



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월30일
(11) 등록번호 10-2482894
(24) 등록일자 2022년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 24/26 (2006.01) C04B 24/28 (2006.01)
C04B 24/32 (2006.01) C04B 28/02 (2006.01)
C04B 103/30 (2006.01) C04B 111/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 24/2694 (2013.01)
C04B 24/283 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7032538
(22) 출원일자(국제) 2017년05월02일
심사청구일자 2020년04월24일
(85) 번역문제출일자 2018년11월09일
(65) 공개번호 10-2019-0002520
(43) 공개일자 2019년01월08일
(86) 국제출원번호 PCT/US2017/030532
(87) 국제공개번호 WO 2017/192507
국제공개일자 2017년11월09일
(30) 우선권주장
15/144,958 2016년05월03일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2014101265 A*
JP2003286058 A
US6294015 B1
JP2001302305 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
지씨피 어플라이드 테크놀로지스 인크.
미국 조지아 30009, 알파레타,레이크뷰 파크웨이 2325.
(72) 발명자
쿠오 로렌스 엘.
미국 매사추세츠 01720 액톤 렉싱턴 드라이브 43
(74) 대리인
리앤목특허법인, 백덕열

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 이상원

(54) 발명의 명칭 혼합된 폴리옥시알킬렌 측쇄를 갖는 중저 범위의 감수 중합체

(57) 요약

본 발명은 비교적 높은 물/시멘트의 비 (적어도 0.40 이상)를 갖는 시멘트질 혼합물을 가소화하기 위한 방법으로, 본 발명의 방법은 콤팩트 카르복실레이트 공중합체가 2개의 상이한 폴리에테르 측쇄를 갖는 다음 단량체 성분(A) 내지 (D)로부터 형성되는 경우, 종래의 "고성능 감수제"인 폴리카르복실레이트 중합체와 비교하여 투여 효율면에서 놀라운 정도로 개선된다:

(A) 화학식 $(R^1)(R^3)C=C(R^2)((CH_2)_m(CO)_nO(CH_2)_o(AO)_pR^4)$ (여기서, $(AO)_p$ 는 선형 알킬렌 옥사이드이고, p는 5~23의 정수임)을 갖는 제1 폴리옥시알킬렌 단량체;

(B) 화학식 $(R^1)(R^3)C=C(R^2)((CH_2)_m(CO)_nO(CH_2)_o(AO)_qR^4)$ (여기서, $(AO)_q$ 는 선형 알킬렌 옥사이드기이고, q는 20~200의 정수임)을 갖는 제2 폴리옥시알킬렌 단량체;

(C) 화학식 $(R^5)(R^7)C=C(R^6)(C(O)OM)$ (여기서, M은 알칼리 금속을 나타내고, 성분 A 대 성분 B의 비가 20:80 내지 50:50임)을 갖는 불포화 카르복시산 단량체; 및

(D) 선택적인 성분으로서 화학식 $(R^8)(R^9)C=C(R^{10})(X)$ (여기서, R^8 , R^9 , 및 R^{10} 은 각각 수소 또는 메틸기이고, X는 $C(O)NH_2$, $C(O)NHR^{11}$, $C(O)NR^{12}R^{13}$, OR^{14} , SO_3H , $C_6H_4SO_3H$, 또는 $C(O)NHC(CH_3)_2CH_2SO_3H$, 또는 이들의 혼합물이고, R^{11} , R^{12} , R^{13} , 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 C_1 - C_5 알킬기임)을 갖는 수용성 단량체.

(52) CPC특허분류

C04B 24/32 (2013.01)

C04B 28/02 (2013.01)

C04B 2103/302 (2013.01)

C04B 2111/00068 (2013.01)

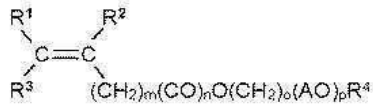
명세서

청구범위

청구항 1

물/시멘트(w/c)의 비가 0.44~0.80인 수경성 시멘트질 혼합물을 형성하기 위해서 하기 단량체 성분(A), (B), (C) 및 선택적으로 단량체 성분(D)로부터 형성된 적어도 하나의 폴리옥시알킬렌-함유 펜던트기 내에 두 개의 상이하지만 특정한 크기범위로 구성되는 폴리카르복실레이트-함유 콤형(comb-type) 공중합체를 물 및 수경성 시멘트와 혼합하는 것을 포함하는, 수경성 시멘트질 조성물에서 중저 범위의 감수를 달성하는 방법:

(A) 하기 화학식을 갖는 제1 폴리옥시알킬렌 단량체:



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

R^3 은 수소 또는 -COOM기를 나타내고, 여기서 M은 수소 원자 또는 알칼리 금속을 나타내고;

AO는 탄소수 2~4의 옥시알킬렌기 또는 이들의 혼합물을 나타내고;

"m"은 0~2의 정수를 나타내고;

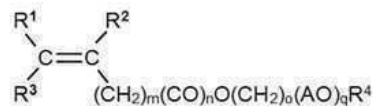
"n"은 0 또는 1의 정수를 나타내고;

"o"는 0~4의 정수를 나타내고;

"p"는 옥시알킬렌기의 평균 수를 나타내며, 8~25의 정수이고;

R^4 는 수소 원자 또는 C_1 - C_4 알킬기를 나타내고;

(B) 하기 화학식을 갖는 제2 폴리옥시알킬렌 단량체:



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

R^3 은 수소 또는 -COOM기를 나타내고, 여기서 M은 수소 원자 또는 알칼리 금속을 나타내고;

AO는 탄소수 2~4의 옥시알킬렌기 또는 이들의 혼합물을 나타내고;

"m"은 0~2의 정수를 나타내고;

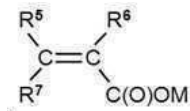
"n"은 0 또는 1의 정수를 나타내고;

"o"는 0~4의 정수를 나타내고;

"q"는 옥시알킬렌기의 평균 수를 나타내며, 20~100의 정수이고;

R^4 는 수소 원자 또는 C_1 - C_4 알킬기를 나타내고;

(C) 하기 화학식을 갖는 불포화 카르복시산 단량체:



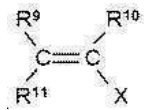
상기 식에서,

R^5 및 R^6 는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

R^7 은 수소 원자, C(O)OR^8 , 또는 C(O)NHR^8 을 나타내고, 여기서 R^8 은 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬기를 나타내고;

M은 수소 원자 또는 알칼리 금속을 나타내고; 및 선택적으로

(D) 하기 화학식을 갖는 불포화 수용성 단량체:



상기 식에서,

R^9 , R^{10} , 및 R^{11} 은 각각 수소 원자, 메틸기 또는 C(O)OH 를 나타내고;

X는 C(O)NH_2 , C(O)NHR^{12} , $\text{C(O)NR}^{13,14}$, O-R^{15} , SO_3H , $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, 또는 $\text{C(O)NHC(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, 또는 이들의 혼합물을 나타내고, 여기서 R^{12} , R^{13} , R^{14} , 및 R^{15} 는 각각 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬기를 나타내고;

여기서, 성분(A) 대 성분(B)의 몰비가 15:85 내지 85:15이고, 그리고 성분(C) 대 성분(A) 및 성분(B)의 합계의 몰비가 90:10 내지 50:50이고, 성분(B)의 상기 제2 폴리옥시알킬렌 단량체 내의 q와 상기 성분(A)의 상기 제1 폴리옥시알킬렌 단량체 내의 p 사이의 차가 적어도 8의 정수이고, 상기 방법에 의해 제조된 콘크리트의 수분 함량이 중합체로 처리되지 않은 콘크리트 혼합물에 비해 동일한 슬럼프를 얻으면서 12% 미만까지 감소되는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 수정성 시멘트질 혼합물이 $240\sim 340 \text{ kg/m}^3$ 범위 내의 콘크리트에 대한 시멘트의 비를 갖는 콘크리트인, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 제1 및 제2 단량체 성분(A) 및 (B)에서, 폴리옥시알킬렌이 폴리옥시에틸렌인, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 성분(A) 또는 성분(B)에서 m, n 및 o가 각각 0, 1 및 0의 정수인, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 성분(A)의 상기 제1 폴리옥시알킬렌 단량체에서의 p와 성분(B)의 상기 제2 폴리옥시알킬렌 단량체에서의 q의 합이 120 이하인, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 성분(A)의 상기 제1 폴리옥시알킬렌 단량체 내의 p와 상기 성분(B)의 상기 제2 폴리옥시알킬렌 단량체 내의 q의 합이 80 이하인, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 성분(A) 대 성분(B)의 몰비가 20:80 내지 75:25인, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 성분(A) 대 성분(B)의 몰비가 25:75 내지 65:35인, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 성분(C) 대 성분(A)와 성분(B)의 합계의 몰비가 80:20 내지 60:40인, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 성분(C) 대 성분(A)와 성분(B)의 합계의 몰비가 75:25 내지 65:35인, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리카르복실레이트-함유 콤포지트 공중합체가 단량체 성분(D)를 사용하는 중합반응으로부터 유도된 성분을 더 포함하고, 그리고 단량체 성분(D)로부터 유도된 성분 대 단량체 성분(A), 단량체 성분(B) 및 단량체 성분(C)로부터 유도된 성분의 합의 몰비가 1:99 내지 20:80인, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리카르복실레이트-함유 콤포지트 공중합체가 10,000~40,000의 중량 평균 분자량을 갖는, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리카르복실레이트-함유 콤포지트 공중합체가 12,000~30,000의 중량 평균 분자량을 갖는, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 14

제 1항에 있어서, 시멘트에 대한 물의 중량비가 0.51 보다 큰, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 15

제 1항에 있어서, 상기 폴리카르복실레이트-함유 콤포지트 공중합체의 활성 양이 시멘트의 0.04~0.14 중량%인, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 16

제 15항에 있어서, 상기 폴리카르복실레이트-함유 콤포지트 공중합체의 활성 양이 시멘트의 0.05~0.11 중량%인, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 17

제 1항에 있어서, 글루콘산 또는 그의 염, 알칸올 아민, 공기 저감제, 공기 연행제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 추가 혼합물을 시멘트 및 물에 첨가하는 것을 더 포함하는, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 18

제 17항에 있어서, 상기 적어도 하나의 추가 혼합물이 상기 시멘트 및 물과 혼합되기 전에 상기 폴리카르복실레이트-함유 콤포지트 공중합체와 혼합되는, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 19

제 1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 폴리카르복실레이트-함유 콤포지트 공중합체가 필수적으로 단량체 성분(A),

(B) 및 (C)만을 사용하여 형성된 성분으로 구성되는, 중저 범위의 감수를 달성하는 방법.

청구항 20

제 1항의 방법에 의해 제조된 시멘트질 조성물.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 수경성 시멘트질 조성물의 개질에 관한 것이며; 더욱 상세하게는 중저 범위(low-to-mid range)의 감수(water reduction) 분야에서 효과적인 개질을 위해 폴리옥시알킬렌-함유 펜던트기를 갖고 2개의 상이하지만 특정 범위를 갖는 폴리카르복실레이트-함유 콤형(comb type) 중합체를 사용하여 특정 범위의 물/시멘트비를 갖는 콘크리트 또는 모르타르의 감수 감소화에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 감수작용을 하는 화학적 혼합물은, 콘크리트를 가소화하는데 사용되는 물의 양을 감소시켜 콘크리트가 미처리 콘크리트에 비해 주어진 일정 슬럼프에 도달하는 데 필요한 물의 양이 적다는 것이 알려져 있다. 물/시멘트(w/c)의 비가 낮으면 시멘트 양을 증가시키지 않으면서 더 높은 강도의 콘크리트를 얻을 수 있다.
- [0003] 폴리카르복실레이트("PC")형 시멘트 분산제는 수분 함량이 미처리 콘크리트에 비해 12~30%까지 감소되는 고범위 감수(High Range Water Reduction, "HRWR") 용도로 널리 사용되는 것으로 알려져 있다. HRWR 가소제는 "고성능 감수제"로 불리며, 콘크리트의 유동성을 높게 하고, 압축 작업을 거의 또는 전혀하지 않고 작업 현장에 신속히 배치할 수 있다.
- [0004] 예를 들면, 다나카 등에게 허여된 미국특허 제 6,187,841 호에서는 (알콕시) 폴리알킬렌 글리콜 모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체 및 (메타)아크릴산계 단량체로 이루어지고 HRWR 분산제로서 작용하는 PC 공중합체에 대해 기재하고 있으며, 이 특허에서는 HRWR 분산제가 이상적인 감수 기능을 달성하기 위해서 큰 분자 크기가 필요하다는 점을 강조하였다.
- [0005] 또 다른 특허, 예를 들면 히라타 등에게 허여된 EP 0 850 894 B1에서는 HRWR 분산제로서 작용하고 폴리알킬렌 글리콜 에테르계 단량체 및 말레산계 단량체로 이루어진 PC 공중합체에 대해 기재하고 있다. 상기 2개의 특허와 유사하게, 분자 크기 범위는 100,000 이상 큰 분자크기 범위를 기재하고 있고, 많은 수의 알킬렌 옥사이드기를 사용하는 것에 대한 강한 선호를 나타냈다.

- [0006] 로렌츠(Lorenz) 등에게 허여된 미국 특허출원 공보 US 2011/0166261 A1 및 US 2012/0046392 A9에서는, 불포화 디카르복시산, 1~25개의 옥시알킬렌 단위를 갖는 불포화 알케닐에테르, 26~300개의 옥시알킬렌 단위를 갖는 불포화 알케닐에테르, 및 가수분해성 잔기를 포함하는 불포화 단량체의 4가지 성분을 포함하는 PC 공중합체에 대해 기재하고 있다. 이 특허문헌에서는, 공중합체가 초기에 시멘트 입자와의 낮은 결합 친화성을 나타냈으며 초기에 시멘트질 조성물에 과량 투여하여야 작업성을 얻을 수 있음을 나타낸다. 시간이 지남에 따라, 가수분해성 잔기는 비누화되어 시멘트질 조성물에서 작업성을 유지하게 된다.
- [0007] 본 발명자는, 특정 콘크리트 또는 모르타르 혼합물에서 다량의 물을 대체하는 것이 필요하지 않거나 바람직하지 않을 수 있는 중저 범위 적용의 경우, 상기 종래 기술에서 기재된 PC 공중합체는 콘크리트 또는 모르타르 혼합물에 충분한 초기 작업성을 부여하지 못하는 것으로 믿고 있다.
- [0008] 시멘트 분산제 적용의 PC 공중합체 분야에서, 선행기술의 대부분은 시멘트질 조성물이 낮은 물-시멘트의 비율을 갖도록 많은 양의 감수가 달성되는 HRWR 목적을 위한 것으로 보인다. 또 다른 특허문헌의 예로서, 야마시타 등에게 허여된 일본 특허출원 공개 JP 2001/302305 에서는, 1~100개의 옥시알킬렌기를 갖는 알케닐에테르, 11~300개의 옥시알킬렌기를 갖는 알케닐에테르 및 불포화 카르복시산을 포함하는 PC 공중합체에 대해 기재하고 있다. 상기 특허출원 공개에서는 또한 시멘트질 조성물에서 매우 많은 양의 감수가 달성되는 바람직한 고성능 감수(즉, HRWR)가 바람직하다고 기재하고 있고, 실시예에서 중저 범위의 감수 용도에 비해 매우 낮은 물/시멘트 비(예, 0.25~0.30 w/c)에 대해 기재하고 있음을 알 수 있다.
- [0009] 이들 예시적인 특허문헌에 기재된 광범위한 폴리카르복실레이트 중합체 크기 및 분자량 범위와는 달리, 본 발명자는, 콘크리트 공업은 비-PC 시멘트 분산제, 이를테면 주로 중저 범위 용도에 리그닌형 가소제를 사용하면서 HRWR 이용을 위해 보다 값비싼 폴리카르복실레이트(PC)형 공중합체를 사용하는 것에 익숙해져 있기 때문에, PC 공중합체는 중저 범위의 가소화를 위해 충분히 연구되지 않았다고 믿는다. 따라서, 콘크리트 공업에서, PC형 공중합체는 통상적으로 수화용 물을 12~30% 감소를 달성하기 위해 고범위 감수(HRWR) 적용을 위해 유보되어 있는 것으로 보인다.
- [0010] 본 발명자는 최근 이러한 추세를 극복하려고 시도하였다. 예를 들면, 쿠오(Kuo) 등에게 허여된 미국 특허공보 2016/0090323 (공동 양수인에게 양도)에서는, 물/시멘트의 비가 0.40~0.80인 수경성 시멘트질 조성물에서 중저 범위의 감수를 달성하는 방법을 개시하였으며, 이 방법은 폴리옥시알킬렌 단량체, 불포화 카르복시산 단량체 및 선택적으로 불포화 수용성 친수성 단량체를 포함한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은, 고범위 감수(HRWR) 용도에 통상적으로 사용되는 리그닌형 감수제 및 종래(예를 들어, 보다 큰 상업적 규모)의 폴리카르복실레이트형 중합체와 비교하여, 보다 낮은 감수(즉, 12% 이하의 감수)에서 혼합 투여량 효율을 달성하는 폴리카르복실레이트 콤형을 사용함으로써, 리그닌형 감수제에 대한 대안을 제공하고, 미국 특허출원 공개 제 2016/0090323 호에서 쿠오 등의 대안적인 중저 범위의 감수방법의 대안을 제공하는 데 있다.

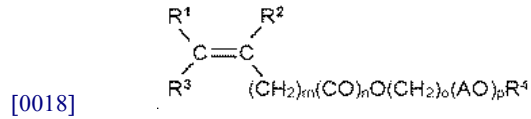
과제의 해결 수단

- [0012] 발명의 요약
- [0013] 시멘트질 조성물에서 고범위 감수(HRWR)를 위해 대형 폴리카르복실레이트(PC) 콤형 공중합체를 사용하는 공업적인 경향에 대항하여, 본 발명자는, 낮은 물/시멘트(w/c) 조성물에서 달리 사용되는 종래의 고성능 감수제와 비교하여 열등한 HRWR 성능을 달성함에도 불구하고, 폴리옥시알킬렌-함유 펜던트기 내에 2가지 상이한 특정 크기 범위를 갖는 PC 공중합체를 사용하면, w/c가 증가할 때 놀랍고 예측할 수 없는 우수한 성능을 제공하고, 그에 따라 중저 범위의 감수 용도(LRWR, MRWR)로 사용될 때 리그닌 및 다른 비-PC형 분산제에 대해 만족할만한 대안을 제공한다는 사실을 믿고 있다.
- [0014] 종래 기술의 PC형 "고성능 감수제" 또는 HRWR 시멘트 분산제 중합체에 비하여 성능이 향상됨에 따라, 본 발명은 특정 크기의 PC 공중합체 성분을 사용하여 콘크리트 또는 모르타르 혼합물에서 중저 범위 감수를 달성하는 방법을 기술한다.
- [0015] 본 발명은 또한, 본 발명에 의해 교시된 PC 공중합체를 종래의 HRWR에 사용된 공업용 PC 중합체와 비교했을 때,

특정 높은 물/시멘트(w/c)의 비율에서 혼합 투여량 효율 면에서 예상치 못하게 놀라운 개선을 가져왔다.

[0016] 따라서, 콤펙트 카르복실레이트 공중합체를 사용하여 수경성 시멘트질 조성물의 중저 범위의 감수를 달성하기 위한 본 발명의 예시적인 방법은, 물/시멘트(w/c) 비가 0.44 이상, 보다 바람직하게는 0.51 이상이고, w/c 비가 0.80 이하, 보다 바람직하게는 0.75 이하인 수경성 혼합물을 형성하기 위해서, 하기 단량체 성분(A), (B), (C) 및 선택적으로 단량체 성분(D)로부터 형성된 적어도 하나의 콤펙트 카르복실레이트 공중합체를 물 및 수경성 시멘트와 혼합하는 것을 포함한다:

[0017] (A) 하기 화학식을 갖는 제1 폴리옥시알킬렌 단량체:



[0019] 상기 식에서,

[0020] R^1 및 R^2 는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0021] R^3 은 수소 또는 -COOM기를 나타내고, 여기서 M은 수소 원자 또는 알칼리 금속을 나타내고;

[0022] AO는 탄소수 2~4, 바람직하게는 2의 옥시알킬렌기 또는 이들의 혼합물을 나타내고;

[0023] "m"은 0~2의 정수를 나타내고;

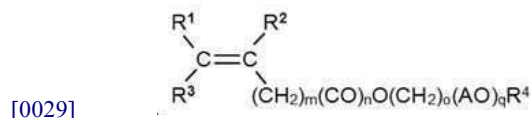
[0024] "n"은 0 또는 1의 정수를 나타내고;

[0025] "o"는 0~4의 정수를 나타내고;

[0026] "p"는 옥시알킬렌기의 평균 수를 나타내며, 5~35의 정수이고;

[0027] R^4 는 수소 원자 또는 C_1 - C_4 알킬기를 나타내고;

[0028] (B) 하기 화학식을 갖는 제2 폴리옥시알킬렌 단량체:



[0030] 상기 식에서,

[0031] R^1 및 R^2 는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0032] R^3 은 수소 또는 -COOM기를 나타내고, 여기서 M은 수소 원자 또는 알칼리 금속을 나타내고;

[0033] AO는 탄소수 2~4, 바람직하게는 2의 옥시알킬렌기 또는 이들의 혼합물을 나타내고;

[0034] "m"은 0~2의 정수를 나타내고;

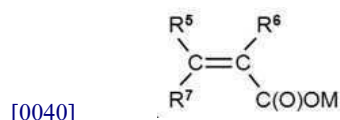
[0035] "n"은 0 또는 1의 정수를 나타내고;

[0036] "o"는 0~4의 정수를 나타내고;

[0037] "q"는 옥시알킬렌기의 평균 수를 나타내며 20~200의 정수이고;

[0038] R^4 는 수소 원자 또는 C_1 - C_4 알킬기를 나타내고;

[0039] (C) 하기 화학식을 갖는 불포화 카르복시산 단량체:



[0041]

상기 식에서,

[0042]

R^5 및 R^6 는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0043]

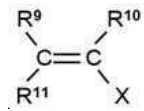
R^7 은 수소 원자, $C(O)OR^8$, 또는 $C(O)NHR^8$ 을 나타내고, 여기서 R^8 은 C_1-C_4 알킬기를 나타내고;

[0044]

M은 수소 원자 또는 알칼리 금속을 나타내고; 및 선택적으로

[0045]

(D) 하기 화학식을 갖는 불포화 수용성 단량체:



[0046]

상기 식에서,

[0048]

R^9 , R^{10} , 및 R^{11} 은 각각 수소 원자, 메틸기 또는 $C(O)OH$ 를 나타내고;

[0049]

X는 $C(O)NH_2$, $C(O)NHR^{12}$, $C(O)NR^{13}R^{14}$, $O-R^{15}$, SO_3H , $C_6H_4SO_3H$, 또는 $C(O)NHC(CH_3)_2CH_2SO_3H$, 또는 이들의 혼합물을 나타내고, 여기서 R^{12} , R^{13} , R^{14} , 및 R^{15} 는 각각 독립적으로 C_1-C_5 알킬기를 나타내고;

[0050]

여기서, 성분(A) 대 성분(B)의 물비가 15:85 내지 85:15이고, 그리고 성분(C) 대 성분(A) 및 성분(B)의 합인 물비가 90:10 내지 50:50이다.

[0051]

바람직한 실시형태에서, 성분(A), (B), (C) 및 선택적으로 성분(D)로부터 형성된 공중합체는, 겔투과 크로마토그래피(표준으로서 폴리에틸렌 글리콜을 사용하고 이후 더 상세하게 기술되는 조건)에 의해 측정할 때, 중량 평균분자량이 8,000~50,000, 보다 바람직하게는 10,000~40,000, 가장 바람직하게는 12,000~30,000이다. 본 발명은 또한 상술한 예시적인 방법에 따라 제조된 콘크리트 및 모르타르를 포함하는 시멘트질 조성물에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052]

예시적인 실시형태의 상세한 설명

[0053]

이하, 본 발명의 특징 및 장점을 더욱 상세히 설명한다.

[0054]

앞에서 요약한 바와 같이, 본 발명은 콤팩트 카르복실레이트 중합체 구조 내에서 특정 구조 및 크기를 이용하여 중저 범위의 감수가 달성되는 방법 및 시멘트 조성물을 제공한다.

[0055]

"시멘트질"이라는 용어는 포틀랜드 시멘트를 포함하거나 잔골재(예를 들면, 모래), 굵은골재(예를 들면, 분쇄된 자갈) 또는 이들의 혼합물을 함께 결합하기 위한 결합제로서 작용하는 물질을 의미한다. "시멘트"라는 용어는 수경성 칼슘 실리케이트 및 1 형태 이상의 황산칼슘(예를 들면, 석고)로 이루어진 클링커를 상호분쇄(interground) 첨가제로서 분쇄하여 제조된 포틀랜드 시멘트와 같은 수경성 결합재를 의미한다. 통상적으로, 포틀랜드 시멘트는 플라이 애시, 입상 고로 슬래그, 석회석, 천연 포졸란 또는 이들의 혼합물과 같은 하나 이상의 보충 시멘트질 재료와 혼합되어 블렌드 형태로 제공된다.

[0056]

본 명세서에서 "수경성"이란 용어는 물과의 화학적 상호작용에 의해 경화되는 시멘트 및/또는 시멘트질 재료를 의미한다. 포틀랜드 시멘트 클링커는 주로 수경성 칼슘 규산염으로 구성된 부분적으로 용융된 물질이다. 칼슘 실리케이트는 본질적으로 트리칼슘 실리케이트 ($3CaO \cdot SiO_2$, " C_3S ", 시멘트 화학 표기법)와 디칼슘 실리케이트 ($2CaO \cdot SiO_2$, " C_2S ")의 혼합물이며, 여기서 트리칼슘 알루미늄네이트($3CaO \cdot Al_2O_3$, " C_3A ") 및 테트라칼슘 알루미늄노페라이트($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, " C_4AF ")의 양이 적은 트리칼슘 실리케이트가 지배적이다. 예를 들면, Dodson, Vance H., Concrete Admixtures (Van Nostrand Reinhold, New York NY 1990), 1 페이지 참조.

[0057]

본 명세서에서 "콘크리트"란 용어는 일반적으로 물, 시멘트, 모래, 굵은골재, 이를테면 분쇄된 자갈 또는 돌, 하나 이상의 선택적인 화학적 혼합물을 포함하는 수경성 시멘트질 혼합물을 의미한다.

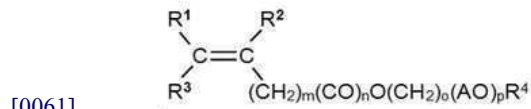
[0058]

본 명세서에서 "공중합체" 또는 "중합체"란 용어는, 본 발명의 예시적인 방법 및 본 발명의 방법에 의해 제조된

시멘트질 조성물에서 기술된 바와 같이, 3개의 상이한 단량체 성분(성분 "A", "B" 및 "C"로 표시됨) 및 선택적으로 4개의 상이한 단량체 성분으로부터 유도되거나 형성된 성분을 함유하는 화합물(즉, "D"로 명명된 1종 이상의 선택적인 단량체를 추가로 포함하는 단량체 성분)을 의미한다.

[0059] 따라서, 본 발명의 예시적인 방법은, 물/시멘트(w/c)의 비가 0.44 이상, 보다 바람직하게는 0.51 이상이고, w/c 비가 0.80 이하, 보다 바람직하게는 0.75 이하인 수경성 혼합물을 형성하기 위해서, 하기 단량체 성분(A), (B), (C) 및 선택적으로 단량체 성분(D)를 갖는 적어도 하나의 콤팩트 카르복실레이트 공중합체를 물 및 수경성 시멘트와 혼합하는 것을 포함한다:

[0060] (A) 하기 화학식을 갖는 제1 폴리옥시알킬렌 단량체:



[0062] 상기 식에서,

[0063] R¹ 및 R²는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0064] R³은 수소 또는 -COOM기를 나타내고, 여기서 M은 수소 원자 또는 알칼리 금속을 나타내고;

[0065] AO는 탄소수 2~4, 바람직하게는 2의 옥시알킬렌기 또는 이들의 혼합물을 나타내고;

[0066] "m"은 0~2의 정수를 나타내고;

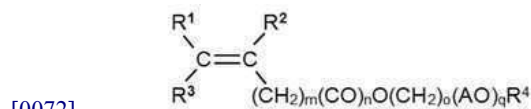
[0067] "n"은 0 또는 1의 정수를 나타내고;

[0068] "o"는 0~4의 정수를 나타내고;

[0069] "p"는 옥시알킬렌기의 평균 수를 나타내며 5~35의 정수이고;

[0070] R⁴는 수소 원자 또는 C₁-C₄ 알킬기를 나타내고;

[0071] (B) 하기 화학식을 갖는 제2 폴리옥시알킬렌 단량체:



[0073] 상기 식에서,

[0074] R¹ 및 R²는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0075] R³은 수소 또는 -COOM기를 나타내고, 여기서 M은 수소 원자 또는 알칼리 금속을 나타내고;

[0076] AO는 탄소수 2~4, 바람직하게는 2의 옥시알킬렌기 또는 이들의 혼합물을 나타내고;

[0077] "m"은 0~2의 정수를 나타내고;

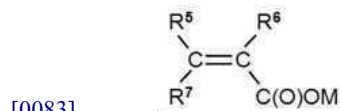
[0078] "n"은 0 또는 1의 정수를 나타내고;

[0079] "o"는 0~4의 정수를 나타내고;

[0080] "e"는 옥시알킬렌기의 평균 수를 나타내며 20~200의 정수이고;

[0081] R⁴는 수소 원자 또는 C₁-C₄ 알킬기를 나타내고;

[0082] (C) 하기 화학식을 갖는 불포화 카르복시산 단량체:



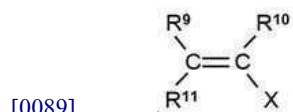
[0084] 상기 식에서,

[0085] R^5 및 R^6 는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0086] R^7 은 수소 원자, $C(O)OR^8$, 또는 $C(O)NHR^8$ 을 나타내고, 여기서 R^8 은 C_1 - C_4 알킬기를 나타내고;

[0087] M은 수소 원자 또는 알칼리 금속을 나타내고; 및 선택적으로

[0088] (D) 하기 화학식을 갖는 불포화 수용성 단량체:



[0090] 상기 식에서,

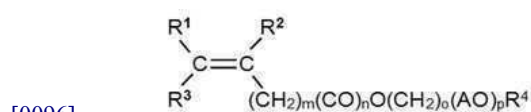
[0091] R^9 , R^{10} , 및 R^{11} 은 각각 수소 원자, 메틸기 또는 $C(O)OH$ 를 나타내고;

[0092] X는 $C(O)NH_2$, $C(O)NHR^{12}$, $C(O)NR^{13}R^{14}$, $O-R^{15}$, SO_3H , $C_6H_4SO_3H$, 또는 $C(O)NHC(CH_3)_2CH_2SO_3H$, 또는 이들의 혼합물을 나타내고, 여기서 R^{12} , R^{13} , R^{14} , 및 R^{15} 는 각각 독립적으로 C_1 - C_5 알킬기를 나타내고;

[0093] 여기서, 성분(A) 대 성분(B)의 몰비가 15:85 내지 85:15이고, 그리고 성분(C) 대 성분(A) 및 성분(B)의 합계의 몰비가 90:10 내지 50:50이다.

[0094] 본 발명의 예시적인 방법에서, 수경성 시멘트질 혼합물은 중저 범위의 감수를 위해 설계되고 콘크리트에 대한 시멘트의 비는 $240 \sim 340 \text{ kg/m}^3$ 인 콘크리트 (일반적으로 모래와 같은 잔골재 및 돌 또는 분쇄된 자갈과 같은 굵은골재를 모두 함유)이다. 이는 하기 단량체 성분(A), (B), (C) 및 선택적으로 성분(D)로부터 형성되고, 고범위 감수(HRWR)를 위해 설계된 고성능 감수제와 통상적으로 사용되고 시멘트-콘크리트의 비(cement-to-concrete)가 일반적으로 적어도 350인 콘크리트와는 대조된다:

[0095] (A) 하기 화학식을 갖는 제1 폴리옥시알킬렌 단량체:



[0097] 상기 식에서,

[0098] R^1 및 R^2 는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0099] R^3 은 수소 또는 $-COOM$ 기를 나타내고, 여기서 M은 수소 원자 또는 알칼리 금속을 나타내고;

[0100] AO는 탄소수 2~4, 바람직하게는 2의 옥시알킬렌기 또는 이들의 혼합물을 나타내고;

[0101] "m"은 0~2의 정수를 나타내고;

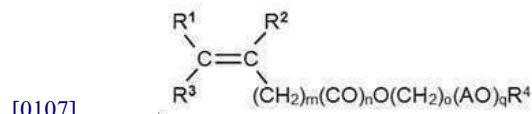
[0102] "n"은 0 또는 1의 정수를 나타내고;

[0103] "o"는 0~4의 정수를 나타내고;

[0104] "p"는 옥시알킬렌기의 평균 수를 나타내며, 5~35의 정수이고;

[0105] R^4 는 수소 원자 또는 C_1-C_4 알킬기를 나타내고;

[0106] (B) 하기 화학식을 갖는 제2 폴리옥시알킬렌 단량체:



[0108] 상기 식에서,

[0109] R^1 및 R^2 는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0110] R^3 은 수소 또는 $-COOM$ 기를 나타내고, 여기서 M 은 수소 원자 또는 알칼리 금속을 나타내고;

[0111] AO 는 탄소수 2~4, 바람직하게는 2의 옥시알킬렌기 또는 이들의 혼합물을 나타내고;

[0112] " m "은 0~2의 정수를 나타내고;

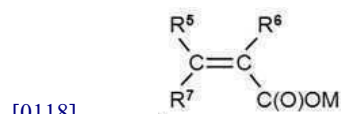
[0113] " n "은 0 또는 1의 정수를 나타내고;

[0114] " o "는 0~4의 정수를 나타내고;

[0115] " q "는 옥시알킬렌기의 평균 수를 나타내며, 20~200의 정수이고;

[0116] R^4 는 수소 원자 또는 C_1-C_4 알킬기를 나타내고;

[0117] (C) 하기 화학식을 갖는 불포화 카르복시산 단량체:



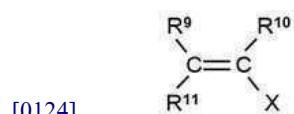
[0119] 상기 식에서,

[0120] R^5 및 R^6 는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0121] R^7 은 수소 원자, $C(O)OR^8$, 또는 $C(O)NHR^8$ 을 나타내고, 여기서 R^8 은 C_1-C_4 알킬기를 나타내고;

[0122] M 은 수소 원자 또는 알칼리 금속을 나타내고; 및 선택적으로

[0123] (D) 하기 화학식을 갖는 불포화 수용성 단량체:



[0125] 상기 식에서,

[0126] R^9 , R^{10} , 및 R^{11} 은 각각 수소 원자, 메틸기 또는 $C(O)OH$ 를 나타내고;

[0127] X 는 $C(O)NH_2$, $C(O)NHR^{12}$, $C(O)NR^{13,14}$, $O-R^{15}$, SO_3H , $C_6H_4SO_3H$, 또는 $C(O)NHC(CH_3)_2CH_2SO_3H$, 또는 이들의 혼합물을 나타내고, 여기서 R^{12} , R^{13} , R^{14} , 및 R^{15} 는 각각 독립적으로 C_1-C_5 알킬기를 나타내고;

[0128] 여기서, 성분(A) 대 성분(B)의 몰비가 15:85 내지 85:15이고, 그리고 성분(C) 대 성분(A) 및 성분(B)의 합의 몰비가 90:10 내지 50:50이다.

[0129] 추가 예시적인 실시형태에서, 성분(A) 대 성분(B)의 몰비는 바람직하게는 15:85 내지 85:15; 더욱 바람직하게는 20:80 내지 75:25; 가장 바람직하게는 25:75 내지 65:35이다.

- [0130] 다른 예시적인 실시형태에서, 단량체 성분(A) 또는 (B)에서 "m", "n" 및 "o"는 각각 0, 1 및 0의 정수이다.
- [0131] 또 다른 예시적인 실시형태에서, 성분(C) 대 성분(A)와 성분(B)의 합에 대한 몰비는 90:10 내지 50:50, 더욱 바람직하게는 80:20 내지 60:40, 가장 바람직하게는 75:25 내지 65:35이다. 성분(D)가 존재하는 경우, 성분(D) 대 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)의 합에 대한 몰비는 1:99 내지 20:80, 더욱 바람직하게는 3:97 내지 10:90이다. 또 다른 예시적인 실시형태에서, 상기 적어도 하나의 폴리카르복실레이트-함유 콤펙트 공중합체가 단량체 성분(D)를 사용하는 중합반응으로부터 유도된 성분을 더 포함하고, 그리고 단량체 성분(D)로부터 유도된 성분 대 단량체 성분(A), 단량체 성분(B) 및 단량체 성분(C)로부터 유도된 성분의 합의 몰비가 1:99 내지 20:80이다.
- [0132] 추가 예시적인 실시형태에서, 성분(A)에서 옥시알킬렌 반복 단위 "p"의 수와 성분(B)에서 옥시알킬렌 반복단위 "q"의 수와의 합계는 120 이하, 바람직하게는 80 이하이다.
- [0133] 추가 예시적인 실시형태에서, 성분(B) 중 옥시알킬렌 반복단위 "q"의 수에서 성분(A) 중 옥시알킬렌 반복단위 "p"의 수를 뺀 수는 8, 바람직하게는 10 이상이다. 추가 예시적인 실시형태에서, 성분(B)의 상기 제2 폴리옥시알킬렌 단량체 내의 q와 상기 성분(A)의 상기 제1 폴리옥시알킬렌 단량체 내의 p 사이의 차가 적어도 8의 정수이다.
- [0134] 폴리카르복실레이트 공중합체의 중량 평균분자량은, 폴리에틸렌 글리콜(PEG)을 표준으로 하고, 하기 실시예 1에 기재된 GPC 조건에 따라 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 바, 8,000~50,000이다. 보다 바람직하게는, 폴리카르복실레이트 공중합체의 중량 평균분자량은 10,000~40,000, 가장 바람직하게는 12,000~30,000이다. 분자량은 하기 실시예 1에 기재된 조건하에 겔투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정될 수 있다.
- [0135] 단량체 성분을 설명할 때 사용되는 "포함한다"라는 의미는 콤펙트 카르복실레이트 공중합체가 단량체 성분(A), (B), (C) 및 선택적으로 성분(D)로부터 형성되고, 단량체(A), (B), (C) 및 선택적인 단량체(D)에 대해 기술된 것과는 다른 구조 또는 기를 갖는 추가적인 단량체(즉, 추가 성분)로부터 형성될 수 있다는 것을 의미하고, 반면 "주로 구성된다"라는 용어는 문맥에 따라 달라지지만 폴리카르복실레이트 공중합체의 성분이 단량체 성분(A), (B) 및 (C)만을 사용하여 형성되거나 또는 성분(A), (B), (C) 및 (D)만을 사용하여 형성되는 것을 의미한다. 따라서, 본 발명의 추가 예시적인 방법에서, 콤펙트 카르복실레이트 공중합체는 단량체 성분(A), (B) 및 (C)만을 사용하여 형성될 수 있다.
- [0136] 성분(A)에 대한 단량체의 예로는 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 아크릴 레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 메타크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 말레이트 모노에스테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 푸마레이트 모노에스테르, N-폴리(에틸렌 글리콜) 아크릴아미드, N-폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴아미드, 폴리(에틸렌 글리콜) 비닐 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 알릴 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 메탈릴 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 이소프레닐 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 비닐옥시부틸렌 에테르를 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니고, 여기서 옥시알킬렌 반복단위의 수는 5~35, 보다 바람직하게는 8~30, 가장 바람직하게는 10~25이다.
- [0137] 성분(B)에 대한 단량체의 예로는 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 메타크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 말레이트 모노에스테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 푸마레이트 모노에스테르, N-폴리(에틸렌 글리콜) 아크릴아미드, N-폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴아미드, 폴리(에틸렌 글리콜) 비닐 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 알릴 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 메탈릴 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 이소프레닐 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 비닐옥시부틸렌 에테르를 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니고, 여기서 옥시알킬렌 반복단위의 수는 20~200, 보다 바람직하게는 25~150, 가장 바람직하게는 30~100이다. 성분(B) 중의 옥시알킬렌 반복단위의 수는 성분(A) 중의 옥시알킬렌 반복단위의 수보다 적어도 10 이상 많다.
- [0138] 단량체 성분(C)의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, C₁-C₄ 알킬 말레산 모노에스테르, N-(C₁-C₄) 알킬 말레산 모노아미드, C₁-C₄ 알킬 푸마르산 모노에스테르, N-(C₁-C₄) 알킬 푸마르산 모노아미드, 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0139] 선택적인 단량체 성분(D)의 불포화, 수용성 단량체의 예로는 아크릴 아미드, 메타크릴아미드, N-알킬 아크릴아미드, N-알킬 메타크릴아미드, N,N-디알킬 아크릴아미드, N,N-디알킬 메타크릴아미드, 비닐 알킬 에테르, 비닐 술폰산, 알릴 술폰산, 메탈릴술폰산, 3-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산, 스티렌 술폰산, 이들 산의 염, 또는

이들의 혼합물을 포함하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

- [0140] 본 발명의 또 다른 예시적인 방법에서, 단량체 성분(A), (B), (C) 및 선택적으로 성분(D)로 구성되는 콤포지트 카르복실레이트 공중합체의 활성 양은 시멘트의 중량 기준으로 0.04~0.14 중량%, 보다 바람직하게는 0.05~0.11 중량%의 양으로 시멘트와 혼합된다.
- [0141] 본 발명의 또 다른 예시적인 방법에서, 콤포지트 카르복실레이트 공중합체 이외에 적어도 하나의 추가 혼합물이 물 및 시멘트에 첨가될 수 있다. 이러한 혼합물은 글루콘산 또는 그의 염, 알칸올아민, 공기저감제, 공기연행제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 다른 예시적인 방법에서, 상기 적어도 하나의 추가 혼합물은 시멘트 및 물과 혼합하기 전에 카르복실레이트 공중합체와 혼합된다.
- [0142] 종래의 공기저감제(소포제)는 본 발명에서 고려되는 바와 같은 폴리카르복실레이트 공중합체와 조합하여 사용될 수 있고, 혼합물 배합기 또는 애플리케이션에 의해 필요하거나 요구되는 양으로 사용될 수 있다.
- [0143] 본 발명에서 사용될 수 있는 공기저감제(소포제)의 또 다른 예로서, 가트너(Gartner)의 EP 0 415 799 B1에서는 포스페이트(예를 들면, 트리부틸포스페이트), 프탈레이트(예를 들면, 디이소데실프탈레이트) 및 폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌 블록공중합체(고성능 감수제로 간주되지 않음)를 포함하는 공기저감 비이온성 계면활성제에 대해 기재하고 있다(EP 0 415 799 B1, 6면쪽, II, 40-53 참조). 다른 예로서, 가트너(Gartner)의 미국특허 제 5,156,679 호에서는 소포제로서 알킬레이트 알칸올아민염(예를 들면, N-알킬알칸올아민) 및 디부틸아미노-w-부탄올을 사용하는 것에 대해 기재하고 있다. 다윈(Darwin) 등의 미국특허 제 6,139,623 호에서는 포스페이트 에스테르(예를 들면, 디부틸포스페이트, 트리부틸포스페이트), 보레이트 에스테르, 실리콘 유도체(예를 들면, 폴리알킬실록산) 및 소포성을 갖는 폴리옥시알킬렌으로부터 선택되는 소포제에 대해 기재하고 있다. 장(Zhang) 등의 미국 특허 제 6,858,661 호에서는 안정한 혼화제를 제조하기 위해 평균 분자량 100~1,500을 갖는 3차 아민 소포제에 대해 기재하고 있다. 또 다른 예로서, 쿠오(Kuo) 등의 미국 특허 제 8,187,376 호에서는 폴리알콕시화 된 폴리알킬렌 폴리아민 소포제의 사용에 대해 기재하고 있다. 본 발명의 출원인에 의해 출원된 상기 언급된 특허문헌들은 모두 본 발명에서 참고하고 있다.
- [0144] 본 발명에서 사용될 수 있는 공기저감제의 다른 예로서, 부흐너(Buchner) 등의 미국특허 제 6,545,067 호(BASF)에서는 시멘트 혼합물의 공극률을 감소시키기 위한 부속실화 폴리알킬렌 폴리아민에 대해 기재하고 있다. 고폴크리쉬난(Gopalkrishnan) 등의 미국특허 제 6,803,396 호(BASF)에서는 저감제로서 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 단위를 함유하는 것으로 기술된 저분자량 블록 폴리에테르 중합체에 대해 기재하고 있다. 또한, 쉐ندي(Shendy) 등의 미국특허 제 6,569,924 호(MBT Holding AG)에서는 수 불용성 소포제를 용해시키기 위한 용해제의 사용에 대해 기재하고 있다.
- [0145] 따라서, 종래의 공기저감제(소포제) 조성물은 본원에 기술된 콤포지트 PC 중합체와 함께 사용될 수 있고, 그에 따라 본 발명의 추가 예시적인 방법 및 조성물은 하나 이상의 공기 저감제를 추가로 포함할 수 있을 것으로 믿어진다.
- [0146] 본 발명의 추가적인 조성물 및 방법은 하기 성분(i), (ii), (iii), (iv) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 사용하는 것을 더 포함할 수 있다:
- [0147] (i) 글루콘산 및 그의 염과 같은 비-고범위 감수제(비-HRWR);
- [0148] (ii) 알칸올아민, 예컨대 트리에탄올아민, 트리에토프로판올아민, 디에틸이소프로판올아민 또는 이들의 혼합물;
- [0149] (iii) 사용된 제1 소포제와 화학적 구조면에서 상이한 제2 소포제, 및
- [0150] (iv) 트리에토프로판올 아민 또는 디에틸이소프로판올 아민과 같은 고급 트리알칸올아민, 리그노술포네이트, 나프탈렌 술포네이트, 멜라민 술포네이트, 옥시 알킬렌-함유 비 HRWR 가소제, 옥시알킬렌-함유 수축저감제(HRWR 첨가제로서 작용하지 않음).
- [0151] 본 발명은 또한 상술한 바와 같이 콤포지트 카르복실레이트 중합체(성분 A, B, C 및 선택적으로 D로부터 제조) 및 선택적인 추가 화학 혼합물을 혼합하여 제조되는 수경성 시멘트질 조성물에 관한 것이다.
- [0152] 본 발명은 본 명세서에서 한정된 수의 실시형태를 들어 설명되었지만, 이들 특정 실시형태들은 본 명세서에서 달리 설명되고 청구되지 않는 한 본 발명의 범위를 제한하지 않는다. 설명된 실시형태들로부터 수정 및 변형이 가능하다. 보다 상세하게는, 하기 실시예는 청구된 발명의 실시형태의 특정 예시로서 주어진다. 본 발명은 실시예에 기재된 특정 세부사항에 한정되지 않는다는 것을 이해하여야 한다. 실시예 및 명세서의 나머지 부분에서 모

든 부 및 백분율은 달리 명시되지 않는 한 중량 또는 중량%를 기본으로 한다.

[0153] 또한, 특징의 성질, 측정 단위, 조건, 물리적 상태 또는 백분율을 나타내는 것과 같은 명세서 또는 청구항에 열거된 임의의 범위의 수치는 본원에 참조되거나 또는 그 수치 범위 내에서 하위 범위의 수치를 포함되는 것으로 의도된다.

[0154] 예를 들면, 하한 RL 및 상한 RU를 갖는 수치 범위가 기재될 때마다, 그 범위 내에 있는 임의의 수 R은 특정적으로 기재된다. 특히, 그 범위 내에 있는 R은 다음과 같이 특정적으로 기재된다: $R = RL + k*(RU-RL)$, 여기서 k는 1% 증가율을 갖는 1%~100 % 범위의 변수, 예를 들어 k는 1%, 2%, 3%, 4%, 5% ... 50 %, 51%, 52% ... 95%, 96%, 97%, 98%, 99% 또는 100%이다. 또한, 상기에서 계산된 R에 대한 임의의 2개 값으로 나타내지는 임의의 수치 범위도 특정적으로 기재된다.

[0155] 실시예 1

[0156] 본 실시예는 본 발명에 따라 중저 범위 감수에 사용하기 위한 콤펙트 카르복실레이트 공중합체를 제조하는 예시적인 방법을 기술한다. 가지가 3개 달린 둥근바닥 플라스크에 맨틀히터, 온도 제어기에 연결된 열전쌍 및 기계식 교반기를 설치하였다. 반응기에 규정량의 탈이온수를 넣고 아르곤 가스로 퍼지한 다음 65℃로 가열하였다. 분자량이 상이한 2개의 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸에테르 메타크릴레이트 (MPEGMA), 아크릴산(AA), 3-메르캅토프로피온산 및 탈이온수를 소정량 함유하는 용액을 미리 제조하였다. 이와는 별도로, 탈이온수 중의 과황산 암모늄 용액을 제조 하였다. 반응기의 온도가 65℃에 도달하면, 두 용액을 교반하면서 5.0 시간에 걸쳐 적가하였다. 첨가가 완료된 후, 68~70℃에서 1.0 시간 동안 더 계속 반응시킨 다음 정지시켜 상온으로 냉각시켰다.

[0157] 겔투과 크로마토그래프(GPC) 조건

[0158] 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량은 표준으로서 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG)을 사용하는 겔투과 크로마토그래피(GPC) 및 하기 분리칼럼: ULTRAHYDROGEL™ 1000, ULTRAHYDROGEL™ 250 및 ULTRAHYDROGEL™ 120 컬럼을 사용하여 측정될 수 있다. GPC 처리 조건은 다음과 같다: 용리 용매로서 1% 질산칼륨 수용액, 유속 0.6 mL/min, 주입 부피 80 µL, 컬럼 온도 35℃, 굴절률 검출.

[0159] 본 발명의 카르복실레이트 중합체 샘플 뿐만아니라 대조용 샘플의 결과를 표 1에 요약하였다. 대조용 샘플 1은 동일한 공정을 통해 합성되었고, 폴리(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트를 함유하는 반면, 대조용 샘플 2는 이소프렌릴 폴리(에틸렌 글리콜)에테르 및 아크릴산을 함유하는 시판중인 폴리카르복실레이트이다.

[0160] 표 1

샘플 ID	단량체 (A)중 PEG의 MW	단량체 (B)중 PEG의 MW	단량체 (A) [mol]	단량체 (B) [mol]	단량체 (C) [mol]	중량 평균 Mw [Da]
샘플 1	1,100	2,000	0.50	0.50	2.50	17,000
샘플 2	500	1,100	0.25	0.75	2.00	16,000
대조용 샘플 1	-	2,000	-	1.00	2.50	18,000
대조용 샘플 2	-	2,200	-	1.00	4.30	40,000

[0161]

[0162] 실시예 2

[0163] 본 실시예는 콘크리트 슬럼프를 측정함으로써 본 발명의 콤펙트 카르복실레이트 공중합체의 감수 효과를 예시한다. 하기 표 2에 나타낸 바와 같이, 3가지 상이한 혼합 비율을 이용하여 콘크리트 혼합물을 제조하였다. 물의 양은 시멘트의 종류와 양 그리고 물과 시멘트의 중량비(w/c)에 따라 달라진다. 홀심 테오도어(Holcim Theodore) 공장(미국 앨라배마 주)에서 공급한 시멘트를 기준으로 한 결과를 하기 표 3에 나타냈고, 슬럼프는 시멘트에 대한 활성 중합체의 투여량의 백분율[% s/c]의 함수로 측정되었다.

[0164] 표 2

시멘트 (lb/yd³)	650	564	517
모래 (lb/yd³)	1441	1439	1384
물 3/8" (lb/yd³)	425	425	438
물 3/4" (lb/yd³)	1275	1275	1313

[0165]

표 3

샘플 ID	시멘트 650 lbs		시멘트 650 lbs		시멘트 564 lbs		시멘트 564 lbs		시멘트 517 lbs	
	w/c= 0.38		w/c= 0.38		w/c= 0.53		w/c= 0.53		w/c= 0.60	
	투여량 [% s/c]	슬럼프 [mm]	투여량 [% s/c]	슬럼프 [mm]	투여량 [% s/c]	슬럼프 [mm]	투여량 [% s/c]	슬럼프 [mm]	투여량 [% s/c]	슬럼프 [mm]
샘플 1	0.10	6.63	0.09	3.13	0.07	6.88	0.05	5.25	0.05	6.50
샘플 2	0.10	5.00	0.09	2.88	0.07	7.25	0.05	5.13	0.05	6.63
대조용 샘플 1	-	-	-	-	0.07	6.13	0.05	4.50	0.05	5.50
대조용 샘플 2	0.10	7.88	0.09	6.63	-	-	-	-	0.05	5.75

상기 표 3에 나타난 바와 같이, 샘플 1 및 샘플 2는 동일한 중합체 투여량에서도 0.53 및 0.60의 물/시멘트 비율에서 두 대조용 샘플보다 더 높은 슬럼프를 나타냈다. 이러한 결과는, 이러한 물/시멘트 비율에서, 저분자량의 폴리(에틸렌 글리콜) 단위를 갖는 카르복실레이트 중합체의 더 큰 감수 효율을 나타낸다.

실시예 3

본 실시예에서, 본 발명의 콤팩트 공중합체의 성능은 Holcim's Ste. Genevieve 공장(미주리, 미국)에서 공급받은 상이한 시멘트로 평가되었다. 실시예 2에 기술된 시험 프로토콜을 이용하였고, 그 결과를 하기 표 4에 요약하였다.

표 4

샘플 ID	시멘트 650 lbs		시멘트 650 lbs		시멘트 564 lbs		시멘트 517 lbs	
	w/c= 0.42		w/c= 0.42		w/c= 0.53		w/c= 0.60	
	투여량 [% s/c]	슬럼프 [mm]	투여량 [% s/c]	슬럼프 [mm]	투여량 [% s/c]	슬럼프 [mm]	투여량 [% s/c]	슬럼프 [mm]
샘플 1	0.09	7.13	0.07	4.88	0.06	7	0.05	6.13
샘플 2	0.09	7.00	0.07	4.63	0.06	7.38	0.05	6.00
대조용 샘플 1	0.09	7.63	0.07	5.63	0.06	6.13	0.05	5.00
대조용 샘플 2	0.09	8.00	0.07	6.25	-	-	0.05	5.63

표 4에서는, 2개의 상이한 폴리옥시알킬렌 측쇄를 갖는 콤팩트 공중합체의 성능이 물/시멘트의 비율이 증가될 때 대조용 중합체보다 우수하다는 것을 나타낸다.

실시예 4

본 실시예에서, 본 발명의 콤팩트 공중합체의 성능은 라파지(LaFarge)의 라베나(Revena) 공장(미국 뉴욕 소재)로부터 공급받은 제3 시멘트로 평가되었다. 실시예 2에 기술된 시험 프로토콜을 이용하였고 그 결과를 하기 표 5에 요약하였다.

표 5

샘플 ID	시멘트 650 lbs		시멘트 564 lbs		시멘트 517 lbs	
	w/c= 0.42		w/c= 0.53		w/c= 0.60	
	투여량 [% s/c]	슬럼프 [mm]	투여량 [% s/c]	슬럼프 [mm]	투여량 [% s/c]	슬럼프 [mm]
샘플 1	0.09	5.50	0.06	6.00	0.05	5.50
샘플 2	0.09	5.75	0.06	5.88	0.05	5.63
대조용 샘플 1	-	-	0.06	4.13	0.05	4.88
대조용 샘플 2	0.09	7.88	-	-	0.05	5.00

이 표의 결과로부터, 물/시멘트의 비율이 증가 할 때, 본 발명의 샘플 1 및 샘플 3이 종래의 고성능 감수제(대조용 샘플 1 및 2)보다 우수하다는 것을 다시 확인하였다.

실시예 5

[0180] 본 실시예에서는 대조용 중합체와 콤펙트 공중합체의 슬럼프 유지 성능을 비교하였다. 슬럼프를 10분, 30분 및 45분 또는 50분 간격으로 측정된 것을 제외하고는 실시예 2에 기술된 시험 프로토콜을 이용하였다. 상기 언급된 3개의 상이한 시멘트(예를 들어, Holcim의 Theodore, Holcim의 Ste. Genevieve 및 LaFarge의 Ravena로부터 각각 공급받음)에 대한 결과를 하기 표 6, 7 및 8에 나타냈다.

[0181] 표 6

샘플 ID	시멘트 564 lbs			
	w/c=0.53			
	투여량 [% s/c]	슬럼프 [mm]		
		10분	30분	45분
샘플 1	0.075	8.13	6.75	5.88
샘플 2	0.075	8.38	7.00	5.63
대조용 샘플 1	0.075	7.38	5.75	4.75
대조용 샘플 2	0.075	7.13	5.88	4.63

[0182]

[0183] 표 7

샘플 ID	시멘트 564 lbs			
	w/c=0.54			
	투여량 [% s/c]	슬럼프 [mm]		
		10분	30분	50분
샘플 1	0.075	8.13	5.75	3.63
샘플 2	0.075	8.38	6.38	4.63
대조용 샘플 1	0.075	7.50	5.38	3.63
대조용 샘플 2	0.075	7.25	5.50	3.63

[0184]

[0185] 표 8

샘플 ID	시멘트 564 lbs			
	w/c=0.55			
	투여량 [% s/c]	슬럼프 [mm]		
		10분	30분	45분
샘플 1	0.06	6.63	4.88	---
샘플 2	0.06	7.00	5.25	4.13
대조용 샘플 1	0.06	6.00	4.00	---

[0186]

[0187] 이들 표로부터, 본 발명의 샘플 1 및 샘플 2가 양호한 작업성 및 슬럼프 유지 성능을 나타낸다는 것을 분명히 알 수 있다.

[0188] 본 발명의 원리, 바람직한 실시형태 및 동작 모드들은 본 명세서에서 설명되었다. 그러나, 본 명세서에서 보호받고자 하는 본 발명은 제한적이라기보다는 예시적인 것으로 간주되어야 하기 때문에, 개시된 특정 형태에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 숙련된 기술자는 본 발명의 사상을 벗어나지 않는 범위에서 명세서에 기초하여 변형 및 변경을 할 수 있다.