(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C04B 24/28

(45) 공고일자 2001년01월15일
(11) 등록번호 10-0273606
(24) 등록일자 2000년09월04일

(21) 출원번호 10-1994-0700901
(22) 출원일자 1994년03월21일
번역문제출일자 1994년03월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP 93/01910
(86) 국제출원일자 1993년07월20일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 덴마크 스페인 그리스 모나코 포르투갈
국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 헝가리 일본 대한민국 노르웨이 캐나다 폴란드

(65) 공개번호 특1994-0702471
(43) 공개일자 1994년08월20일
(87) 국제공개번호 WO 94/02428
(87) 국제공개일자 1994년02월03일

(30) 우선권주장 9215600.9 1992년07월22일 영국(GB)
9226411.8 1992년12월18일 영국(GB)

(73) 특허권자 엠비티 홀딩 아크티엔게젤샤프트 존 안쏘니 맥스티아
스위스 8068 취리히 불칸스트라세 110엠비티 홀딩 아크티엔게젤샤프트
살바토르 발렌티
스위스 8068 취리히 불칸스트라세 110
(72) 발명자 조제프 프란츠 데르스
오스트리아연방 아-1080 비엔나 알베르트가세 47/24
톰 멜바이
스위스연방 체하-8048 쮜리히 바데너스트라세 650
오드 마그누스 트유굼
노르웨이왕국 달 모그레이나 2072
살바토레 발렌티
스위스연방 체하-4102 비닝겐 임 레위첼 37
(74) 대리인 김창세, 장성구

심사관 : 김용정

(54) 가공성 시멘트 조성물

요약

수용성 폴리(알킬렌 옥사이드) 및 β-나프탈렌 설포네이트-포름알데하이드 축합물을 각기 따로 첨가하고, 리그노설포네이트, 멜라민 설포네이트-포름알데하이드 축합물, 카복실레이트 및 특정 스티렌-말레산 무수물 공중합체 중에서 선택된 가소제 또는 초가소제를 또한 첨가하여 콘크리트 또는 모르타르의 슬럼프를 개선하기 위한 방법. 상기 방법은 숏크리트 작업에서 유용하다.

명세서

[발명의 명칭]

가공성 시멘트 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 시멘트 조성물, 특히 슬럼프(slump) 특성이 개선된 시멘트 조성물에 관한 것이다.

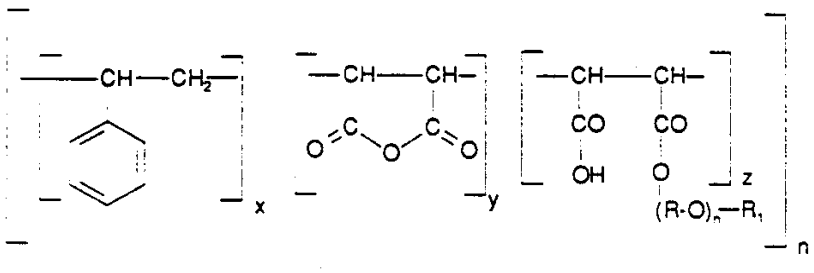
콘크리트 또는 모르타르와 같은 시멘트 조성물의 가공성 측정을 위한 가장 오래되고 널리 사용되는 평가 방법은 ASTM C143에서 정의 한 슬럼프 시험(slump test)이다. 원추대형 (frusto-conical)의 시멘트 조성물 더미를 탁자 위에서 성형한 후 주형을 제거하는데, 이때, 원형 더미의 꼭대기에서 탁자까지의 높이와 더미가 흘러내린 수준에서 탁자까지의 높이의 차이가 슬럼프이다. 슬럼프가 클수록 가공성이 좋다.

특정 조건에서 장기간 동안 충분한 슬럼프를 유지하는 건은 어려우며 시멘트 조성물이 너무 빨리 슬럼프를 잃고 적절한 곳에 놓이기 전에 경화되어 불만족한 결과를 얻게 될 수 있다. 본 기술분야에 공지된 가소제 및 초가소제는 이 문제를 개선할 수 없다.

현재, 특정 물질의 첨가로 상당 기간동안 시멘트 조성물의 슬럼프를 유지시키는 것이 가능함이 밝혀졌다. 본 발명은 분자량 100,000 내지 8,000,000의 수용성 폴리(알킬렌 옥사이드) 및 리그노설포네이트, 멜라민 설포네이트 포름알데하이드 축합물, 폴리카복실레이트 및 하기 (a) 및 (b)중에서 선택되는 유리 산 또는 염 형태의 스티렌-말레 산 무수물-계의 공중합체(이후 SMA 공중합체라 칭함)로 구성되는 군중에서 선택되는 가소제 또는 초가소제의 첨가를 포함하는, 시멘트 조성물의 가공성을 유지시키기 위한 방법을 제공한

다:

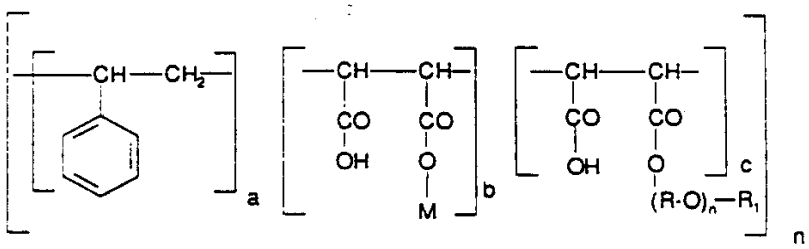
(a) 하기의 단량체 단위의 유형과 수를 갖는 스티렌-말레 산 무수물-계 공중합체:



(상기식에서, R은 C_{2-6}알킬렌 라디칼이고, R_1은 C_{1-20}알킬-, C_{6-9}사이클로알킬-, 또는 페닐기이고, x,y 및 z는 0.01 내지 100의 수이고, m은 1 내지 100의 수이고, n은 10 내지 100의 수이나,

단, i) x 대 (y + z)의 비는 1: 10 내지 10:1이고, ii) z:y의 비는 3:1 내지 100:1이고, iii) m + n은 15 내지 100이다) 및

(b) 하기의 단량체 단위의 유형과 수를 갖는 스티렌-말레 산 무수물-계의 공중 합체:



(상기식에서, M은 수소 또는 소수성 폴리알킬렌 글리콜 또는 폴리실록산의 잔기이고; R,R_1,m 및 n은 상기 정의한 바와 같고; a,b 및 c는 1 내지 100의 수이나,

단, i) a 대 (b+c)의 비는 1:10 내지 10:1이고, ii) c:b의 비는 5:1 내지 100:1이고, iii) m + n은 15 내지 100이다).

본 발명은 또한 상기 정의한 바와 같은 폴리알킬렌 옥사이드 및 상기 정의한 바와 같은 가소제 또는 초가소제의 혼합들을 포함하는, 시멘트 조성물에서 사용하기 위한 혼합물을 제공한다.

본 발명은 또한 상기 정의한 바와 같은 폴리(알킬렌 옥사이드) 및 가소제 또는 초가소제의 첨가로, 변화된 슬럼프 특성을 갖는 콘크리트 또는 모르타르 혼합물을 제공한다.

주어진 콘크리트 또는 모르타르 혼합물이 이동되거나 작업 중일때 적절한 슬럼프를 갖는 것 뿐만 아니라, 이 슬럼프가 쉽게 감소되는 것도 또한 중요하다. 이러한 것의 가장 좋은 예는 "숏크리트(shotcrete)"라고 알려진 분무용 콘크리트이다. 이때 콘크리트는 펌핑될 수 있어야 하고(상당한 슬럼프가 필요한 상태), 이것이 기재 위에 분무되었을 때는 매우 빨리 경화되어야 한다(거의 슬럼프가 없는 상태).

이외에도 콘크리트의 슬럼프 특성을 완전히 변화시키는 것이 유리한 용도가 많이 있다. 그러나 현재까지, 슬럼프의 급격한 변화는 촉진제의 첨가나 또는 첨가 혼합물과 시멘트 간의 반응에 영향을 주는 다른 방법에 의해서만 가능했었다.

본 발명의 특정 실시태양는 시멘트의 경화에 영향을 주지 않고 비교적 간단한 작업에 의해서 시멘트 조성물의 슬럼프 특정을 큰 값에서 작은 값으로 완전히 변화시킬 수 있음을 보여준다. 그러므로 본 발명은 시멘트 혼합물에 상기 정의한 바와 같은 수용성-폴리(알킬렌 옥사이드), 상기 정의한 바와 같은 가소제 또는 초가소제, 및 β-나프탈렌 설포네이트-포름알데하이드 축합물("BNS")의 첨가를 포함하는, 시멘트 혼합물의 슬럼프 변화방법을 또한 제공한다(이때, 폴리(알킬렌 옥사이드) 및 BNS는 각기 따로 첨가되고, 이중의 하나는 본 시멘트 조성물의 최종 사용 전에 첨가된다).

본 발명은 또한 상기 정의한 바와 같은 수용성-폴리(알킬렌 옥사이드)를 리그노설포네이트, 멜라민설포네이트-포름알데하이드 축합물, 폴리카복실레이트 및 SMA 공중합체 중에서 선택되는 적어도 하나의 가소제 또는 초가소제와 함께 콘크리트 또는 모르타르 혼합물의 슬럼프를 감소시키기 위한 첨가제로서 사용하기 위한 BNS의 용도를 제공한다.

본 발명은 또한 폴리(알킬렌 옥사이드), BNS 및 상기 정의한 바와 같은 가소제 또는 초가소제를 그의 사용 설명과 함께 포함하는, 콘크리트 또는 모르타르 혼합물의 슬럼프를 감소시키기에 적합한 제품을 제공한다.

본 발명에 사용하기 적합한 폴리(알킬렌 옥사이드)는 본 기술 분야에 공지된 적절한 물질로부터 선택될 수 있다. 이 물질이 수용성이어야 한다는 조건은 이 물질이 적어도 높은 비율의 옥시에틸렌 단위를 포함해야 함을 의미한다. 상기 물질이 순수한 폴리(에틸렌 옥사이드)인것이 바람직하다. 또한 상기 물질의 분자량이 2,000,000 내지 5,000,000의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 본 발명의 작업에 유용한 전형적인

시판 생성물은, 예를 들어, 유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱스 캄파니, 인코포레이티드(Uinion Carbide Chemicals and Plastics, Inc.)의 “폴리옥스(Polyox)”(상표명)이다.

본 발명의 특히 바람직한 실시 태양에 있어서, 상기 폴리(알킬렌 옥사이드)는 알킬 또는 하이드록시 알킬 셀룰로즈에 의해 부분적으로 대치된다.

본 발명이 사용하기 위한 알킬 또는 하이드록시알킬 셀룰로즈는 본 기술 분야에 공지된 어떠한 (하이드록시)알킬 셀룰로즈일 수 있다. 메틸, 에틸 및 하이드록시에틸 셀룰로즈와 같은 수많은 상기 물질이 시판되고 있다. 메틸 셀룰로즈가 바람직한 물질이다.

폴리 (알킬렌 옥사이드)와 함께 리그노설포네이트, 멜라민 설포네이트-포름알데하이드 축합물, 폴리 카복실레이트 및 SMA 중에서 선택되는 적어도 하나의 가소제 또는 초가소제의 사용은 필수적이다. 가소제 또는 초가소제는 시멘트 혼합물의 수분 함량을 상당히 감소(보통 30%까지)시킬 수 있는 물질이다. 이것은 예를 들어 “Concrete Admixtures Handbook”(ed. Ramachandran, Noyes 1984) 또는 “Concrete”(Mindess & Young, Prentice-Hall 1981)에 설명되어 있는데, 상기 내용은 본 원에서 참고로 인용되었다. 본 기술 분야에 공지된 초가소제의 상세한 내용은 예를 들어, Ramachandran pp 211 내지 213에 설명되어 있다.

본 발명의 목적에 바람직한 (초)가소제인 SMA 공중합체는 유럽 특허 공개 공보 제 0 346 449호 및 독일 특허 공개 공보 제 41 42 388호에 기술되어 있다(상기 내용은 본 원에서 참고로 인용되었다).

본 발명에 사용하기 위한 BNS는 콘크리트 산업에서 초가소제로 널리 사용되는 상용 물질이다. 본 발명의 조성물 중에서 BNS가 초가소제로서 사용되지 않는 것이 본 발명의 특징이다. 이것은 분말의 형태로 사용될 수 있지만, 나트륨 염 형태의 활성물질을 약 40 % 포함하는 수용액 형태로 사용되는 것이 바람직하다.

폴리(알킬렌 옥사이드) 및 (하이드록시)알킬 셀룰로즈(존재하는 경우) 및 가소제 또는 초가소제(하기 서술하는 바와 같이 순서대로 첨가)와 BNS의 혼합물은 시멘트 조성물이 장기-지속 유동성(높은 슬럼프)을 가진 직후 급속히 경화되는(낮은 슬럼프) 성질을 갖도록 한다. 멜라민 설포네이트-포름알데하이드 축합물과 같은 종래의 가소제 또는 초가소제가 단독으로 사용되었을 때는 좋은 가소 효과를 갖지만, 빠른 시간 내에 이 성질을 잃어버리고 슬럼프가 높은 값에서 낮은 값으로 빨리 변한다.

본 발명의 사용 방법은 폴리(알킬렌 옥사이드) 및 BNS중의 하나를 적절한 단계에서 시멘트 조성물에 혼합(“최초 첨가”)시키고 남은 물질을 최종 사용전에 첨가, 혼합(“최종 첨가”)시키는 것이다. 이 최종 첨가가 수행되는 정확한 시간은 혼합물의 성질과 작업의 요구조건에 따라 달라지지만 당업자에 의해 쉽게 결정될 수 있다. 콘크리트가 종래의 혼합기로부터 분출되는 경우, 두번째 첨가 물질은 유출 직전에 첨가, 혼합된다. 콘크리트 또는 모르타르 분말 경우, 두번째 첨가 물질은 분사 노즐로 주입된다.

상기 물질들은 어떠한 순서로도 콘크리트 혼합물에 첨가될 수 있는데, 즉 폴리(알킬렌 옥사이드) 및 (존재하는 경우)(하이드록시)알킬 셀룰로즈를 혼합물에 혼입시키고 BNS를 최종 사용 직전에 혼합물에 첨가할 수 있으며, 그 반대 순서일 수도 있다. BNS를 마지막에 첨가하는 것이 바람직하다. 가소제 또는 초가소제는 언제라도 첨가될 수 있지만 폴리(알킬렌 옥사이드)와 동시에 첨가하는 것이 바람직하며, 폴리(알킬렌 옥사이드)와 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

폴리(알킬렌 옥사이드) 및 가소제 또는 초가소제를 먼저 첨가하고 BNS를 나중에 첨가하는 것이 또한 바람직하다. 이것은 가장 장시간동안 최대의 슬럼프를 얻을 수 있는 장점을 갖고 있다.

폴리(알킬렌 옥사이드)(경우에 따라 (하이드록시)알킬 셀룰로즈를 함유함) + 초가소제 및 BNS를 상술한 바와 같이 혼합사용하여 비교적 장시간의 높은 슬럼프에서 낮은 슬럼프로의 빠른 변화를 얻을 수 있는 것이 본 발명의 특징이다. 최종 첨가의 단계에서의 슬럼프의 감소가 매우 빨라, 대부분의 목적에 있어서는 촉진제의 첨가가 불필요하다. 빠른 강도 변화가 필요한 콘크리트의 경우에 있어서만, BNS와 촉진제의 혼합물이 노즐로 주입된다.

본 발명의 작업시 사용되는 물질의 상대적인 양 및 시멘트 조성물 양과의 관계는 혼합물의 조성, 혼합물의 용도, 적용 방법, 요구되는 슬럼프 특성의 변화 속도 및 요구하는 최초 및 최종 슬럼프에 따라 넓은 범위에서 다양할 수 있다. 주위 온도와 같은 기타 요인들도 필요한 비율에 영향을 미칠 수 있다.

부차적 실험에 있어서, 당업자들은 주어진 경우에서 적합한 비율을 쉽게 결정할 수 있다. 일반적인 기준으로, 시멘트 중량을 기준으로 폴리(알킬렌 옥사이드) 0.001 내지 0.01 중량 % 및 BNS(활성 물질로서 계산됨) 0. 1 내지 1.5 중량%가 사용될 것이다. (하이드록시)알킬 셀룰로즈가 사용되는 경우, 폴리(알킬렌 옥사이드)를 50중량%까지 대체할 수 있다.

폴리(알킬렌 옥사이드) 및 (하이드록시)알킬 셀룰로즈(존재하는 경우) 대 BNS의 비율은 1:100 내지 1:30일 것이다.

가소제 또는 초가소제는 시멘트 중량의 0.03 내지 0.5 중량%(활성 물질로서 계산됨)의 비로 첨가된다.

또한 바람직한 실시 태양에 있어서, 본 발명은 상기 정의한 바와 같은 SMA 공중합체 및 2,000,000 내지 5,000,000의 분자량을 갖는 폴리(에틸렌 옥사이드)를 30:1 내지 4:1의 비율로 포함하는, 배치 방식의 시멘트 혼합물에 첨가하기 위한 첨가제를 제공한다.

광범위한 콘크리트 혼합제(admixtures)를 혼합물에 첨가(사용전 두번째 물질의 첨가전에)하는 것이 가능하다. ASTM C125의 정의에 따르면, 혼합제란

“콘크리트 또는 모르타르의 성분으로서 사용되고, 배치의 혼합 과정동안 또는 혼합하기 바로전에 배치에 첨가되는 물, 골재 및 수성 시멘트 이외의 물질”이다(예를 들어 상기 언급한 “Concrete” 및 “Concrete Admixtures Handbook”을 참조).

상기 혼합제의 실례로는 인산 나트륨 및 특히 바람직하게는 포스폰 산 유도체, 특히 유럽 특허 공개 공보 제 0 324 501호(상기 내용은 본 원에 참고로 인용되었다)에 설명된 DEQUEST란 상표명의 화합물과 같은 지

연제가 있다.

앞에서 지적한 바와 같이, 빠른 경화를 위해 반드시 촉진제를 첨가해야하는 것은 아니다. 그러나 숏크리트의 경우, 규산 염(보통 규산 나트륨(“물 유리”)) 및 알루민산 염과 같이 공지된 촉진제를 시멘트 중량을 기준으로 약 2 내지 8 중량%의 양으로 첨가시키는 것이 바람직하다. 그러므로 BNS와 규산 염 및/또는 알루민산 염의 혼합물은 본 발명의 또 다른 특징이다.

이와 관련하여 바람직한 혼합제는 규산 나트륨(30-45 % 용액) 8부, 40 % BNS 수용액 1 부 및 물 1 부의 혼합물이다.

본 발명은 일반적으로 모든 시멘트 조성물에 적용 가능하지만, 장기간의 가공성 및, 또는 초기 높은 슬럼프에서 최종 낮은 슬럼프로의 비교적 빠른 변화가 요구되는 상황에서 제조되고 사용된다. 특히 예를 들어 보다 적은 반동, 존재하는 임의의 강화섬유의 우수한 배열 및 보다 높은 강도를 갖는 섬유 숏크리트를 포함하는, 영구적인 최종 내장을 위한 분사용 콘크리트(숏크리트)에 유용하다. 이것은 또한 분사가능한 요변성 회반죽 모르타르(thixotropic plastering mortar), 유출가능한 수선용 모르타르, 골조형성용 콘크리트 및 도로포장용 콘크리트에 적용가능하다.

본 발명은 하기의 실시예를 참조하여 더 설 명 될 것이며, 실시예에서 사용된 부는 중량에 의한다.

[실시예 1]

[암반 지지용 분사 콘크리트(습식 방법)]

시멘트 410부, 실리카 퓨움 25 부, 모래(0-8 mm) 1480 부, 안정화제 (포스폰 산 유도체) 0. 6 중량 %(시멘트 기준), 20 부의 스티렌-말레 산 에스테르의 공중합체와 1.5 부의 폴리(에틸렌 옥사이드)-유니온 카바이드사의 폴리옥스 WSR 301-의 혼합물 2 부, 리그노설포네이트 1 부 및 0.5의 비율(물/시멘트 + 모래)을 맞추기 위한 양만큼의 물을 포함하는 혼합물을 제조하여, 일반적인 방법으로 호스를 통해 노즐로 펌프하고, 규산 나트륨(36 % 수용액) 8 부, β-나프탈렌 설포네이트-포름알데하이드 축합물 수용액(40 %) 1 부 및 물 1 부를 제한하는 활성제 혼합물을 시멘트 중량의 3%로 첨가한다.

25 cm의 초기 슬럼프가 1.5 시간동안 변화없이 유지된다. 그렇지만 상기 혼합물은 감소된 반동 및 높은 초기 강도를 갖고 일반적인 방법으로 2시간 내에 분사될 수 있다.

[실시예 2]

[분사용 섬유 콘크리트]

450부의 시멘트, 36부의 실리카 퓨옴, 1400 부의 모래(0-8 mm), 8 부의 상기 실시예 1에서 언급한 혼합물, 50 부의 40 mm섬유 및 물 대 시멘트 및 실리카 퓨움의 비율을 0.41(W/C+S)로 맞추기 위한 양만큼의 물을 함유하는 혼합물을 제조하고 일반적인 방법으로 펌프한다. 4중량%(시멘트 중량을 기준으로)의 상기 실시예 1에서 언급한 활성제 혼합물을 노즐에 첨가한다.

본 혼합물의 사용으로 높은 섬유 반동을 감소시킬 수 있고, 인성 I_{30}을 증가시킬 수 있다.

[실시예 3]

[핸드스프레이용 수선 모르타르]

[혼합물 조성]

시멘트	450부
실라카 퓨움	25 부(치밀화된 분말)
모래(Dmax 6mm)	1480 부
리그노설포네이트	3 부
안정화제	1 부
(포스폰산 유도체)	
실시예 1의 혼합물	4부
물/시멘트+실리카 퓨움	0.45

이동 중 배치가 혼합될 때, 24 cm의 슬럼프가 변화없이 유지되었다. 분사 전에, 2중량%(시멘트 중량을 기준으로)의 실시예 1의 활성화제 혼합물을 첨가한다.

[실시예 4]

[봅 트랙(bob track) 분사용 모르타르]

시멘트	400Kg
실리카 퓨움	10Kg
모래(0-8 mm)	1670Kg
중합체 첨가제	시멘트 중량의 3%(12.5 Kg)
(폴리비닐 아세테이트 분말)	
폴리프로필렌 섬유	1Kg

18 mm 강 섬유(steel fiber) 60Kg

실시예 1의 혼합물 8Kg

안정화제 시멘트 중량의 0.6%(2.5 Kg)

(포스폰 산 유도체)

물/시멘트+실리카 퓨옴 0.45

실시예 1의 활성제(시멘트+실리카 중량의 4 %)를 노즐에 첨가한다.

[실시예 5]

21 cm의 슬럼프를 갖는 숏크리트는 하기의 성분을 혼합하여 제조된다:

시멘트 400Kg

실리카 퓨움 30Kg

모래(0-8 mm) 1700Kg

안정화제 2.8 Kg

(포스폰 산 유도체)

실시예 1의 혼합물 5 Kg

물/시멘트+실리카 퓨움 0.5

β-나프탈렌 설포네이트-포름알데하이드 축합물의 40 %용액을 노즐에 첨가한다(시멘트+실리카 퓨움 중량의 1 %).

상기 방법은 수직 기재 위에 두터운 층을 분사가능하게 한다.

[실시예 6]

하기의 성분을 포함하는 회반죽 모르타르(plastering mortar)는 우수한 유동적 점조도를 갖는다:

시멘트 20 Kg/㎥

모래(0-4 mm) 1800 Kg/㎥

실시예 1의 혼합물 2 Kg/㎥

물/시멘트 0.5

분산할 때, 실시예 5에서 사용된 용액을 시멘트 중량의 1.5 %의 양으로 분사 노즐에 첨가한다.

[실시예 7]

유동성 그라우트/수선 모르타르는 하기의 성분을 혼합하여 제조된다:

시멘트 45.4 부

모래 48.7 부

산화 칼슘 3.2 부

실리카 퓨움 2.0 부

BNS* 분말 0.6 부

소포제 0.1 부

물/시멘트+실리카 퓨움 0.5

분사할 때, 폴리옥스 WSR 301의 1 %용액을 시멘트 중량의 2 %의 양으로 노즐에 첨가한다.

*BNS는 β-나프탈렌 설포네이트-포름알데하이드 축합물이다.

[실시예 8]

실시예 1에서 사용된 폴리 에틸렌 옥사이드 중 0.75 부를 0.75 부의 하이드록시에틸 셀룰로즈로 대체함을 제외하고는 실시예 1을 반복한다.

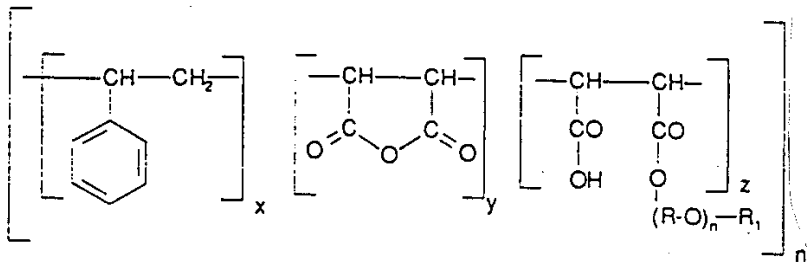
생성된 조성물의 슬럼프 성능은 실시예 1의 조성물과 유사하다.

(57) 청구의 범위

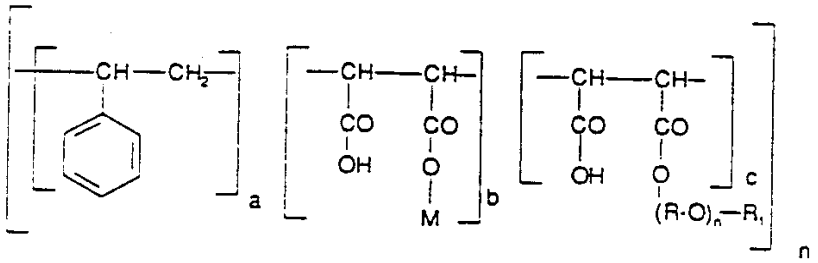
청구항 1

100,000 내지 8,000,000의 분자량을 갖는 수용성 폴리(알킬렌 옥사이드) 및 β-나프탈렌 설포네이트, 설포네이트-포름알데하이드 축합물을 각기 따로 시멘트 혼합물에 첨가하고, 두 번째 화합물의 첨가를 콘크리트 또는 모르타르의 최종-사용 전에 행하고, 두 번째 첨가하기 전에 리그노설포네이트, 멜라민 설포네이트-포름알데하이드 축합물, 카복실레이트 및 하기 (a) 및 (b)중에서 선택되는 유리산 또는 염 형태의

스티렌-말레 산 무수물-계의 공중합체(“말레 산 공중합체”) 중에서 선택된 적어도 하나의 가소제 또는 초가소제(“회합된 가소제”)를 또한 첨가함을 포함하는, 시멘트 혼합물의 슬럼프를 조절하는 방법: (a) 하기의 단량체 단위의 유형과 수를 갖는 스티렌-말레 산 무수물-계 공중합체:



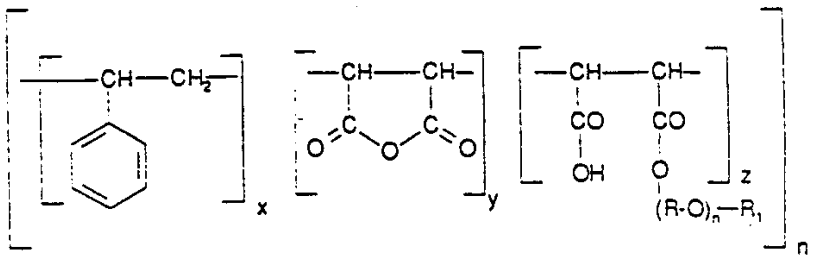
(상기식에서, R은 C_{2-6}알킬렌 라디칼이고, R_1은 C_{1-20}알킬-, C_{6-9}사이클로알킬-, 또는 페닐기이고, x,y 및 z는 0.01 내지 100의 수이고, m은 1 내지 100의 수이고, n은 10 내지 100의 수이나, 단, i) x 대 (y + z)의 비는 1: 10 내지 10:1이고, ii) z:y의 비는 3:1 내지 100:1이고, iii) m + n은 15 내지 1000이다) 및 (b) 하기의 단량체 단위의 유형과 수를 갖는 스티렌-말레 산 무수물-계의 공중 합체:



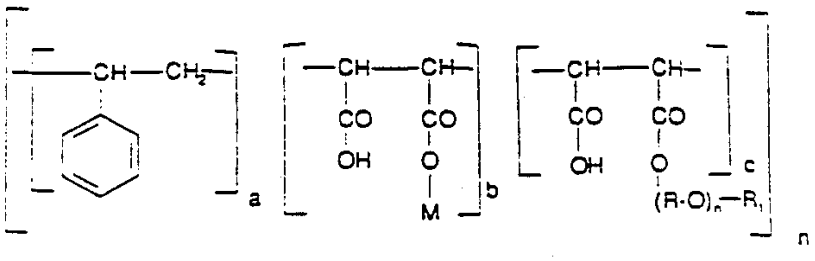
(상기식에서, M은 수소 또는 소수성 폴리알킬렌 글리콜 또는 폴리실록산의 잔기이고, R,R_1,m 및 n은 상기 정의한 바와 같고; a,b 및 c는 1 내지 100의 수이나, 단, i) a 대 (b+c)의 비는 1:10 내지 10:1이고, ii) c:b의 비 는 5:1 내지 100:1이고, iii) m + n은 15 내지 100이다).

청구항 2

100,000 내지 8,000,000의 분자량을 갖는 수용성 폴리(알킬렌 옥사이드) 및 리그노설포네이트, 멜라민 설포네이트-포름알데하이드 축합물, 카복실레이트 및 하기 (a) 및 (b)중에서 선택되는 유리산 또는 염 형태의 스티렌-말레 산 무수물-계의 공중합체(“말레 산 공중합체”) 중에서 선택되는 가소제 또는 초가소제를 첨가함을 포함하는, 시멘트 혼합물의 슬럼프를 유지시키는 방법: (a) 하기의 단량체 단위의 유형과 수를 갖는 스티렌-말레 산 무수물-계 공중합체:



(상기식에서, R은 C_{2-6}알킬렌 라디칼이고, R_1은 C_{1-20}알킬-, C_{6-9}사이클로알킬-, 또는 페닐기이고, x,y 및 z는 0.01 내지 100의 수이고, m은 1 내지 100의 수이고, n은 10 내지 100의 수이나, 단, i) x 대 (y + z)의 비는 1:10 내지 10:1이고, ii) z:y의 비는 3:1 내지 100:1이고, iii) m + n은 15 내지 1000이다) 및 (b) 하기의 단량체 단위의 유형과 수를 갖는 스티렌-말레 산 무수물-계의 공중합체:



(상기식에서, M은 수소 또는 소수성 폴리알킬렌 글리콜 또는 폴리실록산의 잔기이고; R,R_1,m 및 n은 상기

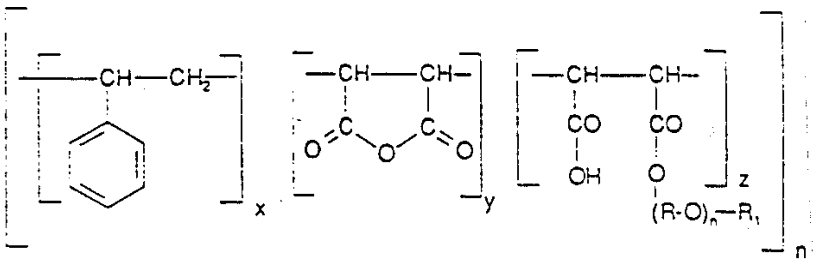
정의한 바와 같고; a,b 및 c는 1 내지 100의 수이나, 단, i) a 대 (b+c)의 비는 1:10 내지 10:1이고, ii) c:b의 비 는 5:1 내71 100:1이고, iii) m + n은 15 내지 100이다).

청구항 3

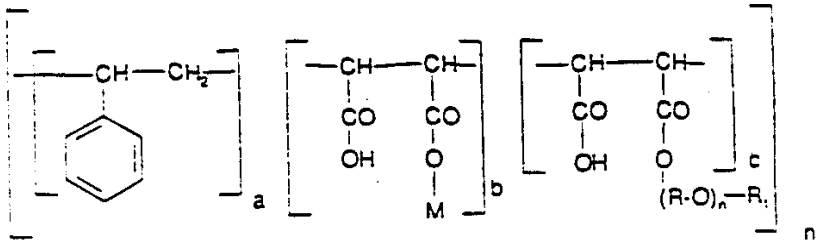
제1항에 있어서, 수용성 폴리(알킬렌 옥사이드)를 먼저 시멘트 혼합물에 첨가하고, β-나프탈렌 설포네이트-포름알데하이드 축합물을 시멘트 혼합물의 최종 사용 직전에 첨가하방법.

청구항 4

리그노설포네이트, 멜라민 설포네이트-포름알데하이드 축합물, 카복실레이트 및 하기 (a) 및 (b)중에서 선택되는 유리 산 또는 염 형태의 스티렌-말레 산 무수물-계의 공중합체 중에서 선택된 가소제 또는 초가소제와 함께, 선택적으로 (하이드록시)알킬 셀룰로즈에 의해 부분적으로 대체되는, 수용성 폴리(알킬렌 옥사이드) 및 β-나프탈렌 설포네이트-포름알데하이드 축합물을 그의 사용 설명과 함께 포함하는, 콘크리트 또는 모르타르 혼합물의 슬럼프를 감소시키기 위한 콘크리트 또는 모르타르 혼합물용 첨가제: (a) 하기의 단량체 단위의 유형과 수를 갖는 스티렌-말레 산 무수물-계 공중합체:



(상기식에서, R은 C_{2-6}알킬렌 라디칼이고, R_1은 C_{1-20}알킬-, C_{6-9}사이클로알킬-, 또는 페닐기이고, x,y 및 z는 0.01 내지 100의 수이고, m은 1 내지 100의 수이고, n은 10 내지 100의 수이나, 단, i) x 대 (y + z)의 비는 1: 10 내지 10:1이고, ii) z:y의 비는 3:1 내지 100:1이고, iii) m + n은 15 내지 100이다) 및 (b) 하기의 단량체 단위의 유형과 수를 갖는 스티렌-말레 산 무수물-계의 공중합체:



(상기식에서, M은 수소 또는 소수성 폴리알킬렌 글리콜 또는 폴리실록산의 잔기이고; R,R_1,m 및 n은 상기 정의한 바와 같고; a,b 및 c는 1 내지 100의 수이나, 단, i) a 대 (b+c)의 비는 1:10 내지 10:1이고, ii) c:b의 비 는 5:1 내지 100:1이고, iii) m + n은 15 내지 100이다).