(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
C04B 24/32

(11) 공개번호 특1998-018366
(43) 공개일자 1998년06월05일

(21) 출원번호 특1997-037314
(22) 출원일자 1997년08월05일
(30) 우선권주장 96-207227 1996년08월06일 일본(JP)
(71) 출원인 다이셀 휴스 가부시끼가이샤 다까오 다께히꼬
일본 100 도꾜도 지요다꾸 가스미가세끼 3쪼메 2방 5고
(72) 발명자 이꾸따, 도루
일본 658 효고껭 고베시 히가시나다꾸 니시오까모또 5-6-2
아리따 히로아끼
일본 671-12 효고껭 히메지시 아보시꾸 신자이께 1365-2
(74) 대리인 장수길, 위혜숙

심사청구 : 없음

(54) 시멘트 경화 지연제 및 시멘트 경화 지연 시이트

요약

음이온성기(예를 들면, 산 무수물기, 카르복실기) 및 친수성 세그먼트(예를 들면, 폴리옥시알킬렌 에테르 단위)를 함유하는 중합체는 시멘트 경화 지연제로서 사용된다. 이 중합체는 무수 말레산 등의 모노머와 알킬렌 옥사이드가 알릴 알코올에 부가된 비닐알킬 에테르계 모노머를 비롯한 모노머와의 공중합에 의해 얻어질 수 있다. 이 중합체는 스티렌과 같은 다른 모노머와 공중합된 공중합체일 수 있다. 이러한 시멘트 경화 지연제를 사용함으로써 콘크리트 제품의 표면에 패턴 또는 세척 마무리 면을 제공할 수 있다. 시멘트 경화 지연제는 시멘트 경화 지연 시이트로 사용하기에 적합하다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 시멘트 지연제(시멘트 경화 지연제), 그 시멘트 경화 지연제를 사용하여 시멘트의 경화 또는 응결을 지연시키는 방법, 그 시멘트 경화 지연제를 사용하여 생성된 시멘트 경화 지연 시이트, 그 시멘트 경화 지연 시이트로 구성된 장식(드레싱) 키트 시이트 및 시멘트 경화 지연 시이트 또는 장식 키트 시이트를 사용하여 드레싱 마무리한 콘크리트 제품의 제조 방법에 관한 것이다.

시멘트 경화 지연제는 시멘트 혼화제(시멘트 첨가제)의 일종으로서 시멘트의 수화 반응을 지연시키는데 사용됨으로써 모르타르 또는 콘크리트의 응결 또는 경화를 지연시킨다.

일본 특허 출원 공개 제172250/1989(JP-A-1-172250)에 기재된 바와 같이, 종래의 시멘트 경화 지연제는 크게 유기계 시멘트 경화 지연제 및 무기계 시멘트 경화 지연제의 2종류로 구분된다. 무기계 경화 지연제로서는 산화 납, 산화 붕소, 붕사, 염화 아연, 산화 아연, 규소플루오르화 마그네슘 등이 사용되고, 유기계 경화 지연제로서는 당, 옥시카르복실산염, 리그노술폰산염, 글루콘산 또는 그의 염, 피루브산, α-케토글루타르산 및 다른 케토산 등이 사용된다. 이러한 시멘트 경화 지연제는 하절기에 생콘크리트를 장기간 동안 운송하고 대형 콘크리트 구조물에 있어서의 온도 변화(가열)에 의한 응력을 완화시키는데 주로 사용된다.

콘크리트 제품 및 각종 건축물의 표면에는 종종 좌관(plastering) 기술의 하나인 세척(세척 마무리) 공법을 이용하여 장식이 실시된다. 이 세척 마무리 기술은 시멘트가 경화하기 직전에 콘크리트 제품 표면을 물로 세척하여 콘크리트 표면 상의 모르타르를 세척함으로써 표면 상의 골재의 일부를 노출시키는 방법이다. 세척 작업의 타이밍이 콘크리트의 경화 속도와 밀접한 관계가 있기 때문에, 세척 작업은 극히 제한된 시간 내에 행할 필요가 있다.

최근에는, 프리캐스트(precast) 기술에 의한 각종 콘크리트 제품이 보급되고, 세척 마무리에 의해 장식을 실시한 벽재(벽 재료), 노면 장식용 콘크리트판 등이 공장 생산되고 있다. 이러한 분야에서는 제조 공정의 합리화가 중요한 과제임에도 불구하고, 세척 타이밍의 선택이 어렵다. 그러므로, 콘크리트판의 성형 공정과 시멘트의 세척 공정을 분리하여 콘크리트의 경화 또는 응결 정도에 관계 없이 세척 단계가 실시되도록 하는 것이 유리하다.

시멘트 혼화물(시멘트 첨가제)의 일종인 시멘트 경화 지연제를 콘크리트 제품의 표면에 적용하여 콘크리

트 표면층의 경화를 저해하면 시멘트의 경화 속도에 의존되지 않고 세척하여 콘크리트 제품의 표면을 장식할 수 있다. 예를 들면, 일본 특허 출원 공개 제47725/1994호(JP-A-6-47725)에는 통상의 시멘트 경화 지연제와 증점제를 포함한 수용액을 형틀의 내면에 미리 도포하고, 형틀내에 콘크리트를 투입(유입)하고, 경화된 성형품을 형틀로부터 탈형하고 성형품 표면을 세척하는 것으로 이루어진 방법이 제안되어 있다. 일본 특허 출원 공개 제71412/1973호(JP-A-48-71412) 및 일본 특허 출원 공개 제141020/1979호(JP-A-54-141020)호에는 통상의 시멘트 경화 지연제를 시이트 또는 종이 등에 함침시켜 사용하는 것이 제안되어 있다.

상기 시멘트 경화 지연제는 시멘트의 경화를 저해하지만, 그 효력은 비교적 단시간 내에 상실된다. 그 때문에, 시멘트 성형 단계로부터 세척 단계를 완전히 분리하여 콘크리트 제품의 생산성을 향상시키는 것은 곤란하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 높은 경화 지연성(경화 지연능)을 장시간 동안 발현할 수 있는 시멘트 경화 지연제 및 그 시멘트 경화 지연제를 사용한 시멘트 경화 또는 응결 지연 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 세척 마무리 공법에 의해 콘크리트 제품의 표면에 장식 패턴을 정확하게 형성할 수 있게 하는 시멘트 경화 지연제 및 그 시멘트 경화 지연제를 사용한 시멘트 경화 또는 응결 지연 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 장시간 동안 높은 경화 지연성 또는 경화 지연능을 지속시키고, 소정의 부위에 장식 패턴을 형성하는데 유용한 시멘트 경화 지연 시이트를 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 소정의 부위에 장식 패턴을 간단하고 정확하게 형성하는데 사용되는 장식(드레싱) 키트 시이트를 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 우수한 생산성을 보장하는 드레싱 마무리된(표면 마무리된) 콘크리트 제품(장식된 콘크리트 제품)을 제조하는 방법을 제공하는 것으로서 이에 따라 콘크리트 제품의 표면 상에 장식 패턴이 매우 정확하게 형성될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 검토한 결과, 특정의 복수 성분의 공중합체(고분자)로 구성된 시멘트 경화 지연제가 시멘트에 대한 개선된 경화 지연능을 발현할 뿐만 아니라 물에 의한 시멘트 경화 지연제의 유출 또는 세척을 억제할 수 있는 것을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

본 발명의 시멘트 경화 지연제는 2가의 금속 이온에 대하여 킬레이트를 형성할 수 있는 음이온성기와 친수성 세그먼트를 갖는 중합체로 구성된다. 이 시멘트 경화 지연제의 음이온성기는 산 무수물기, 카르복실기 및 술폰산기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종, 예를 들면 숙신산 잔기로 구성될 수 있다. 친수성 세그먼트로는 화학식 $-O-(R^1O)_n-R^2$(식 중, R^1은 C_{2-4} 알킬렌기를 나타내고, R^2는 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기 또는 아실기를 나타내고, n은 0 내지 100의 정수를 나타냄)로 표시되는 세그먼트, 예를 들면 (폴리)옥시-C_{2-4} 알킬렌 단위로 구성된 세그먼트를 들 수가 있다.

상기 시멘트 경화 지연제를 구성하는 중합체는 음이온성기를 갖는 중합성 화합물과 친수성 세그먼트를 갖는 중합성 화합물을 함유하는 단량체 혼합물의 공중합체일 수 있다. 상기 음이온성기를 갖는 중합성 화합물은 음이온성기를 갖는 중합성 단량체에 제한되지 않고 음이온성기를 생성할 수 있는 중합성 단량체, 음이온성기를 갖는 중합성 고분자 또는 음이온성기를 생성할 수 있는 중합성 고분자일 수도 있다. 상기 공중합체는 산 무수물기 또는 카르복실기를 갖는 중합성 단량체 단위와 (폴리) 옥시알킬렌 세그먼트를 갖는 중합성 단량체 단위를 갖는 공중합체이거나, 또는 말레산, 그의 에스테르 또는 무수 말레산 단위와 (폴리)옥시알킬렌 세그먼트를 갖는 중합성 단량체 단위를 포함한 공중합체일 수 있다. 공중합체는 그 이외의 공중합성 단량체 단위를 더 가질 수 있다.

본 발명의 방법에는 2가의 금속 이온에 대하여 킬레이트를 형성할 수 있는 음이온성기와 친수성 세그먼트로 구성된 중합체를 이용하여 시멘트의 경화를 지연(억제)시키는 방법도 포함된다.

또한, 본 발명에는 적어도 한쪽의 표면에 상기 시멘트 경화 지연제가 제공된 (도포되거나 또는 함침된) 시멘트 경화 지연 시이트도 포함된다. 이 시멘트 경화 지연 시이트는 시멘트 경화 지연제로 형성된 시이트 또는 기재 시이트에 시멘트 경화 지연제가 함유된(보유된 또는 지지된) 시이트일 수 있다. 시멘트 경화 지연 시이트에는 점착성(감압 접착성)이 부여될 수 있다.

본 발명의 장식 키트 시이트는 점착성 표면을 갖는 시멘트 경화 지연 시이트 및 그 시멘트 경화 지연 시이트의 점착성 표면 상에 고정된 복수의 장식재로 구성된다.

본 발명의 드레싱 마무리된(표면 마무리된) 콘크리트 제품의 제조 방법은

(1) 점착성 표면을 갖는 시멘트 경화 지연 시이트를 점착성 표면을 위로 하여 형틀내에 적층화시키고, 점착성 표면 상에 복수의 장식재의 정면(표면)을 붙이거나 또는 고정시켜 장식재(드레싱 부재)를 배치시키거나, 또는 (2) 장식재가 고정되어 있는 장식 키트 시이트를 장식재의 이면(배면)을 위로 하여 형틀내에 적층화시키는 단계,

무기 경화성 조성물을 형틀내에 유입시키고 양생시키는 단계,

경화된 성형품을 탈형시키고 점착성 시이트를 제거하여 장식재의 표면을 노출시키는 단계 및

장식재의 표면을 물로 세척하는 단계로 이루어진다.

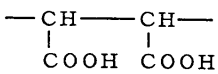
본 명세서에서, 시멘트란 용어는 달리 명시되어 있지 않으면 콘크리트 및 모르타르 모두를 포함한다. 중합체 및 고분자란 용어는 분자량이 큰 폴리머 뿐만 아니라 비교적 저분자량의 올리고머도 포함한다.

본 발명의 시멘트 경화 지연제는 음이온성기와 친수성 세그먼트를 갖는 중합체로 구성된다.

음이온성기의 종류는 2가의 금속 이온(예를 들면, 칼슘, 마그네슘)에 대한 킬레이트 형성능(킬레이트 결합능)을 갖는 음이온성기로 특별히 제한되지 않지만, 시멘트의 주성분인 칼슘 이온에 대한 킬레이트 형성능(킬레이트 결합능)을 갖고 있다. 음이온성기를 구성하는 관능기에는 산 무수물기, 카르복실기, 술폰산기 등이 포함되고, 시멘트 경화 지연제는 이들 관능기 중 이종 이상의 다른 관능기를 가질 수 있다. 바람직한 음이온성기는 산 무수물기 또는 카르복실기로 구성된다. 또한, 킬레이트를 구성하는 한쌍의 음이온성기(예를 들면, 카르복실기)가 한 분자 및 동일한 분자내에 존재하는 경우에는, 음이온성기 사이에 개재하는 탄소 원자수는 1 내지 3개, 특히 2 또는 3개가 바람직하다. 본 발명에서, 음이온성기에는 가수분해에 의해 킬레이트를 형성할 수 있는 기도 포함된다.

바람직한 음이온성기는 하기 화학식 1로 표시되는 숙신산 잔기이다.

화학식 1



상기 친수성 세그먼트에는 예를 들면 하기 화학식 2로 표시되는 세그먼트가 포함된다.

화학식 2

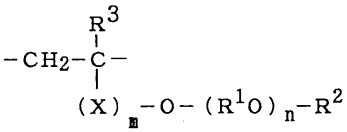
$-O-(R^1O)_n-R^2$

(상기 식에서, R^1은 C_{2-4} 알킬렌기를 나타내고, R^2는 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기 또는 아실기를 나타내고, n은 0 내지 100의 정수임)

본 발명에서, 친수성 세그먼트에는 알칼리 성분과 가수 분해에 의해 친수성을 발현할 수 있는 세그먼트가 포함된다.

더욱 바람직한 친수성 세그먼트는 하기 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는다.

화학식 3



(상기 식에서, R^3은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, X는 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기 또는 카르보닐기를 나타내고, m은 0 또는 1이고, R^1, R^2 및 n은 상기 정의한 바와 같음)

상기 R^1로 표시되는 알킬렌기에는 예를 들면 에틸렌, 프로필렌 및 테트라메틸렌기 등의 C_{2-4} 알킬렌기가 포함되며, 바람직한 알킬렌기로서는 에틸렌기 및 프로필렌기를 들 수가 있다. 이 알킬렌기의 종류와 n의 반복 수를 조정함으로써 공중합체의 친수성 뿐만 아니라 수용해성을 조정할 수 있다. 수불용성의 공중합체를 얻기 위해서는 알킬렌기는 프로필렌기로 구성되거나 또는 적어도 프로필렌기를 포함하는 것이 유리하다.

옥시알킬렌 단위 $(R^1O)_n$의 바람직한 예로는 폴리옥시알킬렌 단위, 특히 폴리옥시-C_{2-4} 알킬렌 단위(예를 들면, 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 폴리옥시테트라메틸렌 단위)를 들 수가 있다. 바람직한 친수성 세그먼트에는 폴리옥시-C_{2-3} 알킬렌 단위, 예를 들면 폴리옥시에틸렌 단위, 옥시에틸렌-옥시프로필렌 랜덤 공중합 단위, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 공중합 단위 등이 있다.

R^2로 표시되는 알킬기의 예로서는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실(라우릴), 테트라데실(미리스틸), 헥사데실(팔미틸), 옥타데실(스테아릴) 및 다른 C_{1-20} 알킬기를 들 수가 있다. 시클로알킬기의 예로서는 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 및 다른 C_{3-10} 시클로알킬기를 들 수가 있다. 아릴기의 예로는 페닐기 및 나프틸기와 같은 C_{6-10} 아릴기 이외에 치환기를 갖는 C_{6-10} 아릴기(예를 들면, 메틸, 에틸, 부틸, 헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실 또는 옥타데실기와 같은 C_{1-20} 알킬기를 갖는 페닐기)를 들 수가 있다. 아르알킬기의 예로서는 벤질, 페네틸, 벤즈히드릴 및 다른 C_{7-10} 아르알킬기를 들 수가 있다. 아실기의 예로서는 포르밀, 아세틸, 프로피오

닐, 아크릴로일, 부티릴, 이소부티릴, 발레릴, 이소발레릴, 헥사노일 및 다른 C_{1-10} 지방족 아실기(특히, C_{1-5} 지방족 아실기); 시클로헥산카르보닐 및 다른 C_{4-9} 지환족 아실기; 및 벤조일, 톨루일, 나프토일 및 다른 C_{6-15} 방향족 아실기를 들 수가 있다.

R^2의 종류를 조정함으로써 중합체의 수용해성이 조정될 수 있지만, 용해성은 R^1의 종류 및 반복 수 n에 의해서도 좌우된다. R^2가 C_{10-20} 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 치환된 아릴기, 또는 아르알킬기인 경우, 공중합체는 수불용성이 되기 쉽다.

X로 표시되는 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기에는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 디메틸메틸렌, 부틸렌 및 헥실렌기가 포함된다. 바람직한 알킬렌기는 C_{1-4} 알킬렌기, 더욱 바람직하게는 C_{1-3} 알킬렌기, 특히 바람직하게는 메틸렌기 ($-CH_2-$)이다.

m은 화학식 3에서 0 또는 1이다. m이 0인 경우에 화학식 3은 비닐 에테르계 단량체 잔기에 해당한다. m=n=0이고, R^2가 수소 원자 또는 아실기인 경우에는 비닐 알코올계 또는 비닐 에스테르계 단량체 잔기에 해당하고, m이 1이고, X가 알킬렌기인 경우에는 비닐알킬 에테르계 단량체 잔기(예를 들면, 알릴 에테르계 단량체 잔기)에 해당한다. m=1, n=0이고 R^2가 수소 원자 또는 아실기인 경우에는, 비닐알킬 알코올계 또는 비닐알킬 에스테르계 단량체의 잔기에 해당한다. m이 1이고, X가 카르보닐기(C=O)인 경우에는, (메타)아크릴계 단량체 잔기에 해당한다. m이 0인 것이나, 또는 m이 1인 경우에는 X가 C_{1-3} 알킬렌기(특히, 메틸렌기)인 것이 바람직하다.

옥시알킬렌 단위의 반복 수 n은 약 0 내지 100(예를 들면, 1 내지 100), 바람직하게는 약 2 내지 75(예를 들면, 2 내지 50), 더욱 바람직하게는 약 3 내지 50 정도의 범위로부터 선택될 수 있다.

상기 음이온성기와 친수성 세그먼트로 구성된 중합체는 폴리옥시알킬렌 에테르 단위와 카르복실기 또는 산 무수물기를 측쇄에 갖는 폴리에틸렌계 또는 폴리프로필렌계 그라프트 공중합체일 수 있다.

바람직한 중합체는 음이온성기를 갖는 중합성 단량체(예를 들면, 산 무수물기 또는 카르복실기를 갖는 중합성 단량체) 및 친수성 세그먼트를 갖는 중합성 단량체(예를 들면, 폴리옥시알킬렌 세그먼트를 갖는 중합성 단량체)로 구성될 수 있다. 음이온성기를 갖는 중합성 화합물은 음이온성기를 갖는 중합성 단량체일 수 있거나, 또는 음이온성기를 생성하는 중합성 고분자 또는 음이온성기를 갖는 중합성 고분자일 수도 있다.

음이온성기를 갖는 중합성 단량체에는 예를 들면, 카르복실기를 갖는 중합성 불포화 단량체(예를 들면, (메타)아크릴산, 크로톤산 등의 에틸렌성 불포화 모노카르복실산; 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등의 불포화 폴리카르복실산; 말레산 모노부틸, 말레산 모노옥틸 등의 불포화 폴리카르복실산의 모노-C_{1-10} 알킬 에스테르); 산 무수물기를 갖는 중합성 불포화 단량체(예를 들면, 무수 말레산, 무수 이타콘산), 및 술폰산기를 갖는 중합성 불포화 단량체(예를 들면, 2-술포에틸(메타)아크릴레이트, 비닐 술폰산, 스티렌술폰산) 등이 포함된다. 음이온성기를 갖는 중합성 단량체는 가수 분해에 의해 음이온성기를 생성하는 유도체일 수도 있다. 이와 같은 유도체에는 불포화 폴리카르복실산의 디-C_{1-10} 알킬 에스테르[예를 들면, 불포화 폴리카르복실산 디-C_{1-4} 알킬 에스테르, 특히 말레산 에스테르(예를 들면, 말레산 디에틸, 말레산 디부틸, 말레산 디옥틸), (메타)아크릴산 C_{1-10} 알킬 에스테르, 특히 (메타)아크릴산 C_{1-4} 알킬 에스테르 등]가 포함된다. 이러한 단량체는 단독으로 또는 이종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

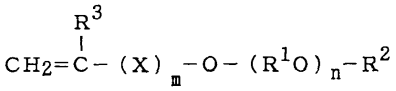
음이온성기를 갖는 바람직한 중합성 단량체의 예로는 (메타)아크릴산 및 다른 카르복실기 함유 단량체, 말레산, 무수 말레산 및 불포화 폴리카르복실산 또는 그의 산 무수물 또는 그들의 유도체가 바람직하다. 특히, 말레산, 푸마르산, 무수 말레산 또는 그들의 유도체가 바람직하다.

음이온성기를 생성하는 중합성 고분자의 예로서는 가수 분해 등에 의해 카르복실기 또는 술폰산기를 생성하는 올리고머 또는 폴리머, 예를 들면 (i) 무수 말레산과 C_{2-4} 알킬렌 글리콜 또는 (폴리)옥시-C_{2-4} 알킬렌 글리콜과의 에스테르화에 의해 생성된 불포화 폴리에스테르, 및 (ii) 가수 분해에 의해 카르복실기 등을 생성하는 중합성 화합물(예를 들면, (메타)아크릴산 알킬 에스테르, 말레산 알킬 에스테르, 푸마르산 알킬 에스테르)과 디엔 성분(예를 들면, 부타디엔 및 이소프렌과 같은 지방족 디엔, 디시클로펜타디엔과 같은 환상 디엔)과의 공중합체 등을 들 수가 있다. 또한, 음이온성기를 생성하는 중합성 고분자로서 불포화 폴리에스테르를 이용하는 경우, 친수성 세그먼트를 갖는 중합성 단량체로서 옥시알킬렌 단위의 반복 수 n이 2 이상(2 내지 75, 바람직하게는 2 내지 50, 더욱 바람직하게는 3 내지 50)인 중합성 단량체를 이용하는 것이 바람직하다. 음이온성기를 갖는 중합성 고분자로는 카르복실기(예를 들면, (메타)아크릴산, 말레산, 푸마르산)를 갖는 중합성 화합물과 상기 디엔 성분의 공중합체를 들 수가 있다.

생성된 음이온성기를 포함한 음이온성기의 함유량은 관능기의 종류에 따라서 시멘트 경화 지연 효과가 보장될 수 있는 범위에서 선택될 수 있다. 음이온성기의 양은, 예를 들면 중합체로 구성된 시멘트 경화 지연제 중 약 0.1 내지 17 밀리몰/g(예를 들면, 1 내지 15 밀리몰/g), 바람직하게는 약 1 내지 13 밀리몰/g(예를 들면, 5 내지 10 밀리몰/g) 정도이다.

친수성 세그먼트를 갖는 중합성 단량체에는 하기 화학식 4로 표시되는 (폴리)옥시알킬렌 세그먼트와 같은 친수성 세그먼트를 갖는 중합성 단량체(n=1 내지 100)가 포함된다.

화학식 4



(상기 식에서, R^1, R^2, R^3, X, m 및 n은 상기 정의한 바와 같음)

상기 화학식 4로 표시되는 중합성 단량체 중 비닐 에테르계 단량체(m이 0인 경우의 화합물)의 예로서는 (폴리)옥시알킬렌 글리콜 모노비닐 에테르(예를 들면, 옥시에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 디옥시에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 트리옥시에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 테트라옥시에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 디옥시프로필렌 글리콜 모노비닐 에테르, 트리옥시프로필렌 글리콜 모노비닐 에테르, 테트라옥시프로필렌 글리콜 모노비닐 에테르, 폴리옥시프로필렌 글리콜 모노비닐 에테르), 및 말단 히드록실기가 C_{1-20} 알킬기, C_{3-10} 시클로알킬기, C_{1-20} 알킬기를 가질 수 있는 C_{6-10} 아릴기 또는 C_{7-10} 아르알킬기로 봉쇄된 상기 모노비닐 에테르(예를 들면, C_{6-20} 알킬-폴리옥시에틸렌 모노비닐 에테르, p-C_{6-20} 알킬페닐-폴리옥시에틸렌 모노비닐 에테르) 등을 들 수가 있다.

비닐 에스테르계 단량체(m=n=0이고, R^2가 아실기인 경우의 화합물)의 예로서는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 및 다른 C_{1-5} 지방족 카르복실산 비닐 에스테르를 들 수가 있다. 비닐 에스테르계 단량체 단위 중의 에스테르기는 시멘트 중의 알칼리 성분과 가수분해에 의해 친수성을 발현한다. 비닐 에스테르계 단량체는 중합 후에 비누화된다면 비닐 알코올 단량체(m=n=0, R^2는 수소 원자)로 전환될 수 있다.

알릴 에테르 유도체와 같은 비닐 알킬 에테르(X가 알킬렌기이고, m이 1인 경우의 화합물)의 예로는 (폴리)옥시알킬렌 글리콜 모노비닐알킬 에테르(예를 들면, 옥시에틸렌 글리콜 모노비닐 알킬 에테르, 디옥시에틸렌 글리콜 모노비닐 알킬 에테르, 트리옥시에틸렌 글리콜 모노비닐 알킬 에테르, 테트라옥시에틸렌 글리콜 모노비닐 알킬 에테르, 폴리옥시에틸렌 글리콜 모노비닐 알킬 에테르, 디옥시프로필렌 글리콜 모노비닐 알킬 에테르, 트리옥시프로필렌 글리콜 모노비닐 알킬 에테르, 테트라옥시프로필렌 글리콜 모노비닐 알킬 에테르, 폴리옥시프로필렌 글리콜 모노비닐 알킬 에테르) 및 말단 히드록실기가 C_{1-20} 알킬기, C_{3-10} 시클로알킬기, C_{1-20} 알킬기를 가질 수 있는 C_{6-10} 아릴기, C_{7-10} 아르알킬기 또는 C_{1-10} 지방족 아실기로 봉쇄된 상기 모노비닐 알킬 에테르(예를 들면, C_{6-20} 알킬-폴리옥시에틸렌 모노비닐 알킬 에테르, p-C_{6-20} 알킬페닐-폴리옥시에틸렌 모노비닐 알킬 에테르) 등을 들 수가 있다.

비닐알킬 알코올계 또는 비닐알킬 에스테르계 단량체(R^2는 수소 원자 또는 아실기이고, m은 1이고, n은 0임)로서는 알릴 알코올 또는 그의 에스테르(예를 들면, 알릴 아세테이트 및 알릴 프로피오네이트와 같은 C_{1-5} 지방족 카르복실산 알릴 에스테르) 등을 들 수가 있다. 비닐알킬 에스테르계 단량체 단위의 에스테르기는 시멘트 중의 알칼리 성분과 가수분해에 의해 친수성을 발현한다.

(메타)아크릴산 단량체(X가 CO이고, m이 1인 경우의 화합물)의 예로는 C_{2-6} 알킬렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트[예를 들면, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트 및 1,4-부탄디올 모노(메타)아크릴레이트와 같은 C_{2-4} 알킬렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트], 폴리옥시알킬렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트[예를 들면, 디옥시에틸렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 트리옥시에틸렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 테트라옥시에틸렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 폴리옥시에틸렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 디옥시프로필렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 트리옥시프로필렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 테트라옥시프로필렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 폴리옥시프로필렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트], 및 말단 히드록실기가 C_{1-20} 알킬기, C_{3-10} 시클로알킬기, C_{1-20} 알킬기를 가질 수 있는 C_{6-10} 아릴기, C_{7-10} 아르알킬기 또는 C_{1-10} 지방족 아실기로 봉쇄된 상기 모노(메타)아크릴레이트[예를 들면, C_{6-20} 알킬-폴리옥시에틸렌 모노(메타)아크릴레이트, p-C_{6-20} 알킬페닐-폴리옥시에틸렌 모노(메타)아크릴레이트] 등을 들 수가 있다. (메타)아크릴계 단량체 중에서, n이 0인 단량체로는 메타(아크릴산), 그의 에스테르[예를 들면, (메타)아크릴산 C_{1-4} 알킬 에스테르] 등을 들 수가 있다. (메타)아크릴산 에스테르 단량체 단위 중의 에스테르기는 시멘트 중의 알칼리 성분과 가수분해에 의해 친수성을 발현한다.

바람직한 친수성 세그먼트를 갖는 중합성 단량체에는 각각 (폴리)옥시알킬렌 세그먼트를 갖는 비닐 에테르계 단량체 및 비닐알킬 에테르계 단량체(특히, 알릴 알코올에 알킬렌 옥사이드가 부가된 화합물, 이 화합물의 말단 히드록실기가 봉쇄된 유도체 및 다른 알릴 알코올계 단량체)가 포함된다. 친수성 세그먼트를 갖는 중합성 단량체는 단독으로 또는 이종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

시멘트 경화 지연제를 구성하는 바람직한 공중합체는 산 무수물기 또는 카르복실기를 갖는 중합성 단량체 단위 및 (폴리)옥시알킬렌 세그먼트를 갖는 중합성 단량체 단위를 갖는 공중합체, 특히 말레산 또는 그의 에스테르 또는 무수 말레산 단위와 화학식 4로 표시되는(폴리)옥시알킬렌 세그먼트를 갖는 중합성 단량체 단위를 갖는 공중합체이다.

특히 바람직한 공중합체는 적어도 말레산 또는 무수 말레산 단위와 (폴리)옥시알킬렌 세그먼트를 갖는 비닐 에테르계 단량체 또는 비닐알킬 에테르계 단량체의 단위를 포함한 공중합체이다. 또한, 바람직한 공

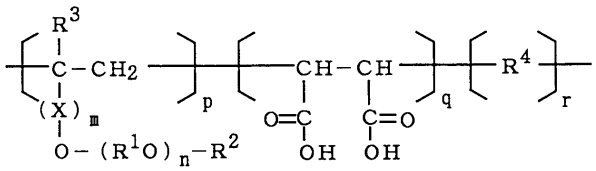
중합체는 (메타)아크릴계 단량체 단위를 포함한 공중합체일 수 있다.

공중합체는 다른 공중합성 단량체의 단위를 더 포함할 수도 있다. 공중합성 단량체의 예로서는 올레핀(예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 부텐), 디엔 단량체(예를 들면, 부타디엔, 이소프렌), (메타)아크릴로니트릴, 방향족 비닐 화합물(예를 들면, 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐 톨루엔) 등을 들 수가 있다. 공중합성 단량체는 단독으로 또는 이종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

추가의 바람직한 공중합성 단량체에는 말레산 또는 그의 유도체, 또는 무수 말레산과의 공중합성이 높은 단량체, 특히 스티렌 등의 방향족 비닐 화합물이 포함된다.

바람직한 공중합체는 하기 화학식 5로 표시되는 구조 단위를 갖는다.

화학식 5



(상기 식에서, R^4는 비닐 단량체의 잔기를 나타내고, p+q+r은 1이고, p는 0.1 내지 0.9이고, q는 0.1 내지 0.9이고 r은 0 내지 0.5이고, R^1, R^2, R^3, X, m 및 n은 상기 정의한 바와 같음)

상기 시멘트 경화 지연제를 구성하는 중합체는 수분에 의한 용출을 억제하기 위해 실질적으로 수불용성인 것이 유리하다. 이 때문에, 상기 계수 p, q 및 r은 수불용성 중합체를 형성할 수 있는 범위로 선택될 수 있고, 바람직한 계수 p 및 q 범위는 약 0.2 내지 0.8, 특히 바람직하게는 약 0.3 내지 0.7이고, 바람직한 계수 r 범위는 약 0 내지 0.4, 특히 바람직하게는 약 0 내지 0.3이다.

상기 중합체로 구성된 시멘트 경화 지연제의 분자량은 특히 제한되지는 않지만, 예를 들면 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 수 평균 분자량은 약 200 내지 100,000(예를 들면, 500 내지 100,000), 바람직하게는 약 1,000 내지 70,000(예를 들면, 2,000 내지 70,000), 더욱 바람직하게는 약 5,000 내지 50,000이다.

이러한 종류의 시멘트 경화 지연제는 장기간 동안 높고 안정한 경화 지연성을 발휘한다. 이러한 효과는 수화 반응을 통해 시멘트를 경화시키는 칼슘 이온을 포함한 시멘트 성분이 중합체의 음이온성기로 트랩핑되고, 중합체의 친수성 세그먼트가 친수성을 유지하기 때문인 것으로 추측된다.

본 발명의 시멘트 경화 지연제는 상기 중합체 단독으로 구성될 수 있거나, 또는 다른 수지와 혼합 또는 복합화하여 사용될 수 있다. 다른 수지로서는 피막 형성성 수지가 바람직하다. 그러한 수지의 예로는 열가소성 수지[예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 다른 올레핀계 폴리머, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-디메틸올-시클로헥산 테레프탈레이트) 및 다른 폴리에스테르, 나일론 46, 나일론 6, 나일론 66, 나일론 610, 나일론 612, 나일론 11, 나일론 12 및 다른 폴리아미드, 폴리(비닐 아세테이트), 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA) 공중합체, 비닐 아세테이트-비닐 바사티케이트 공중합체(VA-VeoVa) 및 다른 비닐 에스테르계 수지, 폴리(비닐 알코올), 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 및 비닐 에스테르계 수지의 다른 비누화 생성물, 에틸렌-에틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-(메타)아크릴산 공중합체, 폴리(비닐 클로라이드), 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 공중합체, 비닐리덴 클로라이드-비닐 아세테이트 공중합체, 폴리클로로프렌, 염소화 폴리프로필렌 및 다른 할로겐 함유 중합체, 아크릴 수지, 스티렌-(메타)아크릴산 에스테르 공중합체 및 다른 아크릴계 폴리머, 폴리스티렌, 스티렌-아크릴산 에스테르 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(AS 수지), 스티렌-부타디엔 공중합체(SB 수지), 스티렌-부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체(ABS 수지) 및 다른 스티렌계 폴리머, 폴리카보네이트, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 아세틸 부틸 셀룰로오스, 니트로 셀룰로오스 및 다른 셀룰로오스계 폴리머, 천연 고무, 염소화 고무, 염화수소 처리된 고무, 부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 부틸 고무, 클로로프렌 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌-비공역 디엔 고무, 아크릴 고무, 클로로술폰화 폴리에틸렌 고무, 실리콘 고무, 우레탄 고무 및 다른 엘라스토머, 천연 고분자 등] 및 열경화성 수지(예를 들면, 열경화성 아크릴 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐 에스테르 수지, 디알릴 프탈레이트 수지, 에폭시 수지, 요소 수지, 페놀 수지 등)가 예시될 수 있다. 이러한 수지는 단독으로 또는 이종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

수지의 비율은 경화 지연성을 손상시키지 않는 범위내에서 선택될 수 있고, 예를 들면 시멘트 경화 지연제 100 중량부에 대하여 약 0 내지 1,000 중량부, 바람직하게는 약 0 내지 700 중량부, 더욱 바람직하게는 약 0 내지 500 중량부이다.

본 발명의 시멘트 경화 지연제는 다른 경화 지연제와 병용할 수 있다. 또한, 시멘트 경화 지연제는 각종 첨가제, 예를 들면 안료 및 염료와 같은 착색제, 자외선 흡수제, 산화 방지제 및 다른 안정제, 가소제, 소포제, 유화제, 충진제 등을 포함할 수 있다.

또한, 본 발명의 시멘트 경화 지연제는 세척 마무리에 의해 원하는 패턴을 정확하게 형성하는데 유용할 뿐만 아니라, 종래의 시멘트 경화 지연제와 동일한 용도에 이용될 수 있다. 예를 들면, 시멘트 경화 지연제는 하절기에 장기간 동안 생콘크리트의 경화를 억제하거나 또는 대형 콘크리트 구조물에 있어서의 온

도 변화에 의해 발생된 응력을 완화시키기 위해 모르타르 또는 콘크리트에 첨가될 수 있다.

본 발명에 따라서, 시멘트의 경화 또는 응결은 상기 중합체로 구성된 시멘트 경화 지연제를 시멘트 경화 지연 인자로서 사용함으로써 억제된다. 시멘트의 경화 억제는 경화 지연제를 시멘트와, 특히 적어도 시멘트 및 물을 포함한 조성물과 접촉시킴으로써 실시된다. 이 방법에서는 상기 시멘트 경화 지연제를 이용하므로 장기간 동안 높은 경화 지연능을 지속할 수 있다.

본 발명의 시멘트 경화 지연 시이트는 적어도 한쪽 (표면)에 상기 시멘트 경화 지연제를 갖고 있다. 이 시멘트 경화 지연 시이트는 (1) 시멘트 경화 지연제로 형성된 시이트, 또는 (2) 도포 등에 의해 기재 시이트의 적어도 한쪽 표면에 시멘트 경화 지연제가 보유된 시이트로 구성될 수 있다.

상기 시멘트 경화 지연 시이트 (1)은 중합체로 구성된 경화 지연성 수지, 또는 시멘트 경화 지연제와 수지를 포함한 조성물을 이용하여 통상의 성형법, 예를 들면 압출 성형법, 유동 성형법, 캘린더 성형법 등으로 형성될 수 있다.

시멘트 경화 지연 시이트 (2)에서, 상기 중합체로 구성된 시멘트 경화 지연제는 가열 용융된 형태로 기재 시이트에 도포 또는 함침될 수 있거나, 또는 그 형태(예를 들면, 고체)에 상관없이 유기 용매에 용해하여 사용할 수 있다. 도포시킨 경우에, 시멘트 경화 지연제는 기재 시이트의 적어도 한쪽 표면에만 도포시킬 필요가 있다. 도포층은 기재 시이트의 전면에, 또는 표면의 일부에 (예를 들면, 규칙적 패턴 또는 불규칙 패턴으로서) 형성될 수 있다. 유기 용매로서는 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류, 헥산 등의 지방족 탄화수소, 시클로헥산 등의 지환족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소, 디클로로메탄, 디클로로에탄 등의 할로겐화 탄화수소, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 에틸 아세테이트 등의 에스테르류, 디에틸 에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르류, 및 이들의 혼합 용매 등을 예시할 수 있다.

상기 기재 시이트에는 예를 들면 플라스틱 시이트 또는 금속 호일 등의 무공성 시이트, 및 종이, 직포 또는 부직포 등의 다공성 시이트가 포함된다. 기재 시이트 중 바람직한 무공성 시이트로서는 플라스틱 시이트가 포함되고, 바람직한 다공성 시이트로서는 플라스틱제 부직포가 포함된다.

기재 시이트를 구성하는 폴리머는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 다른 올레핀계 폴리머, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 및 다른 폴리에스테르(특히, 폴리(알킬렌 테레프탈레이트)), 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 아크릴 수지, 폴리스티렌, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리(비닐 알코올), 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 등이 예시된다. 이러한 폴리머는 일종 또는 이종 이상 사용할 수 있다. 바람직한 기재 시이트에는 플라스틱 시이트 또는 부직포 등이 포함된다.

기재 시이트는 단일층의 시이트일 수 있거나 또는 복수의 층이 적층된 복합 시이트, 예를 들면, 폴리에틸렌제 섬유 등의 직포를 직조한 직물의 단면 또는 양면에 폴리에틸렌 등의 시이트를 적층한 복합 시이트일 수 있다. 또한, 플라스틱 시이트와 같은 기재 시이트는 미연신 시이트, 또는 일축 또는 이축 연신 시이트일 수 있다. 밀착성을 높이기 위해, 기재 시이트의 표면은 화염 처리, 코로나 방전 처리 및 플라즈마 처리에 의해 표면 처리될 수 있다. 표면 처리된 기재 시이트의 표면 장력은 실용적으로는 약 40 dyne/㎝ 이상이다.

상기 기재 시이트의 두께는 작업성(가공성) 및 기계적 강도를 손상시키지 않는 범위에서 선택할 수 있으며, 예를 들면 약 15 내지 500 ㎛, 바람직하게는 약 20 내지 400 ㎛, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 300 ㎛이고, 실용적으로는 약 50 내지 300 ㎛이다.

이러한 시멘트 경화 지연 시이트는 표면 장식 시이트로서 사용하기 위해 적당한 형태로 절단될 수 있다. 예를 들면, 시멘트 경화 지연 시이트의 단편은 형틀의 내벽 또는 저벽 부위에 붙여지거나 또는 고정되고, 여기서 콘크리트 제품 표면 상의 패턴은 세척된다. 콘크리트를 형틀내에 유입되고 응결되고, 경화후 제거된다. 경화 지연 시이트가 고정되어 있는, 콘크리트 제품 표면의 미경화 또는 미응결모르타르를 세척하여 표면 장식된(표면 드레싱된) 콘크리트 제품을 얻을 수가 있다. 시멘트 경화 지연제는 기재 시이트에 함유되어 있거나 또는 보유되어 있기 때문에, 경화 지연제는 콘크리트 유입시에 이동하거나 유동하지 않는다. 시멘트 경화 지연제의 물에 대한 용해도는 제한되어 있기 때문에, 경화 지연제는 흘러나온 물에 의해 전개하거나 또는 유동하지 않는다. 그 결과, 콘크리트 제품 또는 건축물의 원하는 표면 부위에 문자, 도형 등의 장식 패턴을 정확하고 명확하게 형성할 수 있다.

시멘트 경화 지연 시이트는 비점착성(비감압 접착성) 또는 비접착성 시이트일 수 있거나 또는 시이트로의 점착제 또는 접착제의 혼입(이하, 간단히 점착성으로 칭함) 또는 점착제의 도포에 의해 접착성이 부여된 점착성 시이트일 수 있다. 시이트 중의 점착제의 함유량은, 예를 들면 시멘트 경화 지연제(시멘트 경화 지연성 수지) 100 중량부에 대하여 약 10 내지 500 중량부, 바람직하게는 약 25 내지 400 중량부, 더욱 바람직하게는 약 50 내지 300 중량부이고, 실용적으로는 약 25 내지 250 중량부이다.

도포에 의해 점착제층 또는 접착제층을 형성하는 경우, 그 층의 두께는 타일 등의 장식재에 대한 접착성을 발현하고 콘크리트의 경화가 만족스럽게 억제되는 범위에서 선택될 수 있다. 예를 들면, 그 두께는 약 0.1 내지 50 ㎛(예를 들면, 1 내지 50 ㎛), 바람직하게는 약 1 내지 40 ㎛, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 30 ㎛이고, 실용적으로는 약 2 내지 25 ㎛이다.

시멘트 경화 지연 시이트의 표면이 점착성(감압 접착성)을 갖는 경우, 점착면은 이형지 등의 이형 가능한 보호 시이트 또는 종이로 커버될 수 있다.

점착제에 의해 점착성이 부여된 경화 지연 시이트를 이용하면, 그의 표면에 패턴, 도형 또는 세척면이 형성되고, 장식재와 일체로(한 덩어리로) 고착된 콘크리트 제품을 제조하는데 유용하다. 특정의 예를 들면 경화 지연 시이트를 점착면을 위로 하여 형틀내에 설치하고, 돌, 타일 등의 복수의 장식재 또는 드레싱 부재의 정면을 시이트에 배치(고정)하여 장식재를 정해진 위치에 고정한다. 다음에, 무기 경화성 조성물을 형틀내에 유입 또는 배치하고, 양생 등의 통상의 경화 방법에 의해 경화시킨 다음, 경화된 성형품을 형틀로부터 꺼낸다. 경화 지연 시이트를 제거하고, 장식재의 노출 표면(시이트와의 접촉면)을 물, 가압

수, 젯트류 등으로 세척함으로써 장식재에 부착된 미경화 또는 미응결된 조성물을 용이하게 제거할 수 있다. 점착제를 제거함으로써 깨끗한 장식재가 고정된 콘크리트 제품(예를 들면, 드레싱된 블록, 프리캐스트 콘크리트판)을 얻을 수가 있다. 또한, 장식재를 시이트의 점착면에 부착시키지 않는 경우에는, 상기 세척 공정에 의해 골재가 노출된 패턴 또는 세척면을 형성할 수 있다.

상기 시멘트 경화 지연 시이트에 있어서, 시멘트 경화 지연제를 함유하는 도포층은 기재 시이트로부터 박리 가능하다. 이 경우, 패턴, 도형 또는 골재가 노출된 세척 마무리된 표면을 다음 공정에서 형성할 수 있다. 도포층의 소정의 부위 또는 영역을 원하는 패턴으로 절단하고 기재 시이트로부터 박리한다. 경화 지연 시이트를 형틀내에 설치하고, 그안에 무기 경화성 (양생가능) 조성물(예를 들면, 모르타르 조성물 등)을 유입 또는 설치한다. 양생 경화된 콘크리트 제품 중 상기 시이트와의 접촉면을 세척 마무리함으로써 콘크리트 제품의 표면 중 잔류 도포층(기재 시이트로부터 절단되거나 또는 박리되지 않은 층)에 대응하는 부위에 장식이 노출된 세척 마무리면을 형성할 수 있다. 도포층을 박리 가능하게 하기 위해서는 기재 시이트의 표면은 미처리되거나, 또는 예를 들면 왁스, 고급 지방산 아미드, 실리콘 오일 등의 이형제로 처리될 수 있다. 기재 시이트의 표면 장력은 도포층의 접착 강도와 연관시켜 도포층의 박리성을 손상시키지 않는 범위내에서 상대적으로 선택될 수 있다. 기재 시이트의 표면 장력은 예를 들면 약 38 dyne/cm 이하, 바람직하게는 약 20 내지 38 dyne/cm, 더욱 바람직하게는 약 25 내지 36 dyne/cm이다.

표면에 점착성이 부여된 경화 지연 시이트(예를 들면, 점착제를 함유한 도포층 또는 경화 지연층이 형성된 시이트)를 이용한 경우, 형틀내에 장식재를 배열시키는 대신, 점착제층에 장식재를 미리 배열 또는 배치시킨 키트 시이트를 형틀내에 넣을 수 있다. 예를 들면, 점착성을 갖는 도포층의 표면에 복수의 장식재로서의 타일을 표면 방향으로 연속하여 적층하거나 또는 산재시킴으로써 유닛 타일을 형성할 수 있다. 복수의 타일은 면 방향(예를 들면, 종방향, 횡방향(교차 방향) 또는 종횡방향)으로 서로 인접(연속)하여 또는 간격을 두고 배치될 수 있다. 이와 같은 장식 키트 시이트를 사용하면, 개별적으로 형틀내에 장식재를 배치할 필요가 없고, 별도의 공정으로 제조된 장식 키트 시이트를 형틀내에 넣는 간단한 공정으로 작업 효율을 높일 수가 있다.

장식재로서는 각종 재료, 예를 들면 옥석 또는 왕자갈, 흑석, 철평석(Teppei stone) 등의 천연석, 인조석 등의 석재, 타일 등의 세라믹재, 금속재, 유리재, 목재, 직포 등이 사용될 수 있다. 장식재는 평판상일 수 있고, 타일은 모자이크 타일 또는 분할 타일일 수 있다. 또한, 콘크리트 제품의 제조시에 필요에 따라서 형틀내에 철근 등의 보강재를 배치하여 무기 경화성 조성물을 유입 또는 설치할 수 있다.

상기 유닛 타일 등의 장식 키트 필름은 프리캐스트 콘크리트판 등의 드레싱 마무리된(표면 마무리된) 콘크리트 제품의 제조에 유용하다. 밀착 부착된 드레싱 부재로 장식된 프리캐스트 콘크리트판은 다음 방법에 의해 제조된다. 상기 타일 등의 장식재의 이면(배면)을 위로 하여 장식 키트 시이트를 콘크리트 유입용 형틀에 배치한다. 콘크리트를 유입하고, 양생시킨 후, 경화된 성형품을 탈형하고, 점착성 시이트를 제거함으로써 장식재 표면을 노출시킨다. 장식재의 표면을 수세함으로써 장식재 표면에 도달된 미경화 또는 미응결 상태의 무기 경화성 조성물(예를 들면, 시멘트 등)을 세척함으로써 그위에 장식재 또는 드레싱 부재가 고정된 프리캐스트 콘크리트판을 제조할 수 있다. 타일 등의 장식재의 표면에 무기 경화성 조성물이 도달된 경우에도, 시멘트 경화 지연제의 작용에 의해 무기 경화성 조성물의 경화를 억제할 수 있다. 무기 경화성 조성물이 미경화(반경화 또는 미경화) 상태로 남아 있기 때문에, 장식재의 표면으로부터 무기 경화성 조성물을 제거하기 위한 표면 마무리는 수세 등의 간단한 세척 작업에 의해 효율적으로 완벽하게 행해진다.

시멘트에는 예를 들면 기경성(氣硬性) 시멘트(석고(플라스터), 소석회 또는 돌로마이트 플라스터 등의 석회) 및 수경성(水硬性) 시멘트(예를 들면, 포틀랜드 시멘트, 조강(早强) 포틀랜드 시멘트, 알루미나 시멘트, 급경고강도(急硬高强度) 시멘트, 소성 석고 등의 자경성(自硬性) 시멘트, 석회 슬랙 시멘트, 고로 시멘트 등, 혼합 시멘트)가 포함된다. 바람직한 시멘트에는 예를 들면 석고, 돌로마이트 플라스터 및 수경성 시멘트 등이 포함된다.

상기 시멘트는 물과의 페이스트 조성물(시멘트 페이스트)로서 사용될 수 있거나 또는 모래, 규사, 퍼얼라이트 등의 세골재 및(또는) 조골재를 함유한 모르타르 조성물 또는 콘크리트 조성물로서 사용할 수 있다.

상기 페이스트 조성물 및 모르타르 조성물은 필요에 따라서 착색제, 경화제, 염화 칼슘 등의 경화 촉진제, 나프탈렌 술폰산 나트륨 등의 감수제, 응고제, 카르복시메틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 폴리(비닐 알코올) 등의 증점제, 발포제, 합성 수지 에멀젼 등의 방수제, 가소제 등의 각종 첨가제를 포함할 수 있다.

본 발명의 시멘트 경화 지연제 및 시멘트 경화 지연 시이트는 각종 콘크리트 제품, 예를 들면 커텐 월, 벽재 등의 콘크리트 패널(판) 및 콘크리트 블록 등의 제조, 특히 드레싱 마무리된 콘크리트 제품(예를 들면, 프리캐스트 콘크리트판)의 제조에 유용하다.

음이온성기와 친수성 세그먼트를 갖는 중합체로 구성된 본 발명의 시멘트 경화 지연제는 높은 경화 지연능을 장시간 동안 지속할 수 있다. 음이온성기와 친수성 세그먼트를 적절히 선택함으로써 수분에 의한 경화 지연제의 용출을 억제할 수 있다. 상기 시멘트 경화 지연제를 사용한 경화 억제 방법에 따라서, 세척 마무리 공법에 의해 콘크리트 제품의 표면에 장식 패턴을 정확하게 형성할 수 있다.

본 발명의 시멘트 경화 지연 시이트는 콘크리트 제품의 소정 부위에 장식 패턴을 형성하는데 유용하다.

다음의 실시예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 것이며 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다.

실시예 1

벤젠 50 ㎖를 수용하는 반응기에 무수 말레산 35 g(0.36 몰) 및 알릴 알코올에 5 몰의 에틸렌 옥사이드를 부가하여 말단 히드록실기가 메틸 에테르화된 알릴 알코올 유도체($CH_2=CHCH_2O(CH_2CH_2O)_5CH_3$) 86 g(0.29 몰), 및 아조비스이소부티로니트릴 90 ㎎을 넣었다. 60 ℃에서 중합을 개시한 직후에, 스티렌 7.4 g(0.07 몰)을 서서히 첨가하여 중합 반응시켰다. 24시간 동안 중합 반응시킴으로써 수평균 분자량이 약

10,000인 공중합체의 용액을 얻었다.

실시예 2

스티렌을 사용하지 않고, 무수 말레산 35 g(0.36 몰)과 알릴 알코올 유도체 107 g(0.36 몰)을 실시예 1과 동일한 방법으로 중합하여 수평균 분자량이 약 10,000인 공중합체의 용액을 얻었다.

실시예 3

무수 말레산 35 g(0.36 몰), 실시예 1에서 사용한 알릴 알코올 유도체 64 g(0.21 몰) 및 스티렌 14.9 g(0.14 몰)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수평균 분자량이 약 10,000인 공중합체의 용액을 얻었다.

비교예 1

무수 말레산을 사용하지 않고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수평균 분자량이 8,000인 공중합체의 용액을 얻었다.

비교예 2

실시예 1의 알릴 알코올 유도체를 사용하지 않고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수평균 분자량이 약 8,000인 공중합체의 용액을 얻었다.

비교예 3

무수 말레산 159.7 g과 프로필렌 글리콜 169.6 g을 반응기에 넣고, 반응 혼합물을 200 ℃로 서서히 가열하고, 생성되는 물을 반응계 밖으로 제거하며 7시간 동안 교반시켜 중량 평균 분자량이 약 500인 불포화 폴리에스테르를 얻었다.

실시예 및 비교예에서 얻은 수지 중의 하나를 포함한 도포 조성물을 바아 코터를 사용하여 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 도포층의 건조 후의 두께가 약 60 ㎛가 되도록 도포한 후 공기 건조시켜 용매를 제거하였다.

이렇게 얻은 시멘트 경화 지연 시이트를 플라스틱제 트레이의 바닥 면에 붙이고 모르타르를 투입시켰다. 1일 경화 후에 탈형한, 경화된 콘크리트의 표면을 물로 세척하고, 오목부의 세척 깊이를 비접촉식 레이저 변위 메터를 사용하여 측정하였다. 또한, 상기와 동일한 방법으로 10일 경과후의 콘크리트 표면의 오목부 세척 깊이도 측정하였다.

그 결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
세척 깊이 (㎜)	1일 후	5.5	6.0	5.0	0.4	2.5	3.8
	10일 후	5.5	6.0	5.0	0.4	0.2	0.5

실시예 4

에틸 아크릴레이트 80 g, 부타디엔 10.8 g, 용매(벤젠/에틸 아세테이트 = 60/40(중량비)) 100 g 및 중합 개시제(아조비스이소부티로니트릴) 0.1 g을 오토클레이브에 넣고, 그 혼합물을 70 ℃에서 2.5 시간 동안 중합시킨 후, 디에틸렌 글리콜 알릴 메틸 에테르[CH_2=$CHCH_2O(CH_2CH_2O)_2CH_3$] 49 g과 중합 개시제(아조비스이소부티로니트릴) 0.1 g과의 혼합물을 3회분으로 나누어 30분 간격으로 오토클레이브에 넣었다. 혼합물을 70 ℃에서 24시간 동안 교반하여 분자량이 12,000인 중합체의 용액을 얻었다.

실시예 5

알릴화 폴리에테르(NOF 코포레이션, UNIOX PKA-5001; 분자량: 약 200) 10 g(약 50 밀리몰)와 에틸 아크릴레이트 25 g(250 밀리몰)의 혼합액에 중합 개시제(아조비스이소부티로니트릴) 35 ㎎을 함유한 벤젠 용액 35 ㎖를 첨가하여 70 ℃에서 7시간 동안 중합시켜 중량 평균 분자량이 약 15,000인 중합체의 용액을 얻었다.

실시예 6

무수 말레산 35 g(0.36 몰), 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 25 g(0.192 몰) 및 스티렌 15 g(0.144 몰)의 혼합액에 중합 개시제(아조비스이소부티로니트릴) 75 ㎎을 함유한 벤젠 용액 75 ㎖를 첨가하여 70 ℃에서 8시간 동안 중합시켜 중량 평균 분자량이 약 20,000인 중합체의 용액을 얻었다.

실시예 7

중합 개시제(아조비스이소부티로니트릴) 90 ㎎을 함유한 벤젠 50 ㎖를 무수 말레산 35 g(0.36 몰)과 알릴 알코올 16.8 g(0.29 몰)의 혼합물에 첨가하였다. 60 ℃에서 중합을 개시한 직후, 스티렌 7.4 g(0.07 몰)을 서서히 첨가하였다. 중합 24시간 후에 수평균 분자량이 약 10,000인 공중합체의 용액을 얻었다.

실시예 8

무수 말레산 6.05 g, 비닐 아세테이트 14.0 g 및 중합 개시제(아조비스이소부티로니트릴) 0.216 g을 유리 앰플(용량: 약 50 ㏄)에 넣고, 밀봉시켰다. 65 ℃에서 2.5시간 동안 중합시키고, 회수된 중합 생성물을 주위 온도에서 테트라히드로푸란(THF)에 용해시켜 중합체 농도가 25 중량%인 용액을 얻었다.

비교예 4

실시예 4와 동일한 방법으로 에틸 아크릴레이트 및 부타디엔을 70 ℃에서 2.5시간 동안 중합시켰다. 디에틸렌 글리콜 알릴 메틸 에테르를 첨가하지 않고, 실시예 4에서와 같이 70 ℃에서 24시간 동안 가열 및 교반시키며 계속 중합시켰다.

비교예 5

알릴화 폴리에테르(NOF 코포레이션, UNIOX PKA-5001; 분자량: 약 200) 10 g 및 에틸 아크릴레이트 25 g의 혼합액을 중합하지 않고 사용하였다.

비교예 6

무수 말레산을 사용하지 않고, 실시예 6에서와 동일한 방법으로 중합시켰다.

실시예 4 내지 8 및 비교예 4 내지 6에서 얻은 중합체 중의 하나를 포함한 도포 조성물(단, 비교예 5에서는 상기 혼합액)을 바아 코터를 사용하여 도포층의 건조 후의 두께가 약 60 ㎛가 되도록 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 도포한 후 공기 건조시켜 용매를 제거하였다. 실시예 8에 있어서는, 첫번째 도포 후에 공기 건조하여 중합체 용액을 2회 도포하여 두께가 60 ㎛인 층을 얻었다.

이렇게 얻은 시멘트 경화 지연 시이트를 플라스틱제 트레이의 저면에 붙이고 모르타르를 투입시켰다. 1일 경과 후에 탈형한, 경화된 콘크리트의 표면을 물로 세척하고, 오목부의 세척 깊이를 비접촉식 레이저 변위 메터를 사용하여 측정하였다. 또한, 상기와 동일한 방법으로 10일 경과후의 오목부 세척 깊이도 측정하였다.

그 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

		실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 4	비교예 5	비교예 6
세척 깊이 (㎜)	1일 후	2.5	4.0	5.0	4.0	2.0	0	0.2	0.5
	10일 후	2.5	4.0	5.0	4.0	2.0	0	0	0.1

실시예 9

무수 말레산 3,452 g(35.2 몰) 및 에틸렌 글리콜 2,539 g(40.9 몰)을, 중합 억제제(히드로퀴논, 100 ppm) 및 촉매(테트라-n-부톡시티탄, 50 ppm)를 첨가하며 교반 블레이드가 장착된 오토클레이브(용량 10 리터)에 넣었다. 반응 중에 생성된 물을 제거하기 위해 질소 가스를 유통시키면서 혼합물을 교반하고, 상온의 혼합물을 상압하에서 3시간 동안 150 ℃까지 가열시킨 후, 반응 혼합물의 온도를 24시간 내에 150 ℃에서 210 ℃까지 상승시키고, 말기에 반응을 정지시킴으로써 유상의 불포화 폴리에스테르 수지(중량 평균 분자량: 2250)를 얻었다.

상기에서 얻어진 불포화 폴리에스테르 수지 100 중량부에 폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(NOF Corporation, BLEMMER PE-90, 에틸렌 옥사이드의 평균 부가 몰수: 약 2몰) 70 중량부, 스티렌 10 중량부, 유기 과산화물(NOF Corporation, PERBUTYL-O) 3 중량부 및 가교 촉매(나프텐산 코발트) 1.5 중량부를 첨가하고, 그 혼합물을 80 ℃의 온도에서 교반 혼합하여 중합성 조성물을 얻었다.

얻어진 중합성 조성물을 바아 코터를 사용하여 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름(두께 30 ㎛)에 두께 약 60 ㎛로 도포하고, 도포된 필름을 150 ℃의 오븐에 30초간 통과시킴으로써 가열된 필름을 경화시켜 시멘트 경화 지연 시이트를 얻었다.

실시예 10

폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트 대신에 폴리에틸렌 글리콜 모노알릴 에테르(NOF 코포레이션, UNIOX PKA-5001, 에틸렌 옥사이드의 평균 부가 몰수: 2몰)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 9와 동일한 방법으로 중합성 조성물을 제조하였다. 얻어진 중합성 조성물을 사용하여 실시예 9와 마찬가지로 시멘트 경화 지연 시이트를 제조하였다.

비교예 7

불포화 폴리에스테르 수지에 폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트를 첨가하지 않고 실시예 9와 동일한 방법으로 시멘트 경화 지연 시이트를 제조하였다.

실시예 및 비교예에서 얻어진 경화 지연 시이트(15 cm x 15 cm) 각각을 도포층을 위로 하여 플라스틱제 트레이의 저면에 붙이고, 모르타르(포틀랜드 시멘트/모래/물 = 100/200/55(중량비))를 그 안에 투입시켰다. 1일 후에 경화된 콘크리트를 탈형시키고, 그 표면을 물로 세척하고 오목부의 세척 깊이를 비접촉식 레이저 변위 메터를 사용하여 측정하였다. 또한, 상기와 동일한 방법으로 7일 및 30일 경과후의 콘크리트 표면의 오목부 세척 깊이도 측정하였다.

그 결과를 표 3에 나타내었다.

[표 3]

		실시예 9	실시예 10	비교예 7
세척 깊이 (㎜)	1일 후	4.5	4.0	3.5
	7일 후	4.5	4.0	2.5
	30일 후	3.5	4.0	1.0

발명의 효과

음이온성기와 친수성 세그먼트를 갖는 중합체로 구성된 본 발명의 시멘트 경화 지연제는 높은 경화 지연 능을 장시간 동안 지속할 수 있다. 음이온성기와 친수성 세그먼트를 적절히 선택함으로써 수분에 의한 경화 지연제의 용출을 억제할 수 있다. 상기 시멘트 경화 지연제를 사용한 경화 억제 방법에 따라서, 세척 마무리 공법에 의해 콘크리트 제품의 표면에 장식 패턴을 정확하게 형성할 수 있다.

본 발명의 시멘트 경화 지연 시이트는 콘크리트 제품의 소정 부위에 장식 패턴을 형성하는데 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

2가의 금속 이온에 대하여 킬레이트를 형성할 수 있는 음이온성기 및 친수성 세그먼트를 갖는 중합체로 구성된 시멘트 경화 지연제.

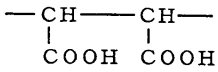
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 음이온성기가 산 무수물기, 카르복실기 및 술폰산기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종으로 구성된 시멘트 경화 지연제.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 음이온성기가 하기 화학식 1로 표시되는 시멘트 경화 지연제.

화학식 1



청구항 4

제1항에 있어서, 상기 친수성 세그먼트가 하기 화학식 2로 표시되는 시멘트 경화 지연제.

화학식 2

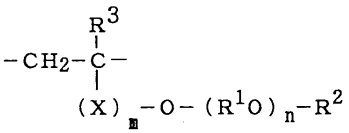
$$-O-(R^1O)_n-R^2$$

(상기 식에서, R^1은 C_{2-4} 알킬렌기를 나타내고, R^2는 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기 또는 아실기를 나타내고, n은 0 내지 100의 정수임)

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 친수성 세그먼트가 다음 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 시멘트 경화 지연제.

화학식 3



(상기 식에서, R^1은 C_{2-4} 알킬렌기를 나타내고, R^2는 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기 또는 아실기를 나타내고, R^3은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, X는 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기 또는 카르보닐기를 나타내고, m은 0 또는 1이고, n은 0 내지 100의 정수임)

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 중합체가 음이온성기를 갖는 중합성 화합물 및 친수성 세그먼트를 갖는 중합성 화합물을 함유하는 단량체 혼합물의 공중합체로 구성된 시멘트 경화 지연제.

청구항 7

제6항에 있어서, 음이온성기를 갖는 상기 중합성 화합물이 음이온성기를 갖는 중합성 단량체, 음이온성기를 생성할 수 있는 중합성 단량체, 음이온성기를 갖는 중합성 고분자 또는 음이온성기를 생성할 수 있는

중합성 고분자인 시멘트 경화 지연제.

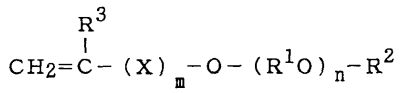
청구항 8

제1항에 있어서, 산 무수물기 또는 카르복실기를 갖는 중합성 단량체 단위 및 (폴리)옥시알킬렌 세그먼트를 갖는 중합성 단량체 단위를 갖는 공중합체로 구성된 시멘트 경화 지연제.

청구항 9

제1항에 있어서, 말레산 또는 그의 에스테르, 또는 무수 말레산 단위 및 하기 화학식 4로 표시되는 중합성 단량체 단위를 갖는 공중합체로 구성된 시멘트 경화 지연제.

화학식 4



(상기 식에서, R^1은 알킬렌기를 나타내고, R^2는 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기 또는 아실기를 나타내고, R^3은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, X는 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기 또는 카르보닐기를 나타내고, m은 0 또는 1을 나타내고, n은 0 내지 100의 정수를 나타냄)

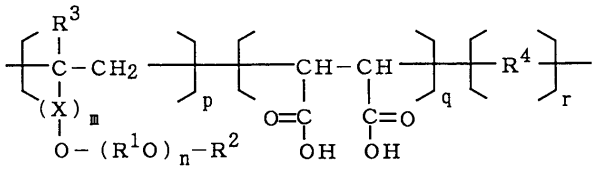
청구항 10

제8항 또는 9항에 있어서, 상기 공중합체가 다른 공중합성 단량체 단위를 더 포함하는 시멘트 경화 지연제.

청구항 11

제1항에 있어서, 하기 화학식 5로 표시되는 구조 단위를 갖는, 수평균 분자량이 200 내지 100,000인 공중합체로 구성된 시멘트 경화 지연제.

화학식 5



(상기 식에서, R^1은 C_{2-4} 알킬렌기를 나타내고, R^2는 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기 또는 아실기를 나타내고, R^3은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^4는 비닐 단량체의 잔기를 나타내고, X는 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기 또는 카르보닐기를 나타내고, m은 0 또는 1을 나타내고, n은 0 내지 100의 정수를 나타내고, p+q+r은 1이고, p는 0.1 내지 0.9이고, q는 0.1 내지 0.9이고 r은 0 내지 0.5임)

청구항 12

2가 금속 이온에 대하여 킬레이트를 형성할 수 있는 음이온성기 및 친수성 세그먼트를 갖는 중합체를 사용하여 시멘트의 경화를 지연시키는 방법.

청구항 13

적어도 한 표면에 청구항 1에 기재된 시멘트 경화 지연제를 갖는 시멘트 경화 지연 시이트.

청구항 14

제13항에 있어서, 시멘트 경화 지연제로 형성된 시이트 또는 기재 시이트에 시멘트 경화 지연제가 보유된 시이트로 구성된 시멘트 경화 지연 시이트.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 시이트의 표면에 점착성이 부여된 시멘트 경화 지연 시이트.

청구항 16

청구항 15에 기재된 시멘트 경화 지연 시이트 및 상기 시멘트 경화 지연 시이트의 점착성 표면 상에 고정된 복수의 장식재로 구성된 장식 키트 시이트.

청구항 17

(1) 청구항 15에 기재된 시멘트 경화 지연 시이트를 점착성 표면을 위로 하여 형틀내에 적층시키고, 점착성 표면 상에 장식재의 정면을 부착시켜 복수의 장식재를 배치시키거나, 또는 (2) 청구항 16에 기재된 장식 키트 시이트를 장식재의 이면을 위로 하여 형틀내에 적층시키는 단계,

무기 경화성 조성물을 형틀내에 유입하고 양생하는 단계,

경화된 성형품을 탈형시키고 점착성 시이트를 제거하여 장식재의 표면을 노출시키는 단계 및

장식재의 표면을 물로 세척하는 단계로 이루어진 드레싱 마무리된 콘크리트 제품의 제조 방법.