



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년06월24일
 (11) 등록번호 10-0965924
 (24) 등록일자 2010년06월16일

(51) Int. Cl.

C04B 24/38 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7008366
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2002년11월26일
 심사청구일자 2007년08월27일
 (85) 번역문제출일자 2004년06월01일
 (65) 공개번호 10-2005-0044631
 (43) 공개일자 2005년05월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/SE2002/002164
 (87) 국제공개번호 WO 2003/048070
 국제공개일자 2003년06월12일

(30) 우선권주장
 0104048-4 2001년12월03일 스웨덴(SE)

(56) 선행기술조사문헌
 US19945372642 A1
 JP평성08026801 A
 JP평성09012379 A
 US19935234968 A1

전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자

아크조 노벨 엔.브이.

네덜란드 아른헴 (우편번호:엔엘-6824 비엠) 벨페르베그 76

(72) 발명자

리드그렌한스

스웨덴 에스-449 40 놀 에네쿨레베겐 21

스트리히크엘

스웨덴 에스-444 45 스테농준드 스피르블로메베겐 4

(74) 대리인

김성기, 김진희, 유미특허법인

심사관 : 신상훈

(54) 수성 시멘트 조성물

(57) 요약

본 발명은 건축용으로 적절한 프레쉬 수성 시멘트 조성물에 관한 것이다. 이는 수경성 시멘트 이외에, DS 메틸이 0.4~2.2, DS 에틸이 0.05~0.8 및 MS 히드록시-(C₂-C₃)-알킬이 0~2인 메틸 에틸 셀룰로스 에테르를 포함한다. 셀룰로스 에테르는 시멘트 조성물에 긴 오픈 타임과 조합된 높은 수분 보유성을 비롯한 우수한 유동 특성을 부여한다. 또한, 셀룰로스 에테르를 포함하는 건조 혼합물 및 유동 첨가제에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

수경성 시멘트 및 셀룰로스 에테르를 포함하는 프레쉬(fresh) 수성 시멘트 조성물로서, 상기 조성물이 DS 메틸이 0.4~2.2, DS 에틸이 0.05~0.8 그리고 MS 히드록시-(C₂-C₃) 알킬이 0~2인 메틸 에틸 셀룰로스 에테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 프레쉬 수성 시멘트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 메틸 에틸 셀룰로스 에테르는 DS 메틸이 0.6~1.8, DS 에틸이 0.1~0.5 그리고 MS 히드록시-(C₂-C₃) 알킬이 0.1~1.2인 것을 특징으로 하는 것인 프레쉬 수성 시멘트 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 히드록시알킬기는 히드록시에틸인 것을 특징으로 하는 것인 프레쉬 수성 시멘트 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, 히드록시알킬은 히드록시프로필인 것을 특징으로 하는 것인 프레쉬 수성 시멘트 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 있어서, 0.05~3 중량%의 메틸 에틸 셀룰로스 에테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 것인 프레쉬 수성 시멘트 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 프레쉬 수성 시멘트 조성물 건조 중량의 0.05~3 중량%의 상기 메틸 에틸 셀룰로스 에테르, 상기 프레쉬 수성 시멘트 조성물 건조 중량의 8~99.5 중량%의 상기 수경성 시멘트, 상기 프레쉬 수성 시멘트 조성물 건조 중량의 0~91 중량%의 입도가 5 mm 이하인 충전제, 및 상기 프레쉬 수성 시멘트 조성물 건조 중량의 0~10 중량%의 기타의 성분을 포함하는 것으로서, 상기 기타의 성분은 공기 유입제, 지연제, 촉진제, 비중합체 가소제, 안료, 착색제 및 부식 방지제를 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 것인 프레쉬 수성 시멘트 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 프레쉬 수성 시멘트 조성물 건조 중량의 0.1~2 중량%의 상기 메틸 에틸 셀룰로스 에테르, 상기 프레쉬 수성 시멘트 조성물 건조 중량의 12~54.85 중량%의 상기 수경성 시멘트, 상기 프레쉬 수성 시멘트 조성물 건조 중량의 45~83 중량%의 입도가 5 mm 이하인 충전제, 및 상기 프레쉬 수성 시멘트 조성물 건조 중량의 0.05~4 중량%의 기타의 성분을 포함하는 것으로서, 상기 기타의 성분은 공기 유입제, 지연제, 촉진제, 비중합체 가소제, 안료, 착색제 및 부식 방지제를 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 것인 프레쉬 수성 시멘트 조성물.

청구항 8

프레쉬 수성 시멘트 조성물의 제조에 사용되는 건조 혼합물로서, 상기 프레쉬 수성 시멘트 조성물 건조 중량의 0.05~3 중량%의, DS 메틸이 0.4~2.2, DS 에틸이 0.05~0.8 그리고 MS 히드록시-(C₂-C₃) 알킬이 0~2인 메틸 에틸 셀룰로스 에테르, 상기 프레쉬 수성 시멘트 조성물 건조 중량의 8~99.5 중량%의 수경성 시멘트, 상기 프레쉬 수성 시멘트 조성물 건조 중량의 0~91 중량%의 입도가 5 mm 이하인 충전제, 및 상기 프레쉬 수성 시멘트 조성물 건조 중량의 0~10 중량%의 기타의 성분을 포함하고, 상기 기타의 성분은 공기 유입제, 지연제, 촉진제, 비중합체 가소제, 안료, 착색제 및 부식 방지제를 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 건조 혼합물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 프레쉬 수성 시멘트 조성물 건조 중량의 0.1~2 중량%의 상기 메틸 에틸 셀룰로스

에테르, 상기 프레쉬 수성 시멘트 조성물 건조 중량의 12~54.85 중량%의 상기 수경성 시멘트, 상기 프레쉬 수성 시멘트 조성물 건조 중량의 45~83 중량%의 입도가 5 mm 이하인 충전제, 및 상기 프레쉬 수성 시멘트 조성물 건조 중량의 0.05~4 중량%의 기타의 성분을 포함하는 것으로서, 상기 기타의 성분은 공기 유입제, 지연제, 촉진제, 비증합체 가소제, 안료, 착색제 및 부식 방지제를 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 것인 건조 혼합물.

청구항 10

프레쉬 수성 시멘트 조성물 또는 건조 혼합물에 사용되는 유동 첨가제로서, 40~98.5 중량% (건조)의, DS 메틸이 0.4~2.2, DS 에틸이 0.05~0.8 그리고 MS 히드록시-(C₂-C₃) 알킬이 0~2인 메틸 에틸 셀룰로스 에테르, 1.5~60 중량%의 알칼리 내성의 수용성 또는 수분산성 합성 유기 중합체, 및 0~50 중량%의 점토를 포함하며, 상기 메틸 에틸 셀룰로스 에테르, 유기 중합체 및 점토 함량의 총합이 100 중량%를 초과하지 않는 것을 특징으로 하는 유동 첨가제.

명세서

- [0001] 본 발명은 건축용으로 적절한 프레쉬 (fresh) 수성 시멘트 조성물에 관한 것이다. 이는 시멘트 조성물에 긴 오픈 타임과 조합하여 높은 수분 보유성을 비롯한 우수한 유동학적 성질을 부여하는 메틸 에틸 셀룰로스 에테르를 포함한다.
- [0002] 비이온계 셀룰로스 에테르, 예컨대 메틸 셀룰로스 에테르, 메틸 히드록시에틸 셀룰로스 에테르 및 메틸 히드록시프로필 셀룰로스 에테르는 주로 수분 보유 및 증점제로서 프레쉬 시멘트 몰타르에 사용된다. 메틸 셀룰로스 에테르는 또한 작업성, 안정성 및 접착성과 같은 유동 특성을 개선시킨다. 기타의 시판되는 최신 시멘트계 조성물용 셀룰로스 에테르에는 에틸 히드록시에틸 셀룰로스 에테르 등이 있다. 이는 또한, 셀룰로스 에테르를 합성 중합체, 예를 들면 폴리아크릴아미드 및 폴리비닐 알콜과 조합하여 프레쉬 시멘트 몰타르의 특성을 추가로 개선시키는 것이 공지되어 있다. 예를 들면 미국 특허 제5,234,968호 참조한다.
- [0003] 또한, 프레쉬 시멘트 조성물은 실질적인 방식으로 작업을 수행하는데 필요한 오픈 타임 및 만족스러운 접착력을 지니며, 경화후 프레쉬 시멘트 조성물은 우수한 강도를 갖는 생성물을 산출하는 것이 중요하다.
- [0004] 본 발명에 의하면, 수경성 시멘트 및 메틸 에틸 셀룰로스 에테르를 포함하고, DS 메틸이 0.4~2.2, 바람직하게는 0.6~1.8, DS 에틸이 0.05~0.8, 바람직하게는 0.1~0.5 및 히드록시-(C₂-C₃) 알킬이 0~2, 바람직하게는 0.1~1.2인 프레쉬 수성 시멘트 조성물이 경화된 산물의 우수한 유동 특성, 예컨대 긴 오픈 타임과 조합된 높은 수분 보유성, 우수한 접착력 및 높은 강도를 갖는 것으로 밝혀졌다. 메틸 에틸 셀룰로스 에테르의 함량은 프레쉬 시멘트 조성물의 건조 중량의 0.05~3 중량%, 바람직하게는 0.1~2 중량%, 가장 바람직하게는 0.2~1.0 중량%이다.
- [0005] 메틸 에틸 셀룰로스 에테르는 응집 온도가 55°C~85°C, 바람직하게는 60°C~80°C이고, 브룩필드 LV, 스피들 1-4, 12 rpm에 의하여 20°C에서 1 중량%의 용액중에서 측정된 점도는 200 mPa·s~20,000 mPa·s인 것이 이롭다.
- [0006] 셀룰로스 에테르에서의 메틸 및 에틸기 모두의 존재는 경화된 산물의 접착력 및 강도의 부적절한 저하 없이 사용 가능한 프레쉬 시멘트 조성물의 오픈 타임을 연장시킨다. 히드록시에틸 또는 히드록시프로필기의 존재는 이러한 성질을 억제하지는 않고, 더 개선시킨다. 또한, 시멘트 조성물에서의 해당 셀룰로스 에테르의 사용으로 인하여 프레쉬 시멘트 조성물의 우수한 점도 및 경화된 생성물에서의 균열 형성에 대한 우수한 내성을 지지하는 공기 유입이 발생한다. 본 발명의 시멘트 조성물은 시멘트 몰타르, 예컨대 플라스터, 조인트 충전제, 바닥 마무리 바탕 몰타르, 그라우트, 시멘트 글루 및 타일 접착제로서 사용하는 것이 적절하도록 한다.
- [0007] 개시된 메틸 에틸 셀룰로스 에테르는 알칼리 셀룰로스를 염화메틸, 염화에틸 및 임의로 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드와 반응시켜 생성될 수 있다. 반응은 불활성 유기 반응 매체의 존재하에서 60°C~115°C의 온도에서 문헌 [Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, Fifth, 완전 개정판, Volume A5, p 468-474]에 개시된 원리에 따라서 수행하는 것이 적절하다.
- [0008] 본 발명에 의하면, 수경성 시멘트는 통상의 포틀랜드 시멘트, 저열 포틀랜드 시멘트, 화이트 포틀랜드 시멘트, 급속 경화 포틀랜드 시멘트 및 알루미나 시멘트 또는 이의 혼합물이 될 수 있다. 수경성 시멘트는 75~100 중량%의 통상의 포틀랜드 시멘트 또는 화이트 포틀랜드 시멘트를 포함하는 것이 적절하다. 또한, 수경성 시멘트는 0

~25 중량%의 석회 및/또는 석고와 조합될 수 있다. 일반적으로, 특정의 적용예, 예컨대 모자이크용 시멘트 글루의 경우, 충전제의 존재가 필요 또는 요구되지 않을 수도 있기는 하나, 시멘트 조성물은 충전제를 포함한다. 충전제는 일반적으로 입도가 5 mm 이하인 무기 물질이 될 수 있다. 무기 물질은 실리카, 탄산칼슘, 각종 유형의 돌로마이트 및 발포재로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하다. 플라스터에 사용하기 위한 충전제는 입도가 4 mm 미만인 입자를 98 중량% 이상 포함하는 것이 적절하며, 타일 접착제, 그라우트, 조인트 충전제 및 마무리 바탕 몰타르용 충전제는 입도가 1.5 mm 미만인 입자 98 중량% 이상을 포함한다.

[0009] 본 발명에 의하면, 시멘트 조성물은 메틸 에틸 셀룰로스 에테르 이외에, 유동에 영향을 미치는 기타의 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 기타의 접착제의 예로는 알칼리 내성 수용성 또는 수분산성 합성 유기 중합체, 예컨대 폴리비닐-아세테이트, 폴리비닐 알콜, 폴리아크릴아미드, 비닐 아세테이트와 비닐 알콜의 공중합체, 비닐 아세테이트, 염화비닐 및 비닐 라우레이트의 공중합체, 아크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트의 공중합체, 음이온계 및 비이온계 전분 유도체, 중합체 가스제 및 이의 혼합물; 및 점토, 예컨대 카올린, 벤토나이트, 아타풀자이트 및 이의 혼합물로 이루어진 기타의 중합체 등이 있다. 이러한 첨가제는 통상적으로 농후화 효과를 지니며, 프레쉬 시멘트 조성물의 안정성 및 경화된 생성물의 탄력성을 개선시켜서 균열 형성의 위험성을 감소시킨다. 본 발명에 의한 프레쉬 조성물에 사용하기 위한 적절한 유동 첨가제는 본 발명에 의한 메틸 에틸 셀룰로스 에테르 10~100%, 바람직하게는 40~90 중량%, 알칼리 내성 수용성 또는 수분산성 합성 유기 중합체로 이루어진 기타의 중합체 0~90%, 바람직하게는 10~60 중량%, 점토 0~90%, 바람직하게는 0~50 중량%를 포함한다.

[0010] 상기에서 언급한 성분 이외에, 또한 시멘트 조성물은 다수의 기타의 성분, 예컨대 공기 유입제, 지연제, 촉진제, 비중합체 가스제, 안료, 착색제 및 부식 방지제를 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명에 의한 통상의 프레쉬 시멘트 조성물은 조성물 건조 중량의 0.05~3%, 바람직하게는 0.1~2% 및 가장 바람직하게는 0.2~1 중량%의 전술한 바와 같은 메틸 에틸 셀룰로스 에테르를 포함하는 유동 첨가제, 조성물 건조 중량의 8~99.5 중량%, 바람직하게는 12~65 중량%의 수정성 시멘트, 조성물 건조 중량의 0~91 중량%, 바람직하게는 45~83 중량%의 입도가 5 mm 미만인 충전제, 조성물 건조 중량의 0~10, 바람직하게는 0.05~4 중량%의 기타의 성분 및 조성물 건조 중량의 10~60 중량%, 바람직하게는 15~40 중량%의 물을 포함한다.

[0012] 프레쉬 조성물은 시멘트의 적어도 일부분을 유동 첨가제와 기타의 성분과 1차로 혼합하고, 이때, 나머지 시멘트 및 충전제를 1 이상의 단계로 첨가하고, 균질한 건조 혼합물로 완전 혼합하여 생성될 수 있다. 프레쉬 시멘트 조성물의 실제 사용 직전에, 적량의 건조 혼합물을 소정량의 물과 완전 혼합한다.

[0013] 본 발명은 하기의 실시예에서 추가로 예시된다.

[0014] 실시예 1

[0015] 타일 고정 몰타르로서 사용하기에 적절한 5 종의 시멘트 조성물은 DIN 18156에 의한 통상의 포틀랜드 시멘트 400 g, 입도가 0.5 mm 이하인 모래 525 g 및 충전제로서 입도가 0.5 mm 미만인 규산 형광제 75 g, 하기 표 1에 의한 비이온계 셀룰로스 에테르 중 임의의 하나 4 g 및 물 235 g을 혼합하여 생성하였다.

【표 I】

조성물에 사용된 비이온계 셀룰로스 에테르					
특성	조성물				
	1	2	A	B	C
DS 메틸	1.35	1.35	1.5	1.5	1.6
DS 에틸	0.12	0.12	0	0	0
MS 히드록시에틸	0.12	0.06	0.12	0.06	0
MS 히드록시프로필	0	0	0	0	0.2
점도 ¹⁾ (mPa·s)	7,830	11,800	11,500	12,400	3,720
응집 온도 (°C)	69	67	68	68	61

¹⁾ 20°C에서 1 중량% 용액중에서 브룩필드 LV, 스피들 1-4, 12 rpm에 의하여 측정된 점도

[0016]

[0017] 시멘트 조성물의 특성을 공기 함량 (밀도 측정에 의함), 흐름 시험값 (ASTM C280-68), 슬립 (UEAT_c), 비유리질 타일에서의 인장 강도로서 측정된 오픈 타임 (DIN 18156, 파트 2)에 대하여 조사하였다. 타일은 0.5 및 10 분후 적용하고, 인장 강도는 28 일후 측정하였다. 얻은 결과를 하기 표 II에 기재하였다.

【표 II】

시멘트 조성물의 성능					
특성	조성물				
	1	2	A	B	C
공기 함량 (%)	15.0	14.1	14.5	13.7	15.8
흐름 시험값 (mm)	160	159	158	157	167
슬립 (mm)	1	1	2	2	1
오픈 타임에서의 인장 강도 (kg/cm ²)					
0 분	24.8	23.8	24.6	13.9	22.6
5 분	18.1	20.2	10.5	9.8	15.7
10 분	12.0	10.8	7.8	8.1	7.1

[0018]

[0019]

이러한 결과에 의하면, 비교 조성물 A, B 및 C 보다는 본 발명에 의한 시멘트 조성물 1 및 2가, 높은 인장 강도를 얻을 수 있는 기간 중의 오픈 타임이 더 긴 것이 필수적인 것으로 밝혀졌다.

[0020]

실시예 2

[0021]

물의 양을 240 g으로 증가시킨 것을 제외하고, 실시예 1의 배합에 의하여 3 종의 시멘트 조성물을 생성하였다. 비이온계 셀룰로스 에테르는 하기와 같은 성질을 갖는다.

【표 III】

시멘트 조성물에 사용된 비이온계 셀룰로스 에테르			
특성	조성물		
	3	4	D
DS 메틸	1.2	1.5	1.8
DS 에틸	0.25	0.25	0
MS 히드록시에틸	0.12	0.12	0.12
점도 (mPa·s)	16,900	17,700	18,900
응집 온도 (°C)	64.5	61.7	64.6

[0022]

[0023]

공기 함량을 측정하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 시멘트 조성물의 특성을 측정하였다. 하기와 같은 결과를 얻었다.

【표 IV】

시멘트 조성물의 성능			
특성	조성물		
	3	4	D
흐름 시험값 (mm)	141	140	138
슬립 (mm)	2	3	2
오픈 타임에서의 인장 강도 (kg/cm ²)			
0 분	21.7	25.8	21.9
5 분	17.1	23.8	9.8
10 분	7.6	5.4	0.8

[0024]

[0025]

본 발명에 의한 조성물 3 및 4는 비교 조성물 D에 비하여 더 우수한 오픈 타임을 갖는다.

[0026]

실시예 3

[0027]

시멘트 조성물이 0.5 mm~1 mm의 슬립을 수용하도록 수분 함량을 조절한 것을 제외하고, 실시예 1에 의하여 2 종의 시멘트 조성물을 생성하였다. 또한, 2 종의 유사한 시멘트 조성물을 생성하였다. 차이점은 유동 첨가제로서의 이러한 조성물이 임의의 셀룰로스 에테르 4 g 및 폴리아크릴아미드 0.08 g의 혼합물을 포함한다는 점이다. 4 종의 시멘트 조성물에 사용한 유동 첨가제는 하기 표 V에 제시하였다.

【표 V】

조성물에 사용된 유동 첨가제				
성분	조성물			
	6	7	E	F
셀룰로스 에테르 (g)	4	4	4	4
DS 메틸	0.9	0.9	-	-
DS 에틸	0.35	0.35	0.95	0.95
MS 히드록시에틸	0.9	0.9	2.35	2.35
점도 (cP)	2,100	2,100	6,000	6,000
응집 온도 (℃)	70.1	70.1	69	69
폴리아크릴아미드 (g)	-	0.08	-	0.08

[0028]

[0029]

4 종의 시멘트 조성물의 공기 함량, 슬립, 흐름 시험값 및 오픈 타임을 실시예 1과 동일한 방법으로 측정하였다. 또한, ASTM C91-71 (갈때기 직경은 80 mm, 10 분간의 배출로 변형시킴)에 의하여 수분 보유성을 측정하였다. 하기의 결과를 얻었다.

【표 VI】

시멘트 조성물의 성능				
특성	조성물			
	6	7	E	F
수분 첨가량 (g)	220	250	225	255
공기 함량 (%)	24	20	22	23
흐름 시험값 (mm)	158	164	154	154
슬립 (mm)	1	0.5	1	0.5
오픈 타임에서의 인장 강도 (kg/cm ²)				
0 분	21.8	21.1	12.7	12.0
5 분	16.6	12.7	10.6	6.0
10 분	7.2	6.5	4.3	0.0
수분 보유율 (%)	97.1	96.7	97.2	96.1

[0030]

[0031]

본 발명에 의한 시멘트 조성물 6 및 7은 비교예 E 및 F보다 오픈 타임 성질이 실질적으로 더 우수하였다. 수분 보유성 수치는 94%~98%로 우수하였다.