



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월23일  
 (11) 등록번호 10-1203476  
 (24) 등록일자 2012년11월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C04B 24/00* (2006.01) *C04B 24/02* (2006.01)  
*C04B 24/04* (2006.01) *C04B 24/08* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7007160
- (22) 출원일자(국제) 2005년09월28일  
 심사청구일자 2010년07월21일
- (85) 번역문제출일자 2007년03월29일
- (65) 공개번호 10-2007-0054232
- (43) 공개일자 2007년05월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2005/034931
- (87) 국제공개번호 WO 2006/041698  
 국제공개일자 2006년04월20일
- (30) 우선권주장  
 60/615,664 2004년10월04일 미국(US)

## (56) 선행기술조사문현

US3865601 A  
 US3885985 A  
 US5108511 A  
 US4375987 A

전체 청구항 수 : 총 26 항

심사관 : 신상훈

## (54) 발명의 명칭 완전히 내수성인 콘크리트

**(57) 요 약**

시멘트 물질에서 발수성을 향상시키기 위한 예시적 조성물은 글리콜 에테르 용매에 용해된 소수성 물질 용질을 포함한다. 따라서, 이 조성물은 비-수용액 형태로 제공된다. 시멘트질 조성물 및 시멘트질 물질을 개질하기 위한 이러한 조성물의 사용도 기재되어 있다.

(72) 발명자

베르케 닐 에스.

미국 매사추세츠 01824 첼름스포드 그레이트빌  
로드 88

오우 치아 치

미국 매사추세츠 02421 렉싱تون 스텁슨 애비뉴 12

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

용질 부분과 용매 부분이 함께 균일하게 혼합된 조성물을 수화성 시멘트질 결합제와 혼합하는 것을 포함하는 시멘트질 물질의 개질 방법으로서,

상기 조성물은 상기 시멘트질 물질에서 발수성을 향상시키는 작용을 하는 1 이상의 비누화되지 않은 소수성 물질을 갖는 용질 부분; 및 상기 시멘트질 물질에서 건조 수축을 억제하는 작용을 하는 1 이상의 글리콜 에테르를 갖는 비수성 용매 부분을 포함하고;

상기 용질 및 용매는 상기 조성물에서 95:5 내지 5:95의 비율로 존재하며;

상기 용질 및 용매 부분은, 상기 수화성 시멘트질 결합제와 혼합하기 전에, 상기 1 이상의 비누화되지 않은 소수성 물질을 상기 용매에 용해하여 균일하게 혼합됨으로써, 상기 용질 및 용매 부분이 비수성 용액 또는 물이 비연속 상으로 존재하는 혼합물을 형성하고;

상기 1 이상의 비누화되지 않은 소수성 용질 물질은 지방족 카르복시산 또는 그의 염 또는 에스테르, 지방산 또는 그의 염 또는 에스테르, 천연 또는 합성 왁스, 천연 또는 합성 오일, 실리콘 화합물, 실란 화합물, 실옥산 화합물, 나프탈렌 화합물, 멜라민 화합물, 디카르복시산 또는 그의 염, 또는 이들 중 어느 조합의 혼합물을 포함하고; 또

상기 균일하게 혼합된 용질 및 용매 조성물은, 클링커가 수화성 시멘트로 변환되는 제조 공정 동안 상기 수화성 시멘트질 결합제와 혼합되거나, 또는 구조물을 형성하는 수화성 시멘트, 콘크리트 또는 기타 시멘트질 물질에 대한 혼화제로서 상기 수화성 시멘트질 결합제와 혼합되는, 시멘트질 물질의 개질 방법.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 소수성 물질이 비-공기 연행성인 방법.

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 조성물이 조성물의 전체 부피 기준으로 0 내지 30% 의 물을 포함하는 방법.

### 청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 조성물이 물을 포함하지 않는 방법.

### 청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 용질 및 용매가 상기 조성물 중에 70:30 내지 30:70의 비로 존재하는 방법.

### 청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 1 이상의 소수성 물질 용질이 상기 조성물에 지방족 카르복시산 또는 그의 염을 포함하는 방법.

### 청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 1 이상의 소수성 물질 용질이 상기 조성물에 지방족 카르복시산의 지방족 에스테르 또는 그의 염을 포함하는 방법.

### 청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 1 이상의 소수성 물질이 화학식  $R_1-R_2$  로 표시되는 지방족 카르복시산의 유기 에스테르이며, 이때  $R_1$  은  $C_{12}-C_{18}$  지방족 카르복시산 에스테르이고, 또  $R_2$ 는 선형 또는 분기된  $C_1-C_{10}$  알킬인 방법.

### 청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 1 이상의 소수성 물질 용질이 상기 조성물에 스테아레이트, 올레아이트, 천연 산출 오일, 라우레이트, 팔미테이트, 미리스틱 에스테르, 리놀레이익 에스테르, 코코넛 오일, 캐스터 오일, 또는 그의

염 또는 혼합물을 포함하는 방법.

#### 청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 1 이상의 소수성 물질 용질이 알킬 올레아이트 에스테르, 알킬 스테아레이트 에스테르, 또는 그들의 혼합물을 포함하는 방법.

#### 청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 1 이상의 소수성 물질 용질이 상기 조성물에 부틸 올레아이트, 부틸 스테아레이트 또는 그들의 혼합물을 포함하는 방법.

#### 청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 용질이 상기 조성물에 부틸 올레아이트 및 부틸 스테아레이트를 포함하는 방법.

#### 청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 부틸 올레아이트 및 부틸 스테아레이트가 상기 조성물에 조성물의 전체 고형분 건조 중량을 기준하여 30 중량% 내지 50중량%의 양으로 존재하는 방법.

#### 청구항 14

제 1항에 있어서, 상기 1 이상의 소수성 물질이 상기 조성물에 지방족 카르복시산 또는 그의 염 또는 에스테르, 지방산 또는 그의 염 또는 에스테르, 천연 또는 합성 왁스, 천연 또는 합성 오일, 실리콘 화합물, 실란 화합물, 실온 화합물, 나프탈렌 화합물, 멜라민 화합물, 디카르복시산 또는 그의 염, 또는 그들의 혼합물을 포함하는 방법.

#### 청구항 15

제 1항에 있어서, 상기 글리콜 에테르 용매가 상기 조성물에 (i) 옥시알킬렌 글리콜; (ii) 알코올, 글리콜 또는 글리세롤의 옥시알킬렌 에테르 부가물; 또는 (iii) 그의 혼합물을 포함하는 방법.

#### 청구항 16

제 1항에 있어서, 상기 글리콜 에테르 용매가 상기 조성물에 (i) 디(프로필렌)글리콜-t-부틸 에테르, 디(프로필렌)글리콜-n-부틸 에테르 또는 그의 혼합물; 및 (ii) 경우에 따라 디(옥시프로필렌)글리콜, 디(옥시에틸렌)글리콜 또는 그의 혼합물을 포함하는 방법.

#### 청구항 17

제 1항에 있어서, 상기 1 이상의 소수성 물질 용질이 상기 조성물에 스테아레이트, 올레아이트, 천연 산출오일, 라우레이트, 팔미테이트, 미리스틱 에스테르, 리놀레이크 에스테르, 또는 그의 염 또는 혼합물을 포함하고; 또 상기 글리콜 에테르 용매가 (i) 옥시알킬렌 글리콜; (ii) 알코올, 글리콜 또는 글리세롤의 옥시알킬렌 에테르 부가물; 또는 (iii) 그의 혼합물을 포함하는 방법.

#### 청구항 18

제 1항에 있어서, 상기 1 이상의 소수성 물질이 상기 조성물에 부틸 스테아레이트 및 부틸 올레아이트를 포함하고, 또 상기 1 이상의 글리콜 에테르 용매가 (i) 디(옥시프로필렌)글리콜-t-부틸 에테르, 디(옥시프로필렌)글리콜-n-부틸 에테르 또는 그의 혼합물; 및 경우에 따라 (ii) 디(옥시프로필렌)글리콜, 디(옥시에틸렌)글리콜 또는 그의 혼합물을 포함하는 방법.

#### 청구항 19

제 1항에 있어서, 상기 1 이상의 소수성 물질이 상기 조성물에 화학식  $R^2OOC-C(R^1)(H)-(CH_2)_n-COOR^3$  을 갖는 디카르복시산 또는 그의 염이며, 이때  $R^1$  이  $C_{12}$  내지  $C_{18}$  알킬 또는 알킬렌 기이고;  $R^2$  및  $R^3$  이 수소 또는 양이온이며, 또 "n"이 1 내지 6의 정수인 방법.

**청구항 20**

제 1항에 있어서, 상기 1 이상의 용매가 상기 조성물에 공기를 방출하는 작용을 하는 방법.

**청구항 21**

제 1항에 있어서, 상기 조성물이 1 이상의 빗형 중합체 초가소제를 더 포함하는 방법.

**청구항 22**

제 21항에 있어서, 상기 1 이상의 빗형 중합체 초가소제는 폴리(옥시알킬렌) 기를 포함하며, 또 상기 빗형 중합체 초가소제는 상기 조성물의 전체 부피를 기준하여 0 내지 30% 양의 물을 포함하는 방법.

**청구항 23**

제 1항에 있어서, 상기 조성물이 조성물의 전체 부피 기준으로 5%를 초과하지 않는 양의 물을 더 포함하는 방법.

**청구항 24**

제 1항에 있어서, 상기 조성물이 비수용성 용액 형태인 방법.

**청구항 25**

용질 부분과 용매 부분이 함께 균일하게 혼합된 조성물을 수화성 시멘트질 결합제와 혼합하는 것을 포함하는 시멘트질 물질의 개질 방법으로서,

상기 조성물은 상기 시멘트질 물질에서 발수성을 향상시키는 작용을 하는 1 이상의 비누화되지 않은 소수성 물질을 갖는 용질 부분; 및 상기 시멘트질 물질에서 건조 수축을 억제하는 작용을 하는 1 이상의 글리콜 에테르를 갖는 비수성 용매 부분을 포함하고;

상기 소수성 물질은 부틸 스테아레이트, 부틸 올레이트 또는 그의 혼합물을 포함하고;

상기 글리콜 에테르는 (i) 옥시알킬렌 글리콜; (ii) 알코올, 글리콜 또는 글리세롤의 옥시알킬렌 에테르 부가물; 또는 (iii) 그의 혼합물을 포함하며;

상기 용질 및 용매는 상기 조성물에서 95:5 내지 5:95의 비율로 존재하고;

상기 용질 및 용매 부분은, 상기 수화성 시멘트질 결합제와 혼합하기 전에, 상기 1 이상의 비누화되지 않은 소수성 물질을 상기 용매에 용해하여 균일하게 혼합됨으로써, 상기 용질 및 용매 부분이 비수성 용액을 형성하고;

상기 균일하게 혼합된 용질 및 용매 조성물은, 클링커가 수화성 시멘트로 변환되는 제조 공정 동안 상기 수화성 시멘트질 결합제와 혼합되거나, 또는 구조물을 형성하는 수화성 시멘트, 콘크리트 또는 기타 시멘트질 물질에 대한 혼화제로서 상기 수화성 시멘트질 결합제와 혼합되는, 시멘트질 물질의 개질 방법.

**청구항 26**

용질 부분과 용매 부분이 함께 균일하게 혼합된 조성물을 수화성 시멘트질 결합제와 혼합하는 것을 포함하는 시멘트질 물질의 개질 방법으로서,

상기 조성물은 상기 시멘트질 물질에서 발수성을 향상시키는 작용을 하는 1 이상의 비누화되지 않은 소수성 물질을 갖는 용질 부분; 및 상기 시멘트질 물질에서 건조 수축을 억제하는 작용을 하는 1 이상의 글리콜 에테르를 갖는 비수성 용매 부분을 포함하고;

상기 소수성 물질은 지방산 또는 그의 염 또는 에스테르, 천연 또는 합성 왁스, 실리콘 화합물, 실란 화합물, 실옥산 화합물, 또는 그의 혼합물을 포함하고;

상기 글리콜 에테르는 (i) 옥시알킬렌 글리콜; (ii) 알코올, 글리콜 또는 글리세롤의 옥시알킬렌 에테르 부가물; 또는 (iii) 그의 혼합물을 포함하며;

상기 용질 및 용매는 상기 조성물에서 95:5 내지 5:95의 비율로 존재하고;

상기 용질 및 용매 부분은, 상기 수화성 시멘트질 결합제와 혼합하기 전에, 상기 1 이상의 비누화되지 않은 소수성 물질을 상기 용매에 용해하여 균일하게 혼합됨으로써, 상기 용질 및 용매 부분이 비수성 용액을 형성하고;

상기 균일하게 혼합된 용질 및 용매 조성물은, 클링커가 수화성 시멘트로 변환되는 제조 공정 동안 상기 수화성 시멘트질 결합제와 혼합되거나, 또는 구조물을 형성하는 수화성 시멘트, 콘크리트 또는 기타 시멘트질 물질에 대한 혼화제로서 상기 수화성 시멘트질 결합제와 혼합되는, 시멘트질 물질의 개질 방법.

### 청구항 27

삭제

### 청구항 28

삭제

### 청구항 29

삭제

## 명세서

### 기술분야

[0001]

본 발명은 수화성 시멘트질 조성물용 첨가제 및 혼화제, 보다 상세하게는 시멘트질 조성물에 발수성을 부여하기 위한 첨가제 및 혼화제에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002]

시멘트 페이스트, 미장용 시멘트, 모르타르 및 콘크리트와 같은 수화성 시멘트질 물질에 발수성 물질을 혼입시켜 수분 불투과도를 달성하는 것은 알려져 있다. 물과 습기 불투과성인 시멘트질 조성물은 이상적으로는 역청 코팅 또는 방수막 라미네이트와 같은 외부 도포된 수분 장벽의 적용을 필요로 하지 않는다.

[0003]

미국특허 제6,761,765 B2호 (2004년 7월 13일 특허)에서 루(Lu)는 시멘트에 발수성을 부여하는 에멀젼 혼화제를 개시하였다. 이 혼화제는 중합체, 계면활성제 및 소수성 물질을 지방족 카르복시산의 유기 에스테르 형태로 포함하였다. 상기 중합체는 바람직하게는 라텍스 중합체(예컨대 스티렌 부타디엔 공중합체 라텍스)이었다. 계면활성제는 소수성 물질을 유화시킬 수 있는 계면활성제를 포함할 수 있었고 또 가장 바람직하게는 에톡시화된 노닐 페놀이었다. 루(Lu)는 유화된 소수성 물질을 시멘트질 조성물에 혼합하면 시멘트질 매트릭스 전반에 걸쳐 뿐만 아니라 그의 표면 상에 소수성 물질을 균일하게 분포할 것이라고 추정하였다. 이것은 물이 블록, 페이버와 같은 다공성 시멘트질 구조 및 유지성 벽 단위에 들어가는 것과 벗어나는 것을 방지하는 것으로 보고되었다(Col. 4, 11. 17-24 참조).

[0004]

그러나, 유화된 소수성 물질은 오래전부터 공지되어 사용되어 왔다. 예컨대, 미국특허 제3,865,601호 및 제3,885,985호는 수불용성, 발수성 산 성분(예컨대 톨유, 유화제(예컨대 산의 염)) 및 경화시간 지연제(예컨대 수크로오스)를 함유하는 수중유(oil-in-water) 에멀젼을 포함하는 첨가제를 개시하였다. 미국특허 제5,108,511호의 배경기술에서 설명한 바와 같이, 이러한 첨가제는 물 형태에 분산될 수 있어서 과잉투여의 우려가 최소화될 수 있다. 또한 이러한 첨가제는 공기연행제와 같은 부가적 임의 성분이 포함되게 하는 형태로 제공된다. 미국특허 제4,3875,987호에 기재된 바와 같이 개선된 에멀젼 첨가제는 또한 에멀젼 안정화제(예컨대 글리콜)를 더 포함한다. 공지된 바와 같이 안정화제는 수중유 에멀젼이 선적 또는 저장되는 동안 냉동 온도에 노출될 때 파쇄되지 않게 한다(예컨대 미국특허 제5,108,511호, 칼럼 2, 11-23행 참조).

[0005]

미국특허 제5,108,511호에서, 위글랜드(Wiegland)는 수중유 에멀젼은 붕괴되면 사용될 수 없다는 것을 관찰하였다. 안정화제(글리콜과 같은)가 수성 시스템으로 사용되어도, 에멀젼은 과도한 온도 변동 및 장기간의 열적 사이클링으로 인하여 붕괴될 수 있었다. 따라서, 모르타르 시멘트에서 작업성, 가소성 및 보드 수명을 증가시키기 위하여, 위글랜드(Wiegland)는 스테아르산의 염(예컨대 스테아르산 칼슘, 스테아르산 알루미늄), 경화지연 탄수화물, 모노-, 디-, 트리- 및 테트라에틸렌 글리콜로부터 선택된 에틸렌 글리콜, 및 셀룰로오스 에테르를 포함하는 첨가제를 제안하였다. 상기 스테아르산 염은 스테아르산 및 석회 분말을 가열함으로써 비누화된 것이다.

[0006] 수중유 에멀젼 및 비누화된 금속 염(예컨대 스테아르산 칼슘)의 사용은 얼마동안은 상업화되었다. 클링커로부터 시멘트를 제조하기 위해 내부 분쇄 공정 중에 부가된 에멀젼계 발수성 향상제는 미국의 캠브릿지에 소재하는 그레이스 콘스트럭션 프로덕츠로부터 상품명 HYDROPHOBE®로 상업적으로 입수할 수 있다. 미세 분쇄된 스테아르산 칼슘 분말 형태로 제공되는 스테아르산 칼슘 혼탁액은 그레이스사로부터 상품명 DARAPEL®로 상업적으로 입수할 수 있다.

[0007] 종래기술에서 발수성을 향상시키는 기술로서, 본 발명자들은 수성 에멀젼 또는 수성 용매의 사용을 피하는 것을 제시한다.

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 요약

[0009] 본 발명은 시멘트, 미장용 시멘트, 콘크리트 및 기타 시멘트질 물질에서 발수성을 향상시키기 위한 신규한 조성물을 제공한다. 많은 경우에서, 시멘트질 물질에서 수분 투과성은 외부 도포된 방수 코팅 또는 막이 없어도 될 정도로 감소되어 물질 및 인건비의 감축을 달성하는 것이 소망되고 있다.

[0010] 본 발명의 신규 조성물은 시멘트 또는 콘크리트와 같은 시멘트질 물질과 조합되어 첨가제(예컨대 시멘트를 생성하기 위해 클링커를 내부분쇄하는 동안)로서 또는 액체-분산성 형태의 혼화제(예컨대 완성된 시멘트, 모르타르, 또는 콘크리트에 대한)로서 사용된다. 이것은 정확하고 조절가능하며 확인가능한 투여량을 선호한다.

[0011] 본 발명의 예시적 조성물은 다음을 포함한다: 시멘트질 물질에서 발수성을 향상시키기 위해 작용하는 1 이상의 소수성 물질을 갖는 용질 부분; 및 시멘트질 물질에서 건조 수축을 억제하기 위해 바람직하게 작용하는 1 이상의 글리콜 에테르를 갖는 비수성 용매 부분을 포함하며; 상기 용질 및 용매 부분은 상기 조성물에서 95:5 내지 5:95 비율로 존재하며; 상기 용질 및 용매 부분은 비-수용액 형태 또는 물이 비연속 상으로 존재하는 에멀젼 형태로 균일하게 혼합된다. 소수성 물질은 비-공기 연행 및 비누화되지 않은 것이 바람직하다.

[0012] 본 발명의 조성물은 수중유 에멀젼을 달성하기 위한 것이 아니라 비-수용액 또는 물이 비연속 상으로만 존재하는 에멀젼 형태로 사용하기 위한 것이므로, 계면활성제의 사용을 피할 수 있다. 계면활성제는 모르타르 및 콘크리트에 사용될 때 흔히 너무 많은 공기를 연행한다. 미세 마이크로기포로 분포될 때 특정 양의 공기는 모르타르 및 콘크리트에 대하여 냉동-해동 내구성을 부여할 수 있지만, 너무 많은 공기양은 수분이 통과할 수 있는 통로를 초래할 수 있다. 본 발명은 소포제 부가를 필요로 하지 않고서도 시멘트질 물질에서 더 우수한 공기량 관리를 제공하는 것으로 믿어진다.

[0013] 본 발명은 특정의 통상적인 소수성 물질이 시멘트질 조성물의 조절에 사용하기 위해 적용되도록 하며, 이들은 바람직하게는 비-공기 연행성인 물질을 포함할 것이다. 이것은 소수성 물질을 비수성 액체 담체에 용해시키는 것에 의해 달성될 수 있으며, 바람직한 종류는 특정의 글리콜 에테르와 같은 1 이상의 수축 감소 혼화제를 포함하며, 이는 이후에 더 자세하게 논의한다.

[0014] 용질 및 비수성 용매의 조합은 더 큰 온도 안정성 범위를 초래하므로 낮은 온도의 환경에서 보온 저장의 필요성을 제거한다. 이것은 통상의 에멀젼 또는 수성 혼탁액을 기본으로 한 종래의 발수성 시스템과 비교할 때 상당한 이점이다.

[0015] 예컨대, 본 발명에 사용하기에 적합한 것으로 고려되는 소수성 물질의 예는 지방족 카르복시산 또는 그의 염 또는 에스테르, 지방산 또는 그의 염 또는 에스테르, 천연 또는 합성 왁스, 천연 또는 합성 오일, 실리콘 화합물, 실란 화합물, 실옥산 화합물, 나프탈렌 화합물, 멜라민 화합물, 디카르복시산 또는 그의 염, 또는 상기의 혼합물을 포함한다.

[0016] 본 발명에 사용되는 것으로 고려되는 특히 바람직한 소수성 물질(용질)은 부틸 스테아레이트, 부틸 올레아레이트, 또는 그의 혼합물과 같은 지방산을 포함하는 반면; 바람직한 글리콜 에테르(용매)는 디(옥시프로필렌)글리콜-t-부틸 에테르 (DPTB), 디(옥시프로필렌)글리콜-n-부틸 에테르 (DPNB) 또는 그의 혼합물을 포함한다. 용매는 부가적으로 디(옥시프로필렌)글리콜(DPG), 디(옥시에틸렌)글리콜(DIEG) 또는 그의 혼합물과 같은 저분자량 글리콜을 포함한다.

[0017] 예시적 용질(소수성 물질) 및 용매(글리콜 에테르)의 더욱 자세한 설명은 이후에 제공한다.

[0018] 다량의 물 부분의 사용을 피함으로써, 본 발명의 조성물은 몇가지 이점을 실현할 것이다. 먼저, 제조자들은 수

성 에멀젼 또는 분산액 제조에 필요한 부가 단계를 피할 수 있을 뿐만 아니라 계면활성제 및 안정화제의 비용을 피할 수 있다. 또한 대용량의 수성 에멀젼 또는 혼탁액을 이루는 수송용 물의 비용을 감소시킬 것이다. 또한, 거의 없거나 전혀 없는 물 함량으로 인하여, 본 발명의 조성물은 세균 및 기타 미생물에 대해 덜 개방적으로 될 것이다.

[0019] 본 발명의 더욱 예시적 조성물로서, 물 대 시멘트 비를 저하시키고 시멘트질 조성물의 작업성 또는 유동성을 향상시키기 위해 당해 분야에 공지된 폴리(옥시알킬렌) 유형과 같은 1 이상의 벳형(comb) 중합체 초가소제를 더 부가할 수 있다. 이러한 초가소제는 소량의 물을 포함할 수 있지만, 본 발명의 조성물은 실질적으로 물을 포함하지 않는 것, 예컨대 전체 부피를 기준하여 35% 미만, 더욱 바람직하게는 15% 미만인 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명은 시멘트질 물질에서 발수성을 향상시키는 방법, 및 상기 발수성 향상 조성물을 함유하는 시멘트질 물질에도 관한 것이다. 본 발명의 다른 이점 및 특징은 이후에 기재한다.

#### 예시적 구체예의 상세한 설명

[0022] 본 발명의 조성물은, 앞서 기재한 바와 같이, 시멘트 및 시멘트질 조성물과 물질을 개질하기 위한 첨가제 또는 혼화제로서 유용하다. 따라서 본 발명은 이들에서 발수성을 향상시키기 위한 시멘트질 물질 및 방법에도 관한 것이다.

[0023] 본 명세서에서 사용하는 용어 "시멘트질 조성물" 또는 "시멘트질 물질"은 때때로 상호교환적으로 사용되며 또 "시멘트" 뿐만 아니라 오일웰 시멘트용 그라우트, 솟크리트 및 수경성 시멘트 결합제를 포함하는 콘크리트 조성물과 같은 페이스트(또는 슬러리), 모르타르 및 그라우트를 지칭한다. 용어 "페이스트", "모르타르" 및 "콘크리트"는 당해 분야의 용어이다: 페이스트는 수화성(또는 수경성) 시멘트 결합제(통상적이나 비베타적으로, 포틀랜드 시멘트, 미장용 시멘트, 모르타르 시멘트 및/또는 석고, 및 또한 석회석, 수화된 석회, 플라이 애쉬 및/또는 과립화된 고로슬래그와 같은 포줄란, 메타카올린, 벼 껍질재, 및 실리카 흄 또는 시멘트에 흔히 포함되는 기타 물질) 및 물로 구성된 혼합물이고; "모르타르"는 잔골재(예컨대 모래)를 부가적으로 포함하는 페이스트이며, 또 "콘크리트"는 거친 골재(예컨대 거친 바위 또는 자갈)를 부가적으로 포함하는 모르타르이다. 본 발명에 기재된 시멘트질 물질은 특정 시멘트질 조성물을 제조하는데 필요한 바와 같이 수경성 시멘트, 물 및 잔골재 및/또는 거친 골재와 같은 소정 양의 특정 물질을 혼합함으로써 형성한다.

[0024] 또한 용어 "시멘트"는 상술한 바와 같은 포틀랜드 시멘트 및 포줄란 이외에 알루미네이트 시멘트, 수화성 알루미나, 수화성 알루미늄 옥사이드, 콜로이드성 실리카, 산화 실리콘, 마그네시아를 포함하며 또 이들을 지칭한다.

[0025] 캐스트 또는 분무 도포된 시멘트질 혼합물을 제조하는데 사용된 물 대 시멘트(W/C) 비는 최적 발수성을 달성하는데 그리 중요하지 않으나, 적합한 W/C 비는 약 0.25 내지 약 0.60일 수 있다. 시멘트질 혼합물에 의해 형성되는 구조를 강화하고 또 그 속의 결함을 피하는데 필요한 물의 양을 최소화하는 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명의 조성물은, 시멘트, 콘크리트 또는 기타 시멘트질 물질을 개질시키기 위한 혼화제로서 사용될 때, 물을 부가하기 전, 부가하는 동안 또는 부가한 후 수화성 시멘트 결합제 물질과 조합될 수 있다. 다르게는, 본 발명의 조성물은 제조 공정 중에 내부 분쇄된 첨가제로서 부가될 수 있으며, 이때 클링커는 수화성 시멘트로 변환된다.

[0027] 본 발명의 예시적 조성물은 일반적으로 95:5 내지 5: 95, 보다 바람직하게는 70:30 내지 30:70의 비로 존재하는 1 이상의 용질 및 비수성 용매를 갖는 비-수용액으로 기재된다. 바람직하게는, 용질 및 용매 부분은 균일하게 함께 혼합되어 비-에멀젼 액체 용액을 형성한다. 보다 바람직하게는, 용질은 조성물에서 전체 건조 중량 고형분을 기준하여 70 내지 30 중량%의 양으로 조성물에 존재할 수 있다; 한편 용매는 조성물의 전체 중량을 기준하여 30 내지 70 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0028] 본 발명에 사용하기 위한 예시적 소수성 물질은 비제한적으로 지방족 카르복시산 또는 그의 염 또는 에스테르, 지방산 또는 그의 염 또는 에스테르, 천연 또는 합성 왁스, 천연 또는 합성 오일, 실리콘 화합물(실란, 실옥산), 나프탈렌 화합물, 멜라민 화합물, 디카르복시산 또는 그의 염, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 가장 바람직한 소수성 물질은 수화성 시멘트질 조성물에 혼입될 때 그 자체가 비-공기 연행성이다. 소수성 물질이 고체 형태로 용매에 혼입될 때, 용질이 용액에 용해되는 것을 용이하게 하기 위해 가능한한 미세하게 물질을 분쇄하는 것이 바람직하다.

[0029] 바람직한 소수성 물질 중에서, 지방족 카르복시산 및 그의 염 또는 에스테르, 특히 이들 카르복시산의 유기 (예

컨대 지방족) 에스테르 또는 염이 바람직하다. 바람직하게는, 지방족 카르복시산의 유기 에스테르는 화학식  $R_1-R_2$ 로 표시되며, 이때  $R_1$ 은  $C_{12}-C_{18}$  지방족 카르복시산 에스테르이고, 또  $R_2$ 는 직쇄 또는 분지된  $C_1-C_{10}$  알킬이다. 비람직한 카르복시산 에스테르는 비제한적으로 스테아레이트, 올레레이트, 천연 산출 오일(예컨대 코코넛 오일, 톨유 지방산), 라우레이트, 팔미테이트, 미리스틱 에스테르, 리놀레이크 에스테르, 및 그의 염 및/또는 혼합물을 포함한다.

[0030] 바람직한 소수성 물질은 비제한적으로 알킬 스테아레이트 에스테르, 알킬 올레레이트 에스테르, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 스테아레이트의 유기 에스테르는 화학식  $C_{17}H_{35}COOR_3$ 을 가지며 또 올레레이트의 유기 에스테르는 화학식  $CH_3(CH_2)_7=(CH_2)_7COOR_4$ 이며, 이때  $R_3$  및  $R_4$ 는 독립적으로 직쇄 또는 분지된  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬이다. 바람직한 스테아레이트는 부틸 스테아레이트이며, 또 바람직한 올레이트는 부틸 올레이트이다. 특히 바람직한 비-공기 연행성 소수성 물질로는, 부틸 올레이트 및 부틸 스테아레이트가 함께 사용된다.

[0031] 보다 일반적으로, 본 발명의 예시적 조성물은 스테아레이트, 올레레이트, 라우레이트, 팔미테이트, 미리스틱 에스테르, 리놀레이크 에스테르, 코코넛 오일, 피마자유, 톤유 지방산, 또는 이들의 염 또는 이들의 혼합물과 같은 1 이상의 소수성 물질을 포함한다. 바람직하게는 이러한 소수성 물질은 시멘트질 물질(예컨대 시멘트 모르타르 및 콘크리트)에 혼입될 때 비-공기 연행성이다. 바람직하게는, 소수성 물질은 알킬 스테아레이트 에스테르, 알킬 올레레이트 에스테르 또는 이들의 혼합물이다. 보다 바람직하게는, 소수성 물질은 부틸 올레이트(BO), 부틸 스테아레이트(BS) 또는 이들 2개의 혼합물이고, 이들은 (BO: BS) 5:1 내지 1:5 비율, 보다 바람직하게는 4:1 내지 1:2, 가장 바람직하게는 3:1 내지 1:1 비율로 사용될 수 있다.

[0032] 소수성 물질의 예는 지방산 뿐만 아니라 이들의 염도 포함할 수 있다. 예컨대, 스테아르산 칼슘 및 스테아르산 아연이 사용될 수 있으며, 또 이들은 NORAC, 인코포레이티드로부터 시중에서 구입할 수 있다(분말 형태로). 다른 예는 톤유 지방산(TOFA)으로서, 그레이스 콘스트럭션 케미컬스(미국 캠브릿지 소재)로부터 상품명 RX-901로 구입할 수 있다.

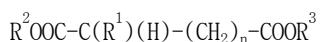
[0033] 소수성 물질의 예는 천연 왁스, 예컨대 파라핀 왁스, 세레신 왁스 및 밀납을 포함할 수 있다. 예시적 합성 왁스도 사용될 수 있다. 예컨대, 이러한 왁스는 다우 케미컬로부터 상품명 Carbowax®로 구입할 수 있다.

[0034] 소수성 물질의 예는 천연 산출 오일(예컨대 코코넛 오일, 피마자유)를 포함하며, 이들의 일부는 상술한 바와 같이 합성 오일이다.

[0035] 소수성 물질의 다른 예는 실리콘, 실란 및 실옥산이다. 예컨대 부틸트리메톡시실란 및 실란은 다우 코닝으로부터 시판되고 있다. 광범위한 유기실리콘 화합물이 다우 코닝으로부터 시판되고 있다.

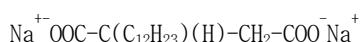
[0036] 본 발명의 목적에 적합한 것으로 보이는 다른 예시적 소수성 물질은 나프탈렌 화합물(예컨대 비스 이소프로포닐 나프탈렌, 칼슘 디(나프탈렌) 술포네이트) 및 멜라민 화합물을 포함한다.

[0037] 다른 예시적 소수성 물질은 디카르복시산 또는 그의 염이다. 이러한 물질은 하기 화학식을 갖는다:



[0039] 식중에서,

[0040]  $R^1$ 은  $C_{12}$  내지  $C_{18}$  알킬 또는 알킬렌 기이고;  $R^2$  및  $R^3$ 은 수소 또는 양이온(예컨대 나트륨, 칼륨, 리튬, 아연, 부틸임)이고, 또 "n"은 1 내지 6의 정수임. 바람직한 디카르복시산 염은 하기 화학식을 갖는 테트라프로페닐 부탄데디오딘산의 이나트륨염이다:



[0042] 예컨대, 상기 디카르복시산(DSS)의 20% 용액은 다음과 같이 글리콜 에테르 용매에 혼합될 수 있다: 45% DPTB, 45% DPG, 2% DSS 및 8% 물(이때, "DPTB"는 디(옥시프로필렌)글리콜-t-부틸 에테르이고 또 "DPG"는 디(옥시프로필렌)글리콜을 의미한다).

[0043] 본 발명에 사용하기에 적합한 것으로 보이는 예시적 글리콜 용매는 (i) 옥시알킬렌 글리콜; (ii) 알코올, 글리콜 또는 글리세롤의 옥시알킬렌 에테르 부가물; 또는 (iii) 그의 혼합물을 포함한다. 본 발명에 사용하기에 적

합한 것으로 믿어지는 예시적 옥시알킬렌 글리콜은 다음 화학식으로 표시될 수 있다:

[0044] HO(AO)<sub>n</sub>H

[0045] 식 중에서,

A는 C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> 알킬렌 기(에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등과 이들의 혼합물이며, 에틸렌 및 프로필렌이 가장 바람직하다)이고; O는 산소원자이며; 또 n은 1 내지 약 30의 정수, 보다 바람직하게는 1 내지 3이다. 특히 글리콜 분자 중의 AO 기는 동일하거나 상이할 수 있다. 이러한 글리콜의 예는 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 디(에톡시)(디프로포시)글리콜 등을 포함한다. 다른 글리콜은 분자량 약 1200까지의 폴리알킬렌 글리콜(폴리(옥시알킬렌)글리콜)이다. 이러한 글리콜 사슬을 형성하는 AO 기는 알킬렌 에테르 기의 단일 유형 또는 블록 또는 랜덤 배열일 수 있는 알킬렌 에테르 기의 혼합물을 함유할 수 있다. 옥시알킬렌 글리콜의 예는 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리(옥시에틸렌)(옥시프로필렌)글리콜 등이다.

[0047] 본 발명에 사용하기에 적합한 것으로 믿어지는 일가 알코올의 옥시알킬렌 부가물의 예는 화학식 RO(AO)<sub>m</sub>H로 표시되며, 이때 R은 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 알킬 또는 C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> 시클로알킬 기와 같은 탄화수소 기이며; A는 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 알킬렌 기이고, O는 산소원자이며 또 m은 1 내지 약 10의 정수임. 이러한 R 기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등이다. 바람직한 R기는 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 기, 예컨대 n-프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸 등이다. 본 발명의 다양한 구체예로서, R 기가 동일한 것이 바람직하다. A는 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (바람직하게는 C<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>) 알킬렌 기, 예컨대 에틸렌, 프로필렌 등 및 동일 사슬 중의 그의 혼합물이며, 또 m은 1 내지 약 10, 바람직하게는 2 또는 3이다.

[0048] 바람직한 구체예로서, 용매는 디(옥시프로필렌)글리콜-t-부틸-에테르 ("DPTB"), 디(옥시프로필렌)글리콜-n-부틸-에테르 ("DPNB") 또는 그의 혼합물, 경우에 따라 디(옥시프로필렌)글리콜("DPG"), 디(옥시에틸렌)글리콜(DEIG) 또는 그의 혼합물이다.

[0049] 따라서 본 발명의 예시적 조성물은 스테아레이트, 올레아이트, 천연 산출 오일, 라우레이트, 팔미테이트, 미리스틱 에스테르, 리놀레이크 에스테르, 또는 이들의 염 또는 이들의 혼합물을 포함하는 1 이상의 소수성 물질; 및 (i) 옥시알킬렌 글리콜; (ii) 알코올, 글리콜 또는 글리세롤의 옥시알킬렌 에테르 부가물; 또는 (iii) 이들의 혼합물을 포함할 수 있는 글리콜 에테르 용매를 포함한다. 가장 바람직한 조성물로서, 1 이상의 소수성 물질은 부틸 올레아이트 및 부틸 스테아레이트를 포함하고 또 글리콜 에테르 용매는 DPTB, DPNB 또는 그의 혼합물, 경우에 따라 저분자량 DPG 또는 DIEG이다. 이를 용매는 수화성 시멘트질 혼합물에 혼입될 때 탁월한 수축성 및 공기 방출능을 가지므로 특히 바람직하다. 따라서, 바람직한 용매는 시멘트질 물질 중의 공기를 방출하는 작용을 한다.

[0050] 본 발명의 다른 예시적 조성물은 필요에 따라 가소성, 작업성 및/또는 슬럼프성을 향상시키기 위해 통상적으로 사용할 수 있는 1 이상의 빗형 중합체 초가소제를 포함할 수 있다. 가장 바람직한 것은 부수적 폴리(옥시알킬렌) 기를 갖는 빗형 중합체 초가소제이다. 이러한 가소제는 일반적으로 공지되어 있다. 적합한 초가소제는 그레이스로부터 상품명 ADVA®로 구입할 수 있다. 초가소제는 용질 및 용매가 완전히 혼합된 후 본 발명의 조성물에 조성물의 전체 중량을 기준하여 5 내지 30 중량% 양으로 혼입될 수 있다. 폴리(옥시알킬렌) 초가소제는 제제화 또는 제조의 결과로 소량의 물을 함유할 수 있다. 그러나, 물의 전체 양은 조성물의 전체 부피를 기준하여 30 부피% 이하, 보다 바람직하게는 5부피% 이하이다.

[0051] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 에멀젼 계를 형성하는데 필요한 것으로 보이는 계면활성제 또는 기타 계면활성 물질을 포함하지 않는다. 따라서, 지방산 또는 통유 지방산의 금속염(예컨대 나트륨, 칼륨, 리튬)의 사용은 이러한 금속 염이 시멘트질 물질에 혼입될 때 공기를 연행하는 경향으로 인하여 덜 바람직하며; 또 따라서 특정의 금속 염이 소수성 물질로 사용되면, 공기 방출제를 적용하는 것이 바람직하다.

[0052] 따라서 본 발명의 예시적 방법은 수화성 시멘트질 물질에 상술한 발수성 향상 조성물을 도입하는 것에 의해 시멘트질 물질을 개질하는 것을 포함한다. 상기 기재한 바와 같이, 이들은 클링커로부터 시멘트를 제조하는 동안 첨가제로서, 또는 완성된 시멘트, 모르타르, 콘크리트 또는 기타 시멘트질 혼합물에 혼입되는 혼화제로서 혼입될 수 있다.

[0053] 이하의 실시예는 예시적 목적으로 제공된다.

## 실시예

### 실시예 1

[0054] 지방족 산 또는 지방족 카르복시산의 유기 에스테르를 글리콜 에테르에 용해시키는 것에 의해 본 발명에 따른 용액 몇 개를 제조하였다. 이들은 레이저가 액체를 통하여 빛나는 것에 의해 확인한다. (Tyndall에 의하면, 용액은 레이저 비임을 산란시키지 않는 반면에, 앤멜전 또는 분산액은 레이저 비임을 산란시킨다). 앤멜전과는 달리, 이들 용액은 46°C의 고온에서 안정하며 또 고화 온도 아래로 취하여 용융시키면 용액으로 전환될 것이다. 또한, 저온에서 점도는 표준 혼화제 펌프로 펌핑하는데 필요한 250 cP 기준 아래일 것이다. 이 데이터는 하기 표 1에 수록되어 있다. 샘플 1은 DPNB 및 DPG를 사용하여 부틸 올레아이트("BO") 및 부틸 스테아레이트 ("BS") 혼합물의 냉동점을 감소시키는 효과를 나타낸다.

**표 1**

샘플	% 성분		2 °C		5°C		46°C		
	DPNB	DPG	BO	BS	형태	점도 (cP)	형태	점도 (cP)	형태
1	38	21	20.5	20.5	HS*	-	HL**	21	HL
2	38	21	27.3	13.7	HL	23.8	HL	20.1	HL
3	38	21	30.75	10.25	HL	23.7	HL	20.5	HL
4	0	0	67	33	HS				HL
5	29.5	29.5	20.5	20.5	HS		HL		HL
6	29.5	29.5	27.3	27.7	HL		HL		HL
7	33	33	17	17	HL		HL		HL
8	33	33	22.7	11.3	HL		HL		HL

\*HS= 규질 고체/겔 ; \*\*HL= 규질 액체 용액;

DPNB= 디프로필렌 글리콜 n 부틸 에테르; DPG= 디프로필렌 글리콜

BO= 부틸 올레아이트 ; BS= 부틸 스테아레이트

[0056]

### 실시예 2

[0058] 소수성 물질이 글리콜 에테르 수축 감소 용매에 용해되어 첨가제를 얻은 본 발명의 예시적 첨가제는 콘크리트 샘플의 수분 불투과성을 향상시키는 것으로 밝혀졌다. 이러한 향상된 불투과성은 첨가제를 함유하지 않는 콘크리트 샘플과 대조적으로 물 흡수, 수축 및 전기적 도전성 감소 측면에서 확인되었다.

[0059] 이러한 향상은 높은 물 대 시멘트 비율(w/c) 뿐만 아니라 낮은 w/c 비율을 갖는 콘크리트에서도 확인되며, 이는 투과성이 적은 콘크리트의 전형적인 특징이다. 표 2는 IWC1, IWC2 및 IWC3으로 각각 나타낸 표 1로부터 조성물 1, 2 및 3에 대한 영국 흡수 시험(BS 1881 부분 122)에서 전형적인 향상을 나타낸다. 이것은 시멘트질 조성물의 내부 방수성을 달성하기 위한 혼화제를 평가하기 위한 주요 시험이며, 약 1% 이하의 값이 탁월한 것으로 간주된다.

[0060] 이러한 데이터는 IWC 혼합물은 단독으로 사용된(혼합물 10) 수축 감소 혼화제(SRA)에 비하여 더 높은 작업성과 더 낮은 초가소재 양을 나타내었고, 또 단독으로 사용된 SRA와 비교할 때 감소된 흡수 양을 나타내었고, 또 2/3 투여에서 25% 향상을 나타내었다.

표 2

혼합물	폴리카르복실레이트 초가소제 (oz/cwt)*	공기 (%)	최종 슬럼프 (in)**	UW (pcf)	영국 흡수 %
1. 대조용 0.5w/c	2.5	4	8.00	151.7	2.8515
2. 대조용 0.4w/c	6	2.4	7.00	151.7	1.8487
3. WC1 / @.5gpy	6	1.7	7.50	158.9	0.9925
4. IWC1 / @.075gpy	6	1.7	7.25	158.5	0.9819
5. IWC1 / @1gpy	5.5	1.8	4.00	157.8	0.9266
6. IWC2 / @0.5gpy	6	1.4	7.25	159.0	1.0174
7. IWC3 / @0.5gpy	6	1.5	7.25	158.5	0.9439
8. IWC2 / @0.75gpy	8	1.7	7.50	158.1	0.9338
9. IWC3 / @0.75gpy	6.5	1.7	6.50	158.2	0.9715
10. 50%DPNB/ 50%DPG@0.75gpy	12	2.4	4.00	156.4	1.2618

\* 폴리카르복실레이트 초가소제는 그레이스 콘스트리션 프로덕츠로부터 상품명 *Adva®*로 입수할 수 있었다.

\*\* 슬럼프는 작업성의 표현이며 표준 슬럼프 콘 수법을 이용하여 측정하며 나타낸 값은 4 내지 8 인치인 것으로 밝혀졌으며, 이는 마루 및 벽 적용에 사용되는 정상 콘크리트에 바람직하다

[0061]

[0062]

실시예 3

[0063]

스테아르산 칼슘 애멀젼(그레이스 Drapel® 브랜드), 부틸 올레이트 및 부틸 스테아레이트와 같은 IWCI, SRA, 및 방습성 물질을 사용하여 다양한 혼합물을 제조하였다. 방습성 물질은 건조 수축에 대하여 효과가 적었다. 실시예 2에 기재된 바와 같이, SRA는 물 흡수성 뿐만 아니라 IWC 샘플을 감소시키지 않는다.

[0064]

소수성 물질을 시멘트 또는 콘크리트에 부가하기 전에 수축 감소 혼화제(SRA)에 용해시키는 것에 의해 상승작용이 놀랍게도 발견되었고, 이는 조합된 첨가제가 소수성 물질의 별도 사용 및 SRA의 별도 사용과 대조적으로 전체적인 성분 사용양을 낮추었기 때문이다.

[0065]

또한 별도로 부가된 방습 성분에 비하여 상기 경우에서 더 적은 공기가 콘크리트에 생성된다. 이것은 내부 마루 적용에 유리하다.

[0066]

콘크리트 샘플의 투과성은 ASTM C 1202에 기재된 것과 유사한 방법으로 측정하였다. 4인치 직경 x 12인치 길이를 갖는 원통형 콘크리트 샘플의 단부를 흐르는 전류는 1분 후 60 볼트 DC에서 측정되었다. 더 높은 전류는 물 및 수분에 대한 더 높은 투과성을 갖는 콘크리트에 상응한다. 콘크리트의 물/시멘트 비를 0.5에서 0.4로 감소시키는 것은 주요한 효과를 가지며 또 스테아르산 칼슘 그 자체의 부가는 적은 향상을 나타냄이 밝혀졌다. 그러나, 본 발명의 IWC 첨가제를 갖는 콘크리트 혼합물은 현저한 강하를 나타내었다. 별도로 사용될 때 소수성 물질 또는 수축 감소 혼화제(SRA)는 본 발명의 IWC 샘플의 특정 성질과 부합되거나 초과하지만, 사용된 IWC 샘플은 전체 물질 보다 적은 양으로 사용되며 흡수, 투과성 및 보드 전반에 걸친 수축율의 바람직한 감소를 달성하였다.

**표 3**

혼합 #	혼합물	BSI 절대치	ASTM C157 진조 28일 수축 1일 진조 주행기에서 경화	공기 (%)	12일 습윤 경화에서 전류 (mA) (변형된 ASTM C1202)
04353-1	대조용 0.5w/c	2.83	0.0675	2.5	69.2
04353-2	대조용 0.4w/c	1.84		2.4	45.3
04353-3	0.4w/c 1.0galDarapel	0.96	0.0465	2.7	43.6
04353-4	0.4w/c 1.5galDarapel	0.73	0.0535	2.9	44.1
04353-5	IWC1@.5gpy	1.08	0.042	1.9	37.245
04353-6	IWC1@.75gpy	0.98	0.040	1.5	37.455
04353-7	IWC1@1gpy	0.90	0.036	1.5	34.68
04353-8	DPNB/DPG50/50)@1gpy	1.20	0.0315	1.9	38.94
04353-9	50/50BO/BS@0.5gpy	0.82	0.0515	1.7	37.535

[0067]

**실시예 4**

[0069]

탁월한 특성을 제공할 수 있는 다른 소수성 용질 물질은 나프탈렌이며, 예컨대 Ruetasolv DI이며, 이것은  $C_{16}H_{20}$ , 나프탈렌, 비스(1-메틸에틸)-(9CI)이다. 50% 디프로필렌 글리콜 t-부틸 에테르/50% 디프로필렌 글리콜에 대하여 1:2 내지 2:1로 부가될 때, 상기 나프탈렌은 레이저 광 시험에 의해 확인된 바와 같이 투명 용액을 형성하였고, 또 IWC2에서 용해성인 것으로 밝혀졌다(표 1 중의 제제 2 참조). 이를 물질을 사용하여 대조용 샘플과 대조적으로 제조된 크리트 샘플의 특성은 표 4에 수록한다. 물 대 시멘트 (w/c) 비를 약간 감소시키면 ASTM C 1585를 이용하여 측정되는 바와 같이 초기 모세관 흡수(Si)를 향상시켰다. 그러나, 본 발명의 첨가제를 적용할 때 Si에서 약간의 감소가 있을 뿐만 아니라 수축에서 현저한 감소가 있었다(w/c 비가 조금 감소된 샘플과 대조적으로).

**표 4**

제제	w/c	Si ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1/2}$ )	7일간 수분 경화 후 28일 수축율 (%)	28일 습윤 경화시 전류 (mA) (변형된 ASTM C1202)
1. 대조용 1	0.5	30.5	0.0335	55.6
2. 대조용 2	0.4	26.5	0.0245	33.9
3. 25%DPTB/ 25% DPG/ 50%Ruetasolv	0.4	10.5	0.0075	34.3
4. 66.7%DPNB/ 33.3%RUETASOLV	0.4	10.0	0.0145	31.6

[0070]

**실시예 5**

[0072]

글리콜 에테르를 사용하여 적합한 비-수중유 에멀젼을 제조함으로써 연속 액체 상 및 나프탈렌술폰산을 소수성 물질로 제공한다. 소수성 물질의 예는 NaCorr®이며, 이것은 나프탈렌술폰산, 디노닐-칼슘염 ( $C_{28}H_{44}O_3S \cdot 1/2Ca$ )의 상품명이다. 이 첨가제는 콘크리트 샘플에 적용되면 수축 및 흡수 감소 면에서 이점을 제공한다. 레이저 광 시험에 의하면 이들 제제는 글리콜 에테르에 대하여 적어도 1:2 내지 2:1 질량 비의 에멀젼임이 확인되었다. 이들은 -5 내지 +45°C 온도에서 냉동 또는 분리되지 않았다. 그레이스 콘스트럭션 프로덕츠로부터 상품명 ECLIPSE®로 입수할 수 있는 SRA를 사용하는 글리콜 에테르 수축 감소제(SRA) 중에 소수성 물질을 함유하는 샘플의 수축 및 흡수 데이터는 하기 표에 수록한다.

**표 5**

제제	7일간 습윤 경화 한 후 28일 수축율 (%)	모세관 흡수 * $C_{ab}$ (g/m <sup>2</sup> ·s <sup>0.5</sup> )
1. 대조용	0.029	13.3
2. Eclipse (1.5 gpy)	0.014	10.8
3. 25%DPTB/25%DPG/50%NaCorr	0.0165	8.93

모든 콘크리트는 0.45 w/c 이다.

\*3-인치 x 3-인치 실린더를 70°C에서 건조시키고, 21°C로 냉각시키며 또 21°C 물에 둔다.

[0073]

**실시예 6**

[0075]

형성된 안정한 용액 또는 비-수중유 에멀젼이 제공될 수 있음을 나타내기 위하여 본 발명의 다양한 제제를 시험하였다. 예시적 목적으로 제공되며 본 발명으로 부터 얻을 수 있는 모든 가능한 조합의 전부는 아닌 조합물을 하기 표 6에 나타낸다.

**표 6**

제제	성분 (%)								안정한 용액 (S) 또는 에멀젼 (E)
	DPNB	DPG	BO	BS	DPTB	Ruetasolv	NaCorr	스테아르산	
1		33.3			33.3		33.4		E
2		16.7			16.7		66.6		E
3		25			25		50		E
4		16.7			16.7		66.6		S
5		25			25		50		S
6		33.3			33.3		33.4		S
7	66.6		16.7	16.7					S
8	66.7		30	3.3					S
9	38	21	20.5	20.5					S
10	38	21	27.3	13.7					S
11	38	21	30.75	10.25					S
12	38	21	41	0					S
13	34.2	18.9	24.6	12.3		10			S
14	34.2	18.9	24.6	12.3			10		S
15	34.2	18.9	18.45	18.45			10		S
16		46.75			46.75			6.5	S
17	47.5		23.75	23.75				5	S

[0076]

**실시예 7**

[0078]

소수성 물질의 추가의 예는 DPTB 및 DPG이다. 이를 소수성 물질은 톨유 지방산(TOFA), 지방산의 금속 염(예컨대 스테아르산 아연) 및 왁스(예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 약 200 분자량, 다우 케미컬로부터 CARBOWAX로 입수)를 포함하였다. TOFA(50%)를 DPTB(25%) 및 DPG(25%)와 혼합하여 실온에서 안정한 혼합물을 형성하였다(%는 중량 기준임). 스테아르산 아연(5.6%)을 DPTB(47.2%) 및 DPG(47.2%)와 혼합하여 실온에서 안정한 혼합물을 얻었다. 왁스(33.4%)를 DPTB 및 DPG(각각 33.3%)와 혼합하여 실온에서 안정한 혼합물을 제공하였다.

[0079]

**실시예 8**

[0080]

본 발명의 예시적인 안정한 용액은 소수성 물질, 약 1000 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜을 디(옥시프로필렌)글리콜-t-부틸 에테르(DPTB) 및 디(옥시프로필렌)글리콜(DPG)에서 하기 비율로 조합함으로써 제조하였다: 47.15% DPTB, 47.15% DPG, 및 5.7% PEG. PEG는 다우 케미컬로부터 상품명 CARBOWAX 1000으로 입수할 수 있었다.

[0081]

**실시예 9**

[0082]

본 발명의 다른 예시적인 안정한 용액은 화학식  $\text{Na}^+ \text{OOC-C(C}_{12}\text{H}_{23})(\text{H})-\text{CH}_2-\text{COO}^- \text{Na}^+$ 를 갖는 테트라프로페닐 부탄데

디오덕산의 이나트륨염의 20% 용액을 DPTB 및 DPG에 용해시켜 최종 용액이 다음 조성을 갖도록 함으로써 제조하였다: 45% DPTB, 45% DPG, 2% DSS 및 8% H<sub>2</sub>O. 다른 용액도 제조하며 이것 또한 안정한 것으로 밝혀졌고 이것은 또한 다음 조성을 갖는다: 35% DPTB, 35% DPG, 6% DSS 및 24% H<sub>2</sub>O. 소수성 물질의 양의 증가는 수용액의 사용없이(물이 전혀 용액에 도입되지 않을 것임)도 또한 작용할 수 있을 것이라 믿어진다.

[0083] 실시예 10

[0084] 실란(예컨대 다우 코닝사로부터 상품명 Z-2306로 입수하는 이소부틸트리메톡시실란)을 용매에 혼입시킴으로써 다음 조성을 갖는 본 발명의 다른 예시적 안정한 용액을 얻었다: 29.4% DPTB, 29.4% DPG, 및 41.2% Z-2306. 이 것은 실온에서 투명 용액이다.

[0085] 상술한 실시예 및 구체예는 예시적 목적으로 제공된 것이며 본 발명의 범위를 제한하는 것이 아니다.