제의 조합을 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 낮은 pH에서 중합 반응을 수행한 후에 알칼리성 물질 등을 첨가함으로써 높은 pH로 조정하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, pH 6 미만에서 공중합 반응을 수행한 후에 알칼리성 물질을 첨가하여 pH 6 이상으로 조정하는 방법, pH 5 미만에서 공중합 반응을 수행한 후에 알칼리성 물질을 첨가하여 pH 5 이상으로 조정하는 방법, pH 5 미만에서 공중합 반응을 수행한 후에 알칼리성 물질을 첨가하여 pH 6 이상으로 조정하는 방법 등을 들 수 있다. pH의 조정은 예를 들어 일가 금속 또는 이가 금속의 수산화물이나 탄산염 등의 무기염; 암모니아; 유기아민 등의 알칼리성 물질을 사용하여 수행할 수 있다. 또한, pH를 낮추는, 특히 중합시에 pH의 조정이 필요한 경우, 인산, 황산, 질산, 알킬인산, 알킬황산, 알킬설폰산, (알킬)벤젠설폰산 등의 산성 물질을 사용하여 pH의 조정을 수행할 수 있고, 이들 산성 물질 중에서, pH 완충 작용이 있다는 점 등으로부터, 인산이나 소량의 첨가로 pH를 낮출 수 있는 황산이 바람직하다. 또한, 반응 종료 후, 필요에 따라, 농도 조정을 수행할 수도 있다.
- [0197] 상기 중합 반응에 의해 얻어진 중합체 혼합물은 필요에 따라, 각각의 중합체를 분리하는 공정으로 처리할 수 있지만, 통상, 작업 효율이나 제조 코스트 등의 관점에서, 각각의 중합체를 분리하지 않고, 시멘트 혼화제에 배합한다.
- [0198] <시멘트 혼화제>
- [0199] 본 발명의 시멘트 혼화제는 상기 중합체 (1) 내지 (8) 및 상기 중합체 혼합물 (I) 내지 (X)의 적어도 1 종(이하 「중합체 성분」이라 지칭한다)을 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0200] 시멘트 혼화제 중에서 중합체 성분의 배합량은 원하는 분산 성능에 따라 적의 조절할 수 있으며, 특히 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는 고흡분 환산으로, 시멘트 혼화제의 전 질량에 대해, 50 질량% 이상, 바람직하게는 60 질량% 이상, 더 바람직하게는 70 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상이다.
- [0201] 본 발명의 시멘트 혼화제에는 필요에 따라, 중합체 성분 이외에, 폴리카르본산계 중합체를 배합할 수 있다. 이 때, 배합량은 중합체 성분/폴리카르본산계 중합체의 비율(단위는 질량%)로, 바람직하게는 90/10 내지 10/90, 더 바람직하게는 80/20 내지 20/80, 더욱 바람직하게는 70/30 내지 30/70, 특히 바람직하게는 60/40 내지 40/60이다.
- [0202] 또한, 본 발명의 시멘트 혼화제에는 필요에 따라, 소포제[(폴리)옥시에틸렌(폴리)옥시프로필렌 부가물이나 에틸렌글리콜헥스테르 등]나 폴리알킬렌이민(에틸렌이민이나 프로필렌이민 등) 등의 폴리알킬렌이민알킬렌옥시드 부가물을 배합할 수 있다.
- [0203] 사용 가능한 소포제로서는 구체적으로, (폴리)옥시에틸렌(폴리)옥시프로필렌 부가물 등의 폴리옥시알킬렌류; 디에틸렌글리콜헥스테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시프로필렌부틸에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌 2-에틸헥실에테르, 탄소수 12 내지 14의 고급 알코올에 옥시에틸렌옥시프로필렌 부가물 등의 폴리옥시알킬렌알킬에테르류; 폴리옥시프로필렌페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 등의 폴리옥시알킬렌(알킬)아릴에테르류; 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올, 2,5-디메틸-3-헥신-2,5-디올, 3-메틸-1-부탄-3-올 등의 아세틸렌알코올에 알킬렌옥시드를 부가 중합시킨 아세틸렌에테르류; 디에틸렌글리콜올레인산 에스테르, 디에틸렌글리

콜라우릴산 에스테르, 에틸렌글리콜디스테아린산 에스테르 등의 (폴리)옥시알킬렌 지방산 에스테르류; 폴리옥시 에틸렌소르비탄모노라우린산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 트리올레인산 에스테르 등의 폴리옥시알킬렌 소르비탄 지방족 에스테르류; 폴리옥시프로필렌메틸에테르 황산나트륨, 폴리옥시에틸렌디메틸페닐에테르 황산나트륨 등의 폴리옥시알킬렌알킬(아릴)에테르 황산에스테르염류; 폴리옥시에틸렌스테아릴인산에스테르 등의 폴리옥시알킬렌알킬인산 에스테르류; 폴리옥시프로필렌폴리옥시에틸렌라우릴아민(프로필렌옥시드 1 내지 20 몰 부가, 에틸렌옥시드 1 내지 20 몰 부가물 등), 알킬렌옥시드를 부가시킨 경화 우지 아민(프로필렌옥시드 1 내지 20 몰 부가, 에틸렌옥시드 1 내지 20 몰 부가물 등) 등의 폴리옥시알킬렌알킬아민류; 폴리옥시알킬렌아미드 등을 들 수 있다. 이들의 소포제는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수 있다. 소포제의 첨가 시기는 중합개시 전, 중합 중, 중합 후의 어느 때일 수 있다. 또한, 소포제의 배합량은 중합체 성분의 전 질량에 대해, 바람직하게는 0.0001 질량% 이상, 20 질량% 이하, 더 바람직하게는 0.001 질량% 이상, 10 질량% 이하이다. 소포제의 배합량이 0.0001 질량% 미만이면, 소포 효과가 충분히 발휘되지 않는다. 반대로, 소포제의 배합량이 20 질량%를 초과하면, 소포하는 효과가 실질적으로 포화하는 것 외에, 필요 이상으로 소포제를 사용하게 되며, 제조 코스트가 상승한다.

[0204] 본 발명의 시멘트 혼화제는 종래 공지의 시멘트 혼화제와 병용하는 것이 가능하며, 복수의 종래 공지의 시멘트 혼화제의 병용도 가능하다. 병용하는 종래 공지의 시멘트 혼화제로서는 종래 공지의 폴리카르본산계 혼화제 및 분자 중에 설펡산기를 가지는 설펡산계 혼화제가 바람직하다. 이들 종래 공지의 시멘트 혼화제를 병용함으로써, 시멘트의 상품명이나 로트 번호에 의하지 않고, 안정한 분산 성능을 발휘하는 시멘트 혼화제로 된다.

[0205] 설펡산계 혼화제는 주로 설펡산기에 의해 가진 정전적 반발에 의해 시멘트에 대하는 분산성을 발현하는 혼화제이며, 종래 공지의 각종 설펡산계 혼화제를 병용할 수 있지만, 분자 중에 방향족기를 가지는 화합물인 것이 바람직하다. 구체적으로는 예를 들어, 나프탈렌설펡산 포름알데히드 축합물, 메틸나프탈렌설펡산 포름알데히드 축합물, 안트라센설펡산 포름알데히드 축합물 등의 폴리알킬아릴설펡산염계; 펠라민설펡산 포름알데히드 축합물 등의 펠라민 포르마린 수지 설펡산염계; 아미노아릴설펡산-페놀 포름알데히드 축합물 등의 방향족 아미노설펡산염계; 리그닌설펡산염, 변성 리그닌설펡산염 등의 리그닌설펡산염계; 폴리스티렌설펡산염계 등의 각종 설펡산계 혼화제를 들 수 있다. 물/시멘트 비가 높은 콘크리트의 경우에는, 리그닌설펡산염계의 혼화제가 적절히 사용되며, 한편, 더 높은 분산 성능이 요구되는 물/시멘트 비가 중간 정도의 콘크리트의 경우에는 폴리알킬아릴설펡산염계, 펠라민 포르마린 수지 설펡산염계, 방향족아미노설펡산염계, 폴리스티렌설펡산염계 등의 혼화제가 적절히 사용된다. 또한, 분자 중에 설펡산기를 가지는 설펡산계 혼화제는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수 있다.

[0206] 본 발명의 시멘트 혼화제는 상기의 설펡산계 혼화제 이외에, 옥시카르본산계 화합물을 병용할 수 있다. 옥시카르본산계 화합물을 함유함으로써, 고온의 환경하에서도, 더 높은 분산 보유 성능을 발휘할 수 있다. 옥시카르본산계 화합물로서는 탄소수 4 내지 10의 옥시카르본산 또는 그의 염이 바람직하며, 구체적으로는 예를 들어 글루콘산, 글루코헥산산, 아라본산, 말산, 시트르산이나, 이들의 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 트리에탄올아민 등의 무기염 또는 유기염 등을 들 수 있다. 이들 옥시카르본산계 화합물은 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수 있다. 이들의 옥시카르본산계 화합물 중에서, 글루콘산 또는 그의 염이 특히 적합하다. 특히, 빈 배합 콘크리트의 경우에는, 분자 중에 설펡산기를 가지는 설펡산계 혼화제로서 리그닌설펡산염계의 혼화제를 사용하며, 옥시카르본산계 화합물로서 글루콘산 또는 그의 염을 사용하는 것이 바람직하다.

[0207] 본 발명의 시멘트 혼화제와 설펡산계 혼화제를 병용하는 경우, 본 발명의 시멘트 혼화제와 설펡산계 혼화제의 배합 비율(즉, 고형분 환산에 의한 본 발명의 시멘트 혼화제/설펡산계 혼화제: 단위는 질량%)은 바람직하게는 1 내지 99/99 내지 1, 더 바람직하게는 5 내지 95/95 내지 5, 더욱 바람직하게는 10 내지 90/90 내지 10, 특히 바람직하게는 20 내지 80/80 내지 20이다. 또한, 본 발명의 시멘트 혼화제와 옥시카르본산계 화합물을 병용하는 경우, 본 발명의 시멘트 혼화제와 옥시카르본산계 화합물의 배합 비율(즉, 고형분 환산에 의한 본 발명의 시멘트 혼화제/옥시카르본산계 화합물: 단위는 질량%)은 바람직하게는 1 내지 99/99 내지 1, 더 바람직하게는 5 내지 95/95 내지 5, 더욱 바람직하게는 10 내지 90/90 내지 10, 특히 바람직하게는 20 내지 80/80 내지 20이다. 추가로, 본 발명의 시멘트 혼화제, 분자 중에서 설펡산기를 가진 설펡산계 혼화제 및 옥시카르본산계 화합물의 3 성분을 병용하는 경우, 본 발명의 시멘트 혼화제, 분자 중에 설펡산기를 가진 설펡산계 혼화제 및 옥시카르본산계 화합물의 배합 비율(즉, 고형분 환산에 의한 본 발명의 시멘트 혼화제/분자 중에 설펡산기를 가진 설펡산계 혼화제/옥시카르본산계 화합물: 단위는 질량%)은 바람직하게는 1 내지 98/1 내지 98/1 내지 98, 더 바람직하게는 5 내지 90/5 내지 90/5 내지 90, 더욱 바람직하게는 10 내지 90/5 내지 85/5 내지 85, 특히 바람직하게는

20 내지 80/10 내지 70/10 내지 70이다.

- [0208] 또한, 본 발명의 시멘트 혼화제는 필요에 따라, 하기의 (1) 내지 (11)에 예시하는 바와 같은 종래 공지의 시멘트 혼화제(제)와 병용할 수 있다.
- [0209] (1) 수용성 고분자 물질: 폴리아크릴산(나트륨), 폴리메타크릴산(나트륨), 폴리말레인산(나트륨), 아크릴산.말레인산 공중합물의 나트륨염 등의 불포화 카르본산 중합물; 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 히드록시메틸셀룰로스, 히드록시에틸셀룰로스, 카르복시메틸셀룰로스, 카르복시에틸셀룰로스, 히드록시프로필셀룰로스 등의 비이온성 셀룰로스 에테르류; 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 히드록시셀룰로스, 히드록시프로필셀룰로스 등의 다당류의 알킬화 또는 히드록시알킬화 유도체의 일부 또는 전부의 히드록시기의 수소 원자가 탄소수 8 내지 40의 탄화수소쇄를 부분 구조로서 가진 소수성 치환기와 설펜산기 또는 이들의 염을 부분 구조로서 가진 이온성 친수성 치환기로 치환되어 있는 다당 유도체; 효모 글루칸이나 크산탄 검, β -1,3-글루칸류(직쇄상, 분지쇄상의 어느 것일 수 있고, 일례를 들면, 카도란, 파라미론, 파키만, 스크레로글루칸, 라미나란 등) 등의 미생물 발효에 의해 제조되는 다당류; 폴리아크릴아미드; 폴리비닐알코올; 전분; 전분 인산에스테르; 알긴산나트륨; 젤라틴; 분자 내에 아미노기를 가지는 아크릴산의 코폴리머 및 그의 4급 화합물 등.
- [0210] (2) 고분자 에멀전: (메타)아크릴산알킬 등의 각종 비닐 단량체의 공중합체 등.
- [0211] (3) 옥시카르본산계 화합물 이외의 경화지연제: 글루코스, 푸락토스, 갈락토스, 사카로스, 크실로스, 아피오스, 리보스, 이성화 당 등의 단당류나, 이당, 3당 등의 올리고당, 또는 텍스트린 등의 올리고당, 또는 텍스트란 등의 다당류, 이들을 함유하는 당밀 등의 당류; 소르비톨 등의 당알코올; 실리코플루오르화 마그네슘; 인산 및 그의 염 또는 붕산에스테르류; 아미노카르본산 및 그의 염; 알칼리 가용 단백질; 푸민산; 탄닌산; 페놀; 글리세린 등의 다가 알코올; 아미노트리(메틸렌포스폰산), 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산, 에틸렌디아민테트라(메틸렌포스폰산), 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌포스폰산) 및 이들의 알칼리 금속염, 알칼리토류 금속염 등의 포스폰산 및 그의 유도체 등.
- [0212] (4) 조강제, 촉진제: 염화칼슘, 아질산칼슘, 질산칼슘, 브롬화칼슘, 요드화칼슘 등의 가용성 칼슘염; 염화철, 염화마그네슘 등의 염화물; 황산염; 수산화칼슘; 수산화나트륨; 탄산염; 티오황산염; 포름산 및 포름산칼슘 등의 포름산염; 알칸올아민; 알루미늄시멘트; 칼슘알루미늄실리케이트 등.
- [0213] (5) 옥시알킬렌계 이외의 소포제; 등유, 유동 파라핀 등의 광유계 소포제; 동식물유, 참기름, 피마자유, 이들의 알킬렌옥시드 부가물 등의 유지계 소포제; 올레인산, 스테아린산, 이들의 알킬렌옥시드 부가물 등의 지방산계 소포제; 글리세린모노리시놀레이트, 알케닐숙신산 유도체, 소르비톨 모노라우레이트, 소르비톨 트리올레에이트, 천연 왁스 등의 지방족 에스테르계 소포제; 옥틸알코올, 헥사데실알코올, 아세틸렌알코올, 글리콜류 등의 알코올계 소포제; 아크릴레이트 폴리아민 등의 아미드계 소포제; 인산 트리부틸, 나트륨 옥틸포스페이트 등의 인산 에스테르계 소포제; 알루미늄 스테아레이트, 칼슘 올레에이트 등의 금속 비누계 소포제; 디메틸실리콘유, 실리콘 페이스트, 실리콘 에멀전, 유기 변성 폴리실록산(디메틸폴리실록산 등의 폴리유기실론산), 플루오로실리콘유 등의 실리콘계 소포제 등.
- [0214] (6) AE 제: 수지 비누, 포화 또는 불포화 지방산, 히드록시스테아린산나트륨, 라우릴설페이트, ABS(알킬벤젠설페이트), LAS(직쇄 알킬벤젠설페이트), 알칸설페네이트, 폴리옥시에틸렌알킬(페닐)에테르, 폴리옥시에틸렌알킬(페닐)에테르황산에스테르 또는 그의 염, 폴리옥시에틸렌알킬(페닐)에테르 인산에스테르 또는 그의 염, 단백질 재료, 알케닐설포숙신산, α -올레핀설포네이트 등.
- [0215] (7) 기타 계면활성제: 옥타데실알코올이나 스테아릴알코올 등의 분자 내에 6 내지 30 개의 탄소 원자를 가지는 지방족 1가 알코올, 아비에틸알코올 등의 분자 내에 6 내지 30 개의 탄소 원자를 가지는 지환식 1가 알코올, 도데실머캅탄 등의 분자 내에 6 내지 30 개의 탄소 원자를 가지는 1가 머캅탄, 노닐페놀 등의 분자 내에 6 내지 30 개의 탄소 원자를 가지는 알킬페놀, 도데실아민 등의 분자 내에 6 내지 30 개의 탄소 원자를 가지는 아민, 라우린산이나 스테아린산 등의 분자 내에 6 내지 30 개의 탄소 원자를 가지는 카르본산에, 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드 등의 알킬렌옥시드를 10 몰 이상 부가시킨 폴리알킬렌옥시드 유도체류; 알킬기 또는 알콕시기를 치환기로서 가질 수 있고, 설펜산기를 가지는 2 개의 페닐기가 에테르 결합한, 알킬디페닐에테르설펜산염류; 각종 음이온성 계면활성제; 알킬아민아세테이트, 알킬트리메틸암모늄클로라이드 등의 각종 양이온성 계면활성제; 각종 비이온성 계면활성제; 각종 양성 계면활성제 등.
- [0216] (8) 방수제: 지방산(염), 지방산에스테르, 유지, 실리콘, 파라핀, 아스팔트, 왁스 등.

- [0217] (9) 방청제: 아질산염, 인산염, 산화아연 등.
- [0218] (10) 균열 감소제: 폴리옥시알킬에테르 등.
- [0219] (11) 팽창제: 에트린가이트계, 석탄계 등.
- [0220] 기타 종래 공지의 시멘트 첨가제(재)로서는 시멘트 습윤제, 증점제, 분리 감소제, 응집제, 건조수축 감소제, 강도증진제, 셀프레벨링제, 방청제, 착색제, 곰팡이 방지제 등을 들 수 있다. 이들의 종래 공지 시멘트 첨가제(재)는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수 있다.
- [0221] 상기 시멘트 조성물에서, 시멘트 및 물 이외의 성분은 대해 특히 적합한 실시 형태로서는 하기 (1) 내지 (4)를 들 수 있다.
- [0222] (1) 본 발명의 시멘트 혼화제와 옥시알킬렌계 소포제의 2 성분을 필수로 하는 조합. 옥시알킬렌계 소포제로서는 폴리옥시알킬렌류, 폴리옥시알킬렌알킬에테르류, 폴리옥시알킬렌아세틸렌에테르류, 폴리옥시알킬렌알킬아민류 등을 들 수 있다. 이들의 옥시알킬렌계 소포제 중에서, 폴리옥시알킬렌알킬아민류가 특히 적합하다. 옥시알킬렌계 소포제의 배합량은 본 발명의 시멘트 혼화제에 함유되어 있는 중합체 성분의 전 질량에 대해, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 20 질량% 이하이다.
- [0223] (2) 본 발명의 시멘트 혼화제와 재료 분리 감소제의 2 성분을 필수로 하는 조합. 재료 분리 감소제로서는 예를 들어 비이온성 셀룰로스에테르류 등의 각종 증점제, 부분 구조로서 탄소수 4 내지 30의 탄화수소 쇄로부터 이루어진 소수성 치환기와 탄소수 2 내지 18의 알킬렌옥시드를 평균 부가물수로 2 내지 300 부가시킨 폴리옥시알킬렌 쇄를 가지는 화합물 등을 들 수 있다. 이들 재료 분리 감소제는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수 있다. 본 발명의 시멘트 혼화제와 재료 분리 감소제의 배합비(단위는 질량%)로서는 바람직하게는 10/90 내지 99.99/0.01, 더 바람직하게는 50/50 내지 99.9/0.1이다. 이 조합의 시멘트 조성물은 고유동 콘크리트, 자기 충전성 콘크리트, 셀프레벨링제로서 적합하다.
- [0224] (3) 본 발명의 시멘트 혼화제와 촉진제의 2 성분을 필수로 하는 조합. 촉진제로서는 예를 들어 염화칼슘, 아질산칼슘, 질산칼슘 등의 가용성 칼슘염류; 염화철, 염화마그네슘 등의 염화물류; 티오황산염; 포름산 또는 포름산칼슘 등의 포름산염류 등을 들 수 있다. 이들의 촉진제는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 사용할 수 있다. 본 발명의 시멘트 혼화제와 촉진제의 배합 비율(단위는 질량%)은 바람직하게는 10/90 내지 99.9/0.1, 더 바람직하게는 20/80 내지 99/1이다.
- [0225] (4) 본 발명의 시멘트 혼화제와 옥시알킬렌계 소포제와 AE 제의 3 성분을 필수로 하는 조합. 옥시알킬렌계 소포제로서는 예를 들어 폴리옥시알킬렌류, 폴리옥시알킬렌알킬에테르류, 폴리옥시알킬렌아세틸렌에테르류, 폴리옥시알킬렌알킬아민류 등을 들 수 있다. 이들의 옥시알킬렌계 소포제는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수 있다. 이들의 옥시알킬렌계 소포제 중에서, 폴리옥시알킬렌알킬아민류가 특히 적합하다. 옥시알킬렌계 소포제의 배합량은 본 발명의 시멘트 혼화제에 함유되는 중합체 성분의 전 질량에 대해, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 20 질량% 이하이다. 다른 한편, AE 제의 배합량은 시멘트의 질량에 대해, 바람직하게는 0.001 질량% 이상, 2 질량% 이하이다.
- [0226] 본 발명의 시멘트 혼화제는 수용액의 형태로 사용될 수 있거나, 반응 후에 칼슘, 마그네슘 등의 이가 금속의 수산화물로 중화하여 다가 금속염으로 한 후 건조시키거나, 실리카계 미분말 등의 무기 분체에 담지시켜 건조시키거나, 드립형 건조 장치, 디스크형 건조 장치 또는 벨트식 건조 장치를 사용하여 지지체 상에 박막 상으로 건조 고화시킨 후 분쇄하거나, 스프레이-드라이어에 의해 건조 고화시킴으로써 분체화하여 사용할 수 있다. 또한, 분체화한 본 발명의 시멘트 혼화제를 미리 시멘트 분말이나 드라이 몰타르와 같은 물을 함유하지 않은 시멘트 조성물에 배합하여, 미장, 마무리, 그라우트 등에 사용하는 프렉믹스 제품으로서 사용할 수 있으며, 시멘트 조성물의 혼련시에 배합될 수 있다.
- [0227] 본 발명의 시멘트 혼화제는 각종 수경성 재료, 즉, 시멘트나 석고 등의 시멘트 조성물이나 그 이외의 수경성 재료에 사용될 수 있다. 이와 같은 수경성 재료와 물과 본 발명의 시멘트 혼화제를 함유하고, 추가로 필요에 따라, 세골재(모래 등)나 조골재(쇄석 등)를 포함한 경성 조성물의 구체예로서는 예를 들어 시멘트 페이스트, 몰타르, 콘크리트, 플래스터 등을 들 수 있다.
- [0228] 상기 수경성 조성물 중에서, 수경성 재료로서 시멘트를 사용하는 시멘트 조성물이 가장 일반적이며, 시멘트 조성물은 본 발명의 시멘트 혼화제, 시멘트 및 물을 필수 성분으로 함유한다. 이와 같은 시멘트 조성물은 본 발명의 바람직한 실시 형태 중 하나이다.

- [0229] 시멘트 조성물에 사용되는 시멘트는 특히 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는 예를 들어 포트란 시멘트(보통, 조강, 초조강, 중용열, 내황산염, 및 각각의 저알칼리형), 각종 혼합 시멘트(고로시멘트, 실리카 시멘트, 플라이애쉬 시멘트), 백색 포트란트 시멘트, 알루미늄 시멘트, 초속경 시멘트(1 클린카 속경성 시멘트, 2 클린카 속경성 시멘트, 인산 마그네슘 시멘트), 그라우트용 시멘트, 유정 시멘트, 저발열 시멘트(저발열형 고로 시멘트, 플라이애쉬 혼합 저발열형 고로 시멘트, 비라이트 고함유 시멘트), 초고강도 시멘트, 시멘트계 고화재, 예코시멘트(도시 쓰레기소각회, 하수 오니 소각회 중 1 종 이상을 원료로 하여 제조한 시멘트) 등을 들 수 있다. 추가로, 시멘트 조성물에는 고로 슬래그, 플라이 애쉬, 신다 애쉬, 크린카 애쉬, 하스크 애쉬, 실리카 흙, 실리카 분말, 석회석 분말 등의 미분체나 석고 등을 첨가할 수 있다. 또한, 골재로서는 자갈, 쇄석, 수쇄 슬래그, 재생 골재 등 이외에, 규석질, 점토질, 지르콘질, 하이알루미나질, 탄화규소질, 흑연질, 크롬질, 크로 마그질, 마그네시아질 등의 내화 골재를 사용할 수 있다.
- [0230] 상기 시멘트 조성물에서는 그의 1 m³ 당 단위수량, 시멘트 사용량 및 물/시멘트 비(질량비)는 단위수량이 바람직하게는 100 kg/m³ 이상, 185 kg/m³ 이하, 더 바람직하게는 120 kg/m³ 이상, 175 kg/m³ 이하이며, 사용 시멘트 양이 바람직하게는 200 kg/m³ 이상, 800 kg/m³ 이하, 더 바람직하게는 250 kg/m³ 이상, 800 kg/m³ 이하이고, 물/시멘트 비(질량비)가 바람직하게는 0.1 이상, 0.7 이하, 더 바람직하게는 0.2 이상, 0.65 이하이고, 빈 배합부터 부 배합까지 광범위하게 사용 가능하다. 본 발명의 시멘트 혼화제는 고 감수율 영역, 즉, 물/시멘트 비(질량비)가 0.15 이상, 0.5 이하(바람직하게는 0.15 이상, 0.4 이하)로 한 물/시멘트비가 낮은 영역에서도 사용 가능하고, 추가로, 단위 시멘트 양이 물/시멘트비가 적은 고강도 콘크리트나, 단위 시멘트 양이 300 kg/m³ 이하의 빈 배합 콘크리트의 어느 것에도 유효하다.
- [0231] 상기 시멘트 조성물에서, 본 발명의 시멘트 혼화제의 배합량은 예를 들어 수경 시멘트를 사용하는 몰타르나 콘크리트 등에 사용하는 경우에는 고품분 환산으로, 시멘트의 질량에 대해, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 10.0 질량% 이하, 더 바람직하게는 0.02 질량% 이상, 5.0 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.05 질량% 이상, 3.0 질량% 이하, 특히 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 2.0 질량% 이하이다. 이와 같은 배합량에 의해, 단위수량의 감소, 강도 증대, 내구성의 향상 등의 각종 바람직한 제 효과가 얻어진다. 본 발명의 시멘트 혼화제의 배합량이 0.01 질량% 미만이면, 분산 성능을 충분히 발휘할 수 없다. 반대로, 본 발명의 시멘트 혼화제의 배합량이 10.0 질량%를 초과하면, 분산성을 향상시키는 효과가 실질적으로 포화하는 것에 더해, 필요 이상으로 본 발명의 시멘트 혼화제를 사용하게 되어, 제조 코스트가 상승한다.
- [0232] 상기 시멘트 조성물은 고 감수율 영역에서도 높은 분산성과 분산 보유 특성을 가지며, 또한, 저온시에서도 충분한 초기 분산성과 점성 감소성을 발휘하고, 우수한 작업성(workability)을 가지므로, 레디 믹스트 콘크리트, 콘크리트 2차 제품(플렉스트 콘크리트)용의 콘크리트, 원심성형용 콘크리트, 진동 다지기용 콘크리트, 증기 양생 콘크리트, 슛크리트 등에 유효하며, 추가로, 중유동 콘크리트(슬럼프 값이 22 cm 이상, 25 cm 이하의 콘크리트), 고유동 콘크리트(슬럼프 값이 25 cm 이상이고, 슬럼프 플로우 값이 50 cm 이상, 70 cm 이하의 콘크리트), 자기 충전성 콘크리트, 셀프 레벨링재 등의 높은 유동성을 요구하는 몰타르나 콘크리트에 유효하다.
- [0233] [실시예]
- [0234] 이하, 실시예를 들어서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 본래 하기 실시예에 의해 제한을 받지 않으며, 전, 후기의 취지에 적합할 수 있는 범위로 적절히 변경을 가해 실시하는 것도 가능하며, 이들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.
- [0235] 우선, 하기 합성예에서 얻어진 중합체의 분자량 측정 방법에 대해 설명한다.
- [0236] <분자량 측정 방법>
- [0237] 하기 합성예 및 비교 합성예에서 얻어진 중합체 및 비교 중합체의 중량 평균분자량은 다음과 같은 측정 조건을 이용하여 측정하였다.
- [0238] 사용 칼럼: 동조(주) 제, TSK guard column SWXL + TSK gel G4000 SWXL + G3000 SWXL + G2000 SWXL;
- [0239] 용리액: 물 10999 g, 아세토니트릴 6001 g의 혼합 용매에 초산나트륨 3수화물 115.6 g을 용해시키고, 추가로 초산으로 pH 6.0으로 조정한 용액을 사용하였다;
- [0240] 샘플 넣는 양: 100 μ l;
- [0241] 유속: 0.8 mL/분;

- [0242] 칼럼 온도: 40℃;
- [0243] 검출기: 일본워터스(주) 제, 2414 시차굴절 검출기;
- [0244] 해석 소프트웨어: 일본워터스(주) 제, Empower Software;
- [0245] 교정곡선 작성용 표준물질: 폴리에틸렌글리콜[피크 도프 분자량(Mp) 272,500, 219,300, 107,000, 50,000, 24,000, 12,600, 7,100, 4,250, 1,470];
- [0246] 교정곡선: 상기 폴리에틸렌글리콜의 Mp 값과 용출 시간을 기초로 하여 3차로 작성하였다;
- [0247] 중합체 수용액을 상기 용리액으로 중합체 농도가 0.5 질량%로 되도록 용해시킨 것을 샘플로 하였다.
- [0248] 다음에, 상기 화학식(9)으로 표시되는 반복 단위를 가지는 고분자 아조 개시제를 사용하여 얻어지는 본 발명의 신규한 중합체의 합성에 1 내지 6에 대해 설명한다.
- [0249] <합성에 1>
- [0250] 온도계, 교반기, 적하 로트, 질소 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 유리제 반응 용기에 물 100.0 g을 넣고, 교반하에 반응 용기 내를 질소 치환하고, 질소 분위기하에, 95℃로 가열하였다. 다음에, 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23) 70.1 g 및 메타크릴산 9.9 g을 물 120.0 g에 용해시키고, 단량체 혼합물 수용액을 제조하였다. 또한, 고분자 아조 개시제(화광순약제 VPE-0401) 20.0 g을 물 80.0 g에 용해시킨 개시제 수용액을 제조하였다. 이들 단량체 혼합물 수용액을 3 시간, 개시제 수용액을 3 시간에 걸쳐 반응 용기에 일정 속도로 적하하였다. 추가로, 단량체 혼합물 수용액 및 개시제 수용액을 적하 종료 후에, 2 시간 계속하여 95℃로 온도를 유지하고, 중합 반응을 완결하였다. 이로서, 중량 평균분자량 52,300의 본 발명 중합체(A-1)의 수용액을 얻었다.
- [0251] 얻어진 본 발명 중합체(A-1)는 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 90)의 양 말단에 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가진 중합체(2), 이 중합체(2)의 구성 단위를 반복하여 가진 중합체(4), 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 90)의 일 단부에 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가지는 중합체(6)의 혼합물이다.
- [0252] <합성에 2>
- [0253] 온도계, 교반기, 적하 로트, 질소 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 유리제 반응 용기에 물 100.0 g을 넣고, 교반하에 반응 용기 내를 질소 치환하고, 질소 분위기하에, 95℃로 가열하였다. 다음에, 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23) 71.8 g 및 메타크릴산 8.2 g을 물 120.0 g에 용해시키고, 단량체 혼합물 수용액을 제조하였다. 또한, 고분자 아조 개시제(화광순약제 VPE-0401) 20.0 g을 물 80.0 g에 용해시킨 개시제 수용액을 제조하였다. 이들 단량체 혼합물 수용액을 3 시간, 개시제 수용액을 3 시간에 걸쳐 반응 용기에 일정 속도로 적하하였다. 추가로, 단량체 혼합물 수용액 및 개시제 수용액을 적하 종료 후에, 2 시간 계속하여 95℃로 온도를 유지하고, 중합 반응을 완결하였다. 이로서, 중량 평균분자량 51,500의 본 발명 중합체(A-2)의 수용액을 얻었다.
- [0254] 얻어진 본 발명 중합체(A-2)는 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 90)의 양 말단에 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가진 중합체(2), 이 중합체(2)의 구성 단위를 반복하여 가진 중합체(4), 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 90)의 일 단부에 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가지는 중합체(6)의 혼합물이다.
- [0255] <합성에 3>
- [0256] 온도계, 교반기, 적하 로트, 질소 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 유리제 반응 용기에 물 100.0 g을 넣고, 교반하에 반응 용기 내를 질소 치환하고, 질소 분위기하에, 95℃로 가열하였다. 다음에, 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23) 70.1 g 및 메타크릴산 9.9 g을 물 120.0 g에 용해시키고, 단량체 혼합물 수용액을 제조하였다. 또한, 고분자 아조 개시제(화광순약제 VPE-0201) 20.0 g을 물 80.0 g에 용해시킨 개시제 수용액을 제조하였다. 이들 단량체 혼합물 수용액을 3 시간, 개시제 수용액을 3 시간에 걸쳐

쳐 반응 용기에 일정 속도로 적하하였다. 추가로, 단량체 혼합물 수용액 및 개시제 수용액을 적하 종료 후에, 2 시간 계속하여 95℃로 온도를 유지하고, 중합 반응을 완결하였다. 이로서, 중량 평균분자량 43,300의 본 발명 중합체(A-3)의 수용액을 얻었다.

[0257] 얻어진 본 발명 중합체(A-3)는 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 45)의 양 말단에 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가진 중합체(2), 이 중합체(2)의 구성 단위를 반복하여 가진 중합체(4), 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 45)의 일 단부에 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시 폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가지는 중합체(6)의 혼합물이다.

[0258] <합성예 4>

[0259] 온도계, 교반기, 적하 로트, 질소 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 유리제 반응 용기에 물 100.0 g을 넣고, 교반하에 반응 용기 내를 질소 치환하고, 질소 분위기하에, 95℃로 가열하였다. 다음에, 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23) 71.8 g 및 메타크릴산 8.2 g을 물 120.0 g에 용해시키고, 단량체 혼합물 수용액을 제조하였다. 또한, 고분자 아조 개시제(화광순약제 VPE-0201) 20.0 g을 물 80.0 g에 용해시킨 개시제 수용액을 제조하였다. 이들 단량체 혼합물 수용액을 3 시간, 개시제 수용액을 3 시간에 걸쳐 반응 용기에 일정 속도로 적하하였다. 추가로, 단량체 혼합물 수용액 및 개시제 수용액을 적하 종료 후에, 2 시간 계속하여 95℃로 온도를 유지하고, 중합 반응을 완결하였다. 이로서, 중량 평균분자량 42,000의 본 발명 중합체(A-4)의 수용액을 얻었다.

[0260] 얻어진 본 발명 중합체(A-4)는 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 45)의 양 말단에 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가진 중합체(2), 이 중합체(2)의 구성 단위를 반복하여 가진 중합체(4), 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 45)의 일 단부에 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시 폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가지는 중합체(6)의 혼합물이다.

[0261] <합성예 5>

[0262] 온도계, 교반기, 적하 로트, 질소 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 유리제 반응 용기에 물 100.0 g을 넣고, 교반하에 반응 용기 내를 질소 치환하고, 질소 분위기하에, 95℃로 가열하였다. 다음에, 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23) 70.1 g 및 메타크릴산 9.9 g을 물 120.0 g에 용해시키고, 단량체 혼합물 수용액을 제조하였다. 또한, 고분자 아조 개시제(화광순약제 VPE-0601) 20.0 g을 물 80.0 g에 용해시킨 개시제 수용액을 제조하였다. 이들 단량체 혼합물 수용액을 3 시간, 개시제 수용액을 3 시간에 걸쳐 반응 용기에 일정 속도로 적하하였다. 추가로, 단량체 혼합물 수용액 및 개시제 수용액을 적하 종료 후에, 2 시간 계속하여 95℃로 온도를 유지하고, 중합 반응을 완결하였다. 이로서, 중량 평균분자량 91,600의 본 발명 중합체(A-5)의 수용액을 얻었다.

[0263] 얻어진 본 발명 중합체(A-5)는 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 135)의 양 말단에 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가진 중합체(2), 이 중합체(2)의 구성 단위를 반복하여 가진 중합체(4), 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 135)의 일 단부에 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시 폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가지는 중합체(6)의 혼합물이다.

[0264] <합성예 6>

[0265] 온도계, 교반기, 적하 로트, 질소 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 유리제 반응 용기에 물 100.0 g을 넣고, 교반하에 반응 용기 내를 질소 치환하고, 질소 분위기하에, 95℃로 가열하였다. 다음에, 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23) 71.8 g 및 메타크릴산 8.2 g을 물 120.0 g에 용해시키고, 단량체 혼합물 수용액을 제조하였다. 또한, 고분자 아조 개시제(화광순약제 VPE-0601) 20.0 g을 물 80.0 g에 용해시킨 개시제 수용액을 제조하였다. 이들 단량체 혼합물 수용액을 3 시간, 개시제 수용액을 3 시간에 걸쳐 반응 용기에 일정 속도로 적하하였다. 추가로, 단량체 혼합물 수용액 및 개시제 수용액을 적하 종료 후에, 2 시간 계속하여 95℃로 온도를 유지하고, 중합 반응을 완결하였다. 이로서, 중량 평균분자량 85,600의 본 발

명 중합체(A-6)의 수용액을 얻었다.

- [0266] 얻어진 본 발명 중합체(A-6)는 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 135)의 양 말단에 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가진 중합체(2), 이 중합체(2)의 구성 단위를 반복하여 가진 중합체(4), 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 135)의 일 단부에 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가지는 중합체(6)의 혼합물이다.
- [0267] <참고예 1>
- [0268] 본 참고예로서 하기 합성에 7 내지 10으로 사용하는 상기 화학식(17)으로 표시되는 고분자 아조 개시제를 제조하였다.
- [0269] 온도계, 교반기, 적하 로트, 질소 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 유리제 반응 용기에, 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(화광순약제 아조 개시제 V-501) 12.5 g(0.045 mol), 디클로로메탄 390.0 g을 넣고, 교반하에 실온으로 반응 용기 내를 질소 치환하였다. 다음에, 디시클로헥실카르복시이미드 27.6 g(0.13 mol)를 디클로로메탄 50 g에 용해시킨 용액을 반응 용기 내에 적하하고, 1 시간 교반하였다. 다음에, 4,4-디메틸아미노피리딘 10.9 g(0.089 mol)을 디클로로메탄 50 g에 용해시킨 용액을 반응 용기 내에 적하하고, 1 시간 교반하였다. 다음에, 메톡시폴리에틸렌글리콜(에틸렌옥시드의 부가몰수 100) 277.0 g(0.063 mol)을 디클로로메탄 250.0 g에 용해시킨 용액을 추가로 반응 용기에 적하하고, 실온에서 24 시간 반응시켰다. 24 시간 후, 감압 하에 디클로로메탄을 증류 제거하고, 백색 분말 310.0 g을 얻었다. 얻어진 조생성물을 디에틸에테르 500 ml로 5회 세정하고, 그 후 감압 건조시켜 메톡시 PEG 100 편말단 아조 개시제 290 g을 얻었다.
- [0270] 이 메톡시 PEG 100 편말단 아조 개시제는 상기 화학식(17)에서, R¹⁶ 이 메틸기, A0가 옥시메틸렌기, s 및 t가 100인 고분자 아조 개시제이다.
- [0271] 다음에, 상기 화학식(17)으로 표시되는 고분자 아조 개시제를 사용하여 얻어진 본 발명의 신규한 중합체의 합성에 7 내지 10에 대해 설명한다.
- [0272] <합성예 7>
- [0273] 온도계, 교반기, 적하 로트, 질소 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 유리제 반응 용기에 물 100.0 g을 넣고, 교반 하에 반응 용기 내를 질소 치환하고, 질소 분위기 하에, 95℃에 가열하였다. 다음에, 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴산 에스테르(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23) 70.1 g 및 메타크릴산 9.9 g을 물 120.0 g에 용해시키고, 단량체 혼합물 수용액을 제조하였다. 또한, 고분자 아조 개시제(참고예 1에서 제조한 메톡시 PEG 100 편말단 아조 개시제) 28.0 g을 물 72.0 g에 용해시킨 개시제 수용액을 제조하였다. 이들 단량체 혼합물 수용액을 4.5 시간, 개시제 수용액을 4.5 시간에 걸쳐 일정 속도로 적하하였다. 추가로, 단량체 혼합물 수용액 및 개시제 수용액을 적하 종료 후 2 시간 계속하여 95℃로 온도를 유지하고, 중합 반응을 완결하였다. 이로서, 중량 평균 분자량 47,900의 본 발명 중합체(A-7)의 수용액을 얻었다.
- [0274] 얻어진 본 발명 중합체(A-7)는 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 100)의 편말단에 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가지는 중합체(6), 이 중합체(6)의 상기 편말단에 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 100)를 가지는 중합체(8)의 혼합물이다.
- [0275] <합성예 8>
- [0276] 온도계, 교반기, 적하 로트, 질소 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 유리제 반응 용기에 물 100.0 g을 넣고, 교반 하에 반응 용기 내를 질소 치환하고, 질소 분위기 하에, 95℃에 가열하였다. 다음에, 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴산 에스테르(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23) 71.8 g 및 메타크릴산 8.2 g을 물 120.0 g에 용해시키고, 단량체 혼합물 수용액을 제조하였다. 또한, 고분자 아조 개시제(참고예 1에서 제조한 메톡시 PEG 100 편말단 아조 개시제) 28.0 g을 물 72.0 g에 용해시킨 개시제 수용액을 제조하였다. 이들 단량체 혼합물 수용액을 4.5 시간, 개시제 수용액을 4.5 시간에 걸쳐 반응 용기에 일정 속도로 적하하였다. 추가로, 단량체 혼합물 수용액 및 개시제 수용액을 적하 종료 후 2 시간 계속하여 95℃로 온도를 유지하고, 중합 반응을 완결하였다. 이로서, 중량 평균 분자량 46,800의 본 발명 중합체(A-8)의 수용액을 얻었다.

- [0277] 얻어진 본 발명 중합체(A-8)는 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 100)의 편말단에 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시 폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가지는 중합체(6), 이 중합체(6)의 상기 편말단에 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 100)를 가지는 중합체(8)의 혼합물이다.
- [0278] <합성에 9>
- [0279] 온도계, 교반기, 적하 로트, 질소 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 유리제 반응 용기에 물 100.0 g을 넣고, 교반 하에 반응 용기 내를 질소 치환하고, 질소 분위기 하에, 95℃에 가열하였다. 다음에, 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴산 에스테르(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23) 101.1 g 및 메타크릴산 19.9 g을 물 80.0 g에 용해시키고, 단량체 혼합물 수용액을 제조하였다. 또한, 고분자 아조 개시제(참고예 1에서 제조한 메톡시 PEG 100 편말단 아조 개시제) 42.0 g을 물 58.0 g에 용해시킨 개시제 수용액을 제조하였다. 이들 단량체 혼합물 수용액을 4.5 시간, 개시제 수용액을 4.5 시간에 걸쳐 반응 용기에 일정 속도로 적하였다. 추가로, 단량체 혼합물 수용액 및 개시제 수용액을 적하 종료 후 2 시간 계속하여 95℃로 온도를 유지하고, 중합 반응을 완결하였다. 이로써, 중량 평균분자량 62,900의 본 발명 중합체(A-9)의 수용액을 얻었다.
- [0280] 얻어진 본 발명 중합체(A-9)는 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 100)의 편말단에 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시 폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가지는 중합체(6), 이 중합체(6)의 상기 편말단에 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 100)를 가지는 중합체(8)의 혼합물이다.
- [0281] <합성에 10>
- [0282] 온도계, 교반기, 적하 로트, 질소 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 유리제 반응 용기에 물 100.0 g을 넣고, 교반 하에 반응 용기 내를 질소 치환하고, 질소 분위기 하에, 75℃에 가열하였다. 다음에, 메타크릴산 11.9 g 및 30% 수산화나트륨 수용액 9.2 g을 물 38.1 g에 용해시키고, 단량체 혼합물 수용액을 제조하였다. 또한, 고분자 아조 개시제(참고예 1에서 제조한 메톡시 PEG 100 편말단 아조 개시제) 85.0 g을 물 198.0 g에 용해시킨 개시제 수용액을 제조하였다. 이들 단량체 혼합물 수용액을 4.5 시간, 개시제 수용액을 4.5 시간에 걸쳐 반응 용기에 일정 속도로 적하였다. 추가로, 단량체 혼합물 수용액 및 개시제 수용액을 적하 종료 후 2 시간 계속하여 75℃로 온도를 유지하고, 중합 반응을 완결하였다. 이로써, 중량 평균분자량 14,000의 본 발명 중합체(A-10)의 수용액을 얻었다.
- [0283] 얻어진 본 발명 중합체(A-10)는 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 100)의 편말단에 메타크릴산 유래의 카르복실기를 가진 중합체(5), 이 중합체(5)의 상기 편말단에 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 100)를 가지는 중합체(7)의 혼합물이다.
- [0284] 다음에, 상기 고분자 아조 개시제나 고분자 연쇄 이동제 등을 사용하지 않고, 저분자의 중합 개시제와 연쇄 이동제를 사용하여 얻어지는 비교 중합체의 비교 합성에 1 내지 2에 대해 설명한다.
- [0285] <비교 합성에 1>
- [0286] 온도계, 교반기, 적하 로트, 질소 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 유리제 반응 용기에 물 158.6 g을 넣고, 교반 하에 반응 용기 내를 질소 치환하고, 질소 분위기 하에, 80℃에 가열하였다. 다음에, 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23) 133.4 g, 메타크릴산 26.0 g 및 물 40.0 g을 혼합하고, 추가로 연쇄 이동제로서 3-머캅토프로피온산 1.36 g(단량체에 대해 3.0 몰%)을 혼합함으로써, 단량체 혼합물 수용액을 제조하였다. 또한, 과황산암모늄 1.8 g을 물 38.2 g에 용해시킨 개시제 수용액을 제조하였다. 이들 단량체 혼합물 수용액을 4 시간, 개시제 수용액을 5 시간에 걸쳐 반응 용기에 일정 속도로 적하였다. 추가로, 개시제 수용액을 적하 종료 후 1 시간 계속하여 80℃로 온도를 유지하고, 중합 반응을 완결하였다. 그리고, 30℃로 냉각한 후, 30% 수산화나트륨 수용액으로 pH 7.0으로 중화하여, 중량 평균분자량 24,000의 비교 중합체(A-1)의 수용액을 얻었다.
- [0287] 얻어진 비교 중합체(A-1)는 메타크릴산 유래의 카르복시기와 메톡시폴리알킬렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가지지만, 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)를 갖고 있지 않은 중합체이다.
- [0288] <비교 합성에 2>
- [0289] 온도계, 교반기, 적하 로트, 질소 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 유리제 반응 용기에 물 159.0 g을 넣고, 교

반 하에 반응 용기 내를 질소 치환하고, 질소 분위기 하에, 80℃에 가열하였다. 다음에, 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23) 143.7 g, 메타크릴산 16.3 g 및 물 40.0 g을 혼합하고, 추가로 연쇄 이동제로서 3-머캅토프로피온산 1.02 g(단량체에 대해 3.0 몰%)을 혼합함으로써, 단량체 혼합물 수용액을 제조하였다. 또한, 과황산암모늄 1.8 g을 물 38.2 g에 용해시킨 개시제 수용액을 제조하였다. 이들 단량체 혼합물 수용액을 4 시간, 개시제 수용액을 5 시간에 걸쳐 반응 용기에 일정 속도로 적하였다. 추가로, 개시제 수용액을 적하 종료 후 1 시간 계속하여 80℃로 온도를 유지하고, 중합 반응을 완결하였다. 그리고, 30℃로 냉각한 후, 30% 수산화나트륨 수용액으로 pH 7.0으로 중화하여, 중량 평균분자량 22,000의 비교 중합체(A-2)의 수용액을 얻었다.

[0290] 얻어진 비교 중합체(A-2)는 메타크릴산 유래의 카르복시기와 메톡시폴리알킬렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가지지만, 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)를 갖고 있지 않은 중합체이다.

[0291] 다음에, 상기 합성에 1 내지 10에서 얻어진 중합체 (A-1) 내지 (A-10) 및 상기 비교 합성에 1 내지 2에서 얻어진 비교 중합체 (A-1) 내지 (A-2)의 분산 성능의 평가 방법에 대해 설명한다.

[0292] <분산 성능의 평가 방법: 몰타르 시험>

[0293] 몰타르 시험은 온도가 20℃±1℃, 상대 습도가 60%±10%의 환경 하에 수행하였다.

[0294] 우선, 호바트형 몰타르 믹서(형번호 N-50; 호바트사제)에 태평양 보통 포트란트 시멘트 550 g, 표 1에 제시한 소정량의 본 발명 중합체 또는 비교 중합체, 소포제(NMB사제 「MA404」)를 칭량하여 물에 희석한 것 220 g을 투입하고, 1 속(速)에서 30 초간 혼련하였다. 추가로 1 속에서 혼련하면서, 시멘트 강도 시험용 표준 모래(JIS R5201-1997 부속서 2의 5.1.3에 규정) 1,350 g을 30 초에 걸쳐 투입하였다. 표준 모래 투입 후, 2 속에서 30 초간 혼련한 후, 믹서를 정지하고, 15 초간 몰타르의 긁어내기를 수행하고, 그 후 75 초간 정지하였다. 75 초간 정지 후, 추가로 60 초간 2 속에서 혼련을 수행하고, 몰타르를 제조하였다. 제조한 몰타르를 바로 플로우 테이블(JIS R5201-1997에 기재)에 둔 플로우 콘(JIS R5201-1997에 기재)에 반량 채워 15 회씩 막대기로 찌르고, 추가로 몰타르를 플로우 콘 끝까지 채워 15 회씩 막대기로 찌르고, 최후에 부족분을 보충하여, 플로우 콘 표면을 고르게 하였다. 그 후, 바로 플로우 콘을 수직으로 끌어올려, 넓어진 몰타르의 직경(가장 긴 부분의 직경(장경) 및 이 장경에 대해 90 도를 이룬 부분의 직경)을 2 개소 측정하고, 그 평균치를 0 타 플로우 값으로 하였다. 0 타 플로우 값을 측정한 후, 바로 15 초 사이에 15 회의 낙하 운동을 부여하여, 넓어진 몰타르의 직경(가장 긴 부분의 직경(장경) 및 이 장경에 대해 90 도를 이룬 부분의 직경)을 2 개소 측정하고, 그 평균치를 15 타 플로우 값으로 하였다. 또한, 0 타 플로우 값 및 15 타 플로우 값은 수치가 클수록 분산 성능이 우수하다. 결과를 표 1에 제시한다.

표 1

	질량평균분자량	중합체 배합량 (질량 %)	소포제 배합량 (질량 %)	0타 몰타르 플로우치 (mm)	15타 몰타르 플로우치 (mm)
본발명 중합체 (A-1)	52,300	0.09	10	166	229
본발명 중합체 (A-2)	51,500	0.10	10	160	220
본발명 중합체 (A-3)	43,300	0.10	10	176	239
본발명 중합체 (A-4)	43,000	0.11	10	158	217
본발명 중합체 (A-5)	91,600	0.07	10	181	240
본발명 중합체 (A-6)	85,600	0.09	10	162	225
본발명 중합체 (A-7)	47,900	0.09	10	163	231
본발명 중합체 (A-8)	46,800	0.10	10	165	228
본발명 중합체 (A-9)	62,900	0.11	10	167	230
본발명 중합체 (A-10)	14,000	0.11	10	168	231
비교 중합체 (A-1)	24,000	0.12	10	164	223
비교 중합체 (A-2)	22,000	0.18	10	165	221

1) 시멘트 사용량에 대한 질량 %

2) 중합체 배합량에 대한 질량 %

[0295]

[0296] 표 1에서 명백한 바와 같이, 본 발명의 중합체를 사용한 몰타르는 모두 종래의 시멘트 혼화제용 공중합체인 비

교 중합체를 사용한 몰타르에 비해, 중합체 배합량이 적은 것에 관계없이, 동일 정도 또는 그 이상의 0 타 몰타르 플로우 값 및 15 타 몰타르 플로우 값을 나타낸다. 바꾸어 말하자면, 비교 중합체를 사용한 몰타르는 본 발명 중합체를 사용한 몰타르와 동일 정도의 0 타 몰타르 플로우 값 및 15 타 몰타르 플로우 값을 나타내는데, 더 많은 중합체 배합량이 필요하다. 따라서, 본 발명 중합체는 비교용 중합체보다 우수한 분산 성능을 발휘하는 것으로 판명된다.

[0297] <참고예 2>

[0298] 본 참고예에서는, 하기 합성에 11 내지 12에서 사용하는 상기 화학식(11)으로 표시되는 티올계 고분자 연쇄 이동제를 제조하였다.

[0299] 딤로쓰(Dimroth) 냉각관 부착 수분 정량수기, 테푸론(등록상표)제의 교반익과 교반 실 부착 교반기, 유리 보호관 부착 온도 센서를 구비한 유리제 반응 용기에, 폴리에틸렌글리콜(PEG, 알드리치사제 373001, GPC 분석 값 Mw=4354, Mn=4180) 984.91 g, 3-머캅토프로피온산(MPA) 250.09 g, p-톨루엔설폰산-수화물(PTS) 24.70 g, 시클로헥산 40.30 g을 넣었다. 수분 정량수기를 시클로헥산으로 채운 후, 반응 용기 내를 교반하면서, 환류할 때까지 가온하였다. 반응계 내의 온도가 $110 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 되도록 도중에서 시클로헥산을 가하면서 11 시간 가온하였다. 이 시점에서 액체 크로마토그래피 분석 결과는 PEG의 에스테르화율이 99.9%, 총 에스테르 중의 디에스테르 분이 98.1%이었다.

[0300] 반응 종료 후에, 반응 용기를 실온까지 방치 냉각하였다. 고화된 반응 생성물을 분쇄하고, 체적비로 약 1.5 배의 디에틸에테르를 가해 30 분간 교반한 후, 흡인여과하여 분체를 얻었다. 추가로, 얻어진 분체를 동일한 수순으로 2 회 이상 세정하였다. 세정한 후, 얻어진 분체를 실온, 1.33×10^4 Pa(100 Torr)에서 24 시간 이상 건조시키고, 목적 화합물인 PEG 에스테르를 얻었다. 이 시점에서 액체 크로마토그래피 분석 결과는 PEG의 에스테르화율이 99.5%, 총 에스테르 중의 디에스테르 분이 76.6%이었다.

[0301] 이 PEG 에스테르는 상기 화학식(11)에서, R^{14} 및 R^{15} 가 에틸렌기, A0가 옥시에틸렌기, q가 100인 티올계 고분자 연쇄 이동제이다.

[0302] <PEG 에스테르의 분석 조건>

[0303] 상기 참고예 2에서 얻어진 PEG 에스테르는 다음과 같은 측정 조건을 사용하여, 액체 크로마토그래피에 의해 분석하였다.

[0304] 장치: Waters Alliance(2695)

[0305] 해석 소프트웨어: Waters사 제 Empower 프로페셔널 + GPC 옵션

[0306] 칼럼: GL 사인시즈 Inertsil ODS-2 카드 칼럼+칼럼(내경 4.6 mm x 250 mm x 3 개)

[0307] 검출기: 시차굴절율계(RI) 검출기(Waters 2414), 다과장 가시자외(PDA) 검출기(Waters 2996)

[0308] 용리액: 아세트니트릴/100 mM 초산 이온교환 수용액=40/60(질량%)의 혼합물에 30% NaOH 수용액을 가해 pH 4.0으로 조정된 것

[0309] 유량: 0.6 mL/분

[0310] 칼럼 온도: 40°C

[0311] 측정 시간: 90 분간

[0312] 시료액 주입량: 100 μl (시료 농도 1 질량%의 용리액 용액)

[0313] <합성예 11>

[0314] 본 합성예에서는, 폴리에틸렌글리콜 쇄의 양 말단에 티올기를 가지는 고분자 연쇄 이동제를 사용하여, 메타크릴 에스테르계 중합체를 제조하였다.

[0315] 우선, 단량체 혼합물 수용액으로서, 표 2에 제시한 소정량의 메타크릴산(MAA), M-230G(신중재화학공업(주) 제, 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트, 에틸렌옥사이드 평균 부가몰수 23), 참고예 2에서 제조한 PEG 에스테르, 수산화나트륨의 수용액을 제조하였다. 또한, 개시제 수용액으로서, 표 2에 제시한 소정량의 V-50(2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 이염산염, 화광순약공업(주) 제)의 수용액을 제조하였다.

- [0316] 덤로쓰 냉각관, 테푸론(등록상표) 제의 교반익과 교반 실 부착 교반기, 질소 도입관, 온도 센서를 구비한 유리 제 반응 용기에, 표 2에 제시한 소정량의 물을 넣고, 250 rpm에서 교반 하에, 질소를 100 내지 200 mL/분으로 도입하면서, 80℃로 가온하였다. 다음에, 단량체 혼합물 수용액을 4 시간, 개시제 수용액을 5 시간에 걸쳐 반응 용기에서 일정 속도로 적하하였다. 추가로, 개시제 수용액을 적하 종료후, 1 시간 계속하여 80℃로 온도를 유지하고, 중합 반응을 완결하였다. 그리고, 실온으로 냉각한 후, 필요에 따라, 30% NaOH 수용액을 가해 중화하였다. 이로서, 표 2에 제시한 중량 평균분자량을 가지는 본 발명 중합체 (B-1) 내지 (B-23)의 수용액을 얻었다.
- [0317] 얻어진 본 발명 중합체 (B-1) 내지 (B-23)은 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 100)의 양 말단에 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가지는 중합체(2), 이 중합체(2)의 구성 단위를 반복하여 가지는 중합체(4), 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 100)의 일 단부에 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가지는 중합체(6), 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 23)를 가지는 중합체의 혼합물이다.

표 2

	단량체 혼합물 수용액				개시제 수용액		반응용기		GPC 분석결과		
	MAA (g)	M-230G (g)	PEG-에스테르 (g)	30%NaOHaq. (g)	물 (g)	V-50 (g)	물 (g)	물 (g)	Mw	Mp	Mn
본발명 중합체 (B-1)	7.49	53.26	1.57	1.16	36.53	0.073	49.93	100.00	79,400	88,700	42,000
본발명 중합체 (B-2)	7.30	51.95	3.06	1.13	36.56	0.071	49.93	100.00	50,500	56,500	28,000
본발명 중합체 (B-3)	7.13	50.71	4.48	1.10	36.58	0.070	49.93	100.00	38,800	40,500	23,000
본발명 중합체 (B-4)	6.96	49.53	5.83	1.08	36.60	0.068	49.93	100.00	32,200	32,000	20,200
본발명 중합체 (B-5)	6.80	48.40	7.12	1.05	36.62	0.066	49.93	100.00	26,800	25,300	17,700
본발명 중합체 (B-6)	6.65	47.33	8.35	1.03	36.64	0.065	49.94	100.00	24,500	22,600	16,500
본발명 중합체 (B-7)	6.51	46.30	9.53	1.01	36.66	0.064	49.94	100.00	22,000	19,400	15,400
본발명 중합체 (B-8)	6.37	45.31	10.66	0.99	36.68	0.062	49.94	100.00	20,500	17,700	14,500
본발명 중합체 (B-9)	6.11	43.46	12.78	0.95	36.71	0.060	49.94	100.00	17,700	14,800	13,100
본발명 중합체 (B-10)	8.56	50.65	3.07	1.33	36.39	0.079	49.92	100.00	50,900	56,900	28,400
본발명 중합체 (B-11)	8.35	49.44	4.49	1.29	36.42	0.077	49.92	100.00	37,900	39,900	22,700
본발명 중합체 (B-12)	7.79	46.12	8.39	1.21	36.49	0.072	49.93	100.00	24,700	22,700	16,600
본발명 중합체 (B-13)	7.62	45.11	9.57	1.18	36.51	0.070	49.93	100.00	22,200	19,500	15,500
본발명 중합체 (B-14)	7.46	44.15	10.70	1.16	36.54	0.069	49.93	100.00	20,300	17,500	14,500
본발명 중합체 (B-15)	10.07	50.59	1.58	1.56	36.20	0.088	49.91	100.00	81,200	91,300	42,000
본발명 중합체 (B-16)	9.59	48.15	4.51	1.49	36.26	0.084	49.92	100.00	39,700	41,500	23,300
본발명 중합체 (B-17)	9.36	47.02	5.88	1.45	36.29	0.082	49.92	100.00	31,800	31,800	19,700
본발명 중합체 (B-18)	9.15	45.94	7.18	1.42	36.32	0.080	49.92	100.00	27,700	26,400	17,900
본발명 중합체 (B-19)	8.75	43.92	9.61	1.36	36.37	0.077	49.92	100.00	22,100	19,400	15,300
본발명 중합체 (B-20)	8.56	42.98	10.74	1.33	36.39	0.075	49.93	100.00	20,300	17,400	14,500
본발명 중합체 (B-21)	8.08	34.95	6.76	1.25	28.96	0.068	39.93	80.00	24,000	21,400	16,000
본발명 중합체 (B-22)	9.46	40.92	11.88	1.47	36.28	0.080	49.92	100.00	19,000	15,700	13,800
본발명 중합체 (B-23)	8.82	33.21	7.75	1.37	28.86	0.072	39.93	80.00	21,800	18,700	15,000

<비교 합성에 3>

본 합성예에서, 고분자 연쇄 이동제를 사용하지 않고, 저분자의 중합 개시제를 사용하여, 비교용의 메타크릴에 스테르계 중합체를 제조하였다.

우선, 단량체 혼합물 수용액으로서, 표 3에 제시한 소정량의 메타크릴산(MAA), PGM-25E(메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르, 에틸렌옥시드의 평균 부가물수 25), 3-머캅토프로피온산(MPA)의 수용액을 제조하였다. 또한, 개시제 수용액으로서, 표 3에 제시한 소정량의 과황산암모늄(APS)의 수용액을 제조하였다.

딤로쓰 냉각관, 테푸론(등록상표) 제의 교반익과 교반 실 부착 교반기, 질소 도입관, 온도 센서를 구비한 유리 제 반응 용기에, 표 3에 제시한 소정량의 물을 넣고, 250 rpm에서 교반 하에, 질소를 100 내지 200 mL/분으로 도입하면서, 80℃로 가온하였다. 다음에, 단량체 혼합물 수용액을 4 시간, 개시제 수용액을 5 시간에 걸쳐 반응 용기에서 일정 속도로 적하하였다. 추가로, 개시제 수용액을 적하 종료후, 1 시간 계속하여 80℃로 온도를

유지하고, 중합 반응을 완결하였다. 그리고, 실온으로 냉각한 후, 필요에 따라, 30% NaOH 수용액을 가해 중화하였다. 이로서, 표 3에 제시한 중량 평균분자량을 가지는 비교 중합체 (B-1) 내지 (B-3)의 수용액을 얻었다.

얻어진 비교 중합체 (B-1) 내지 (B-3)은 메타크릴산 유래의 카르복실기와 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴산 에스테르 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥사이드의 평균 부가몰수 25)를 가지지만, 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)을 갖고 있지 않은 중합체이다.

표 3

	단량체 혼합물 수용액				개시제 수용액			반응용기	GPC 분석결과		
	MMA (g)	PGM-25E (g)	NPA (g)	물 (g)	APS (g)	물 (g)	물 (g)		M _w	M _p	M _n
비교중합체 (B-1)	89.68	450.32	4.89	135.00	6.21	98.79	420.00	24,200	18,600	12,600	
비교중합체 (B-2)	55.17	484.83	4.88	135.00	6.21	98.79	420.00	21,700	14,800	12,100	
비교중합체 (B-3)	41.67	498.33	3.20	135.00	6.21	98.79	420.00	37,500	33,200	18,300	

<합성예 12>

본 합성예에서는, 폴리에틸렌글리콜 쇠의 양 말단에 티올기를 가지는 고분자 연쇄 이동제를 사용하여, 불포화 에테르계 중합체를 제조하였다.

우선, 단량체 혼합물 수용액으로서, 표 4에 제시한 소정량의 아크릴산(AA)의 수용액을 제조하였다. 또한, 고분자 연쇄 이동제 수용액으로서, 표 4에 제시한 소정량의 참고예 2에서 제조한 PEG 에스테르의 수용액을 제조하였다. 추가로, 개시제 수용액으로서, 표 4에 제시한 소정량의 V-50(2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 이염산염, 화광순약공업(주) 제)의 수용액을 제조하였다.

[0328] 덤로쓰 냉각관, 테푸론(등록상표) 제의 교반익과 교반 실 부착 교반기, 질소 도입관, 온도 센서를 구비한 유리 제 반응 용기에, 표 4에 제시한 소정량의 IPN-50(3-메틸-3-부텐-1-올에 에틸렌옥시드를 50 몰 부가한 것), AA, 물을 넣고, 250 rpm에서 교반 하에, 질소를 100 내지 200 mL/분으로 도입하면서, 70℃로 가온하였다. 다음에, 단량체 혼합물 수용액을 3 시간, 고분자 연쇄 이동제 수용액을 3.5 시간, 개시제 수용액을 3.5 시간에 걸쳐 반응 용기에서 일정 속도로 적하하였다. 추가로, 개시제 수용액을 적하 종료 후, 1 시간 계속하여 70℃로 온도를 유지하고, 중합 반응을 완결하였다. 그리고, 실온으로 냉각한 후, 필요에 따라, 30% NaOH 수용액을 가해 중화하였다. 이로서, 표 4에 제시한 중량 평균분자량을 가지는 본 발명 중합체 (C-1) 내지 (C-3)의 수용액을 얻었다.

[0329] 얻어진 본 발명 중합체 (C-1) 내지 (C-3)은 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 100)의 양 말단에 아크릴산 유래의 카르복실기와 IPN 50 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 50)를 가지는 중합체(2), 이 중합체(2)의 구성 단위를 반복하여 가지는 중합체(4), 폴리알킬렌글리콜 쇠(1)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 100)의 일 단부에 아크릴산 유래의 카르복실기와 IPN 50 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 50)를 가지는 중합체(6), 아크릴산 유래의 카르복실기와 IPN 50 유래의 폴리알킬렌글리콜 쇠(2)(에틸렌옥시드의 평균 부가몰수 50)를 가지는 중합체의 혼합물이다.

표 4

	단량체 혼합물 수용액		연쇄 이동제 수용액		개시제 수용액		반응물기			GPC 분석결과		
	AA (g)	물 (g)	PPG에스테르 (g)	물 (g)	V-50 (g)	물 (g)	IPN-50 (g)	AA (g)	물 (g)	M _w	M _p	M _n
본발명 중합체 (C-1)	4.15	29.08	1.86	60.39	0.05	49.95	68.86	0.12	35.54	45,800	49,600	29,100
본발명 중합체 (C-2)	4.05	28.37	3.63	61.95	0.05	49.95	67.19	0.12	34.68	33,800	34,200	23,000
본발명 중합체 (C-3)	3.87	27.06	6.93	64.86	0.05	49.96	64.09	0.12	33.08	23,600	22,900	17,500

다음에, 상기 합성에 11에서 얻어진 중합체 (B-1) 내지 (B-23) 및 상기 비교 합성에 3에서 얻어진 비교 중합체 (B-1) 내지 (B-3) 및 상기 합성에 12에서 얻어진 중합체 (C-1) 내지 (C-3) 중에서, 대표적인 중합체 및 비교 중합체의 분산 성능의 평가 방법에 대해 설명한다.

<분산 성능의 평가 방법: 몰타르 시험>

몰타르 시험은 온도가 20℃±1℃, 상대 습도가 60%±10%의 환경 하에 수행하였다.

우선, 호바트형 몰타르 믹서(형번호 N-50; 호바트사제)에 태평양 보통 포트란트 시멘트 550 g, 표 5 및 6에 제시한 소정량의 본 발명 중합체, 비교 중합체, 소포제(NMB사제 「MA404」)를 칭량하여 물에 희석한 것 220 g을 투입하고, 1 속에서 30 초간 혼련하였다. 추가로 1 속에서 혼련하면서, 시멘트 강도 시험용 표준 모래(JIS R5201-1997 부속서 2의 5.1.3에 규정) 1,350 g을 30 초에 걸쳐 투입하였다. 표준 모래 투입 후, 2 속에서 30 초간 혼련한 후, 믹서를 정지하고, 15 초간 몰타르의 긁어내기를 수행하고, 그 후 75 초간 정지하였다. 75 초

간 정치 후, 추가로 60 초간 2 속에서 혼련을 수행하고, 몰타르를 제조하였다. 제조한 몰타르를 바로 플로우 테이블(JIS R5201-1997에 기재)에 둔 플로우 콘(JIS R5201-1997에 기재)에 반량 채워 15 회씩 막대기로 찌르고, 추가로 몰타르를 플로우 콘 끝까지 채워 15 회씩 막대기로 찌르고, 최후에 부족분을 보충하여, 플로우 콘 표면을 고르게 하였다. 그 후, 바로 플로우 콘을 수직으로 끌어올려, 넓어진 몰타르의 직경(가장 긴 부분의 직경(장경) 및 이 장경에 대해 90 도를 이룬 부분의 직경)을 2 개소 측정하고, 그 평균치를 0 타 플로우 값으로 하였다. 0 타 플로우 값을 측정한 후, 바로 15 초 사이에 15 회의 낙하 운동을 부여하여, 넓어진 몰타르의 직경(가장 긴 부분의 직경(장경) 및 이 장경에 대해 90 도를 이룬 부분의 직경)을 2 개소 측정하고, 그 평균치를 15 타 플로우 값으로 하였다. 또한, 0 타 플로우 값 및 15 타 플로우 값은 수치가 클수록 분산 성능이 우수하다. 결과를 표 5 및 6에 제시한다.

[0335] 상기 몰타르 시험에서, 각 몰타르의 상태가 거의 동일하다는 것을 확인하기 위해서, 몰타르의 공기량 및 온도를 측정하였다. 또한, 몰타르의 공기량은 다음과 같이 하여 측정하였다. 우선, 몰타르를 500 mL 유리제 메스실린더에 약 200 mL 채우고, 지름 8 mm의 환봉으로 찌른 후, 메스실린더에 진동을 가해, 굽은 기포를 빼냈다. 추가로, 몰타르를 약 200 mL 가해, 동일하게 기포를 빼낸 후, 질량을 측정하고, 질량과 각 재료의 밀도로부터 몰타르 공기량을 산출하였다. 결과를 표 5 및 6에 제시한다.

표 5

	중합체 배합량 (질량 %)	0 타 몰타르 플로우값(mm)	15타 몰타르 플로우값 (mm)	몰타르 공기량 (체적 %)	몰타르 온도 (℃)
본발명 중합체 (B-1)	0.08	159	217	3.6	23.4
본발명 중합체 (B-3)	0.08	153	220	3.3	23.1
본발명 중합체 (B-5)	0.08	137	202	3.2	23.4
본발명 중합체 (B-10)	0.08	153	219	3.6	23.5
본발명 중합체 (B-11)	0.08	158	226	3.5	23.2
본발명 중합체 (B-14)	0.08	130	197	3.4	23.0
본발명 중합체 (B-16)	0.08	140	204	3.4	23.0
본발명 중합체 (B-18)	0.08	141	205	3.4	22.8
본발명 중합체 (B-20)	0.08	139	204	3.7	23.5
비교 중합체 (B-1)	0.10	190	244	3.2	23.6
비교 중합체 (B-1)	0.09	154	218	3.7	22.8
비교 중합체 (B-1)	0.08	125	189	3.7	23.4
비교 중합체 (B-2)	0.08	115	181	4.2	23.3
비교 중합체 (B-3)	0.08	103	154	3.6	23.4

1) 시멘트 사용량에 대한 질량 %

[0336] 표 5로부터 명백한 바와 같이, 본 발명 중합체를 사용한 몰타르는 모두 몰타르의 공기량이나 온도가 동일 정도인 조건하에서, 중합체 배합량이 0.08 질량%의 경우에, 종래의 시멘트 혼화제용 공중합체인 비교 중합체를 사용한 몰타르에 비해, 더 높은 0 타 몰타르 플로우 값 및 15 타 몰타르 플로우 값을 나타낸다. 또한, 비교 중합체를 사용한 몰타르가 본 발명 중합체를 사용한 중합체와 동일 정도 또는 그 이상의 0 타 몰타르 플로우 값 및 15 타 몰타르 플로우 값을 나타내는 데에는, 0.09 질량%나 0.10 질량%와 같이, 더 많은 중합체 배합량이 필요하다.

따라서, 본 발명 중합체는 비교 중합체보다 우수한 분산 성능을 발휘하는 것으로 판명된다.

표 6

1) 시멘트 사용량에 대한 질량 %

	중합체 배합량 (질량 %)	0타 몰타르 플로우치 (mm)	15타 몰타르 플로우치 (mm)	몰타르 공기량 (체적 %)	몰타르 온도 (°C)
본발명 중합체 (C-3)	0.09	125	191	3.1	22.2
본발명 중합체 (C-2)	0.09	141	208	3.3	22.1
본발명 중합체 (C-1)	0.09	143	209	3.5	22.5

표 6에서 명백한 바와 같이, 본 발명 중합체를 사용한 몰타르는 모두 몰타르의 공기량이나 온도가 동일 정도인 조건하에서, 중합체 배합량이 0.09 질량%의 경우에, 비교적 양호한 0 타 몰타르 플로우 값 및 15 타 몰타르 플로우 값을 나타낸다. 따라서, 본 발명 중합체는 우수한 분산 성능을 발휘하는 것으로 판명된다.

발명의 효과

본 발명에 따라, 불포화 카르본산계 단량체와 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 공중합시켜 얻어지는 종래의 시멘트 혼화제용 공중합체에 비해, 더 높은 분산 성능을 발휘하는 신규한 중합체가 얻어진다. 이 신규한 중합체를 사용한 시멘트 혼화제는 높은 분산 성능을 발휘하므로, 시멘트 조성물을 제조할 때, 그 배합량을 감소시킬 수 있다.

본 발명의 신규한 중합체는 불포화 카르본산계 단량체와 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 공중합시켜 얻어

지는 종래의 시멘트 혼화제용 중합체에 비해, 높은 분산 성능을 발휘할 수 있으므로, 시멘트 혼화제에 적합하게 사용된다. 본 발명의 시멘트 혼화제는 시멘트 조성물을 제조할 때, 그의 배합량을 감소시킬 수 있으므로, 시멘트의 우수한 특성을 손상시키지 않는다. 이로서, 본 발명의 신규한 중합체 및 이를 사용한 시멘트 혼화제는 콘크리트를 취급하는 토목, 건설 분야 등에서 지대한 공헌을 성취하는 것이다.