



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0020540  
(43) 공개일자 2015년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C04B 41/48 (2006.01) C04B 41/45 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7031943

(22) 출원일자(국제) 2012년06월06일  
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2014년11월14일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/060651

(87) 국제공개번호 WO 2013/182234  
국제공개일자 2013년12월12일

(71) 출원인  
더블유.알. 그레이스 앤드 캄파나-콘.  
미합중국 21044 메릴랜드 콜럼비아 그레이스 드라  
이브 7500

(72) 발명자  
도마노우스키 위즈썬에치  
폴란드 피엘-03-226 위스자와 울 토론스카 78 엠  
22  
야나스츠키크 모니카  
폴란드 피엘-61-611 포즈난 나라모위카 219비/6

(74) 대리인  
백덕열

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 콘크리트 구조물의 방수를 위한 폴리우레탄계 방수 조성물

(57) 요약

본 발명은 콘크리트 구조물의 방수에 특히 유용한 폴리우레탄을 기본으로 한 방수 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 분자당 평균해서 적어도 2.3개의 이소시아네이트 기를 포함하는 적어도 하나의 분지 이소시아네이트 성분 및 적어도 하나의 히드록시카복실산 성분을 포함하는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 상기 조성물은 적어도 하나의 폴리올 성분 및 적어도 하나의 잠재적 아민 성분을 더 포함한다.

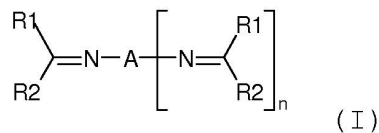
## 특허청구의 범위

### 청구항 1

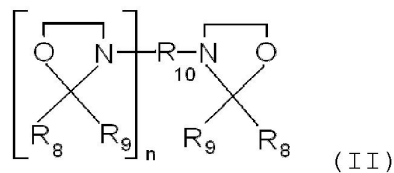
- (a) 분자당 평균해서 적어도 2.3개의 이소시아네이트 기를 포함하는 적어도 하나의 분지된 이소시아네이트 성분; 및
- (b) 적어도 하나의 히드록시카복실산 성분을 포함하는, 방수 조성물.

### 청구항 2

- (a) 분자당 평균해서 적어도 2.3개의 이소시아네이트 기를 포함하는 적어도 하나의 분지된 이소시아네이트 성분;
- (b) 적어도 하나의 폴리올 성분;
- (c) 적어도 하나의 화학식(I) 또는 (II)의 잠재적 아민 성분:

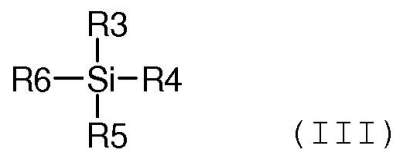


식 중, A는 알킬, 시클로알킬, 아릴 및 알킬아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 각 R1 기는 수소, 알킬 및 아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 또 각 R2 기는 알킬 및 아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또 n은 1, 2, 또는 3임;



식 중, R8 및 R9 각각은 수소 및 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, R10은 적어도 2개의 우레탄 기 또는 적어도 하나의 카보네이트 디에스테르기를 경우에 따라 포함하는, 알킬리텐기, 아릴리텐기 또는 아릴알킬리텐기이며, 또 n은 1, 2, 3, 또는 4임;

- (d) 적어도 하나의 히드록시카복실산 성분 및/또는 적어도 하나의 화학식(III)의 실란계 화합물:



식 중, R3은 1 내지 약 8개 탄소원자를 갖는 알콕시기이고; 또 R4, R5, R6은 각각 독립적으로-(R7)<sub>n</sub>-Z(이때 Z는 아미노, 에폭시, 머캡토, 이소시아네이트, 우레이도, 및 이미다졸로 이루어진 군으로부터 선택되고, R7은 지방족, 지환족 또는 방향족 기이며, 또 n은 0 내지 약 20임); 1 내지 약 8개 탄소원자를 갖는 알콕시기; 1 내지 약 8개 탄소원자를 갖는 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택됨,

을 포함하는 방수 조성물.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이소시아네이트 성분은 디이소시아네이트 및 다작용성 알코올의 반응 생성물인 방수 조성물.

#### 청구항 4

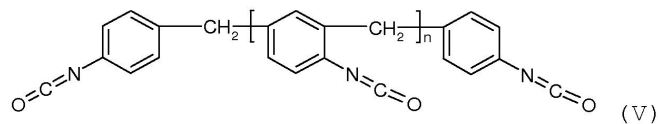
제3항에 있어서, 상기 디이소시아네이트는 4-메틸-1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 2-메틸-1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2, 4, 4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데카메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아나토-3,3, 5-트리메틸-5-이소시아나토-메틸시클로헥산, 퍼히드로-2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 퍼히드로-4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,3-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, 및 상술한 이소시아네이트의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방수 조성물.

#### 청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 다작용성 알코올은 폴리알킬렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올 프로판, 헥산 트리올, 알키드 수지, 및 상술한 다작용성 알코올의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방수 조성물.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 디이소시아네이트는 하기 화학식(V)의 화합물인, 방수 조성물:



식 중, n은 1, 2, 3 또는 4임.

#### 청구항 7

제2항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 올리올 성분은 폴리에테롤 또는 폴리에스테롤 성분인, 방수 조성물.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 폴리에테롤 또는 폴리에스테롤 성분이 500 내지 6000의 중량 평균 분자량을 갖고 또 분자당 평균해서 약 2 내지 약 3개의 히드록실 기를 포함하는, 방수 조성물.

#### 청구항 9

제2항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리올 성분의 양은 전체 조성물 중의 수소 공여체의 전체 당량의 약 50 내지 80%를 차지하도록 선택되는, 방수 조성물.

#### 청구항 10

제2항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 잠재적 아민 성분은 멀티아민(n으로 인하여) 화합물과 알데히드 및/또는 케톤의 축합 생성물인, 방수 조성물.

#### 청구항 11

제2항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 잠재적 아민 성분의 양은 전체 조성물 중의 수소 공여체의 전체 당량의 약 10 내지 40%를 차지하도록 선택되는, 방수 조성물.

#### 청구항 12

제2항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 히드록시카복실산 성분은 하기 화학식(IV)을 갖는, 방수 조성물:



식 중, m 및 n은 독립적으로 1, 2, 또는 3이고, 또 X는 1 내지 22개 탄소원자를 포함하는 유기 라디칼이다.

#### 청구항 13

제2항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 히드록시카복실산 성분의 양은 전체 조성물 중의 수소 공여체의 전체 당량의 약 0.1 내지 10%를 차지하도록 선택되는, 방수 조성물.

#### 청구항 14

제2항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 또는 무기 충전제, 촉매, 소포제, 염료, 안료, 가소제, 오일, 건조제, 및/또는 유동학적 첨가제를 더 포함하는, 방수 조성물.

#### 청구항 15

제2항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이소시아네이트 성분은 수소 공여체에 대한 이소시아네이트 기의 비율이 0.9 내지 1.4로 되도록 하는 양으로 부가되는, 방수 조성물.

#### 청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 방수 조성물을 액체 형태로 콘크리트 구조물에 도포하는 것을 포함하는 콘크리트 구조물을 방수 처리하는 방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 콘크리트 구조물의 방수에 특히 유용한, 폴리우레탄을 기본으로 하는 방수 조성물에 관한 것이다. .

### 배경기술

[0002] 콘크리트 구조물, 특히 땅속에 들어 있는 콘크리트 구조물은 물, 서리, 이산화 탄소, 흡습성 염과 같은 다수의 파괴 인자에 처리된다. 따라서, 콘크리트 구조물은 통상 방수 멤브레인을 사용하여 덮는 것에 의해 보호된다. 물 침투를 방지하는 이외에, 방수 멤브레인은 빌딩 성분에 대한 구조적 손상을 방지한다.

[0003] 현재, 전형적인 방수 멤브레인은 시트재 형태 또는 액체로 구조물에 도포되는 방수 조성물로 입수할 수 있다. 경화 후, 액체 방수 조성물은 물에 불투과성인 탄성중합체 심리스 멤브레인(elastomeric seamless membrane)을 형성한다. 많은 액체 방수 코팅은 폴리에틸렌 성분 및 폴리이소시아네이트 성분을 포함하는 2성분 폴리우레탄 시스템을 기본으로 하며, 서로 반응하면 폴리우레탄 중합체를 형성한다.

[0004] 콘크리트에 흔히 포획되고 그의 표면으로부터 방출되는 습기는 이소시아네이트 성분과 반응하여 아민 및 가스성 이산화 탄소(CO<sub>2</sub>)를 형성하는 것으로 또한 알려져 있다. 이러한 가스성 이산화 탄소는 미경화 멤브레인에 구멍을 뚫을 수 있어, 핀홀을 생성하게 하고 그를 통하여 물이 침투할 수 있거나, 또는 콘크리트 표면과 방수 멤브레인 사이에 포획되어 그대로 있을 수 있어, 방수 멤브레인이 콘크리트 구조물에 접착하는 것을 악화시킬 수 있다.

[0005] 따라서, 전형적인 폴리우레탄계 방수 멤브레인은 에폭시 수지, 불포화 아크릴 수지, 폴리우레탄, 등을 기본으로 하는 프라이머(primer)와 같은 프라이머의 이용을 필요로 한다. 그러나, 프라이머의 사용은 특히 설치 비용, 표면 준비 및 샌딩(sanding)으로 인하여 비용이 많이 들고 또 시간 소모적이다. 따라서, 액체 폴리우레탄계 방수 멤브레인에서 프라이머의 사용을 피하면서도 방수 멤브레인을 콘크리트 구조물에 접착시키는 허용가능한 접착력을 여전히 유지하고 또 습기와 이소시아네이트 성분의 반응에 의해 유발되는 핀홀의 형성을 피하는 것이 요청되

고 있다.

## 발명의 내용

### 발명의 요약

상술한 문제는,

(a) 분자당 평균해서 적어도 2.3개, 바람직하게는 적어도 2.5개, 더욱 바람직하게는 적어도 2.8개의 이소시아네이트 기를 포함하는 적어도 하나의 분지된(branched) 이소시아네이트 성분;

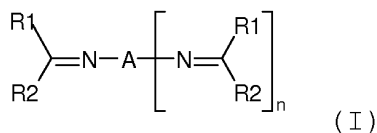
(b) 적어도 하나의 히드록시카복실산 성분을 포함하는, 방수 조성물에 의해 해결된다.

본 발명의 다른 요지에 따르면, 상술한 문제는,

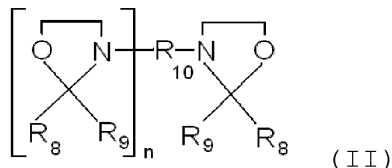
(a) 분자당 평균해서 적어도 2.3개, 바람직하게는 적어도 2.5개, 더욱 바람직하게는 적어도 2.8개의 이소시아네이트 기를 포함하는 적어도 하나의 분지된 이소시아네이트 성분;

(b) 적어도 하나의 폴리올 성분;

(c) 적어도 하나의 화학식(I) 또는 (II)의 잠재적 아민 성분:

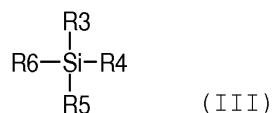


식 중, A는 알킬, 시클로알킬, 아릴 및 알킬아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 각 R1 기는 수소, 알킬 및 아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 또 각 R2 기는 알킬 및 아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또 n은 1, 2, 또는 3임;



식 중, R8 및 R9 각각은 수소 및 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, R10은 적어도 2개의 우레탄 기 또는 적어도 하나의 카보네이트 디에스테르기를 경우에 따라 포함하는, 알킬리덴기, 아릴리덴기 또는 아릴알킬리덴기이며, 또 n은 1, 2, 3, 또는 4임;

(d) 적어도 하나의 히드록시카복실산 성분 및/또는 적어도 하나의 화학식(III)의 실란계 화합물:



식 중, R3은 1 내지 약 8개 탄소원자를 갖는 알콕시기이고; 또 R4, R5, R6은 각각 독립적으로-(R7)<sub>n</sub>-Z(이때 Z는 아미노, 에폭시, 머캡토, 이소시아네이트, 우레이도, 및 이미다졸로 이루어진 군으로부터 선택되고, R7은 지방족, 지환족 또는 방향족 기이며, 또 n은 0 내지 약 20임); 1 내지 약 8개 탄소원자를 갖는 알콕시기; 1 내지 약 8개 탄소원자를 갖는 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택됨.

방수 조성물의 성분을 콘크리트 구조물에 적용하면, 상기 적어도 하나의 분지 이소시아네이트 성분은 적어도 하나의 폴리올 성분의 히드록실 기와 반응함으로써, 상기 시스템이 경화되게 할 것이다. 어떤 이론에 얽매이지 않고, 콘크리트 구조물의 표면에 포획되거나 또는 존재하는 수분은 먼저 적어도 하나의 잠재적 아민 성분과 반응하여, 상기 잠재적 아민 성분에 존재하는 알디미노 또는 케티미노 기가 가수분해되어 아미노 화합물 및 알데히드 또는 케톤을 생성하는 것으로 믿어진다. 이 가수분해 반응이 가역적이고 또 상기 화학적 평형이 알디민/케티민측을 향하여 가기 때문에, 아민에 대하여 반응성인 기가 존재하지 않으면, 알디미노/케티미노 기의 일부만이

가수분해되는 것으로 추정될 수 있다. 이소시아네이트기 존재하에서는, 상기 가수분해 평형은 이동하는데, 이는 가수분해된 알디미노기 또는 케티미노기가 비가역적으로 이소시아네이트기와 반응하기 때문이다. 따라서, 액체-콘크리트 계면 상의 상기 방수 조성물의 경화는 수분에 의해 가속되어 얇게 경화된 필름 형성을 초래한다. 상기 경화된 필름은 그자리에서 형성된 프라이머로 작용함으로써, 편홀의 형성을 피하고 또 콘크리트 벽에 대한 방수 조성물의 접착을 향상시킬 수 있다. 앞서 언급된 화합물 대신, 멀티-옥사졸리딘이 사용되면 유사한 공정이 생긴다.

[0022]

또한, 기존의 액체 시스템은 콘크리트에 대하여 항상 충분한 장시간 접착을 제공하는 것은 아니라는 것이 밝혀졌다. 폴리올 성분, 분지 이소시아네이트 성분, 화학식(III)의 실란계 화합물, 및 히드록시산 성분의 조합은 특히 물에 침지될 때의 콘크리트 벽에 대한 방수 조성물의 장기간 접착을 증가시키는 것으로 밝혀졌다. 또한 히드록시산, 특히 히드록실-지방산은 콘크리트 표면에 대하여, 상기 제공된 시스템에 대하여 또 다른 유형의 폴리우레탄 및 제품과 실옥산 말단 예비중합체를 비롯한 다른 화학적으로 경화성인 제품에 대하여 아주 양호한 접착 증진제인 것으로 놀랍게도 밝혀졌다.

[0023]

### 정의

[0024]

본 발명의 상기 내용 및 상세한 설명을 통하여 사용된 화학 용어는, 특별히 다르게 정의하지 않는 한, 당업자에 의해 이해되는 바와 같이 다음에 나타난 의미를 갖는 것으로 본다.

[0025]

본 발명에 사용된 바와 같이, 상기 용어 "알킬" 또는 "알킬리덴"은 바람직하게는 1 내지 20개 탄소원자, 더욱 바람직하게는, 1 내지 8개 탄소원자를 직쇄 또는 분지쇄 구조로 갖는 일반적으로 포화 탄화수소 라디칼을 지칭하며, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸 등을 포함한다. 예를 들어, 알킬은 C<sub>1-8</sub> 알킬, C<sub>1-4</sub> 알킬 등을 포함한다. C<sub>1-8</sub> 알킬 라디칼은 허용되는 원자가만큼 경우에 따라 치환될 수 있다. "알킬리덴" 기는 알킬리덴기는 이가인 반면에 알킬은 일가인 점에서 "알킬"로부터 구별된다.

[0026]

본 발명에 사용된 바와 같이, 상기 용어 "알콕시"는 일반적으로 바람직하게는 1 내지 20개, 더욱 바람직하게는 1 내지 8개 탄소원자를 직쇄 또는 분지쇄 구조로 갖는 화학식 -O-알킬의 포화 탄화수소 라디칼을 지칭하며, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, sec-부톡시, tert-부톡시, n-펜톡시, n-헥톡시 등을 포함한다. 예를 들어, 알콕시는 C<sub>1-8</sub> 알콕시, C<sub>1-4</sub> 알콕시 등을 포함한다. C<sub>1-8</sub> 알콕시 라디칼은 이용가능한 원자가로 허용될 때 경우에 따라 치환될 수 있다.

[0027]

본 발명에 사용된 바와 같이, 상기 용어 "아릴" 또는 "아릴리덴"은 일반적으로 일환식, 이환식 또는 다환식 방향족 탄소 원자 고리 구조 라디칼을 지칭하며, 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 플루오레닐, 아줄레닐, 페난트레닐 등을 포함한다. 아릴 라디칼은 이용가능한 원자가로 허용될 때 경우에 따라 치환될 수 있다. 바람직하게는 상기 아릴기는 6 내지 14개, 더욱 바람직하게는 6 내지 10개의 탄소원자를 함유한다. "아릴리덴" 기는 아릴리덴기가 이가인 반면에 아릴기는 일가인 점에서 "아릴기"로부터 구별된다.

[0028]

본 발명에 사용된 바와 같이, 상기 용어 "치환기"는 표시된 원자 위치에서 치환되는 코어 분자의 원자 상에서의 위치 변형, 즉 지시된 원자 상의 하나 이상의 수소를 교체하는 것을 의미하며, 단 지시된 원자의 정상 원자수를 초과하지 않아야 하고, 또 상기 치환은 안정한 화합물을 초래해야 한다. 조합이 안정한 화합물을 초래하는 경우에만 치환 및/또는 변이의 조합이 허용된다. 본 명세서에 기재되거나 나타난 바와 같이 포화되지 않은 것으로 보이는 탄소뿐만 아니라 원자수를 갖는 헤테로원자는 기재되거나 또는 나타난 원자수를 포화시키기에 충분한 개수의 수소 원자를 갖는 것으로 보아야 한다.

### **발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0029]

### 발명의 상세한 설명

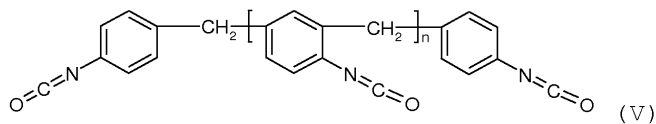
[0030]

본 발명의 일 요지에 따르면, 상기 이소시아네이트 성분은 분자당 평균해서 적어도 2.3개, 바람직하게는 적어도 2.5개, 가장 바람직하게는 적어도 2.8개의 이소시아네이트기를 포함한다. 바람직하게는 상기 이소시아네이트 성분은 분자당 평균해서 100개 이하, 더욱 바람직하게는 50개 이하, 및 더 더욱 바람직하게는 10개 이하, 예컨대 3.5개 이하의 이소시아네이트기를 포함한다. 바람직하게는, 상기 이소시아네이트 성분은 수소 공여체에 대한 이소시아네이트기의 비율(폴리우레탄 공업에서 "인덱스"로 공지된 바와 같이)이 0.9 내지 1.4이도록 부가된다. 상기 이소시아네이트 성분은 예를 들어, 디이소시아네이트 및 다작용성 알코올의 반응 생성물일 수 있다. 바람직하게는, 상기 디이소시아네이트는 4-메틸-1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 2-메틸-1,3-페닐렌 디이소시아네이트,

4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데카메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아나토-3,3, 5-트리메틸-5-이소시아나토-메틸시클로헥산, 퍼히드로-2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 퍼히드로-4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,3-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, 및 상술한 이소시아네이트의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 다작용성 알코올은 2개, 3개 또는 4개의 히드록실기를 갖고, 또 더욱 바람직하게는 폴리알킬렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올 프로판, 헥산 트리올, 알키드 수지, 및 상술한 다작용성 알코올의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 다작용성 알코올에 대한 디이소시아네이트의 비율은 다작용성 알코올에 존재하는 히드록실기의 수에 따라 달라진다. 알코올기에 대하여 과량의 이소시아네이트기는 분지 이소시아네이트 성분이 분자당 평균해서 적어도 2.3개, 바람직하게는 적어도 2.5개, 가장 바람직하게는 적어도 2.8개의 이소시아네이트기를 갖도록 하기 위하여 적절해야 한다.

[0031] 예를 들어, 상기 이소시아네이트 성분은 2-(히드록시메틸)-2-에틸프로판-1,3-디올 및 시판되는 등급의 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(MDI)의 반응 생성물, 예컨대 약 55 중량%의 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 45 중량%의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 함유하는 분지된 Desmodur<sup>®</sup> LS2424(바이에르 아게로부터 입수가가능)일 수 있다.

[0032] 다르게는 또는 부가적으로, 상기 이소시아네이트 성분은 분자당 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 올리고머성 이소시아네이트로부터 선택된다. 바람직한 것은 하기 화학식(V)의 화합물이다:



[0033]

[0034] 식 중, n은 1, 2, 3 또는 4임. 후술한 이소시아네이트는 중합성 MDI(PMDI)로서 상업적으로 입수할 수 있다. 적합한 PMDI 또는 MDI와 PMDI의 혼합물은 이성질체 및 고급의 기능적 동족체 (PMDI)와 혼합된 4,4'-디페닐-메탄 디이소시아네이트(MDI)를 함유하는 Desmodur<sup>®</sup> VKS10(바이에르 아게로부터 입수가가능), 및 디페닐메탄 디이소시아네이트(2.8의 기능성, NCO 16%)를 기본으로 하는 방향족 폴리이소시아네이트 예비중합체를 함유하는 Desmodur<sup>®</sup> E-21(바이에르 아게로부터 입수가가능)이다.

[0035] 본 발명의 다른 요지에 따르면, 상기 폴리올 성분의 히드록실 기는 폴리에테르, 폴리에스테르 또는 폴리부타디엔 올리고머에 부착될 수 있다. 바람직하게는, 상기 폴리올은 평균해서 분자당 약 2 내지 약 4개의 히드록실 기를 포함하는 것과 같이, 고분자량 미 저분자량 폴리올의 조합을 포함한다. 상기 폴리올 성분은 폴리에테롤 또는 폴리에스테롤 성분인 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는, 상기 폴리올 성분은 폴리부타디엔계 폴리올이다.

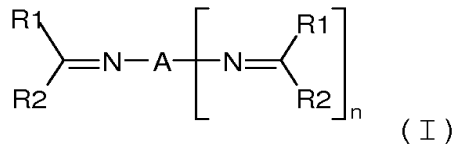
[0036] 본 발명의 다른 요지에 따르면, 상기 폴리에테르폴리올 또는 폴리에스테롤 성분은 300 내지 6000의 수평균 분자량을 갖는다. 바람직하게는, 상기 폴리에테르-폴리올 또는 폴리에스테롤 성분은 분자당 평균해서 약 2 내지 약 3개의 히드록실 기를 포함한다.

[0037] 적합한 폴리올 성분은 예를 들어 Albodur<sup>®</sup> Lv 43008(Alberdingk Boley로부터 입수가가능)와 같은 피마자유 유도된 폴리올, Poly bd R 45HTLO(Cray Valley로부터 입수가가능)와 같은 폴리부타디엔 주쇄 폴리올, Desmophene<sup>®</sup> 2060 Bd 또는 Desmophene<sup>®</sup> 1262와 같은 직쇄 폴리프로필렌 폴리에테르 폴리올(양쪽 모두 독일에 소재하는 바이에르 아게로부터 입수가가능)이다.

[0038] 본 발명의 일 요지에 따르면, 폴리올 성분의 양은 총 조성물 중에서 수소 공여체의 총 당량의 약 50 내지 80%를 구성하도록 선택된다.

[0039] 화학식(I)의 잠재적 아민 성분은 바람직하게는 디아민, 트리아민 또는 테트라아민 화합물과 알데히드 및/또는 케톤의 축합 생성물이다:





[0040]

[0041]

식 중, A는 알킬, 시클로알킬, 아릴 및 알킬아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 각 R1 기는 수소, 알킬 및 아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 또 각 R2 기는 알킬 및 아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또 n은 1 내지 3임. 본 발명의 일 요지에 따르면 상기 알데히드는 지방족 및 시클로지방족 알데히드로 이루어진 군으로부터 선택된다. 적합한 알데히드의 예는 프로판알, 트리메틸아세트알데히드, 이소부티르알데히드, 헥산알, 2-에틸헥산알, 2-메틸부탄알, 2-에틸부탄알, 옥틸알데히드, 발레르알데히드, 이소발레르알데히드, 2-메틸발레르알데히드, 2,3-디메틸발레르-알데히드, 2-메틸운데칸알, 시클로헥실카복스알데히드, 메톡시아세트알데히드; 2-메톡시-2-메틸프로판알과 같은 2-알콕시-2-메틸프로판알; 2-히드록시-2-메틸프로판알; 유기 카복실산과 2-아세트옥시이소부티르알데히드와 같은 2-히드록시-2-메틸프로판알의 에스테르; 3-n-부톡시-2,2-디메틸프로판알과 같은 3-알콕시-2,2-디메틸프로판알; 2,2-디메틸-3-히드록시프로판알과 단쇄 유기 카복실산의 에스테르, 예컨대 2,2-디메틸-3-아세틸옥시프로판알 또는 2,2-디메틸-3-이소부티르옥시프로판알; 시클로프로판카복스알데히드, 9-에틸-3-카바졸카복스알데히드, 10-메틸안트라센-9-카복스알데히드, 피렌카복스알데히드, 벤즈알데히드, o-, m- 또는 p-톨릴알데히드, 2- 또는 4-메틸벤즈-알데히드, 2- 또는 4-에틸벤즈알데히드, 2- 또는 4-프로필벤즈-알데히드, 2- 또는 4-부틸벤즈알데히드, 2,4-디메틸벤즈알데히드, 2, 4, 5-트리메틸벤즈알데히드, p-아니스-알데히드, 3-메틸-p-아니스알데히드, m- 또는 p-에톡시벤즈알데히드, m- 또는 p-페녹시-벤즈알데히드, 니코틸알데히드, 테레프탈알데히드, 이소프탈알데히드 및 디페닐아세트알데히드, 및 상술한 알데히드의 혼합물을 포함한다. 적합한 케톤은 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디에틸 케톤, 메틸 프로필 케톤, 메틸 이소프로필 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 디이소프로필 케톤, 페닐 메틸 케톤, 메틸 n-부틸 케톤, 메틸 sec-부틸 케톤, 메타밀 케톤, 디페닐 케톤, 피나콜론, 메틸-헥사논, 이소부틸헵틸 케톤, 메틸시클로헥사논, 시클로헵타논, 시클로헥타논, 아세토펜, 페닐 에틸 케톤, 및 3,3,5-트리메틸로시클로헥사논을 포함한다.

[0042]

적합한 아민은 하기 화학식(VI)의 화합물이다:



[0043]

[0044]

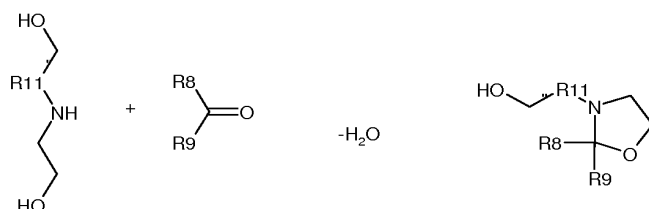
식 중, A는 알킬, 시클로알킬, 아릴 및 알킬아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 또 n은 1 내지 3의 정수임. 적합한 아민은 예를 들어 에틸렌 디아민, 에틸렌 글리콜 디아민, 프로필렌 글리콜 디아민, 및 시클로지방족 디아민이다. 적합한 잠재적 아민 성분은 예를 들어, 유럽 특허 0 531 249호에 기재되어 있고, 그 내용은 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0045]

가장 바람직하게는, 잠재적 아민 성분은 Vestamin<sup>®</sup> A139(독일에 소재하는 예보니크 인더스트리로부터 입수가능) 또는 주쇄에 옥시프로필렌 단위를 갖고 또 약 2000의 분자량을 갖는 이작용성 폴리에테르아민, 예컨대 Jeffamine<sup>®</sup> D2000(미국에 소재하는 혼즈만 코포레이션으로부터 입수가능)이다.

[0046]

본 발명의 다른 실시양태에 따르면 상기 아민은 화학식(II)의 폴리옥사졸리딘 유형이다. 이러한 화합물은 N-히드록시알킬-에탄올아민, 바람직하게는 디에탄올아민을 상응하는 케톤 또는 알데히드와 축합에 의해, 첫 단계로 이하의 반응 도식을 따라서 제조할 수 있다:



[0047]

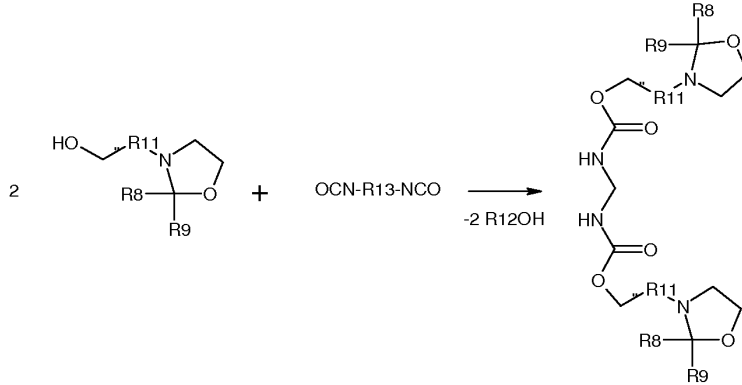
[0048]

식 중, R8 및 R9는 앞서 정의한 바와 같고, 또 R11은 바람직하게는 1 내지 20개 탄소원자를 갖는, 더욱 바람직하게는 1 내지 5개 탄소원자를 갖는 알킬리덴기이다. 적합한 케톤 및 알데히드는 하기 화학식(I)의 잠재적 아민 성분에 관하여 상기 예시한 바와 같다.



[0049]

물 및 잔류하는 카보닐 화합물로부터 정제한 후, 옥사졸리딘 및 히드록실 기를 함유하는 상기 축합 생성물은 제 2 단계에서 히드록실기와 반응할 수 있는 다작용성 화합물과 반응되어 화학식(II)의 화합물을 얻는다. 바람직한 다작용성 화합물은 이소시아네이트 성분에 관하여 기재한 바와 같이 다작용성 알킬 이소시아네이트, 아릴 이소시아네이트 및 알킬아릴 이소시아네이트 및 이들의 유도체이다. 옥사졸리딘 및 히드록실 기를 함유하는 축합 생성물과 상기 다작용성 알킬 이소시아네이트, 아릴 이소시아네이트 또는 알킬아릴이소시아네이트의 반응은 화학식(II)의 화합물을 초래하며, 이때 R10은 이하의 반응 도식에 따라 적어도 2개의 우레탄 기를 포함하는 알킬리덴기 또는 알킬아릴리덴기이다:



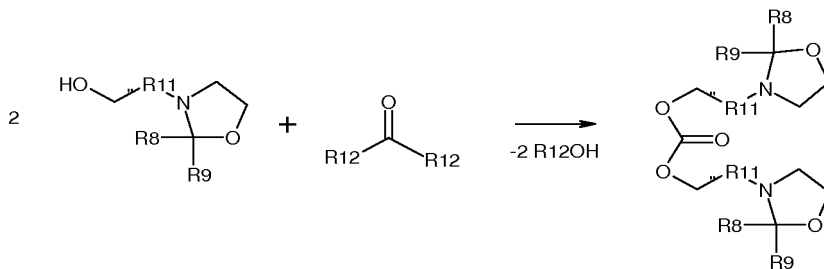
[0050]

[0051]

식 중, R8, R9 및 R11은 앞서 정의한 바와 같고, 또 R13은 알킬기, 아릴기 또는 알킬아릴기임.

[0052]

다르게는 상기 옥사졸리딘 히드록실 기는 분자량 알코올의 카보네이트에 의해 에스테르교환반응되어 화학식(I)의 화합물을 얻으며, 이때 R10은 이하의 반응 도식에 따라 적어도 하나의 카보네이트 기를 포함하는 알킬리덴기이다:



[0053]

[0054]

식 중, R8, R9 및 R11은 앞서 정의한 바와 같고, 또 R12는 바람직하게는 1 내지 12개 탄소원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 6개 탄소원자, 및 가장 바람직하게는 1 내지 2개 탄소원자를 갖는 알킬기임. 화학식(II)의 바람직한 아민은 옥사졸리딘에탄올, 2-(1-메틸에틸)-3,3'-카보네이트 또는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 디우레탄과 2-이소프로필-3-(2-히드록시에틸) 옥사돌리딘의 반응 생성물이다.

[0055]

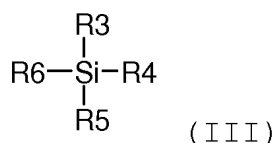
상기 언급된 화학식(II)의 바람직한 잠재적 아민은 Hardener VP LS 2959 및 Hardener OZ(모두 독일에 소재하는 바이에르로부터 입수가능), Incozol<sup>®</sup> LV 및 Incozol<sup>®</sup> 4(영국 랭카셔에 소재하는 Incorez로부터 입수가능)로 시판되고 있다.

[0056]

본 발명의 다른 요지에 따르면, 잠재적 아민 성분의 양은 전체 조성물 중에서 수소 공여체의 총 당량의 약 10-40%를 이루도록 선택된다.

[0057]

본 발명의 다른 요지에 따르면, 상기 조성물은 화학식(III)의 실란계 화합물을 포함한다:



[0058]

- [0059] 식 중, R3은 1 내지 약 8개 탄소원자를 갖는 알콕시기이고; 또 R4, R5, R6은 각각 독립적으로  $-(R7)_n-Z$  (이때, Z는 아미노, 에폭시, 머캅토, 이소시아네이트, 우레이도, 및 이미다졸로 이루어진 군으로부터 선택되고, R7은 지방족, 지환족 또는 방향족 기이며, 또 n은 0 내지 약 20임); 1 내지 약 8개 탄소원자를 갖는 알콕시기; 1 내지 약 8개 탄소원자를 갖는 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택됨.
- [0060] 바람직하게는 상기 알콕시 기 R3, R4, R5 및/또는 R6은 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 및 메톡시에톡시로부터 이루어지는 군으로부터 선택된다. 바람직한 유기 실란은 아미노실란, 에폭시실란, 머캅토실란, 비닐실란, 우레이도실란, 이미다졸실란 및 이소시아나토실란으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직한 실란은 (3-아미노-프로필) 트리에톡시실란, 2,3-글리시독시프로필트리에톡시실란 및 3-머캅토프로필트리-메톡시-실란으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0061] 본 발명의 다른 요지에 따르면, 히드록시카복실산 성분이 실란계 접착 증진제 대신에, 또는 바람직하게는 실란계 접착 증진제에 더하여 사용될 수 있다. 상기 히드록시카복실산 성분은 하기 화학식(IV)를 갖는다:
- [0062]  $(HO)_nX(COOH)_m$  (I V)
- [0063] 식 중, m 및 n은 독립적으로 1, 2, 또는 3이고, 또 X는 1 내지 22개 탄소원자를 포함하는 유기 라디칼이다. 바람직하게는, X는 지방족, 시클로지방족, 또는 방향족 잔기이다. 특히 바람직한 히드록시카복실산은 10 내지 23개 탄소원자를 갖는 히드록시기-함유 지방산이다. 특히 바람직한 것은 12-히드록시-9-시스-옥타데센산 및 12-히드록시-옥타데칸산이다. 또한 적합한 히드록시카복실산은 올레산 또는 리놀레산과 같은 불포화 지방산의 히드록실화에 의해 얻은 지방산 또는 대두유를 히드록실화한 후 단리된 히드록실화된 대두유 지방산과 같은 히드록실화된 식물 유래 오일 지방산이다.
- [0064] 본 발명의 다른 요지에 따르면, 히드록시카복실산 성분의 양은 총 조성물에서 수소 공여체의 총 당량의 약 0.1 내지 10%를 구성하도록 선택된다.
- [0065] 또한, 본 발명에 따른 다성분 방수 조성물은 유기 또는 무기 충전제, 촉매, 소포제, 염료, 안료, 가소제, 오일, 건조제, 유동학적 첨가제 등과 같은 폴리우레탄 기술분야에 통상적인 추가의 성분을 함유할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 방수 조성물에 유용한 충전제는 실리카, 벤토나이트, 초크, 탈크, 칼슘 실리케이트, 웰라스토나이트, 석면, 황산바륨, 흑연, 수화된 알루미늄, 온석면(chrysotile), 사문석, 퍼얼라이트, 버미큘라이트, 운모, 청석면, 지르코늄 실리케이트, 바륨 지르코네이트, 칼슘 지르코늄 실리케이트, 마그네슘 지르코늄 실리케이트, 유리 비드, 섬유유리, 이산화티탄, PMF 광물 섬유, 나일론 섬유, 폴리에스테르 섬유, 셀룰로오스 섬유, 폴리프로필렌 섬유를 포함한다. 백색(whitening)-, 방해석-, 석출된-탄산칼슘, 돌로마이트 등과 같은 다양한 탄산칼슘, 카올린과 같은 알루미늄 실리케이트, 실리카 충전제, 예컨대 HiSil<sup>®</sup>, Min U Sil<sup>®</sup>, Cab-O Sil<sup>®</sup> 등, 섬유성 탈크, 강화성 및 비강화성 카본 블랙, 천연 유기 충전제, 이산화티탄, 폴리염화비닐, 또는 플레이크 유형 충전제를 포함한다. 기타 적합한 충전제는 다양한 수화된 마그네슘 실리케이트 및 치환된 마그네슘 실리케이트, 예컨대 각섬석 및 사문석류의 광물을 포함한다.
- [0067] 본 발명의 방수 조성물에 유용한 촉매는 비스무트, 주석, 수은, 아연 또는 납 또는 이들 금속과 유기 산의 염을 함유하는 유기금속성 화합물을 포함한다. 아민 촉매도 또한 본 발명의 방수 조성물에 사용될 수 있다.
- [0068] 본 발명의 방수 조성물에 유용한 가소제는 유기 카복실산 또는 이들의 무수물의 에스테르, 디옥틸 프탈레이트 또는 디이소데실 프탈레이트와 같은 프탈레이트, 디옥틸 아디페이트와 같은 아디페이트, 유기 설폰산 에스테르, 폴리부텐, 쿠마론-인텐 액체 수지 및 이소시아네이트와 반응하지 않는 기타 화합물을 포함한다.
- [0069] 본 발명에 따른 방수 조성물은 액체로서 콘크리트 구조물에 도포되며, 상이한 성분들이 혼합되면서 경화되기 시작할 것이다. 바람직하게는, 상기 다성분은 다성분 조성물로 전달되며, 이때 이소시아네이트 성분은 상기 폴리올 성분으로부터; 상기 잠재적 아민 성분으로부터; 또 조성물에 존재할 경우, 히드록시산 성분으로부터 분리된다. 바람직하게는 상기 다성분 조성물은 2성분 조성물로 존재하며, 개별 성분들은 액체 형태로 존재하며, 제1 성분은 (a) 상기 적어도 하나의 분지된 이소시아네이트 성분을 포함하고; 또 제2 성분은 (b) 상기 적어도 하나의 폴리올 성분; (c) 상기 적어도 하나의 화학식(I) 또는 (II)의 잠재적 아민 성분; 및 (d) 상기 적어도 하나의 화학식(III)의 실란계 화합물 및/또는 상기 적어도 하나의 히드록시산 성분을 포함하며, 상기 개별 성분들은 상기 기재된 바와 같다. 다르게는, 상기 다성분 조성물은 3성분 조성물로 존재하며, 이때 개별 성분들은 액체 형태로 존재하며, 제1 성분은 (a) 상기 적어도 하나의 분지된 이소시아네이트 성분을 포함하고; 제2 성분

은 (b) 상기 적어도 하나의 폴리올 성분; (c) 상기 적어도 하나의 화학식(I) 또는 (II)의 잠재적 아민 성분을 포함하며; 제3 성분은 (d) 상기 적어도 하나의 화학식(III)의 실란계 화합물 및/또는 상기 적어도 하나의 히드록시산 성분을 포함하며, 이때 개별 성분들은 상기 정의된 바와 같다.

[0070] 다성분 방수 조성물은 매우 상이한 방식으로 콘크리트 구조물에 도포될 수 있다. 예를 들어, 상술한 개별 액체 성분은 밀폐, 분리된 드럼에 유지되며, 그곳으로부터 호스를 통하여 펌핑되어 스프레이 건(spraying gun)으로 보내진다. 상기 스프레이 건에서, 개별 성분들이 혼합되며, 또 혼합된 조성물은 콘크리트 구조물에 분무된다. 이러한 분무 방식은 대면적에 유용하다. 다르게는, 개별 액체 성분을 조합하고 일개 용기에서 함께 혼합한다. 혼합을 완료한 후, 혼합된 조성물이 완전히 경화되기 까지 통상 시간이 약간 걸릴 것이다. 상기 혼합된 조성물은 수동으로 콘크리트의 표면에 도포된다. 통상 상기 혼합된 조성물은 롤러에 의해 수평 표면 상에 도포될 것이고, 또 모종삽(trowel) 또는 스페츨라(spatula)를 이용하여 수직 표면 상에 도포될 것이다.

[0071] 일반적으로, 상기 혼합된 조성물은 2 내지 5 mm 두께로 콘크리트 벽에 도포된다. 2 mm 두께의 코팅이 방수 표준으로 보통 승인된다. 상기 멤브레인은 자가 독립적 방수 멤브레인으로서 사용될 수 있지만, 도포된 멤브레인에 대한 시트 부착물로서 사용되어 기관의 복잡한 형태로 인하여 시트가 도포될 수 없었던 장소에서 겹을 충전한다.

[0072] 본 발명은 이하의 비제한적인 실시예에 의해 더욱 설명된다.

[0073] 실시예 1: 디이소시아네이트 성분의 제조

[0074] 137.4 g의 2-(히드록시메틸)-2-에틸프로판-1,3-디올을 약 55 중량%의 2,4'-MDI 및 45 중량%의 4,4'-MDI를 함유하는 826 g의 시판되는 MDI(상품명 Desmodur<sup>®</sup> LS2424)와 반응시켰다. 이 반응 생성물은 분자당 평균해서 2.77 개의 이소시아네이트 기를 포함하였다. 이 반응 생성물을 이후 경화제 1이라 칭한다.

[0075] 실시예 2: 잠재적 아민 성분의 제조

[0076] 미국 텍사스에 소재하는 혼즈만 코포레이션으로부터 상품명 Jeffamine<sup>®</sup> D2000으로 입수가 가능한, 2060의 분자량을 갖는 폴리프로필렌 옥사이드 디아민과 이소부티르알데히드의 알디민은 다음과 같은 방식으로 제조하였다: 206 g의 폴리프로필렌 옥사이드 디아민(0.2 당량)을 함유하는 플라스크에 15 g의 이소부티르알데히드(0.208 당량)을 적가하였다. 이 혼합물을 질소 분위기하의 50℃ 온도에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 완료한 후, 물 및 과량의 알데히드를 1 mm의 Hg의 감압에서 증류제거하였다.

[0077] 실시예 3: 폴리올 성분의 제조

[0078] 다음 성분들을 혼합하였다:

[0079] 30.0 부의 Desmophene<sup>®</sup> 1262 - 선형 폴리프로필렌 폴리올;

[0080] 46.1 부의 블록킹된 아민 1;

[0081] 5.0 부의 Sylosiv<sup>®</sup> A-10 - 더블유.알. 그레이스로부터 입수가 가능한 결정성 알루미늄실리케이트 제올라이트

[0082] 0.5 부의 Byk A530 - BYK AG로부터 입수가 가능한 소포제

[0083] 0.01 부의 Coscat<sup>®</sup> BiZn - Vertellus Performance Materials로부터 입수가 가능한 비스무트와 아연 유기 염의 혼합물

[0084] 40.0 부의 Novares<sup>®</sup> T1 10 - Ruetgers AG로부터 입수가 가능한 석유-유도된 C<sub>9</sub> 분획을 기본으로 하는 방향족 탄화수소 수지

[0085] 10.0 부의 Aerosil<sup>®</sup> 200 - 에보니크 인더스트리스로부터 입수가 가능한, 비표면적이 200 m<sup>2</sup>/g인 친수성 발연 실리카

[0086] 40.0 부의 Magsil Sapphire<sup>®</sup> 탈크;

[0087] 2.0 부의 리시놀레산; 및

- [0088] 1.0 부의 (3-아미노프로필)-트리에톡시실란.
- [0089] 상기 폴리올 혼합물을 이후 a1 폴리올 1이라 칭한다.
- [0090] 폴리올 1은 예를 들어 상기 기재한 바와 같은 44.5 부의 Suprasec<sup>®</sup> 2237 또는 32.1 부의 Desmodur<sup>®</sup> VKS 10 또는 64.5 부의 경화제 1에 의해 경화될 수 있다.
- [0091] 실시예 4: 방수 조성물의 제조
- [0092] 제1 성분:
- [0093] 167.6 g의 Desmodur<sup>®</sup> E-21 - MDI 이소시아네이트 예비중합체(바이에르 아게로부터 입수가능), 2.8의 작용성; 16% NCO를 가짐.
- [0094] 제2 성분:
- [0095] 100 g의 Desmophen<sup>®</sup> 1262 BD(eq = 260) 폴리에테르 폴리올(바이에르 아게로부터 입수가능);
- [0096] 21.4 g의 Vestamine<sup>®</sup> A-139 - 에보니크 인더스트리스에 의해 공급된 이소부티르 알데히드에 의해 블로킹된 시클로지방족 아민;
- [0097] 0.3 g의 Byk A 535 - BYK AG에 의해 공급된 소포제;
- [0098] 0.01 g의 Coscat<sup>®</sup> - Vertelius에 의해 공급된 Bi/Zn 촉매;
- [0099] 20 g의 Novares<sup>®</sup> n-1 800 - Ruetgers AG에 의해 공급된 석유 유래한 C<sub>9</sub> 분획을 기본으로 한 방향족 탄화수소 수지;
- [0100] 100 g의 Winnofil<sup>®</sup> SPM- 솔웨이에 의해 공급된 초미세 코팅된 석출 탄산칼슘.;
- [0101] 2.0 g의 리시놀레산 - 알드리치에 의해 공급.
- [0102]
- [0103]