(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0054961
(43) 공개일자 2009년06월01일

(51) Int. Cl.
C07C 1/22 (2006.01) *C04B 22/12* (2006.01)
C04B 24/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7002589
(22) 출원일자 2009년02월09일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2009년02월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/075602
국제출원일자 2007년08월09일
(87) 국제공개번호 WO 2008/021966
국제공개일자 2008년02월21일
(30) 우선권주장
60/837,454 2006년08월11일 미국(US)

(71) 출원인
더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.
미합중국 21044 메릴랜드 콜럼비아 그레이스 드라이브 7500
(72) 발명자
베르케 닐 에스.
미국 매사추세츠 01824 켈름스포드 그래나이트빌 로드 88
자르딘 레슬리 에이.
미국 매사추세츠 01803 버링톤 케언스 로드 10
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
백덕열

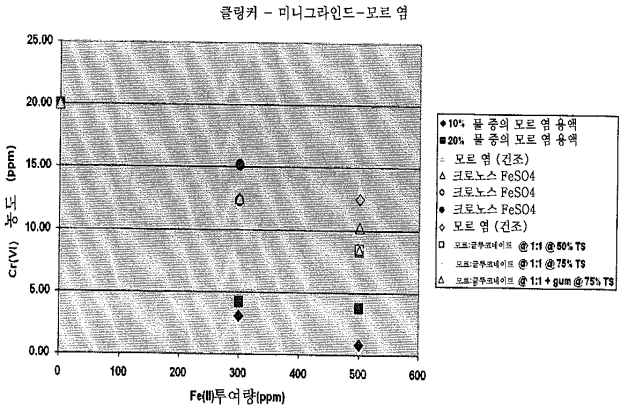
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 크롬을 환원시키기 위한 배위 금속 화합물

(57) 요 약

크롬 VI 환원성 금속 양이온을 안정화시키기 위한 질소-함유 배위 금속 화합물의 사용을 포함하는 방법 및 조성물. 예시적 용도는 시멘트 제조 방법을 포함하며, 또 예시적 조성물은 시멘트 첨가제, 콘크리트 혼화재 뿐만 아니라 수화성 시멘트 및 시멘트질 조성물을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

굽타 비제이

미국 매사추세츠 01801 워분 토드 로드 8

콘맨 찰스 알.

미국 매사추세츠 01754 메이나르드 보스 힐 로드 14

알디키윅츠 안토니오 제이., 주니어.

미국 매사추세츠 02420 렉싱톤 바트렛 애비뉴 49

라토지윅츠 우르줄라 비.

미국 매사추세츠 02476 애링톤 펠햄 테라스 14

자치모윅츠 펠레크

미국 매사추세츠 02445 브룩클린 사이프레스 에스터., 36

서브라마니안 두르가 브이.

미국 매사추세츠 02420 렉싱톤 하스켈 스트리트 7

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 2개의 질소 함유 잔기가 동일한 크롬 VI 환원성 금속 양이온에 의해 배위되어 있는 배위 금속 화합물을, 크롬 VI을 갖는 환경에 도입하는 것을 포함하는 시멘트 조성물에서 6가 크롬을 환원시키는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 크롬 VI을 갖는 상기 환경이 수화성 시멘트인 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 배위 금속 화합물은 적어도 2개의 질소 함유 잔기가 알킬 기에 의해 간격을 두고 떨어져 있는 분자 구조, 적어도 1개의 방향족 고리 구조 또는 이들의 혼합물을 포함하는 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 배위 금속 화합물은 화학식 $MeSO_4 \bullet (NH_4)_2SO_4 \bullet 6H_2O$ 에 의해 표시되며, 이때 Me는 낮은 산화상태의 전이 금속을 나타내는 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 배위 금속 화합물이 모르 염인 방법.

청구항 6

제 3항에 있어서, 상기 배위 금속 화합물이 구조식 $R_n \cdot MeX \cdot mH_2O$에 의해 표시되며, 이때 R은 동일 금속과 결합하기 위한 적어도 2개 아민 기를 갖는 여러 자리 폴리아민을 나타내고, "n"은 1 내지 3의 정수이고, Me는 낮은 산화 상태의 전이 금속을 나타내며, X는 음이온을 나타내고, 또 "m"은 0 또는 그 이상의 정수를 나타내는 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, R은 C_2-C_3 알킬기인 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 배위 금속 화합물은 에틸렌디아민 황산제1철인 방법.

청구항 9

제 2항에 있어서, 상기 배위 금속 화합물은 크롬 VI 환원성 금속을 구조식 $^{1}NR^{3}R^{4}-A-^{2}NR^{1}R^{2}$ 을 갖는 분자와 결합 또는 연합시켜 형성하며, 이때 ^{1}N 및 ^{2}N는 제1 및 제2 아민 기의 질소 원자를 나타내고, 각각 동일 크롬 VI 환원성 금속과 결합하거나 연합하기 위한 전자쌍을 가지며, A는 C_2-C_3 알킬기를 나타내고, 또 R^1, R^2, R^3 및 R^4 각각은 수소, 알킬기, $-CH_2CH_2OH$, 아세테이트, 및/또는 그의 포스포노메틸 유도체로부터 선택될 수 있는 방법.

청구항 10

제 3항에 있어서, 상기 배위 금속 화합물은 적어도 1개의 방향족 고리를 함유하는 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 배위 금속 화합물은 비피리딘, 페난트롤린, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 방법.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 금속 양이온은 철, 주석, 망간, 코발트, 니켈, 스칸듐, 티탄, 니켈, 구리, 몰리브덴 및 지르콘으로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 배위 금속 화합물은 시멘트의 중량을 기준으로 하여 100-5000 ppm 의 양으로 사용되는 방법.

청구항 14

제 2항에 있어서, 상기 환경은 시멘트 클링커가 분쇄되어 시멘트를 생성하는 제조 공정인 방법.

청구항 15

제 1항에 따른 방법으로 제공되는 조성물.

청구항 16

적어도 2개의 아민 기가 동일 크롬 VI 환원성 금속과 결합되거나 또는 연합된 배위 금속 화합물 및 (i) 수화성 시멘트, (ii) 적어도 1개의 시멘트 첨가제, (iii) 적어도 1개의 콘크리트 혼화재, 또는 (iv) 이들의 1개 혼합물 또는 혼합물들로부터 선택된 적어도 1개의 물질을 포함하는 조성물.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 6가 크롬을 환원시키기 위한 조성물 및 방법, 더욱 자세하게는 다양한 분야에서, 특히 수화성 시멘트 및 시멘트질 조성물의 제조 또는 사용에서 에틸렌디아민 제1철(철 II) 염과 같은 적어도 2개 질소 함유 잔기 또는 기가 크롬(VI)을 환원시키기 위해 사용되는 배위 금속 화합물의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 크롬은 시멘트 제조에서 사용된 원료의 불가피한 미량 원소로서, 분쇄되어 수화성 시멘트를 생성한다. 시멘트 소성로(cement kiln)의 산화 및 알칼리성 연소 조건에서, 6가 크롬(VI)이 형성될 수 있다. 6가 크롬은 산화 포텐셜(potential)이 아주 높고 인간의 조직에 잘 침투하여서 피부 감작화(sensitization), 알레르기 반응 및 습진을 초래하기 때문에 아주 독성이 강하다.

<3> 6가 크롬은 물에서 용해도가 아주 높고 또 시멘트가 물과 혼합될 때 방출된다. 따라서, 습윤 시멘트는 습윤 시멘트 또는 모르타르과 접촉하는 인부들에게 건강 문제를 유발한다.

<4> 전형적인 방법은 황산제1철(철 II)을 사용하여 6가 크롬(VI)을 3가 크롬(III)으로 환원시키는 것으로, 이것은 용액으로부터 석출되는 경향이 있어, 피부 자극제로서의 우려가 적다.

<5> 그러나, 황산제1철은 크롬 VI을 크롬 III으로 환원시킴에 있어서 투여량 효율이 불량하다. 시멘트 제조하는 동안 사용되는 다른 크롬 환원제인 황산제1주석과 비교할 때 2배량의 화학양론적 요구량을 갖는다. 이러한 황산제1철의 불량한 투여량 효율은 공기 및 물과 장기간 동안 접촉하는 동안 철(II)로부터 철(III)로 용이하게 산화되는 사실에 일부 기인하는 것으로 설명된다. 철 이온은 산소와 쉽게 반응하여 알칼리성 조건하에서 제2철 이온(ferric ion)을 형성하는 것으로 알려져 있다. (참고: 예컨대 Cotton, F.A.; Wilkinson, G., *Comprhensive Inorganic Chemistry*, 4th Ed., John Wiley and Sons, 1980, p 490.)

<6> 시멘트 제조 공장의 고온 및 고습도 수준은 산화되기 아주 쉬운 황산제1철이 대기 산소에 의해 영향을 받게 한다. 따라서, 공장 운영자는 때때로 크롬 VI의 양을 감소시키는데 필요한 황산제1철의 양을 3배 이상까지 사용한다. 이들은 또한 저장 안정성 결여로 인하여 황산제1철을 신속하게 사용해야 하며, 그렇지 않으며 단시간 내에 쓸모없게 된다.

<7> 미국특허 4784691호는 입자를 산화 방지 물질로 코팅하는 것에 의해 황산제1철의 크롬 환원능을 보호할 수 있음을 개시하였다. 그러나, 이러한 단계는 부가적인 비용을 필요로 한다. 또한 투여량 요건을 합리적인 수준으로

감소시키지 않는다. 이 특허는 실시예 1에서 황산제1철의 화학양론적 양의 30배까지 시멘트에 필요할 것이라고 제시하였다.

<8> 6가 크롬을 환원시키기 위하여 시멘트에서 다량의 황산제1철을 사용하는 것은 다수의 문제를 유발한다. 시멘트의 중량을 기준하여 0.5 중량% 과량으로 사용되면, 황산제1철은 물 요구량과 시멘트 경화 시간을 증가시키는 경향이 있다. 건조 분말 형태 및 다량으로 사용되면, 황산제1철은 시멘트 내에서 균일하게 블렌딩되기 어려워서 투여량 비효율 문제를 악화시킨다.

<9> 이들 문제를 고려할 때, 시멘트를 제조하는 동안 6가 크롬을 환원시키고 또 일반적으로 수화성 시멘트질 조성물로 사용하기 위한 새로운 방법과 조성물이 요구된다.

발명의 상세한 설명

<10> **발명의 요약**

<11> 종래 기술의 결점을 최소화하면서, 본 발명은 동일한 크롬 VI 환원성 금속 양이온과 배위된 적어도 2개의 질소 함유 잔기를 사용하는 것을 통하여 대기 산소에 의한 산화적 공격으로부터 금속 양이온을 안정화시킬 뿐만 아니라 시멘트 상에서 흡착으로 인한 효율 손실을 최소화하는 6가 크롬(VI)을 환원시키기 위한 신규 조성물 및 방법을 제공한다.

<12> 상기 용어 "크롬 VI 환원성"은 낮은 산화 상태의 금속을 지칭하는 것으로, 크롬 VI을 크롬 III으로 환원하는 능력을 지칭한다. 예컨대, 이러한 금속은 철 II(Fe II), 코발트 II(Co II) 및 이후에 기재된 다른 것을 포함한다.

<13> 적어도 2개의 질소 함유 잔기의 바람직한 구체예는 여러자리(polydentate) 폴리아민 금속 화합물이다. 이러한 배위 금속 화합물은 여러자리 폴리아민 리간드를 금속 염 또는 양이온과 조합하는 것에 의해 형성한다. 본 발명의 방법은 배위 금속 화합물을 크롬 VI이 존재하는 환경(예컨대 시멘트)에 위치시키거나 또는 크롬 VI이 존재하게 될 환경(예컨대 건조 시멘트 또는 분쇄되어 시멘트로 될 클링커)에 위치시키는 것을 포함한다.

<14> 본 발명에 사용하기에 적합한 특히 바람직한 여러자리 폴리아민 금속 화합물은 에틸렌디아민 황산제1철 $(C_2H_8N_2{\bullet}FeSO_4{\bullet}H_2SO_4{\bullet}4H_2O)$이다. 에틸렌디아민 기 $(H_2N{-}CH_2CH_2{-}NH_2)$의 2자리(bidendate) 리간드는 본 발명의 아주 예시적인 예이다. 이 리간드는 적어도 2개의 떨어져 존재하는 아민 기를 가지며, 이들은 2개 전자 공여 잔기의 쌍을 통하여 크롬 환원성 금속 양이온(이 경우 제1철(철 II) 양이온)과 결합하거나 또는 연합되기 위한 2개의 부착점을 제공한다. 이러한 구조는 금속 양이온을 2개 이상의 공여 원자 사이에 붙잡는 발톱(또는 킬레이트)과 유사하다.

<15> 금속 양이온을 2 이상의 디아민 기와 결합 또는 연합시키는 것은 금속 양이온의 크롬 환원능을 보존하므로, 이러한 금속 양이온을 함유하는 화합물은 시멘트와 배합되어 사용될 때까지 수개월간 저장될 수 있다. 시멘트가 나중에 물과 혼합되고, 또 새로운 시멘트의 수성 환경에 크롬 VI이 제공되면, 금속 양이온은 크롬 VI을 훨씬 덜 유해한 크롬 III 형태로 환원시키는 작용을 유지한다.

<16> 본 발명자들은 본 발명의 배위 금속 화합물의 사용이 크롬 VI 환원성 금속 양이온이 시멘트 입자 자체에 덜 흡착되게 하여 투여량 효율 감소를 피할 수 있는 것으로 추정하였다.

<17> 따라서 본 발명은 동일한 크롬 VI 환원성 금속과 착화되거나 또는 연합된 적어도 2개의 질소 함유 잔기를 포함하는 배위 금속 화합물이 시멘트와 조합되는 신규 조성물 및 방법을 제공한다.

<18> 따라서 시멘트질 조성물에서 6가 크롬을 환원시키는 본 발명의 예시적 방법은 동일 크롬 VI 환원성 금속과 착화되거나 연합된 적어도 2개의 아민 함유 잔기를 갖는 배위 금속 화합물을 크롬 VI을 갖는 환경에 도입하는 것을 포함한다. 일례는 수화를 개시하기 위하여 물을 부가하기 전, 부가하는 동안 또는 부가한 후의 건조 수화성 시멘트이다.

<19> 바람직한 방법은 배합 과정 전 또는 동안 배위 금속 화합물을 부가하여 시멘트 클링커가 분쇄되어 시멘트를 만들게 하는 것을 포함한다. 이 화합물은 분쇄후 시멘트에 혼입될 수 있다. 따라서, 이것은 시멘트 제조 공장으로부터 분류하는 동안, 또는 선적하기 전에 부가될 수 있다. 또한 모르타르 또는 콘크리트를 제조하기 위해 사용된 혼합기에서와 같이 후 단계에서 상기 화합물을 시멘트와 배합할 수 있다.

<20> 다른 예시적 구체예로서, 배위 금속 화합물은 시멘트와 조합하기 전에 1 이상의 시멘트 첨가제 및/또는 콘크리

트 혼화재(admixture), 또는 그의 혼합물과 조합될 수 있다.

<21> 따라서, 본 발명의 예시적 조성물은 (A) 적어도 2개의 아민 기가 동일 크롬 VI 환원성 금속과 결합되거나 또는 연합된 배위 금속 화합물; 및 (B) (i) 수화성 시멘트, (ii) 적어도 1개의 시멘트 첨가제, (iii) 적어도 1개의 콘크리트 혼화재, 또는 (iv) 이들의 1개 혼합물 또는 혼합물들로부터 선택된 적어도 1개의 물질을 포함한다. 본 발명에 사용될 수 있는 적합한 시멘트 첨가제 및 콘크리트 혼화재의 예는 이하에 이어지는 바람직한 구체예의 상세한 설명에서 제공된다.

<22> 배위 금속 화합물은 바람직하게는 시멘트에 나쁜 영향을 줄 수 있는 고 수준의 불순물로 인하여 리그노술포네이트와 조합되어 사용하지 않아야 한다. 따라서 이러한 배위 금속 화합물은 바람직하게는 비-리그노술포네이트-계이다.

<23> 본 발명의 다른 이점, 이득, 및 특징은 이후에 더 자세하게 기재한다.

<24> **예시적 구체예의 자세한 설명**

<25> 본 명세서에 기재된 바와 같은 배위 금속 화합물은 목적이 크롬 VI을 크롬 III과 같은 덜 유해한 형태로 환원시키기 위한 분야에서 사용될 수 있지만, 시멘트 제조와 같은 시멘트 분야 및 모르타르 및 콘크리트와 같은 다양한 용도에서 특히 바람직하다.

<26> 크롬 VI을 환원시키기 위한 금속은 시멘트 중량을 기준으로 하여 10 내지 10,000 ppm 양으로, 더욱 바람직하게는 시멘트 중량 기준으로 100-5000 ppm, 가장 바람직하게는 시멘트 중량 기준으로 100-1000 ppm의 양으로 사용될 수 있다.

<27> 물론 바람직한 양은 처리될 크롬 VI의 실제 양에 따라 달라질 것이다. 이러한 금속이 사용되는 배위 금속 화합물은 액체(수성 또는 비-수성) 형태이거나, 또는 적용 분야 및 개인적 선호에 따라서 건조 입자(예컨대 건조된 분말 또는 과립) 형태일 수 있다.

<28> 다양한 크롬 VI 환원성 금속, 바람직하게는 그의 염 또는 유도체(예컨대 수화물) 형태가 본 발명에 사용될 수 있을 것으로 생각된다. 이러한 형태의 금속의 예는 철, 주석, 망간, 코발트, 니켈, 스칸듐, 티탄, 니켈, 구리, 몰리브덴, 지르콘 및 기타를 포함한다. 바람직한 것은 전이 금속이지만, 황산제1주석 또는 염화주석 형태인 주석 II이 사용되어 배위 금속 화합물을 형성할 수 있는 것으로 생각된다.

<29> 금속과 사용하기 위해 고려되는 예시적 음이온은 설페이트, 설파이드, 클로라이드, 브로마이드, 니트리트, 니트레이트, 옥살레이트, 티오시아네이트, 포스포네이트, 카보네이트, 요오다이드, 히드록사이드, 플루오라이드, 아세테이트, 글루코네이트, 타르타레이트, 시트레이트 등을 포함한다.

<30> 본 명세서에 사용된 용어 "시멘트"는 건축업에서 사용되는 바와 같이 ASTM 유형 I, II, III, IV 또는 V (또는 EN197과 같은 다른 유형)과 함께 통상 1 이상의 황산 칼슘 형태를 분쇄 부가물로 함유하는 칼슘 실리케이트로 구성된 시멘트 클링커를 분말화 또는 분쇄함으로써 제조한 수화성 시멘트를 의미하는 포틀랜드 시멘트를 지칭한다. "시멘트질" 물질은 물 존재하에서 응결 및 경화되는 점에서 수경성 또는 수화성 시멘트 특성을 갖는 물질이다. 시멘트질 물질에 포함되는 것은 분쇄 과립화된 고로(blast furnace) 슬래그 (일부 공기 냉각된 슬래그는 시멘트질로 볼 수 있지만) 및 천연 시멘트(예컨대, 보통의 포틀랜드 시멘트)이다. "시멘트질" 물질은 석고(예컨대, 황산 칼슘 반수화물), 알루미늄성 시멘트, 세라믹 시멘트, 유정 드릴링 시멘트 등을 포함한다.

<31> 본 발명에 사용된 바와 같은 용어 "시멘트"는 시멘트질 성질을 거의 갖지 않거나 전혀 갖지 않지만(즉, 결합제) 미세하게 분쇄된 형태로서 물 존재하에서 포틀랜드 시멘트의 수화에 의해 방출된 수산화칼슘과 화학적으로 반응하여 시멘트질 특성을 갖는 물질을 형성하는 규산성 또는 알루미노규산성 물질인 포졸란을 포함할 수 있다. 예컨대 Dodson, V., Concrete Admixture (Van Nostrand Reinhold, New York 1990), page 159 참조. 규조토, 석회석, 점토(예컨대 메타카올린), 이판암, 플라이 애쉬, 발연 실리카, 및 고로 슬래그는 공지된 포졸란의 일부이다. 특정 분쇄 과립화된 고로 슬래그 및 고 칼슘 플라이 애쉬는 포졸란 및 시멘트질 특성을 보유한다.

<32> 본 발명의 방법에 의해 제조된 시멘트질 조성물은 시멘트 클링커로부터 제조된 시멘트를 주로 포함한다. 따라서, 이러한 조성물은 적어도 40중량%의 포틀랜드 시멘트, 더욱 바람직하게는 적어도 80 중량%를 갖는다.

<33> 클링커를 분쇄하여 시멘트를 형성하는 본 발명의 바람직한 방법에서, 볼 분쇄기(mill) 및 롤(또는 로울러) 분쇄기를 비롯한 공지된 연마 분쇄기(grinding mill) 유형의 어느 것이 이용될 수 있을 것으로 본다. 시멘트 클링커(또는 슬래그 또는 플라이 애쉬)를 로울러가 회전할 때 원형 테이블 상에서 파쇄되는 롤(롤 압축 분쇄기와

같은)을 갖는 분쇄기가 이용될 수 있다. 다른 유형의 로울러 분쇄기는 서로 물리는 2 이상의 로울러를 적용하며, 또 클링커 또는 기타 시멘트, 또는 시멘트질 전구체는 물려진 로울러 사이에 수직으로 물질을 적하함으로써 파쇄된다. 따라서, 본 발명의 방법 및 조성물은 수화성 시멘트 입자를 생성하기 위한 전구체 물질(예컨대, 클링커)을 연마하기 위해 사용되는 볼 분쇄기 및 로울러 분쇄기에서 사용될 수 있다.

<34> 본 발명자들은 클링커와 함께 분쇄되어 수화성 시멘트로 되는 크롬 VI 환원성 금속의 저장 안정성을 유지시키는 방법을 밝혀내었다. 이것은 적어도 2개의 질소 함유 잔기를 동일 크롬 VI 환원성 금속과 결합되거나 연합된 배위 금속 화합물을 먼저 형성한 다음 상기 금속을 대기 산소에 의한 산화적 공격으로부터 안정화시키며 또 시멘트 상에서 흡착에 의한 효율 상실을 최소화하는 것에 의해 달성된다.

<35> 예컨대, 이러한 질소함유 분자는 모르 염 형태로 제공될 수 있으며, 이는 황산제1철 암모늄 $(FeSO_4 \bullet (NH_4)_2SO_4 \bullet 6H_2O)$ 및 동일 금속 양이온과 결합을 형성하는 암모늄 기를 갖는 유사한 배위 화합물이다. 이러한 화합물은 구조식 $MeSO_4 \bullet (NH_4)_2SO_4 \bullet 6H_2O$,을 이용하여 표시될 수 있으며, 이때 Me는 낮은 산화상태의 전이 금속을 나타낸다. 이러한 화합물은 비제한적으로 다음을 포함할 수 있다:

<36> 황산제1철 암모늄 $(FeSO_4 \bullet (NH_4)_2SO_4 \bullet 6H_2O)$

<37> 황산니켈 암모늄 $(NiSO_4 \bullet (NH_4)_2SO_4 \bullet 6H_2O)$

<38> 황산 마그네슘 암모늄 $(MnSO_4 \bullet (NH_4)_2SO_4 \bullet 6H_2O)$

<39> 황산 코발트 암모늄 $(CoSO_4 \bullet (NH_4)_2SO_4 \bullet 6H_2O)$

<40> 아세트산 구리 암모늄

<41> 이후에 기재한 다른 배위 금속 화합물 구체예와 비교할 때 모르 염의 사용은 불유쾌한 냄새를 갖는 처리 시멘트를 초래할 수 있지만, 이 냄새는 마스킹할 수 있다.

<42> 본 발명의 바람직한 구체예로서, 적어도 2개의 질소 잔기는, 서로 떨어져 존재하고 서로 결합되거나 또는 C_2-C_3 알킬 기와 같은 동일 분자 구조 내에 존재하거나, 또는 1 이상의 방향족 고리 구조내에 존재하는 아민 기이다.

<43> 본 발명에 사용하기에 적합한 예시적인 배위 금속 화합물은 에틸렌디아민 금속 염, $C_2H_8N_2 \bullet MeSO_4 \bullet H_2SO_4 \bullet 4H_2O$ 이며, 이때 Me는 크롬 VI 환원성 금속(낮은 산화상태)를 타나낸다. 배위 금속 화합물의 나타내는 다른 예는 $R_n \bullet MeX \bullet mH_2O$ 이며, 이때 R은 동일 금속을 결합하기 위한 적어도 2개의 아민 기를 갖는 여러자리 폴리아민을 나타내고, "n"은 1 내지 3의 정수를 나타내며, Me는 전이 금속(낮은 산화 상태)을 나타내고, 또 X는 음이온을 나타내고, 또 "m"은 0 또는 그 이상의 정수를 나타낸다.

<44> 동일 크롬 VI 환원성 금속과 결합하거나 연합하여 본 발명에 유용한 예시적 배위 금속 화합물을 형성하도록 작용하는 예시적 질소 함유 분자는 구조식 $^{1}NR^{3}R^{4}-A-^{2}NR^{1}R^{2}$ 으로 표시되며, 이때 ^{1}N 및 ^{2}N는 제1 및 제2 아민 기의 질소 원자를 나타내고, 각각 동일 크롬 VI 환원성 금속과 결합하거나 연합하기 위한 전자쌍을 갖는다. A는 C_2-C_3 알킬기를 나타내고, 또 R^1, R^2, R^3 및 R^4 각각은 수소, 알킬기, $-CH_2CH_2OH$, 아세테이트, 및/또는 그의 포스포노메틸 유도체로부터 선택될 수 있다. 예컨대, 질소 함유 분자는 N-히드록시에틸에틸렌디아민 트리아세트산 트리소듐 염 탈수물 또는 에틸렌 디아민 테트라아세트산(EDTA)를 포함하며, 이들은 동일 크롬 VI 환원성 금속과 결합하거나 연합하는 작용을 갖는 것으로 생각된다.

<45> 바람직한 배위 금속 화합물은 1, 2 또는 그 이상의 방향족 고리 구조를 가지며, 동일 크롬 VI 환원성 금속에 대하여 결합하거나 연합하는 2개의 질소를 제공하는 작용을 하는 여러자리 폴리아민 기, 특히 방향족 아민이 금속과 5- 및 6-원 고리를 형성하는 것으로 믿어진다. 이들은 예컨대 2,2'-비피리딘을 포함하며, 이때 2개 아민 기는 탄소-탄소 결합에 의해 떨어져 결합되어 있는 2개의 상이한 방향족 고리 내에 함유되어 있기 때문에 서로에 대하여 떨어져 있다. 다른 예는 1,10-페난트롤린으로서, 이때 2개 아민 기는 제3의 방향족 고리에 의해 떨어져 결합되어 있는 2개의 상이한 방향족 고리에 함유되어 있기 때문에 서로에 대해 떨어져 있다.

<46> 크롬 VI 환원성 금속과 결합 또는 연합을 형성하기에 적합한 것으로 믿어지는 예시적 아민 함유 배위 금속 화합물은 터피리딘 및 디에틸렌 트리아민을 포함한다.

<47> 여러자리 폴리아민 금속 화합물을 형성하기에 적합한 본 발명의 예시적 배위 금속 화합물은 서로에 대하여 간격을 두고 떨어져서 C_2-C_3 탄소 사슬을 통하여 결합된 적어도 2개의 아민 기를 가지거나, 또는 다르게는, 상술한 바와 같은 2,2'-비피리딘 및 1,10-페난트롤린에서와 같은 방향족 고리 구조를 갖는다. 또한 적어도 2개의 아민 기는 알킬 사슬 및 방향족 고리 구조에 의해 서로 떨어져 결합될 수 있다.

<48> 상술한 바와 같이, 본 발명의 배위 금속 화합물은 시멘트와 조합되기 전에 1 이상의 시멘트 보조제 및/또는 콘크리트 혼화재, 또는 이들의 혼합물과 조합될 수 있다.

<49> 따라서, 본 발명의 요지에 기재한 바와 같이, 본 발명의 예시적 조성물은 (A) 적어도 2개의 아민 기가 동일 크롬 VI 환원성 금속과 결합되거나 또는 연합된 배위 금속 화합물; 및 (B) (i) 수화성 시멘트, (ii) 적어도 1개의 시멘트 첨가제, (iii) 적어도 1개의 콘크리트 혼화재, 또는 (iv) 이들의 1개 혼합물 또는 혼합물들로부터 선택된 적어도 1개의 물질을 포함한다.

<50> 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "시멘트 첨가제"는 시멘트 클링커를 분쇄하여 포틀랜드 시멘트를 생성하는 동안 시멘트를 개질시키기 위해 공지된 조성물을 지칭한다. 용어 "혼화재"는 완성된 (포틀랜드) 시멘트가 경우에 따라 골재(aggregate)와 함께 조합되는 조성물을 지칭하기 위해 사용된다. 예컨대 "모르타르 혼화재"는 시멘트 및 미세 골재(모래)에 부가되는 것인 반면에, "콘크리트 혼화재"는 시멘트, 미세 골재(모래), 및 거친 골재(파쇄된 자갈, 돌)의 조합물에 부가되는 것을 지칭한다. 따라서, 본 발명은 첨가제 및 혼화재 조성물을 제공할 뿐만 아니라 동일 크롬 VI 환원성 금속과 결합되거나 연합된 적어도 2개의 질소 원자 함유하는 잔기를 갖는 적어도 배위 금속 화합물을 갖는 시멘트 및 시멘트질 조성물을 제공한다.

<51> 공지된 시멘트 첨가제는 예컨대 0.01-1.0% s/s 시멘트의 양으로 사용될 수 있고, 또 이들은 비제한적으로, 테트라히드록시에틸에틸렌 디아민("THEED"), 트리에탄올아민("TEA") 또는 트리이소프로판올아민("TIPA")와 같은 알칸올아민, 글리콜(디에틸렌 글리콜), 또는 그의 혼합물을 포함한다. THEED는 에틸렌 디아민의 유사 유도체와 함께 기재되며, 이들은 프랑스 특허 출원 FR2485949A1호에서 포틀랜드 시멘트, 배합된 시멘트 등이 사용된 모르타르 및 콘크리트와 같은 시멘트 경화 제품의 강도를 향상시키기 위한 물질로서 기재되어 있다.

<52> 본 발명에 사용이 고려되는 다른 예시적인 부가적 시멘트 첨가제는 미국특허 4,401,472호에 기재된 바와 같은 폴리(히드록시알킬화) 폴리에틸렌아민, 폴리(히드록시에틸)폴리에틸렌이민이다. 시멘트 분쇄 또는 수경성 시멘트, 골재 및 물을 포함하는 콘크리트에서 혼화재에서 이러한 첨가제의 사용은 강도를 향상시킬 것이다. 참고 미국특허 5,084,103호(시멘트 분쇄에서 나중의 노화 강도(7-28일)에 대한 강도 향상 첨가제로서 사용되는 트리이소프로판올아민 및 기타 트리알칸올아민); 참고 미국특허 6,290,772호(압축 강도를 향상시키기 위한 N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-프로판올아민 및 N,N-비스(2-히드록시프로필)-N-(히드록시에틸)아민을 비롯한 히드록실아민을 개시).

<53> 다른 부가적 첨가제 또는 혼화재는 조기 압축성 강도 향상제, 분쇄 보조제, 경화 지연제, 경화 촉진제, 부식 억제제, 소포제, 공기 연행제(AE제), 감수제, AE/감수제, 고성능 감수제(폴리카르복실레이트 콤브 폴리머로서), 고성능 AE 감수제, 유동제, 석출 가소제, 경화 촉진제, 동결방지제, 내한제, 수축 감소제, 수화 억제제의 가열, 및 알칼리 골재 반응 억제제와 같은 시멘트를 가공하거나 또는 시멘트를 변형하기 위해 사용되는 공지 물질을 포함할 수 있다.

<54> 예시적 부가적인 첨가제 및 혼화재는 아민, 알칸올아민, 아크릴산 또는 그의 염, 글리콜, 글리세롤, 아세테이트 염, 페놀, 클로라이드 염, 당, 또는 그의 조합물을 포함할 수 있다. 이러한 첨가제 및/또는 혼화재의 양은 통상의 실시에 따라서 사용될 수 있다.

<55> 본 발명은 제한된 수의 실시예를 이용하여 기재하였지만, 이들 특정 구체예는 특별히 다르게 기재하지 않고 특허청구범위에 기재한 바와 같이 본 발명의 범위를 제한하지 않는다. 상술한 구체예의 일부 변형 및 변화가 존재한다. 더욱 특히, 이하의 실시예는 청구한 본 발명의 구체예의 특정 예시로 나타낸 것이다. 본 발명은 이하의 실시예에 기재된 특정 사항에 제한되지 않는다. 실시예 뿐만 아니라 명세서 나머지에서도 모든 부 및 %는 다르게 정의하지 않는 한 중량 기준이다.

<56> 또한, 본 명세서 또는 특허청구범위에 기재된 다양한 내용, 예컨대 특정 특성 세트, 측정 단위, 조건, 물리적 상태 또는 %는 본 명세서에 참고적으로 포함시키기 위한 것이며, 이러한 범위에 속하는 어떠한 서브세트의 내용

도 개시될 수 있다. 예컨대, 하한을 갖는 수치 범위 RL 및 상한 RU가 기재되어 있으며, R은 특별히 기재한 범위에 속한다. 특히, 범위내에서 특정 수 R은 특히 다음과 같이 기재된다: R = RL + k*(RU - RL), 이때 k는 1% 내지 100%의 변수로서, 1%씩 증가하며, 예컨대 1%, 2%, 3%, 4%, 5%,.....50%, 51%, 52%,...95%, 96%, 97%, 98%, 99% 또는 100%이다. 또한 상기 산출한 바와 같은 2개 값 R로 표시한 수치 범위는 또한 특별히 기재된다.

실 시 예

<63> **실시예 1**

<64> 도 1은 다양한 형태의 모르 염(고체 또는 수용액)을 황산제1철과 대조적으로 부가한 시멘트 클링커의 결과를 도시한다. 모르 염 부가는 생성한 분쇄 시멘트, 특히 용액 형태로 사용될 때 크로메이트 환원에서 황산제1철에 비하여 훨씬 더 효과적이었다. 희석 용액은 진한 용액보다 더 우수한데, 이는 아마도 더 우수한 분산력에 기인한 것일 것이다. 그러나, 희석 용액은 과량의 물로 인하여 케이킹을 초래할 수 있었다. 나트륨 글루코네이트를 모르 염에 1:1 중량 부가 비율로 부가하는 것은 50 내지 75% 고형분 수준의 모르 염의 더 높은 로딩을 용이하게 하고, 이는 케이킹을 제거한다. 볼밀에서의 실시는 건조 모르 염보다 더 우수하였다. 모든 경우에서 모르 염 용액의 부가는 분쇄 작업을 위해 분말에 부가하는 되는 것에 비하여 더 우수함이 확인되었다.

<65> **실시예 2**

<66> 모르 염에 관련된 일개의 주요 문제는 물이 시멘트에 부가될 때 암모니아를 방출하는 것이다. 이것은 콘크리트에서 상당히 현저한데, 8 ppm의 암모니아가 검출되었다. 또한, 시멘트의 경화는 2 시간 이상 지연되었다. 이러한 결점은 이러한 산업분야에서 중요한 장애를 제공하는 것으로 보여진다. 본 발명자들이 암모니아 기를 아민기, 예컨대 에틸렌 디암모늄 황산제1철 대신 치환된 에틸렌디아민 황산제1철 4수염을 사용하면, 크로메이트 수준은 시멘트에서 감소되었지만 암모니아 가스는 생성되지 않았다. 페이스트 혼합물에서 초기 결과는 도 2에 도시되어 있다.

<67> **실시예 3**

<68> 모르 염, 에틸렌 디아민 염 및 황산제1철이 비교된 배합된 시멘트로부터 얻은 시험 결과를 도 3에 도시한다. 에틸렌 디아민 황산제1철을 사용한 성능 향상은 암모니아 향 없이 모르 염에 필적하였고, 또 표준 $FeSO_4{}^*7H_20$ 보다 현저히 우수하였다.

<69> **실시예 4**

<70> 황산제1철과 비교한 모르 염 및 에틸렌 디아민 황산제1철의 향상된 성능은 이들 물질의 증가된 안정성에 일부 기인하는 것으로 믿어진다. 도 4 및 5는 황산제1철 7수화물에 대해 얻은 데이터와 비교한 모르 염에 대해 얻은 열중량 측정 데이터를 도시한다. 모르 염에 대한 붕괴는 고온에서 생기며 이는 이것이 훨씬 덜 안정함을 나타낸다. 에틸렌 디아민 황산제1철 및 기타 여러자리 폴리아민 금속 화합물은 황산제1철 7수화물과 비교할 때 동일하거나 더 우수한 안정성을 갖는 것으로 생각된다.

<71> 상기 예시 및 실시예는 본 발명을 더 자세하게 설명하기 위해 제안된 것이며 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.

<72>

도면의 간단한 설명

<57> 본 발명의 자세한 이점과 특징은 하기한 바람직한 구체예의 상세한 설명을 첨부한 도면을 참고하여 고려하면 더 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

<58> 도 1은 몇 개의 철 함유 CrVI 환원성 첨가제에 대한 철 II(Fe II) 투여량의 함수로서 크롬 VI("CrVI") 양을 나타내는 데이터 그래프이다.

<59> 도 2는 본 발명의 바람직한 배위 금속 화합물, 즉 에틸렌디아민 황산제1철을 시멘트 페이스트에 부가할 때 환원성 CrVI에서 극히 효과적임을 보여주는 데이터 그래프이다.

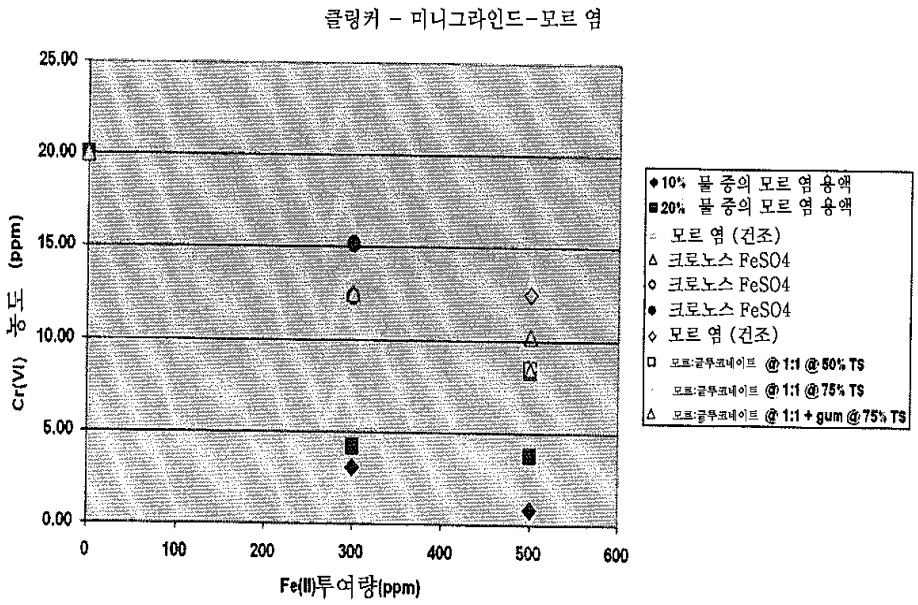
<60> 도 3은 에틸렌디아민 황산제1철 및 모르(Mohr's) 염이 배합된 시멘트 중의 환원성 CrVI에서 황산제1철 7수화물보다 훨씬 뛰어남을 보여주는 데이터 그래프이다.

<61> 도 4는 모르 염이 황산제1철 7수화보다 더욱 안정(낮은 비율의 중량 손실)함을 보여주는 데이터 그래프이다.

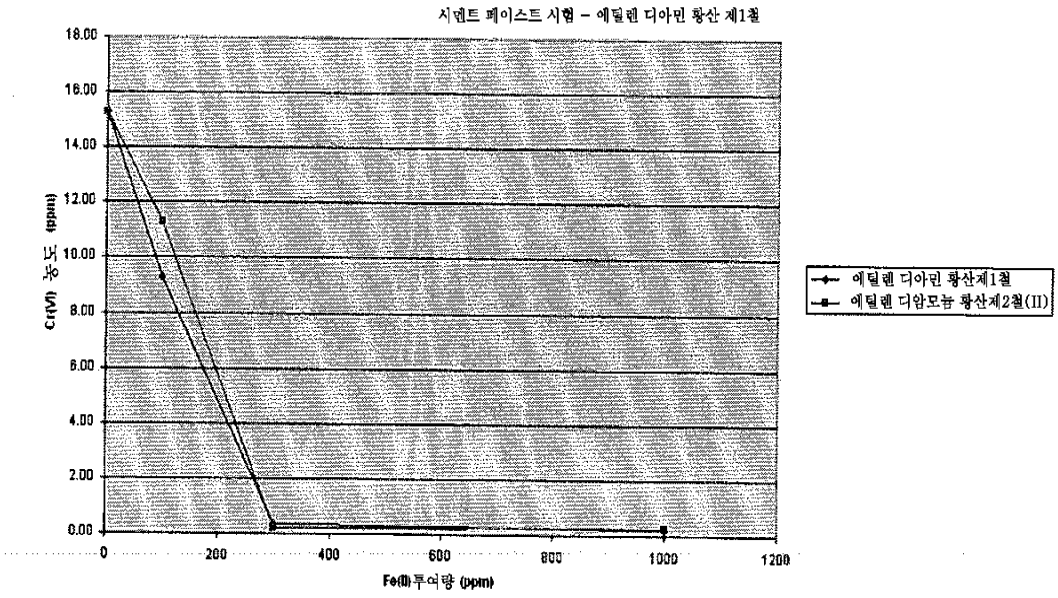
<62> 도 5는 모르 염이 황산제1철 7수화물보다 중량 손실이 적음을 보여주는 열중량측정 데이터의 그래프로서, 이는 고온에서 생기므로 더욱 안정하다.

도면

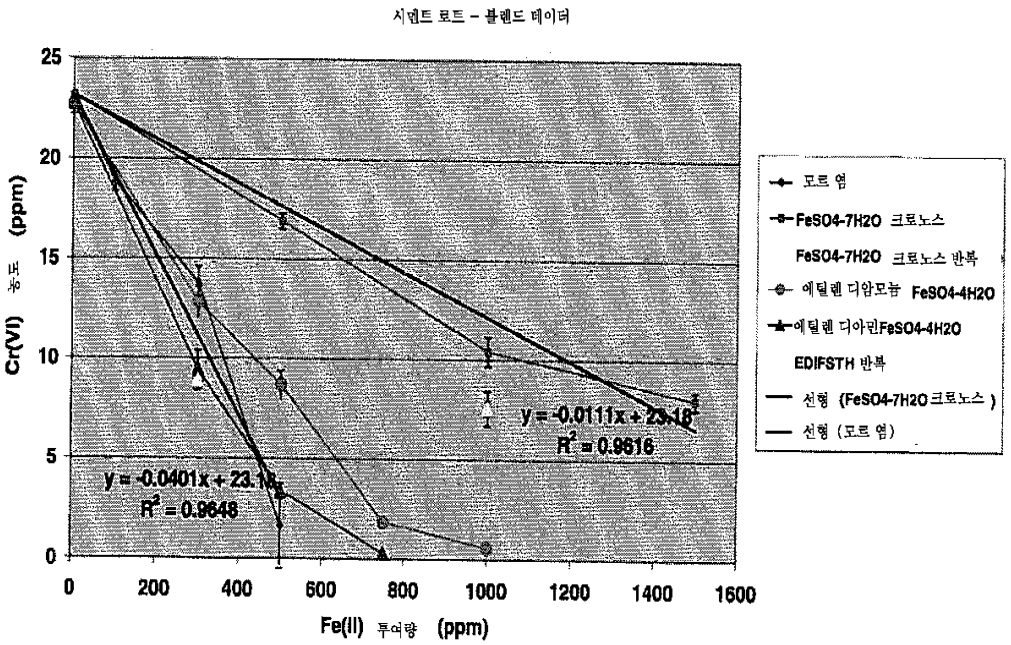
도면1



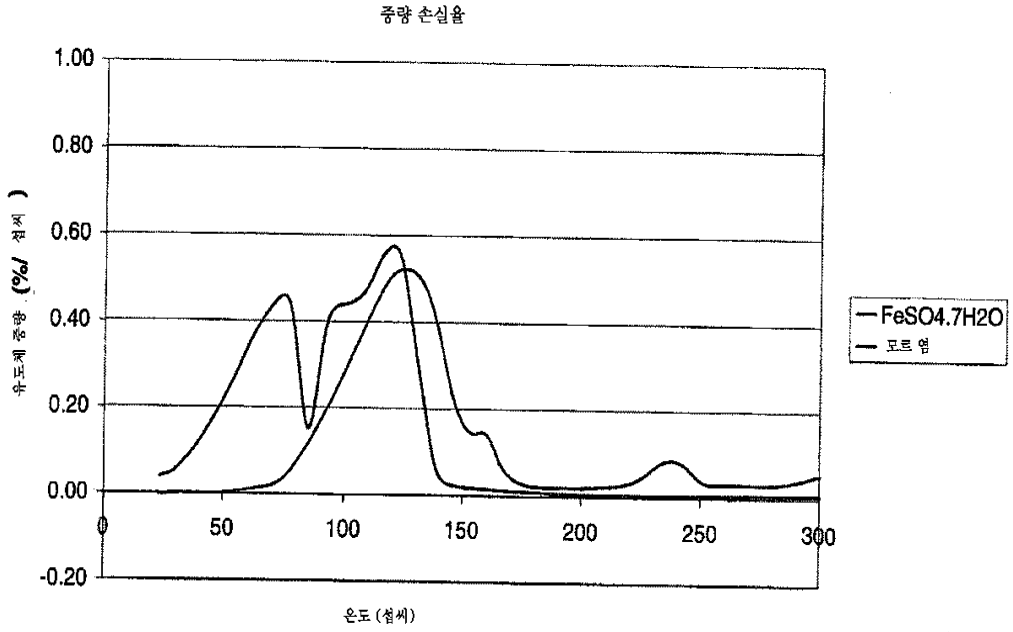
도면2



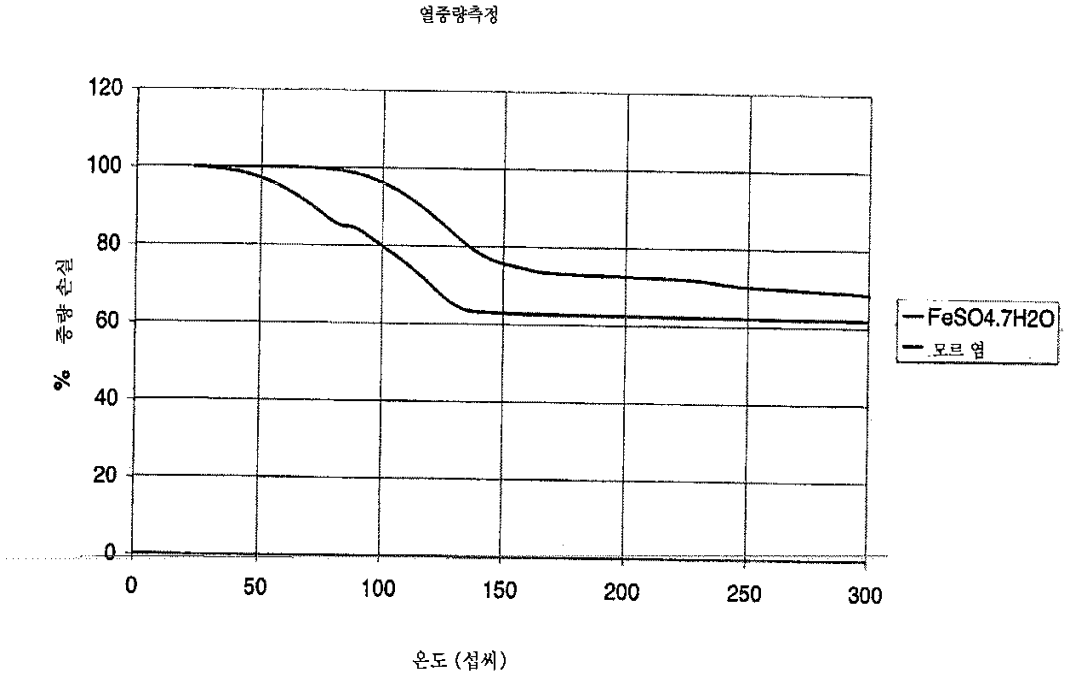
도면3


시멘트 로트 - 블렌드 데이터
Cr(VI) 농도 (ppm)
Fe(II) 투여량 (ppm)
y = -0.0401x + 23.18
R² = 0.9648
y = -0.0111x + 23.18
R² = 0.9616
모르 염
FeSO4-7H2O 크로노스
FeSO4-7H2O 크로노스 반복
에틸렌 디암모늄 FeSO4-4H2O
에틸렌 디아민FeSO4-4H2O
EDIFSTH 반복
선형 (FeSO4-7H2O 크로노스)
선형 (모르 염)

도면4


중량 손실율
유도계 중량 (%/ 섭씨)
온도 (섭씨)
FeSO4.7H2O
모르 염

도면5


열중량측정
120
100
80
60
40
20
0
% 중량 손실
0
50
100
150
200
250
300
온도 (섭씨)
FeSO4.7H2O
모르 염