



등록특허 10-2285522



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월04일  
(11) 등록번호 10-2285522  
(24) 등록일자 2021년07월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08G 18/12* (2006.01) *C08G 18/30* (2006.01)  
*C08G 18/32* (2006.01) *C08G 18/75* (2006.01)  
*C08G 18/79* (2006.01) *C09D 175/12* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08G 18/12* (2013.01)  
*C08G 18/307* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7016646
- (22) 출원일자(국제) 2014년01월21일  
심사청구일자 2019년01월15일
- (85) 번역문제출일자 2015년06월22일
- (65) 공개번호 10-2015-0108360
- (43) 공개일자 2015년09월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/051137
- (87) 국제공개번호 WO 2014/114641  
국제공개일자 2014년07월31일
- (30) 우선권주장  
13152264.1 2013년01월22일  
유럽특허청(EPO)(EP)  
KR1020090024824 A
- (56) 선행기술조사문현  
JP2010533677 A  
KR1020090024824 A

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **지붕용의 트라이알디민을 포함하는 액체 도포 방수막**

**(57) 요약**

본 발명은 특정한 비율 범위로 폴리우레탄 중합체 및 차단 아민 경화제로서의 트라이알디민 및 다이알디민을 포함하는 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막을 기술한다. 막은 적은 냄새, 긴 저장 안정성, 낮은 용매 함량에서의 낮은 점도, 충분히 긴 오픈 타임을 가져 손에 의한 도포를 허용하고 고체 탄성 재료에 신속히 경화한다. 액체 도포 방수막은 지붕공사 분야에 특히 적합하고, 광범위한 온도 범위에서 실외 기후 조건 하에 높은 강도, 높은 신장 및 우수한 내구성을 보유한다.

(52) CPC특허분류  
*C08G 18/3256* (2013.01)  
*C08G 18/755* (2013.01)  
*C08G 18/792* (2013.01)  
*C09D 175/12* (2013.01)  
*C08G 2190/00* (2013.01)

(72) 발명자

**카워드, 알렉산더**

영국 세일 엠33 7티에이 40 앤비언 스트리트

**부르크하르트, 어스**

스위스 취리히 씨에이치-8049 애커슈타인스트라쎄  
207

## 명세서

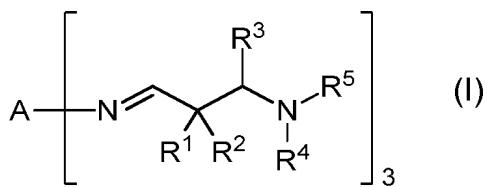
### 청구범위

#### 청구항 1

1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막(one-part moisture-curing liquid-applied waterproofing membrane)으로서,

- 적어도 1종의 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체;
- 적어도 1종의 하기 화학식 (I)의 트라이알디민, 및
- 적어도 1종의 다이알디민을 포함하되,

상기 트라이알디민의 알디미노기의 수와 상기 다이알디민의 알디미노기의 수 사이의 비율이 90/10 내지 40/60의 범위인, 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막:



식 중,

A는 에터기를 함유하는 380 내지 5,000g/mol의 범위의 수 평균 분자량의 3가 하이드로카빌 모이어티이고,

$\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 동일하거나 상이한  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{12}$  선형 또는 분지형 알킬이거나, 함께 연결되어 5원 내지 8원 카보사이클릭 고리의 일부인 2가 선형 또는 분지형  $\text{C}_4$  내지  $\text{C}_{12}$  하이드로카빌 모이어티를 형성하며,

$\text{R}^3$ 은 수소 또는 선형 또는 분지형  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{12}$  알킬 또는 아릴알킬 또는 알콕시카보닐이고,

$\text{R}^4$  및  $\text{R}^5$ 는 동일하거나 상이한 선형 또는 분지형  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{20}$  알킬 또는 임의로 에터기를 함유하는 사이클로알킬 또는 아르알킬이거나, 함께 연결되어, 질소 원자 이외에, 에터 또는 티오에터 또는 3차 아미노기를 함유할 수 있는, 5원 내지 8원 헤테로사이클릭 고리의 일부인, 2가 선형 또는 분지형  $\text{C}_4$  내지  $\text{C}_{12}$  하이드로카빌 모이어티를 형성한다.

#### 청구항 2

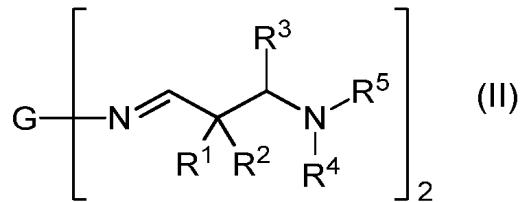
제1항에 있어서, 상기 아이소사이아네이트 작용성 중합체는 지방족 폴리아이소사이아네이트에 기초하는, 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 트라이알디민은 860 내지 5,500g/mol의 범위의 수 평균 분자량을 갖는  $\text{N},\text{N}',\text{N}''$ -트리스(2,2-다이메틸-3-(N-몰폴리노)-프로필리덴)-폴리옥시프로필렌 트라이아민인, 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막.

## 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다이알디민은 하기 화학식 (II)의 다이알디민인, 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막:



식 중,

G는 28 내지 400g/mol의 범위의 수 평균 분자량의 2가 하이드로카빌 모이어티이고,

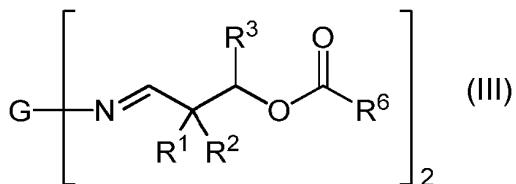
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 화학식 (I)에서와 동일하다.

## 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 화학식 (II)의 다이알디민은 N,N'-비스(2,2-다이메틸-3-(N-몰폴리노)-프로필리덴)-헥사메틸렌-1,6-다이아민 및 N,N'-비스(2,2-다이메틸-3-(N-몰폴리노)-프로필리덴)-3-아미노메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막.

## 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 다이알디민은 하기 화학식 (III)의 다이알디민인, 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막:



식 중,

G는 28 내지 400g/mol의 범위의 수 평균 분자량의 2가 하이드로카빌 모이어티이고,

R<sup>6</sup>은 임의로 에터, 카보닐 또는 에스터기를 함유하는 1가 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 하이드로카빌 모이어티이며,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 화학식 (I)에서와 동일하다.

## 청구항 7

제1항에 있어서,

- 무기 충전제 및 안료로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 성분,
- 난연 가소제 및 난연 충전제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 성분, 및
- 촉매, 가소제, 용매 및 UV 안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 성분을 추가로 포함하는, 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막.

## 청구항 8

제1항에 있어서,

- 15 내지 70중량%의, 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체;
- 20 중량% 이상 80중량% 미만의, 무기 충전제, 난연 충전제 및 안료를 포함하는 충전제;
- 5 내지 30중량%의, 난연 가소제를 포함하는 가소제를 함유하고;

- 촉매, 용매 및 UV 안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 추가의 성분을 포함하는, 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막은 20°C에서 2,000 내지 15,000mPa · s의 범위의 브룩 필드 점도를 갖는, 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 액체 도포 방수막은, 막을 기준으로 리터당 50g 이하의 VOC를 포함하는, 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막.

### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막을 지붕에 사용하는 방법.

### 청구항 12

방수 시스템으로서,

- 임의로 프라이머(primer) 및/또는 언더코트(undercoat),
- 섬유 보강 메쉬와 조합된, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 막의 하나 또는 하나 초과의 층, 및
- 임의로 탑코트(top coat)로 이루어진, 방수 시스템.

### 청구항 13

지붕 구조물을 방수시키는 방법으로서,

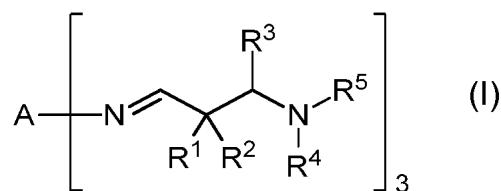
- 액체 상태의 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 막을 0.5 내지 3mm의 범위의 층 두께로 상기 지붕 구조물의 물질에 도포하는 단계;
- 상기 막을 상기 막의 오픈 타임 내에 섬유 보강 메쉬와 접촉시키는 단계;
- 상기 막을 수분에 노출시켜 상기 막을 부분적으로 또는 완전히 경화시켜 탄성 코팅을 얻는 단계,
- 임의로 상기 막의 제2 층을 0.5 내지 3mm의 범위의 층 두께로 도포하고 이를 수분에 노출시켜 경화시키는 단계를 포함하는, 지붕 구조물의 방수 방법.

### 청구항 14

제13항에 따른 방법에 의해 얻어진 방수 지붕 구조물.

### 청구항 15

적어도 1종의 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체 및 적어도 1종의 다이알디민을 포함하는 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막의 경화 속도를 증가시키기 위해 적어도 1종의 하기 화학식 (I)의 트라이알디민을 사용하는 방법:



식 중,

A는 에터기를 함유하는 380 내지 5,000g/mol의 범위의 수 평균 분자량의 3가 하이드로카빌 모이어티이고,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이한 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub> 선형 또는 분지형 알킬이거나, 함께 연결되어 5원 내지 8원 카보사이

클릭 고리의 일부인 2가 선형 또는 분지형  $C_4$  내지  $C_{12}$  하이드로카빌 모이어티를 형성하며,

$R^3$ 은 수소 또는 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{12}$  알킬 또는 아릴알킬 또는 알콕시카보닐이고,

$R^4$  및  $R^5$ 는 동일하거나 상이한 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{20}$  알킬 또는 임의로 에터기를 함유하는 사이클로알킬 또는 아르알킬이거나, 함께 연결되어, 질소 원자 이외에, 에터 또는 티오에터 또는 3차 아미노기를 함유할 수 있는, 5원 내지 8원 헤테로사이클릭 고리의 일부인, 2가 선형 또는 분지형  $C_4$  내지  $C_{12}$  하이드로카빌 모이어티를 형성한다.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 특히 지붕공사 분야를 위한 1부분 수분 경화성 폴리우레탄에 기초한 액체 도포 방수막에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002]

액체 도포 방수막이 공지되어 있다. 지붕공사 분야에서, 이것은 사전 제작된 시트 막에 대한 대안으로서 사용되어, 특히 복잡한 지붕 기하구조의 경우에 및 재연마 작업에 대해 더 쉬운 도포를 공급하여, 물질에 완전히 부착된 유연한 심리스(seamless) 지붕 코팅을 제공한다.

[0003]

지붕 위의 액체 도포 방수막은 요구되는 필요조건을 충족시켜야 한다. 이것은 자가 균등 코팅으로서 도포되게 하는 낮은 점도 및 손에 의한 도포가 가능하게 하는 충분히 긴 오픈 타임(open time)을 가질 필요가 있지만, 이의 취약성을 신속히 손실하고 조기 단계에서 워킹 가능(walkable)할 수 있도록 여전히 빨리 경화될 필요가 있다. 완전히 경화될 때, 지붕공사 막은 광범위한 온도 범위에서 및 실외 기후 조건, 예컨대 풍력, 담수, 서리, 강한 햇빛 조사, 미생물 침입 및 뿌리 침투 하에 물 유입으로부터 빌딩을 효과적으로 보호하기 위해 내구적인 탄성도 및 강도를 가질 필요가 있다.

[0004]

최신 기술의 액체 도포 방수막은 대개, 1부분 또는 2부분 시스템(또한 각각 단일 성분 또는 2성분 시스템이라 불림)으로 제형화된, 반응성 폴리우레탄 조성물이다. 2부분 시스템은 도포하기 더 복잡하여, 혼합 품질 및/또는 화학량론의 실수가 막 성능에 강하게 영향을 미치므로, 2개 성분의 적절한 계측 및 특수 혼합 장비를 요한다. 1부분 시스템은 도포하기 쉽지만, 경화 결합의 경향이 있다. 최신 기술의 1부분 시스템은 경화 시 이산화탄소 형성으로부터 과도한 탈기를 방지하기 위해 차단 아민 경화제, 특히 옥사졸리딘을 포함한다. 이것은 일반적으로 상당한 양의 용매를 함유하여 낮은 점도 및 충분한 저장 수명을 보장한다. 조성물의 점도가 더 높은 수준에서 시작하여 저장 동안 예비중합체의 NCO 기와 옥사졸리딘 경화제 사이의 조기 가교결합 반응으로부터 추가로 증가하므로, 이러한 1부분 시스템의 용매 함량을 낮추도록 VOC 규제를 엄격하게 함으로써 가해지는 시도는 통상적으로 저장 안정성의 어려움 및 높은 점도로 인한 나쁜 가공성을 발생시킨다. 옥사졸리딘계 1부분 막의 추가의 단점은 느린 경화 및 차단제인, 휘발성 알데하이드 또는 케톤의 방출로 생긴 불쾌한 냄새와 관련된다.

[0005]

WO2009/010522는 바람직하게는 바닥공사 목적을 위해 1성분 탄성 코팅으로서 i.a. 사용 가능한 차단 아민 경화제로서 만니히(Mannich) 염기 폴리알디민을 포함하는 조성물을 개시한다. 예의 다이알디민으로, 스킨 형성 후 경화 속도는 액체 도포 막으로서 사용하기에 불충분하다.

[0006]

WO2008/000831은 차단 아민 경화제로서 알돌 에스터 폴리알디민에 기초한 바람직하게는 바닥공사 목적을 위한 저 VOC 코팅 조성물을 개시한다. 이 조성물이 우수한 저장 안정성을 갖고 불쾌한 냄새를 발생시키지 않고 경화하는 반면, 적은 작용기의 경화제 및 알돌 에스터 차단제의 가소화 효과로 인해 강도 발생이 제한된다. 예의 코팅은 지붕공사 분야에 너무 질기거나 많은 양의 용매를 함유한다.

#### 발명의 내용

[0007]

본 발명의 과제는 우수한 저장 안정성 및, 오직 리터당 약 50g 이하의 VOC를 함유하더라도, 낮은 용매 함량에서의 우수한 가공성, 및 신속하고 신뢰성 있는 경화 특성을 갖는 지붕공사 분야에 유용한 1부분 액체 도포 방수막을 제공하는 것이다.

[0008]

놀랍게도, 제1항에 따른 액체 도포 방수막은 이 과제를 충족시키고 추가의 이익을 갖는 것으로 나타났다. 이것

은 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체를 포함하여 거의 온도와 무관하게 우수한 인장 강도 및 높은 신장을 제공하고, 차가운 기후 조건 하에서도 탄성으로 있다. 이것은 특정한 비율 범위로 2개의 상이한 차단 아민 경화제(폴리에터 골격을 갖는 만니히 염기 트라이알디민, 및 다이알디민)을 추가로 포함한다. 이 알디민 조합을 포함하는 막은 놀랍게도 최신 기술의 막에 의해 도달되지 않는 매우 매력적인 특성 세트: 매우 우수한 저장 안정성, 심지어 낮은 용매 함량에서의 낮은 점도, 우수한 기계적 특성, 및 특히 긴 오픈 타임(open time) (손에 의한 도포, 거기에 신속하고 신뢰성 있는 경화 특성을 허용하여 결함을 방지함)을 제공한다. 스키닝 시간은 손에 의한 도포에 충분히 길고, 워킹 가능한 시간은 지붕공사 분야에 대한 고품질 다층 방수 시스템을 적합하게 하기에 충분히 짧다. 청구된 비율 범위의 트라이알디민 및 다이알디민은 긴 충분한 오픈 타임, 매우 신속한 경화 속도 및 훌륭한 기계적 특성을 갖는 막이 가능하게 한다. 알디민 비율의 청구된 범위 밖에서, 막은 불충분한 경화 속도를 갖는다. 낮은 용매 함량과 긴 저장 수명의 조합의 가능성은 최소 수축 및 매우 낮은 냄새 프로필을 갖는 가장 엄격한 VOC 규제를 충족시키는 고품질 생성물을 얻는 특별한 기회를 제형업자에게 제공한다. 긴 오픈 타임과 조합된 신속한 경화 특성은 조심스런 도포를 허용하고 높은 초기 강도를 제공하여, 막이 취약한 시간을 최소화하고 다층 빌드업의 경우에 도포를 속도향상시킨다. 우수한 기계적 특성은 광범위한 온도 범위에서 높은 균열 브릿징 품질을 제공하고 높은 내구성을 보장한다.

[0009] 본 발명의 다른 양상은 다이알디민을 포함하는 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막의 경화 속도를 증가시키는 만니히 염기 트라이알디민의 용도이다.

[0010] 제1항에 따른 액체 도포 방수막은 지붕에서, 특히 편평한 또는 낮은 경사의 지붕에서 사용하기에 특히 적합하다. 이것은 세부 작업 및 재연마 목적으로 특히 유리하다.

[0011] 본 발명의 다른 양태는 다른 독립항에 의해 나타난다. 본 발명의 바람직한 양태는 종속항에 의해 나타난다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

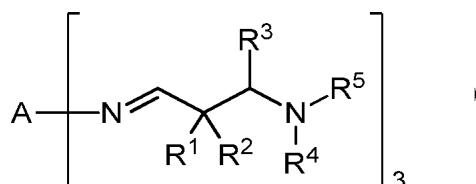
[0012] 본 발명의 대상은 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막으로서,

- 적어도 1종의 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체;

- 적어도 1종의 하기 화학식 (I)의 트라이알디민, 및

- 적어도 1종의 다이알디민을 포함하고,

[0016] 트라이알디민의 알디미노기의 수와 다이알디민의 알디미노기의 수 사이의 비율이 90/10 내지 40/60의 범위인 막이다:



[0017]

식 중,

[0019] A는 에터기를 함유하는 380 내지 5,000g/mol의 범위의 분자량의 3가 하이드로카빌 모이어티이고,

[0020] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이한 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub> 선형 또는 분지형 알킬이거나, 함께 연결되어 5원 내지 8원 카보사이클릭 고리의 일부인 2가 선형 또는 분지형 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>12</sub> 하이드로카빌 모이어티를 형성하며,

[0021] R<sup>3</sup>은 수소 또는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알킬 또는 아릴알킬 또는 알콕시카보닐이고,

[0022] R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 동일하거나 상이한 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬 또는 임의로 에터기를 함유하는 사이클로알킬 또는 아르알킬이거나, 함께 연결되어, 질소 원자 이외에, 에터 또는 티오에터 또는 3차 아미노기를 함유할 수 있는, 5원 내지 8원 헤테로사이클릭 고리의 일부인, 2가 선형 또는 분지형 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>12</sub> 하이드로카빌 모이어티를 형성한다.

- [0023] 본 문헌에서, 용어 "1부분 수분 경화성"은 단일 수분-밀폐 용기에 포함되고, 소정의 저장 안정성을 갖고, 수분에 노출될 때 경화하는 액체 도포 막을 의미한다.
- [0024] 본 문헌에서 용어 "액체 도포 방수막"은 물질에 층으로서 액체 형태로 도포되고, 경화하여 물질이 방수되게 만드는 탄성 막을 형성하는 물질을 의미한다.
- [0025] 본 문헌에서, 용어 "폴리우레탄 중합체"는 소위 다이아이소사이아네이트 중부가 공정에 의해 제조된 모든 중합체를 포함한다. 이것은 폴리아이소사이아네이트 및 폴리올을 반응시킴으로써 얻은 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체(이는 또한 예비중합체라 불릴 수 있고 폴리아이소사이아네이트 그 자체임)를 포함한다.
- [0026] 본 문헌에서, 용어 "저장 안정성"은 도포 또는 최종 사용 특성의 상당한 변화를 겪지 않으면서 소정의 시간 간격 동안, 특히 수개월 동안 수분의 배제 하에 적합한 용기 내에서 실온에서 저장되는 조성물의 능력을 의미한다.
- [0027] 본 문헌에서, 폴리올, 폴리아이소사이아네이트 또는 폴리아민과 같은 "폴리"로 시작하는 물질 명칭은 문자마다 2개 이상의 각각의 작용기(예를 들어, 폴리올의 경우 OH기)를 보유하는 물질을 의미한다.
- [0028] 본 문헌에서 아민 또는 아이소사이아네이트는 각각 이의 아미노기 또는 이의 아이소사이아네이트기가 지방족, 지환족 또는 아릴지방족 모이어티에 직접 결합될 때 "지방족"이라 불려진다. 상응하는 작용기는 따라서 각각 지방족 아미노 또는 지방족 아이소사이아네이트기라 불려진다.
- [0029] 본 문헌에서 아민 또는 아이소사이아네이트는 각각 이의 아미노기 또는 이의 아이소사이아네이트기가 방향족 모이어티에 직접 결합될 때 "방향족"이라 불려진다. 상응하는 작용기는 따라서 각각 방향족 아미노 또는 방향족 아이소사이아네이트기라 불려진다.
- [0030] 본 문헌에서, 용어 "1차 아미노기"는 유기 모이어티에 결합된  $\text{NH}_2$  기를 의미하고, 용어 "2차 아미노기"는 함께 고리의 일부일 수 있는 2개의 유기 모이어티에 결합된  $\text{NH}$  기를 의미한다.
- [0031] 본 문헌에서 두문자어 "VOC"는 293.14K의 온도에서 증기압이 적어도 0.01kPa인 유기 물질인 "휘발성 유기 화합물(volatile organic compound)"을 나타낸다.
- [0032] 본 문헌에서, 용어 "용매"는 본 문헌에서 기재된 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체를 용해시킬 수 있고, 임의의 아이소사이아네이트 반응성 작용기를 보유하지 않는 VOC인 액체를 의미한다.
- [0033] 본 문헌에서, "실온"은 23°C의 온도를 의미한다.
- [0034] 본 문헌에서 용어 "분자량"은 문자 또는 문자의 일부(또한 "모이어티"라 칭함)의 몰 질량(몰당 그램으로 제공)을 의미한다. 용어 "평균 분자량"은 문자 또는 모이어티의 올리고머 또는 중합체 혼합물의 수 평균 분자량( $M_n$ )을 의미한다.
- [0035] 본 발명의 액체 도포 막은 적어도 1종의 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체를 포함한다.
- [0036] 적합한 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체는 적어도 1종의 폴리아이소사이아네이트와 적어도 1종의 폴리올의 반응으로부터 얻어질 수 있고, 이에 의해 아이소사이아네이트기는 하이드록실기에 비해 화학량론 초과이다. 폴리아이소사이아네이트 및 폴리올은 바람직하게는 50 내지 100°C의 온도에서 임의로 적합한 촉매를 사용하여 공지된 방법을 통해 반응이 된다. 바람직하게는, 폴리아이소사이아네이트는 1.3 내지 5, 더 바람직하게는 1.5 내지 3의 범위의 아이소사이아네이트 대 하이드록실기 기에 대한 상응하는 양으로 사용된다. 바람직하게는, 폴리우레탄 중합체는 1 내지 10중량%, 바람직하게는 2 내지 8중량%의 범위의 유리 NCO 기 함량을 갖는다. 임의로, 폴리올 및 폴리아이소사이아네이트는 아이소사이아네이트 반응성 기를 갖지 않는 용매 또는 가소제의 존재 하에 반응할 수 있다.
- [0037] 바람직하게는, 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체는 평균 분자량이 1,000 내지 10,000g/mol의 범위, 더 바람직하게는 1,000 내지 5,000g/mol의 범위이다.
- [0038] 바람직하게는, 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체는 평균 아이소사이아네이트 작용기가 1.7 내지 3의 범위, 더 바람직하게는 1.8 내지 2.5의 범위이다.
- [0039] 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체를 제조하기에 적합한 폴리올은 분산된 스타이렌-아크릴로나이트릴(SAN), 아크릴로나이트릴-메틸메타크릴레이트 또는 유레아 입자, 추가의 폴리에스터 폴리올, 예컨대 다이올

또는 트라이올과 락톤 또는 다이카복실산 또는 이의 에스터 또는 무수물의 중축합 반응의 생성물, 추가의 폴리카보네이트 폴리올, 폴리에터, 폴리에스터 또는 폴리카보네이트 단위의 적어도 2개의 상이한 블록을 갖는 블록공중합체 폴리올, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트 폴리올, 폴리하이드록시 작용성 지방 및 오일, 특히 중성 지방 및 오일, 및 다중탄화수소 폴리올, 예컨대 폴리하이드록시 작용성 폴리올레핀을 포함하는 것을 포함하는 폴리에터 폴리올이다.

[0040] 상기 언급된 폴리올과 함께, 적은 양의 저분자량 2가 또는 다가 알코올, 예컨대 1,2-에탄다이올, 1,2-프로판다이올, 네오펜틸 글라이콜, 다이브로모네오펜틸 글라이콜, 다이에틸렌 글라이콜, 트라이에틸렌 글라이콜, 단량체 다이프로필렌 글라이콜 및 트라이프로필렌 글라이콜, 단량체 뷰탄다이올, 웬탄다이올, 헥산다이올, 헵탄다이올, 옥탄다이올, 노난다이올, 데칸다이올, 운데칸다이올, 1,3- 및 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 수소화 비스페놀 A, 이합체 지방 알코올, 1,1,1-트라이메틸올에탄, 1,1,1-트라이메틸올프로판, 글라이세롤, 웜타에리트리톨, 당 알코올, 예컨대 자일리톨, 소르비톨 또는 만니톨, 당, 예컨대 사카로스, 다른 다가 알코올, 상기 언급된 2가 또는 다가 알코올의 저분자량 알콕시화 생성물, 및 상기 언급된 알코올의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0041] 바람직한 폴리올은 500 내지 6,000g/mol의 범위, 특히 1,000 내지 5,000g/mol의 범위의 평균 분자량을 갖는 다이올 및 트라이올이다.

[0042] 바람직한 폴리올은 폴리에터 폴리올, 폴리에스터 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올 및 폴리아크릴레이트 폴리올이다.

[0043] 특히 바람직한 폴리올은 폴리에터 폴리올, 특히 폴리옥시알킬렌폴리올이다. 이 폴리올은 경화된 막에서 우수한 저온 유연성을 발생시키도록 돋는다.

[0044] 폴리옥시알킬렌폴리올은, 임의로 2개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 출발 분자, 예컨대 물, 암모니아 또는 몇몇 OH기 또는 NH기를 갖는 화합물, 예컨대 1,2-에탄다이올, 1,2- 및 1,3-프로판다이올, 네오펜틸글라이콜, 다이에틸렌글라이콜, 트라이에틸렌글라이콜, 단량체 다이프로필렌글라이콜 및 트라이프로필렌글라이콜, 단량체 뷰탄다이올, 웬탄다이올, 헥산다이올, 헵탄다이올, 노난다이올, 데칸다이올, 운데칸다이올, 1,3- 및 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 비스페놀 A, 수소화 비스페놀 A, 1,1,1-트라이메틸올에탄, 1,1,1-트라이메틸올프로판, 글라이세롤, 아닐린, 및 상기 언급된 화합물의 혼합물을 사용하여 중합된, 에틸렌 옥사이드, 1,2-프로필렌 옥사이드, 1,2- 또는 2,3-뷰틸렌 옥사이드, 옥세탄, 테트라하이드로퓨란 또는 이들의 혼합물의 중합의 생성물이다.

[0045] 예를 들어 소위 이중 금속 사이아나이드 착체 촉매(DMC 촉매)를 사용하여 얻을 수 있는, 낮은 정도의 불포화를 갖는 폴리옥시알킬렌폴리올 및 예를 들어 음이온성 촉매, 예컨대 NaOH, KOH, CsOH 또는 알칼리 알코올레이트를 사용하여 얻을 수 있는, 더 높은 정도의 불포화를 갖는 폴리옥시알킬렌폴리올 둘 다가 (ASTM D-2849-69에 따라 측정되고, 폴리올 1그램당 불포화의 밀리당량(meq/g)으로 표시됨) 바람직하다.

[0046] 특히 바람직한 폴리옥시알킬렌폴리올은 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드의 중합 생성물이다.

[0047] 폴리옥시프로필렌폴리올 및 소위 에틸렌 옥사이드 말단 캡핑된 폴리옥시프로필렌폴리올이 더 바람직하다. 후자는 순수한 폴리옥시프로필렌폴리올을 후 에톡실화하여(1차 하이드록실기를 특징으로 함) 얻을 수 있는 특정한 폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌폴리올이다. 이 폴리올은 경화된 막에서 우수한 저온 유연성 및 우수한 기후 특성을 허용한다.

[0048] 특히 바람직한 폴리옥시알킬렌폴리올은 500 내지 6,000g/mol의 범위, 특히 1,000 내지 4,000g/mol의 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리옥시프로필렌다이올 및 -트라이올 및 에틸렌 옥사이드 말단 캡핑된 폴리옥시프로필렌다이올 및 -트라이올이다.

[0049] 이 폴리에터 폴리올은 경화된 막에서 낮은 점도, 우수한 기후 특성 및 우수한 기계적 특성의 조합을 제공한다.

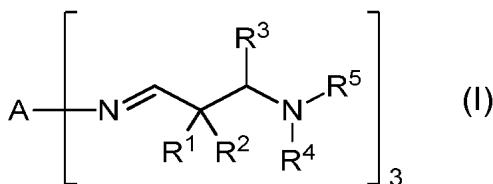
[0050] 추가로 특히 바람직한 폴리올은 폴리카보네이트 폴리올, 특히 다이알킬 카보네이트, 다이아릴 카보네이트 또는 포스젠과 다이올 또는 트라이올, 예컨대 에틸렌 글라이콜, 다이에틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜, 다이프로필렌 글라이콜, 네오펜틸 글라이콜, 1,4-뷰탄다이올, 1,5-웬탄다이올, 3-메틸-1,5-헥산다이올, 1,6-헥산다이올, 1,8-옥탄다이올, 1,10-데칸다이올, 1,12-도데칸다이올, 1,12-옥타데칸다이올, 1,4-사이클로헥산 다이메탄올, 이합체 지방산 다이올(다이머릴 다이올), 하이드록시피발릭 네오펜틸글라이콜 에스터, 글라이세롤 및 1,1,1-트라이메틸올프로판의 중축합의 생성물이다.

[0051] 이러한 폴리카보네이트 폴리올은 막의 우수한 기후 특성을 발생시키도록 도울 수 있다.

- [0052] 바람직한 저분자량 알코올은 60 내지 150g/mol의 범위의 분자량을 갖는 2작용성 알코올이다. 1,2-에탄다이올, 1,3-프로판다이올, 1,4-뷰坦다이올, 1,5-펜坦다이올, 1,6-헥산다이올, 1,3-사이클로헥산 다이메탄올, 1,4-사이클로헥산 다이메탄올 및 다이에틸렌 글라이콜이 특히 바람직하다. 이 알코올은 특히 막의 강도를 개선한다. 1,4-뷰坦다이올이 가장 바람직하다.
- [0053] 추가로 바람직한 저분자량 알코올은 2작용성 브롬화 알콜, 예컨대 다이브로모네오펜틸 글라이콜이다. 이 알코올은 특히 막의 난연 특성을 개선한다.
- [0054] 바람직하게는, 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체는 적어도 50중량%, 더 바람직하게는 적어도 80중량%, 가장 바람직하게는 적어도 90중량%의 폴리에터 폴리올을 포함하는 폴리올 혼합물로부터 제조된다.
- [0055] 특히 바람직한 실시형태에서, 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체는 500 내지 6,000g/mol의 범위의 분자량을 갖는 적어도 1종의 폴리에터 폴리올 및 60 내지 150g/mol의 범위의 분자량을 갖는 적어도 1종의 다이올, 특히 1,4-뷰坦다이올의 배합으로부터 얻어진다. 이러한 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체는 낮은 점도를 나타내고, 우수한 기계적 특성, 특히 높은 강도를 제공한다.
- [0056] 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체를 제조하기에 적합한 폴리아이소사이아네이트는 하기에 있다:
- [0057] - 지방족 폴리아이소사이아네이트, 특히 1,4-테트라메틸렌 다이아이소사이아네이트, 2-메틸펜타메틸렌-1,5-다이아이소사이아네이트, 1,6-헥산다이아이소사이아네이트(HDI), 2,2,4- 및 2,4,4-트라이메틸-1,6-헥산다이아이소사이아네이트(TMDI), 1,10-데칸다이아이소사이아네이트, 1,12-도데칸다이아이소사이아네이트, 라이신 또는 라이신 에스터 다이아이소사이아네이트, 사이클로헥산-1,3- 및 -1,4-다이아이소사이아네이트, 1-메틸-2,4- 및 -2,6-다이아이소사이아네이트사이클로헥산 및 이들 이성체들의 임의의 혼합물(HTDI 또는 H<sub>6</sub>TDI), 1-아이소사이아네이트-3,3,5-트라이메틸-5-아이소사이아네이트메틸-사이클로헥산(아이소포론다이아이소사이아네이트 또는 IPDI), 페하이드로-2,4'- 및 -4,4'-다이페닐메탄 다이아이소사이아네이트(HMDI 또는 H<sub>12</sub>MDI), 1,4-다이아이소사이아네이트-2,2,6-트라이메틸사이클로헥산(TMCDI), 1,3- 및 1,4-비스(아이소사이아네이트메틸)사이클로헥산, m- 및 p-자일릴렌 다이아이소사이아네이트(m- 및 p-XDI), m- 및 p-테트라메틸-1,3- 및 -1,4-자일릴렌 다이아이소사이아네이트(m- 및 p-TMXDI), 비스-(1-아이소사이아네이트-1-메틸에틸)나프탈렌, 이합체 또는 삼합체 지방산 아이소사이아네이트, 예컨대 3,6-비스(9-아이소사이아네이토노닐)-4,5-다이-(1-헵테닐)사이클로헥센(다이머릴 다이아이소사이아네이트), 및 a, a, a', a', a'', a'''-헥사메틸-1,3,5-메시틸렌 트라이아이소사이아네이트. 이의 바람직한 것은 HDI, TMDI, IPDI 및 H<sub>12</sub>MDI이다.
- [0058] - 방향족 폴리아이소사이아네이트, 특히 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소사이아네이트, 2,4'-다이페닐메탄 다이아이소사이아네이트 및 2,2'-다이페닐메탄 다이아이소사이아네이트 및 이들 이성체들의 임의의 혼합물(MDI), 2,4- 및 2,6-톨루일렌 다이아이소사이아네이트 및 이들 이성체들의 임의의 혼합물(TDI), 1,3- 및 1,4-페닐렌 다이아이소사이아네이트, 2,3,5,6-테트라메틸-1,4-다이아이소사이아네이트벤젠, 나프탈렌-1,5-다이아이소사이아네이트(ndi), 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아이소사이아네이트다이페닐(TODI), 다이아이소사이아네이트(DADI), 1,3,5-트리스-(아이소사이아네이트메틸)벤젠, 트리스-(4-아이소사이아네이트페닐)메탄 및 트리스-(4-아이소사이아네이트페닐)티오포스페이트. 이의 바람직한 것은 MDI 및 TDI이다. MDI의 특히 바람직한 형태는, 예를 들어 데스모더(등록상표) 2424(바이엘(Bayer)사제) 또는 루프라네이트(Lupranate)(등록상표) MI(巴斯夫(BASF)사제)로서 상업적으로 구입 가능한, 거의 동일한 양의 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소사이아네이트 및 2,4'-다이페닐메탄 다이아이소사이아네이트를 포함하는 MDI 이성질체 혼합물이다.
- [0059] 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체를 얻기 위한 바람직한 폴리아이소사이아네이트는 지방족 폴리아이소사이아네이트이다. 이러한 중합체는 특히 우수한 저장 안정성 및 내광성, 즉 일광 노출 하의 내황변성, 및 우수한 UV 저항을 갖는 액체 도포 막을 제공한다.
- [0060] 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체를 얻기 위한 가장 바람직한 지방족 폴리아이소사이아네이트는 IPDI이다. 이러한 중합체는 높은 강도 및 높은 신장을 갖는 특히 낮은 점성의 막을 제공한다.
- [0061] 본 발명의 일 실시형태에서, 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체를 얻기 위한 바람직한 폴리아이소사이아네이트는 방향족 폴리아이소사이아네이트, 특히 MDI이다. MDI가 매우 낮은 휘발성을 가지므로 EHS 면으로부터 바람직하다. 더구나, MDI는 저렴하고 신속한 경화 특성 및 높은 강도 막을 제공한다.
- [0062] 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체를 얻기 위해, 소정의 양의 이의 올리고머 또는 중합체 또는 다른 유도체를 함유하는 폴리아이소사이아네이트를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 특히 MDI의 경우에, MDI와 MDI의

올리고머 또는 중합체 또는 유도체, 바람직하게는 MDI의 카보다이이미드 또는 유레톤이민 또는 유레탄을 포함하는 소위 변형 MDI의 혼합물(예를 들어 데스모더(Desmodur)(등록상표) CD, 데스모더(등록상표) PF, 데스모더(등록상표) PC(모두 바이엘사제) 또는 이소네이트(Isonate)(등록상표) M 143(다우(Dow)사제)로서 상업적으로 구입 가능함), 및 MDI와 MDI의 동족체의 혼합물을 대표하는 소위 중합체 MDI 또는 PMDI, 예컨대 데스모더(등록상표) VL, 데스모더(등록상표) VL50, 데스모더(등록상표) VL R10, 데스모더(등록상표) VL R20, 데스모더(등록상표) VH 20 N 및 데스모더(등록상표) VKS 20F(모두 바이엘사제), 이소네이트(등록상표) M 309, 보라네이트(Voranate)(등록상표) M 229 및 보라네이트(등록상표) M 580(모두 다우사제) 또는 루프라네이트(등록상표) M 10 R(바스프사제)을 사용하는 것이 유리할 수 있다.

[0063] 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막은 적어도 1종의 하기 화학식 (I)의 트라이알디민을 추가로 포함한다:



[0064] 바람직하게는,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 각각 메틸이다. 이 트라이알디민은 낮은 점도 및 신속하고 신뢰성 있는 경화 특성을 갖는 막을 제공한다.

[0065] 바람직하게는,  $\text{R}^3$ 은 수소이다. 이 트라이알디민은 낮은 점도 및 신속하고 신뢰성 있는 경화 특성을 갖는 막을 제공한다.

[0066] 바람직하게는,  $\text{R}^4$  및  $\text{R}^5$ 는 각각 선형 또는 분지형  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_8$  알킬 또는 임의로 에터기를 함유하는 사이클로알킬 또는 아르알킬이거나, 함께 연결되어, 질소 원자 이외에, 에터 또는 티오에터 또는 3차 아미노기를 함유할 수 있는, 5원 내지 8원 헤테로사이클릭 고리의 일부인, 2가 선형 또는 분지형  $\text{C}_4$  내지  $\text{C}_8$  하이드로카빌 모이어티를 형성한다.

[0067] 더 바람직하게는,  $\text{R}^4$  및  $\text{R}^5$ 는 각각 메톡시에틸기이거나, 함께 연결되어, 질소 원자를 함유하여, 모르폴린 또는 2,6-다이메틸모르폴린 고리를 형성한다.

[0068] 가장 바람직하게는,  $\text{R}^4$  및  $\text{R}^5$ 는 질소 원자와 함께 모르폴린 고리를 형성한다.

[0069] 이 트라이알디민은 매우 우수한 저장 안정성, 신속한 경화 특성 및 높은 강도를 갖는 막을 제공한다.

[0070] 화학식 (I)의 트라이알디민(여기서,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 메틸이고,  $\text{R}^3$ 은 수소이고,  $\text{R}^4$  및  $\text{R}^5$ 는 질소 원자와 함께 모르폴린 고리를 형성함)이 특히 바람직하다.

[0071] 바람직하게는, A는 예를 들어 제파민(Jeffamine)(등록상표) T-403(훈츠만(Huntsman)사제), 폴리에터아민 T 403(바스프사제) 또는 PC 아민(등록상표) TA 403(니트로일(Nitroil)사제)으로서, 또는 제파민(등록상표) T-5000(훈츠만사제), 폴리에터아민 T 5000(바스프사제) 또는 PC 아민(등록상표) TA 5000(니트로일사제)으로서 상업적으로 구입 가능함, 380 내지 5,000g/mol의 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리옥시프로필렌 트라이아민의 1차 아미노기를 제거할 때 남은 모이어티이다.

[0072] 바람직하게는, A는 1,2-옥시프로필렌 단위를 함유하는 380 내지 2,000g/mol, 특히 380 내지 500g/mol의 범위의 분자량의 3가 하이드로카빌 모이어티이다.

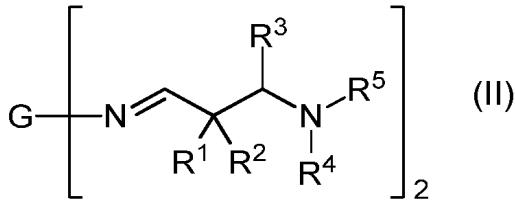
[0073] 가장 바람직하게는, A는 예를 들어 제파민(등록상표) T-403(훈츠만사제), 폴리에터아민 T403(바스프사제) 또는 PC 아민(등록상표) TA 403(니트로일사제)으로서 상업적으로 구입 가능한, 380 내지 500g/mol의 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리옥시프로필렌 트라이아민의 1차 아미노기를 제거할 때 남은 모이어티이다.

[0074] 이러한 트라이알디민은 신속한 경화 특성, 우수한 기계적 특성, 특히 높은 유연성, 및 높은 내구성을 갖는 막을 제공한다.

[0076] 특히 바람직한 화학식 (I)의 트라이알디민은 860 내지 5,500g/mol, 특히 860 내지 960g/mol의 범위의 평균 분자량을 갖는 N,N',N'''-트리스(2,2-다이메틸-3-(N-몰폴리노)-프로필리덴)-폴리옥시프로필렌 트라이아민이다.

[0077] 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막은 적어도 1종의 다이알디민을 추가로 포함한다.

[0078] 바람직한 다이알디민은 하기 화학식 (II)의 다이알디민이다:



[0079]

식 중,

[0080] G는 28 내지 400g/mol, 바람직하게는 80 내지 250g/mol의 범위의 분자량의 2가 하이드로카빌 모이어티이고,

[0082] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 이미 언급된 의미를 갖는다.

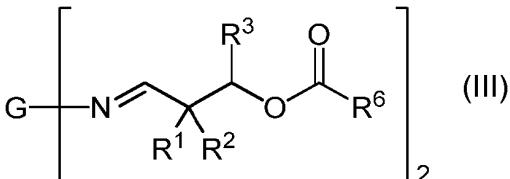
[0083] 더 바람직하게는, G는 헥사메틸렌-1,6-다이아민, 2-메틸펜탄-1,5-다이아민, 3-아미노메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아민(아이소포론다이아민), 2,2,4- 및 2,4,4-트라이메틸헥사메틸렌다이아민, 1,3-비스(아미노메틸)벤젠, 1,3-비스(아미노메틸)사이클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)사이클로헥산, 비스(4-아미노사이클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-3-메틸사이클로헥실)메탄, 2,5(2,6)-비스-(아미노메틸)바이사이클로[2.2.1]헵탄, 3(4),8(9)-비스(아미노메틸)-트라이사이클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸, 1,2-다이아미노사이클로헥산, 1,3-다이아미노사이클로헥산, 1,4-다이아미노사이클로헥산, 2,2,6-트라이메틸사이클로헥산-1,4-다이아민, 3,6-다이옥사옥탄-1,8-다이아민, 4,7-다이옥사데칸-1,10-다이아민 및 4-아미노메틸-1,8-옥탄다이아민, 1,3-페닐렌 다이아민, 1,4-페닐렌 다이아민, 2,4- 및 2,6-톨루일렌 다이아민 및 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-다이아미노다이페닐메탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 다이아민의 1차 아미노기를 제거할 때 남은 모이어티이다.

[0084] 이 다이알디민은 긴 저장 안정성, 낮은 점도, 신속한 경화 특성 및 특히 높은 강도를 갖는 막을 제공한다.

[0085] 화학식 (II)의 바람직한 다이알디민은 N,N'-비스(2,2-다이메틸-3-(N-몰폴리노)-프로필리덴)-헥사메틸렌-1,6-다이아민 및 N,N'-비스(2,2-다이메틸-3-(N-몰폴리노)-프로필리덴)-3-아미노메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아민으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이 다이알디민은 특히 높은 강도를 제공한다.

[0086] N,N'-비스(2,2-다이메틸-3-(N-몰폴리노)-프로필리덴)-3-아미노메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아민이 특히 바람직하다. 이 다이알디민은 트라이알디민과 조합되어 매우 신속한 경화 속도를 제공하여, 새로 도포된 막의 워킹 가능한 신속한 시간을 허용한다.

[0087] 다른 바람직한 다이알디민은 하기 화학식 (III)의 다이알디민이다:



[0088]

식 중,

[0090] R<sup>6</sup>은 임의로 에터, 카보닐 또는 에스터기를 함유하는 1가 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 하이드로카빌 모이어티이고,

[0091] G, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 이미 언급된 의미를 갖는다.

[0092] 이 다이알디민은 긴 저장 안정성, 특히 낮은 점도, 신속한 경화 특성, 높은 강도 및 특히 높은 신장을 갖는 막을 제공한다.

[0093] 바람직하게는,  $R^6$ 은  $C_{11}$  알킬이다. 이 다이알디민은 낮은 온도에서 낮은 점도 및 높은 유연성을 갖는 무향의 막을 제공한다.

[0094] 바람직한 화학식 (III)의 다이알디민은  $N,N'$ -비스(2,2-다이메틸-3-라우로일옥시프로필리덴)-헥사메틸렌-1,6-다이아민 및  $N,N'$ -비스(2,2-다이메틸-3-라우로일옥시프로필리덴)-3-아미노메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아민으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이 다이알디민은 우수한 강도와 조합되어 낮은 점도 및 적은 냄새, 신속한 스키닝 시간 및 높은 신장을 제공한다.

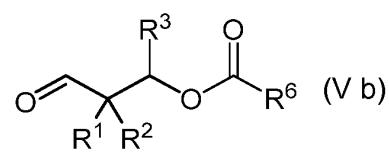
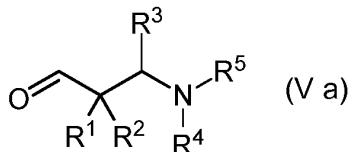
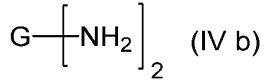
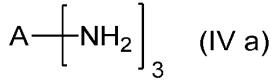
[0095] 본 발명의 특히 바람직한 실시형태에서, 화학식 (I) 내의 치환기  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 화학식 (II) 및 (III)에서와 동일하다.

[0096] 본 발명의 특히 바람직한 실시형태에서, 화학식 (I) 내의 치환기  $R^4$  및  $R^5$ 는 화학식 (II)에서와 동일하다.

[0097] 화학식 (I)의 트라이알디민은 바람직하게는 적어도 1종의 화학식 (IV a)의 1차 트라이아민 및 적어도 1종의 화학식 (V a)의 알데하이드의 축합 반응으로부터 이용 가능하다.

[0098] 화학식 (II)의 다이알디민은 바람직하게는 적어도 1종의 화학식 (IV b)의 1차 다이아민 및 적어도 1종의 화학식 (V a)의 알데하이드의 축합 반응으로부터 이용 가능하다.

[0099] 화학식 (III)의 다이알디민은 바람직하게는 적어도 1종의 화학식 (IV b)의 1차 다이아민 및 적어도 1종의 화학식 (V b)의 알데하이드의 축합 반응으로부터 이용 가능하다.



[0100]

[0102] 화학식 (IV a), (IV b), (V a) 및 (V b) 내에서, A, G,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 은 이미 언급된 의미를 갖는다.

[0103]

이 축합 반응을 위해, 화학식 (V a) 또는 화학식 (V b)의 알데하이드는 화학식 (IV a)의 1차 트라이아민 또는 화학식 (IV b)의 1차 다이아민의 1차 아미노기와 관련하여 화학량적으로 또는 과량으로 사용된다. 반응은 유리하게는 용매의 존재 하에 또는 용매 없이 15 내지 120°C의 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 방출된 물은 적합한 용매와 공비로, 또는 진공 하에 직접적으로 제거된다.

[0104]

액체 도포 막은 트라이알디민의 알디미노기의 수와 다이알디민의 알디미노기의 수 사이의 비율이 90/10 내지 40/60의 범위이도록 특정한 비율로 화학식 (I)의 트라이알디민 및 화학식 (II)의 다이알디민을 포함한다. 이 비율 범위에서, 막은 높은 신장에서 신속한 경화 특성 및 높은 강도를 특징으로 한다. 청구된 비율 범위 밖에서, 막은 놀랍게도 훨씬 더 천천히 경화하고, 스키닝 시간 또는 워킹 가능한 시간 또는 둘 다는 지붕에서의 실제 사용에 바람직한 것보다 더 길다.

[0105]

액체 도포 막의 실제 사용을 위해, 특히 지붕공사 분야의 경우에, 스키닝 시간은 예를 들어 비, 바람 또는 일과 같은 날아다니는 물체, 곤충 등에 의해 막이 취약한 시간의 기간을 최소화하기 위해 충분히 짧아야 한다. 그러나, 스키닝 시간은 또한 승온에서, 예를 들어 30°C 등에서 손에 의한 도포를 허용하도록 바람직하게는 실온에서 약 60분이도록 충분히 길어야 한다. 바람직하게는, 스키닝 시간은 약 1 내지 4시간, 특히 1 내지 3시간의 범위이다.

[0106]

액체 도포 막의 실제 사용을 위해, 특히 지붕공사 분야의 경우에, 워킹 가능한 시간은 바람직하게는 실온에서 약 20시간 이하, 더 바람직하게는 약 16시간 이하, 특히 약 12시간 이하, 가장 바람직하게는 약 8시간 이하이다. 이는 특히 또한 더 낮은 온도에서, 예를 들어 5°C 등에서 이의 도포 다음날에 막에 워킹을 허용한다.

[0107]

바람직하게는, 트라이알디민의 알디미노기의 수와 다이알디민의 알디미노기의 수 사이의 비율은 90/10 내지 60/40의 범위이다. 이 범위에서, 막은 워킹 가능한 매우 신속한 시간을 갖는다.

- [0108] 바람직하게는, 막에서의 전체 알디민 함량은 알디미노기의 전체 수와 아이소사이아네이트기의 수 사이의 비율이 0.3 내지 1.0, 바람직하게는 0.4 내지 0.9, 더 바람직하게는 0.6 내지 0.8의 범위인 것이다. 이 범위에서, 막은 높은 강도의 유연한 재료에 베를 또는 블리스터의 형성 없이 신속히 경화한다.
- [0109] 바람직하게는, 액체 도포 막에서의 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체의 함량은 15 내지 70중량%, 더 바람직하게는 15 내지 60중량%, 특히 15 내지 50중량%의 범위이다. 이는 우수한 내구성 및 우수한 기계적 특성을 갖는 막이 가능하게 한다.
- [0110] 이미 언급된 성분 이외에, 액체 도포 막은 추가의 성분을 포함할 수 있다.
- [0111] 바람직하게는, 액체 도포 막은 적어도 1종의 충전제를 포함한다. 충전제는 강도 및 내구성을 발생시키는 것을 돋는다.
- [0112] 바람직한 충전제는 무기 충전제, 특히 탄산칼슘("백악"), 예컨대 중질 탄산칼슘(GCC) 및 경질 탄산칼슘(PCC), 황산바륨(중정석), 슬레이트, 실리케이트(석영), 마그네시오실리케이트(활석), 알루모실리케이트(점토, 카올린), 돌로마이트, 운모, 유리 베를 및 규산, 특히 열분해 공정으로부터의 고분산된 규산(퓸드 실리카)이다. 이 충전제는 표면 코팅, 예를 들어 스테아레이트 또는 실록산 코팅을 보유하거나 보유하지 않을 수 있다.
- [0113] 추가로 바람직한 충전제는 유기 충전제, 특히 카본 블랙 및 마이크로구이다.
- [0114] 바람직하게는, 액체 도포 막은 적어도 1종의 안료를 추가로 포함한다. 안료는 막의 색상을 규정하고, 강도를 발생시키도록 돋고, 내구성, 특히 UV 안정성을 증가시킨다.
- [0115] 바람직한 안료는 이산화티탄, 산화철 및 카본 블랙이다.
- [0116] 바람직하게는, 액체 도포 막은 적어도 1종의 난연 충전제를 추가로 포함한다. 바람직한 난연 충전제는 삼수산화 알루미늄(ATH), 이수산화마그네슘, 삼산화안티모니, 오산화안티모니, 붕산, 붕산아연, 인산아연, 붕산 멜라민, 멜라민 사이아누레이트, 에틸렌다이아민 포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트, 다이-멜라민 오르토포스페이트, 다이-멜라민 피로포스페이트, 헥사브로모사이클로도데칸, 데카브로모다이페닐 옥사이드 및 트리스(브로모네오펜틸) 포스페이트이다.
- [0117] 바람직하게는, 액체 도포 막은 적어도 1종의 난연 가소제, 특히 포스페이트 또는 포스포네이트, 특히 트라이페닐 포스페이트(TPP), 다이페닐-tert.뷰틸페닐 포스페이트, 다이페닐크레실 포스페이트(DPK), 트라이크레실 포스페이트(TKP), 트라이에틸 포스페이트, 트리스(2-에틸-헥실) 포스페이트, 다이페닐-2-에틸헥실 포스페이트(DPO), 트리스(2-에틸헥실) 포스페이트(TOF), 다이페닐아이소데실 포스페이트, 다이메틸 프로판 포스포네이트(DMPP), 테트라페닐 레소르시놀 다이포스페이트, 레소르시놀 다이포스페이트 올리고머(RDP), 에틸렌다이아민 다이포스페이트, 및 클로로알킬 포스페이트 에스터, 예컨대 트리스(1-클로로-2-프로필) 포스페이트, 트리스(1,3-다이클로로-2-프로필) 포스페이트 및 2,2-비스(클로로메틸)트라이메틸렌 비스(비스(2-클로로에틸)포스페이트)를 추가로 포함한다.
- [0118] 바람직하게는, 액체 도포 막은 2 초과의 NCO 작용기화를 갖는 적어도 1종의 폴리아이소사이아네이트 가교결합제, 특히 이미 언급된 다이아이소사이아네이트의 올리고머, 중합체 또는 유도체를 추가로 포함한다. 바람직한 지방족 폴리아이소사이아네이트 가교결합제는 HDI-뷰렛, 예컨대 데스모더(등록상표) N 100 및 N 3200(바이엘사제), 톨로네이트(Tolonate)(등록상표) HDB 및 HDB-LV(로디아(Rhodia)사제) 및 듀라네이트(Duranate)(등록상표) 24A-100(아사히 카세이(Asahi Kasei)사제); HDI-아이소사이아누레이트, 예컨대 데스모더(등록상표) N 3300, N 3600 및 N 3790 BA(바이엘사제), 톨로네이트(등록상표) HDT, HDT-LV 및 HDT-LV2(로디아사제), 듀라네이트(등록상표) TPA-100 및 THA-100(아사히 카세이사제) 및 코로네이트(Coronate)(등록상표) HX(니폰 폴리우레탄(Nippon Polyurethane)사제); HDI-유레트다이온, 예컨대 데스모더(등록상표) N 3400(바이엘사제); HDI-이미 노옥사다이아지네다이온, 예컨대 데스모더(등록상표) 3900(바이엘사제); HDI-알로파네이트, 예컨대 데스모더(등록상표) VP LS 2102(바이엘사제) 및 바소나트(Basonat)(등록상표) HA 100, 바소나트(등록상표) HA 200 및 바소나트(등록상표) HA 300(모두 바스프사제); IPDI-아이소사이아누레이트, 예컨대 데스모더(등록상표) Z 4470(바이엘사제) 및 베스타나트(Vestanat)(등록상표) T1890/100(에보닉(Evonik)사제); IPDI/HDI에 기초한 혼합 아이소사이아누레이트, 예컨대 데스모더(등록상표) NZ 1(바이엘사제)이다. 바람직한 방향족 폴리아이소사이아네이트 가교결합제는 TDI-올리고머, 예컨대 데스모더(등록상표) IL(바이엘사제); MDI의 카보다이이미드 또는 유레톤이민을 함유하는 변형 MDI, 예컨대 이미 언급된 것이다. 혼합 방향족/지방족 폴리아이소사이아네이트 가교결합제, 특히 TDI/HDI에 기초한 아이소사이아누레이트, 예컨대 데스모더(등록상표) HL(바이엘사제)을 또한 사용할 수 있

다.

[0119] 지방족 폴리아이소사이아네이트 가교결합제가 지방족 폴리아이소사이아네이트에 기초한 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체를 포함하는 막에서 특히 바람직하다.

[0120] IPDI-아이소사이아누레이트 및 IPDI를 함유하는 혼합 아이소사이아누레이트가 특히 바람직하다.

[0121] 바람직하게는, 액체 도포 막은 아이소사이아네이트기의 반응을 촉진하는 적어도 1종의 금속계 촉매를 추가로 포함한다. 바람직한 금속계 촉매는 다이알킬주석 착체, 특히 다이메틸주석, 다이뷰틸주석 또는 다이옥틸주석 카복실레이트, 머캅타이드 또는 아세토아세토네이트, 예컨대 DMTDL, DBTDL, DBT(acac)<sub>2</sub>, DOTDL, 다이옥틸주석(IV)네오데카노에이트 또는 DOT(acac)<sub>2</sub>, 비스무트(III) 착체, 예컨대 비스무트(III)옥토에이트 또는 비스무트(III)네오데카노에이트, 아연(II) 착체, 예컨대 아연(II)옥토에이트 또는 아연(II)네오데카노에이트, 및 지르코늄(IV) 착체, 예컨대 지르코늄(IV)옥토에이트 또는 지르코늄(IV)네오데카노에이트이다.

[0122] 바람직하게는, 액체 도포 막은 알디미노기의 가수분해를 촉진하는 적어도 1종의 산 촉매를 추가로 포함한다. 바람직한 산 촉매는 카복실산 및 설폰산, 특히 방향족 카복실산, 예컨대 벤조산 또는 살리실산이다.

[0123] 바람직하게는, 액체 도포 막은 적어도 1종의 UV 안정화제를 추가로 포함한다. 바람직한 UV 안정화제는 UV 흡수제, 예컨대 벤조페논, 벤조트라이아졸, 옥살아닐리드, 페닐트라이아진 및 특히 2-사이아노-3,3-다이페닐아크릴산 에틸 에스터, 및 장애 아민 광 안정화제(HALS), 예컨대 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) 세바케이트 및 적어도 하나의 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐 모이어터를 포함하는 다른 화합물이다. UV 안정화제는 광 노출 하에 중합체가 분해되는 것을 방지하도록 돋는다.

[0124] 액체 도포 막은 하기 성분을 추가로 포함할 수 있다:

[0125] - 다른 폴리아이소사이아네이트, 예컨대 다른 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체, 특히 MDI, TDI, IPDI 또는 HDI에 기초한 것;

[0126] - 언급된 알디민 이외의 차단 아민 경화제, 특히 다른 알디민;

[0127] - 포스페이트 및 포스포네이트 이외의 가소제, 특히 프탈레이트, 트라이멜리테이트, 숙시네이트, 글루타레이트, 아디페이트, 세바케이트, 아젤레이트, 시트레이트, 벤조에이트, 아세틸화 글라이세린 또는 모노글라이세라이드, 수소화 프탈레이트, 지방산 에스터, 아릴설포네이트 또는 탄화수소 수지;

[0128] - 유기 용매, 예컨대 탄화수소, 에스터 또는 에터, 특히 아세틸 아세톤, 메시틸옥사이드, 사이클로헥사논, 메틸 사이클로헥사논, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 1-메톡시-2-프로필아세테이트, 뷰틸 아세테이트, 다이에틸 말로네이트, 다이아이소프로필에터, 다이에틸에터, 다이뷰틸에터, 에틸렌 글라이콜 다이에틸에터, 다이에틸렌 글라이콜 다이에틸에터, 톨루엔, 자일렌, 헵탄, 옥탄, 다이아이소프로필나프탈렌 및 석유 분획, 예컨대 나프타, 화이트 스피릿(white spirit) 및 석유 에터, 예컨대 솔베소(Solvesso)(상표명) 용매(엑손(Exxon)사제), 수소화 방향족 용매, 예컨대 수소화 나프타, 메틸렌 클로라이드, 프로필렌 카보네이트, 뷰티로락톤, N-메틸-피롤리돈 및 N-에틸-피롤리돈;

[0129] - 첨가제, 예컨대 습윤제, 유동 향상제, 균등제, 소포제, 탈기제, 건조제, 항산화제, 부착 향상제, 레올로지 개질제, 특히 품드 실리카, 및 살생물제.

[0130] 이러한 추가의 성분을 사용할 때, 비경화된 막의 저장 안정성을 강하게 손상시키지 않는 것, 즉 저장 동안 중합체의 가교결합을 발생시키는 반응을 대규모로 촉발하지 않는 것을 보장하는 것이 유리하다. 특히 이 추가의 성분은 임의의 물을 미량 분량 초과로 함유하지 않아야 한다. 사용 전에 물리적으로 또는 화학적으로 성분을 건조시키는 것이 유리할 수 있다.

[0131] 바람직하게는, 액체 도포 막은

[0132] - 무기 충전제 및 안료로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 성분,

[0133] - 난연 가소제 및 난연 충전제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 성분, 및

[0134] - 촉매, 가소제, 용매 및 UV 안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 성분을 포함한다.

[0135] 이 추가의 성분은 우수한 저장 안정성, 우수한 가공성, 신속한 경화 특성 및 높은 강도 및 내구성(화재의 경우에 화염 및 스모크를 발생시키는 낮은 경향을 가짐)을 갖는 막을 제공한다. 이러한 막은 지붕에서의 도포에 매우

우 적합하다.

- [0136] 바람직하게는, 액체 도포 막은 20 내지 80중량%, 더 바람직하게는 30 내지 60중량%의 범위의 충전제 함량을 갖고, 충전제는 무기, 유기 및 난연 충전제 및 안료를 포함한다. 이 충전제 함량에서, 막은 높은 강도 및 내구성을 제공한다.
- [0137] 특히 바람직한 막은
- 15 내지 70중량%의, 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체;
- [0139] - 20 내지 80중량%의, 무기 충전제, 난연 충전제 및 안료를 포함하는 충전제;
- [0140] - 5 내지 30중량%, 바람직하게는 5 내지 20중량%의, 난연 가소제를 포함하는 가소제를 함유하고;
- [0141] - 촉매, 용매 및 UV 안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 추가의 성분을 포함한다.
- [0142] 바람직하게는, 이것은 난연 충전제 및 난연 가소제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 난연 성분을 포함한다. 이러한 막은 우수한 저장 안정성, 낮은 용매 함량에서의 우수한 가공성, 우수한 기계적 특성 및 내구성 및 화재의 경우에 화염 및 스모크를 발생시키는 낮은 경향을 갖는다.
- [0143] 바람직하게는, 액체 도포 막은 낮은 점도를 갖는다. 이는 자가 평활 코팅으로서 도포될 때 우수한 가공성이 가능하게 한다. 특히, 막은 20°C에서 2,000 내지 15,000mPa · s의 범위, 바람직하게는 20°C에서 2,000 내지 10,000mPa · s의 범위의 브룩필드 점도를 갖는다. 이 점도 범위에서, 막은 편평하거나 약간 기울어진 지붕 표면에 더 쉽게 도포되게 하도록 충분히 자가 평활하지만, 물질 표면에서 적은 동공으로 흐르지 않는다.
- [0144] 바람직하게는, 액체 도포 막은 낮은 용매 함량을 갖고; 가장 바람직하게는, 이것은 리터당 50g 이하의 VOC를 포함한다. 이러한 낮은 용매 함량에서, 막은 가장 엄격한 VOC 규격, 예를 들어 사우스 코스트 공기 품질 관리부 (South Coast Air Quality Management District)의 규격을 충족한다.
- [0145] 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체 및 차단 아민 경화제에 기초한 최신 기술의 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막은 낮은 용매 함량에서 제형화하기 어렵다. 특히 낮은 점도 및 충분한 저장 안정성은 많은 양의 용매의 사용 없이 성취되기 어렵다. 본 발명에서, 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체 및 다이알디민을 포함하는 1부분 수분 경화성 방수 액체 도포 막에서의 화학식 (I)의 트라이알디민의 사용이 매우 낮은 점도 및 우수한 저장 안정성을 갖는 막을 제공하여, 용매 함량의 감소를 허용하고 고품질 및 거기에다 낮은 VOC 및 적은 냄새의 방수막을 제형화하는 기회를 제공한다는 것이 놀랍게도 밝혀졌다. 또한, 다이알디민을 포함하는 폴리우레탄계 막에서의 화학식 (I)의 트라이알디민의 사용이 기계적 특성 및 저장 안정성을 감소시키지 않으면서 경화를 상당히 촉진시키는 효과적인 방법이라는 것이 놀랍게도 밝혀졌다.
- [0146] 본 발명의 추가의 대상은 적어도 1종의 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체 및 적어도 1종의 다이알디민을 포함하는 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막의 경화 시간, 특히 워킹 가능한 시간을 증가시키는 화학식 (I)의 적어도 1종의 트라이알디민의 용도이다.
- [0147] 바람직하게는, 화학식 (I)의 트라이알디민은 90/10 내지 40/60, 특히 90/10 내지 60/40의 범위의 트라이알디민의 알디미노기의 수와 다이알디민의 알디미노기의 수 사이의 비율에 상응하는 양으로 사용된다.
- [0148] 이러한 용도는 낮은 용매 함량에서의 낮은 점도, 우수한 저장 안정성, 신속한 경화 특성, 특히 신속하지만 충분히 긴 스키닝 시간 및 워킹 가능한 신속한 시간, 및 경화 후 높은 신장 및 높은 강도를 갖는 액체 도포 막을 제공한다.
- [0149] 1부분 수분 경화성 방수막은 균질한 유체를 얻도록 수분의 배제 하에 모든 성분을 혼합함으로써 제조될 수 있다. 이것은 적합한 수분 밀폐 컨테이너, 특히 베킷, 드럼, 홉복(hobbock), 백, 소시지(sausage), 카트리지, 캔 또는 병에 저장될 수 있다.
- [0150] 막은 통상적으로 이를 물질에 붓고 이후 이를 예를 들어 롤러 또는 스퀴지로 분산시킴으로써 이의 오픈 타임 내에 액체 상태로 도포되어, 통상적으로 0.5 내지 3mm, 특히 0.75 내지 1.5mm의 범위인 원하는 층 두께를 얻는다.
- [0151] "오픈 타임"은 본원에 의하면 "무점착 시간" 또는 "스키닝 시간(skinning time)"으로도 불리는, 수분에 대한 노출과 막의 표면에 대한 스킨의 형성 사이의 시간의 기간을 의미한다.
- [0152] 막은 자가 평활하고, 이는 이의 점도가 롤링 또는 브러싱에 의해 분산된 후 편평한 표면을 발생시키기에 충분히

낫다는 것을 의미한다.

[0153] 막의 경화는 이것이 수분, 통상적으로 대기 수분과 접촉할 때 시작한다. 경화 공정은 화학 반응에 의해 일한다. 알디미노기는 수분에 의해 활성화되고 이후 아이소사이아네이트기와 반응한다. 활성화 시, 각각의 알디미노기는 1차 아미노기를 형성한다. 더구나, 아이소사이아네이트기는 또한 수분과 직접 반응할 수 있다. 이 반응의 결과로서, 막은 고체의 탄성 물질로 경화한다. 경화 공정은 또한 가교결합이라 불릴 수 있다. 경화 후, 다수의 물질에 대해 매우 우수한 접착력을 갖는 탄성 물질이 얻어진다.

[0154] 경화 반응의 과정에서, 화학식 (V a) 또는 (V b)의 알데하이드인 알디민의 차단제가 방출된다. 이 차단제는, 이의 휘발성 및 다른 인자, 예컨대 막 중의 이의 용해도에 따라, 경화 동안에 또는 후에 막으로부터 증발할 수 있거나, 경화된 막에 머물 수 있다. 화학식 (V a)의 알데하이드는 적은 냄새 및 막의 폴리우레탄 매트릭스와 우수한 상용성을 갖는다. 특히, 바람직한 2,2-다이메틸-3-(N-몰폴리노)프로판알은 폴리우레탄 매트릭스와 훌륭한 상용성을 갖는다. 또한, 화학식 (V b)의 알데하이드는 적은 냄새를 갖는다. 특히, 바람직한 2,2-다이메틸-3-라우로일옥시프로판알은 무향이고 막에서 거의 완전하게 머물러, 막의 냄새, 방출 및 수축을 감소시킨다.

[0155] 막은 다양한 물질에 도포되어, 물질에 탄성 코팅을 형성할 수 있다. 이는 특히 지붕, 지붕용 데크(deck) 또는 지붕 가든, 및 화분, 발코니, 테라스, 플라자 또는 연못을 방수하도록 사용될 수 있다. 이것은 특히 세라믹 타일 하에, 예를 들어 욕실, 케이터링 키친 또는 실내정원에서 방수를 위해 실내에서 또한 사용되어, 이들이 물 유입되는 것을 보호할 수 있다. 막은 재연마 목적에 특히 적합하다.

[0156] 지붕, 특히 편평하거나 약간 기울어진 지붕에서의 액체 도포 막의 사용이 가장 바람직하다. 이것은 새로운 지붕을 방수하고 재연마 목적을 위해 사용될 수 있고, 세부 작업에 특히 유용하다.

[0157] 액체 도포 막은 바람직하게는

[0158] - 임의로 프라이머(primer) 및/또는 언더코트(undercoat)

[0159] - 바람직하게는 섬유 보강 메쉬와 조합된, 막의 하나 또는 하나 초과의 층, 및

[0160] - 임의로 탑코트(top coat)로 이루어진 방수 시스템의 부분으로서 사용된다.

[0161] 막은 기재에 부어져서, 바람직하게는 롤러, 브러시, 분산용 나이프 또는 웨이퍼에 의해 통상적으로 0.5 내지 3mm의 범위, 특히 0.75 내지 1.5mm의 범위의 원하는 층 두께로 이의 오픈 타임 내에 균등하게 분산되어져서, 사용된다.

[0162] 바람직하게는, 섬유 보강 메쉬는 이를 새로 도포된 막의 상부에 위치시키고 이후 특히 롤러 또는 브러시에 의해 막의 오픈 타임 내에 막으로 완전히 이를 롤링하거나 작업시킴으로써 막의 제1 층 뒤에 도포된다. 이후, 혼입된 섬유 보강 메쉬를 갖는 막은 막의 임의의 다음 층이 도포되기 전에 이것이 워킹 가능한 시점까지 적어도 경화된다.

[0163] 막의 상부 층, 예컨대 커버링 라커 등에 탑코트를 도포하는 것이 유리할 수 있다. 특히 방향족 아이소사이아네이트에 기초한 막의 경우, 경화된 막에 UV 저항 탑코트를 도포하는 것이 유리할 수 있다.

[0164] 본 발명의 다른 대상은

[0165] - 액체 상태의 막을 0.5 내지 3mm의 범위, 특히 0.75 내지 1.5mm의 범위의 층 두께로 지붕 구조물의 물질에 도포하는 단계;

[0166] - 막을 막의 오픈 타임 내에 섬유 보강 메쉬와 접촉시키는 단계;

[0167] - 막을 수분에 노출시켜 막을 부분적으로 또는 완전히 경화시켜 탄성 코팅을 얻는 단계;

[0168] - 임의로 막의 제2 층을 0.5 내지 3mm의 범위, 특히 0.75 내지 1.5mm의 범위의 층 두께로 도포하고, 이를 수분에 노출시켜 경화시키는 단계를 포함하는 지붕 구조물의 방수 방법이다.

[0169] 섬유 보강 메쉬는 바람직하게는 부직 폴리에스터 섬유 메쉬, 더 바람직하게는 부직 유리 섬유 메쉬이다.

[0170] 섬유 보강 메쉬는 막에 대한 보강재로서 작용하여, 증가한 강도 및 내구성을 제공한다. 바람직한 부직 섬유 메쉬에서의 무작위로 배향된 섬유는 막에 다방향 강도를 제공하면서 이것이 매우 탄성 이게 한다. 이는 강도, 인열 저항 및 천공 저항을 개선한다. 부직 유리 섬유 메쉬는 강성이 아니지만, 소정의 표면 지형에 쉽게 적합화되므로 특히 쉬운 취급을 나타낸다.

[0171] 막이 도포될 수 있는 물질은 특히

- 콘크리트, 경량 콘크리트, 모르타르, 벽돌, 아도비 점토(adobe), 타일, 슬레이트, 석고 및 천연 돌, 예컨대 화강암 또는 대리석;

[0173] - 금속 및 합금, 예컨대 알루미늄, 구리, 철, 강, 비철 금속, 예컨대 표면 마감처리 금속 및 합금, 예컨대 아연 도금 금속 및 크롬 도금 금속;

[0174] - 아스팔트;

[0175] - 역청 펠트;

[0176] - 플라스틱, 예컨대 비처리 형태의 PVC, ABS, PC, PA, 폴리에스터, PMMA, SAN, 에폭사이드 수지, 페놀 수지, PUR, POM, PO, PE, PP, EPM, EPDM 또는 플라스마, 코로나 또는 화염에 의해 처리된 표면; 특히 PVC, PO(FPO, TPO) 또는 EPDM 막;

[0177] - 코팅된 물질, 예컨대 바니시 타일, 인쇄된 콘크리트 및 코팅된 금속이다.

[0178] 막을 도포하기 전에, 예를 들어 프라이머 및/또는 언더코트를 세척, 압력 세척, 와이핑, 취입, 분쇄하여 및/또는 도포하여 물질을 전처리하는 것이 유리할 수 있다.

[0179] 이 방법에 의해, 혼입된 섬유 보강 메쉬를 갖는 경화된 막을 포함하는 방수 지붕 구조물이 얻어진다.

[0180] 지붕 구조물은 바람직하게는 빌딩, 특히 구조공학 및 토목공학으로부터의 빌딩, 바람직하게는 집, 산업용 빌딩, 격납고, 쇼핑 센터, 스포츠 경기장 등의 지붕의 일부이다.

[0181] 본 명세서에 기재된 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막은 일련의 이점을 갖는다. 이것은 심지어 매우 낮은 VOC 함량에서 매우 우수한 저장 안정성 및 낮은 점도를 갖는다. 이것은 도포 전에, 동안에 및 후에 둘 다 적은 냄새를 갖는다. 이것은 손에 의한 도포를 허용하도록 충분히 긴 오픈 타임을 갖지만, 스키닝 시간 및 워킹 가능한 시간 둘 다와 관련하여 매우 신속히 경화한다. 경화된 상태에서, 이것은 높은 강도, 높은 신장, 높은 내구성 및 다양한 물질에 대한 우수한 접착력을 나타내어, 실외 기후 조건에서 막이 특히 빌딩의 지붕을 물 유입으로부터 보호하게 한다.

[0182] 실시예:

[0183] "일반 기후"는  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도 및  $50 \pm 5\%$ 의 상대 대기 수분을 의미한다.

[0184] 제조된 알디민의 **아민 함량**(유리 아민 및 차단 아민의 전체 함량, 즉 알디미노기)은 (크리스탈 바이올렛에 대해 아세트산 중의 0.1N  $\text{HClO}_4$ 로) 미분쇄에 의해 결정되고  $\text{mmol N/g}$  단위로 제공된다.

[0185]

## 1. 사용된 물질:

IPDI 삼합체	IPDI의 아이소사이아네이트, 용매 나프타 100 중의 70 중량%, NCO 함량 11.9 중량%(데스모더(등록상표) Z 4470 SN(바이엘사제))
트라이알디민-1	약 900g/mol의 평균 분자량을 갖는 N,N',N'''-트리스(2,2-다이메틸-3-(N-몰폴리노)-프로필리덴)-폴리옥시프로필렌 트라이아민; 320g/Eq의 화학 당량을 가짐(제과민(등록상표) T-403(훈츠만사제)로부터 유래).
다이알디민-1	N,N'-비스(2,2-다이메틸-3-(N-몰폴리노)-프로필리덴)-3-아미노메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아민; 247g/Eq의 화학 당량을 가짐.
다이알디민-2	N,N'-비스(2,2-다이메틸-3-(N-몰폴리노)-프로필리덴)-헥사메틸렌-1,6-다이아민; 219 g/Eq의 화학 당량을 가짐.
다이알디민-3	N,N'-비스(2,2-다이메틸-3-라우로일옥시프로필리덴)-3-아미노메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아민; 367g/Eq의 화학 당량을 가짐.
ATH	삼수산화알루미늄
DBTDL	다이뷰틸주석 다이라우레이트(시그마 알드리치)
HALS	비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-세바케이트
DPK	다이페닐크레실 포스페이트(디스플라몰(등록상표) DPK(란세스사제))

[0186]

[0187]

1.4g의 다이뷰틸주석 다이라우레이트(DBTDL)의 존재 하에 약 1000g/mol의 평균 분자량을 갖는 906.1g의 폴리옥시프로필렌 다이올(보라놀(Voranol)(등록상표) 1010 L(다우사제)), 28.1g의 1,4-뷰坦다이올 및 514.4g의 아이소포론다이아이소사이아네이트(베스타나트(등록상표) IPDI(에보닉사제))를 공지된 절차에 따라 80°C에서 반응시켜 NCO 함량이 6.34중량%인 아이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄 중합체를 얻어 **중합체-1**을 제조하였다.

[0188]

**트라이알디민-1:** N,N',N'''-트리스(2,2-다이메틸-3-(N-몰폴리노)-프로필리덴)-폴리옥시프로필렌트라이아민

[0189]

514g(3.0mol)의 2,2-다이메틸-3-(N-몰폴리노)-프로판알을 질소 분위기 하에 환저 플라스크에 위치시켰다. 이후, 약 440g/mol의 평균 분자량의 440g(약 2.8mol N)의 폴리옥시프로필렌트라이아민(제과민(등록상표) T-403(훈츠만사제)), 아민 함량 6.40mmol N/g)을 우수한 교반 하에 첨가한 후, 80°C 및 10 mbar 진공에서 휘발성 내용물을 제거하였다. 수율은 대략 320g/Eq의 계산된 알디민 화학 당량에 상응하는 6.44mmol N/g의 아민 함량을 갖는 902g의 거의 무색의 액체였다.

[0190]

**다이알디민-1:** N,N'-비스(2,2-다이메틸-3-(N-몰폴리노)-프로필리덴)-3-아미노메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아민

[0191]

트라이알디민-1에 대해 제공된 동일한 조건 하에, 359.5g(2.1mol)의 2,2-다이메틸-3-(N-몰폴리노)-프로판알 및 170.3g(1mol)의 3-아미노메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아민(베스타민(등록상표) IPD(에보닉사제))을 반응시켰다. 수율은 대략 247g/Eq의 계산된 알디민 화학 당량에 상응하는 8.25mmol N/g의 아민 함량을 갖는 493.2g의 거의 무색의 액체였다.

[0192]

**다이알디민-2:** N,N'-비스(2,2-다이메틸-3-(N-몰폴리노)-프로필리덴)-헥사메틸렌-1,6-다이아민

[0193]

트라이알디민-1에 대해 제공된 동일한 조건 하에, 359.5g(2.1mol)의 2,2-다이메틸-3-(N-몰폴리노)-프로판알 및 166.0g(1mol)의 헥사메틸렌-1,6-다이아민 용액(물 중의 70중량%)을 반응시켰다. 수율은 대략 219g/Eq의 계산된 알디민 화학 당량에 상응하는 9.27mmol N/g의 아민 함량을 갖는 439.1g의 거의 무색의 액체였다.

[0194]

**다이알디민-3:** N,N'-비스(2,2-다이메틸-3-라우로일옥시프로필리덴)-3-아미노메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실

## 아민

[0195] 트라이알디민-1에 대해 제공된 동일한 조건 하에, 598g(2.1mol)의 2,2-다이-메틸-3-라우로일옥시프로판알 및 170.3g(1mol)의 3-아미노메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아민(베스타민(등록상표) IPD(에보닉사제))를 반응시켰다. 수율은 대략 367g/Eq의 계산된 알디민 화학 당량에 상응하는 2.73mmol N/g의 아민 함량을 갖는 732g의 거의 무색의 액체였다.

[0196] 2. 1부분 수분 경화성 액체 도포 방수막

[0197] 각각의 막에 대해, 하기 성분을 균일한 유체가 얻어질 때까지 원심분리 혼합기(스피드믹서(SpeedMixer)(상표명) DAC 150, FlackTek Inc.)에 의해 밀봉 폴리프로필렌 비커 내에서 수분 배제 하에 혼합하였다.

[0198] 554.7 중량부의 중합체-1,

[0199] 529.2중량부의 DPK,

[0200] 71.5중량부의 IPDI 삼합체,

[0201] 278.9중량부의 이산화티탄,

[0202] 545.3중량부의 ATH,

[0203] 213.1중량부의 중정석,

[0204] 18.4중량부의 품드 실리카,

[0205] 26.9중량부의 가본 블랙,

[0206] 10.0중량부의 HALS,

[0207] 0.2중량부의 DBTDL,

[0208] 0.8중량부의 살리실산, 및

[0209] 표 1 내지 3에 기재된 성분.

[0210] 막을 밀폐 밀봉으로 저장하고, 방수는 상온에서 24시간일 수 있고, 이후 하기와 같이 처리하였다:

[0211] 스픈들 n° 5호, 30rpm, 20°C의 온도에서 브룩필드 DV-E 스픈들형 점도계로 점도를 측정하였다. "초기"는 성분의 혼합 24시간 후 측정된 점도를 의미한다. "28d 40°C"는 40°C에서 28일의 추가의 저장 후 측정된 점도를 의미한다.

[0212] ASTM D5895에 따라 벡-콜러(Beck-Koller) 건조 시간 기록계를 사용하여 20°C/45% 상대 습도에서 경화 속도("BK 건조 시간")를 결정하였다. 2 단계에 대한 결과는 대략 막의 스키닝 시간을 나타낸다. 4 단계에 대한 결과는 대략 워킹 가능한 시간, 즉 막이 워킹되기에 충분히 빠른 강도를 발생시킨 후의 시간의 기간을 나타낸다.

[0213] 기계적 특성을 결정하기 위해, 2층 경화된 필름을 각각의 막에 대해 준비하였다. 막을 준비하기 위해, 800 $\mu$ m 두께의 제1 층을 드로우 다운 막대(draw down bar)로 도포하고, 24시간 동안 일반 기후(NC)에서 경화하도록 두었고; 이후 400 $\mu$ m 두께의 제2 층을 90°의 각도로 이 위에 도포하고 다시 24시간 동안 NC에서 경화하도록 두었고; 이후 2층 필름을 24시간 동안 60°C에서 오븐 내에 두었다. NC에서 추가의 24시간 후, 필름으로부터 75mm의 길이 및 30mm의 크로스피스 길이 및 4mm의 크로스피스 폭을 갖는 덤벨을 천공하고, 인열 강도 및 파단 시 신장은 200 mm/분의 크로스헤드 속도로 DIN EN 53504에 따라 결정되었다.

[0214] 모든 막은 베를 없이 및 점착 없이 유연한 필름을 형성하였다.

[0215] 결과는 표 1 내지 3에 기재되어 있다.

[0216] 액체 도포 막 **Ex-1** 내지 **Ex-10**은 본 발명에 따른 예이고, 액체 도포 막 **Ref-1** 내지 **Ref-6**은 비교예이다.

## 표 1

	<i>Ex-1</i>	<i>Ex-2</i>	<i>Ex-3</i>	<i>Ex-4</i>	<i>Ex-5</i>	<i>Ex-6</i>
상기 기재된 성분	2,249.0	2,249.0	2,249.0	2,249.0	2,249.0	2,249.0
용매 <sup>1</sup>	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	37.2
DPK	50.6	50.6	50.6	50.6	50.6	21.4
트라이알디민-1	190.7	116.6	160.0	190.7	174.9	190.7
다이알디민-1	32.9	89.9	-	-	-	16.4
다이알디민-2	-	-	-	29.2	39.9	14.6
다이알디민-3	-	-	48.9	-	-	-
Eq 트라이알디민 / Eq 다이알디민 <sup>2</sup>	82/18	50/50	79/21	82/18	75/25	82/18
VOC 함량 [g/1]	19.8	20.0	19.9	19.8	19.8	37.3
Visc. [mPa · s], 초기	6,900	6,190	6,500	6,160	5,250	5,740
Visc. [mPa · s], 28d 40° C	7,300	8,530	7,200	8,720	7,470	7,440
BK 건조 시간 2 단계 [h] 3 단계 4 단계	2.5 3.5 6.8	2.5 10 15	1.5 > 12 > 12	2 4.5 14	2 5 15	4 5 18
인장 강도 [MPa]	5.1	5.2	5.5	5.8	5.5	4.2
과단 시 신장 [%]	440	390	460	470	460	490

실시에 *Ex-1* 내지 *Ex-6*의 조성 (중량부 단위) 및 시험 결과.

“Visc.”는 “점도”를 나타낸다.

<sup>1</sup> 1-메톡시-2-프로필아세테이트

<sup>2</sup> 트라이알디민의 알디미노기의 수와 다이알디민(들)의 알디미노기의 수 사이의 근사 비를 나타낸다

표 2

	<i>Ref-1</i>	<i>Ref-2</i>	<i>Ref-3</i>	<i>Ref-4</i>	<i>Ref-5</i>	<i>Ref-6</i>
상기 기재된 성분	2,249.0	2,249.0	2,249.0	2,249.0	2,249.0	2,249.0
용매 <sup>1</sup>	8.0	8.0	8.0	58.6	58.6	37.2
DPK	50.6	50.6	50.6	-	-	21.4
트라이알디민-1	233.3	58.3	58.3	-	-	-
다이알디민-1	-	134.8		180.1	-	90.0
다이알디민-2	-	-	119.8	-	159.7	79.8
Eq 트라이알디민 / Eq 다이알디민 <sup>2</sup>	100/0	25/75	25/75	0/100	0/100	0/100
VOC 함량 [g/l]	19.7	20.2	20.3	50.3	50.9	38.5
Visc. [mPa · s], 초기	6,940	6,370	4,870	7,400	4,700	4,200
Visc. [mPa · s], 28d 40° C	9,150	8,290	6,960	7,600	5,900	6,000
BK 건조 시간 2 단계 [h] 3 단계 4 단계	4 7 24	7 18 > 24	6.3 18 > 24	1.5 7.3 > 12	1.8 10.5 > 12	3 > 12 > 12
인장 강도 [MPa]	4.3	5.4	5.5	4.2	4.1	3.7
파단 시 신장 [%]	453	361	470	400	460	440

비교예 *Ref-1* 내지 *Ref-6*의 조성 (중량부 단위) 및 시험 결과.

“Visc.”는 “점도”를 나타낸다.

<sup>1</sup> 1-메톡시-2-프로필아세테이트

<sup>2</sup> 트라이알디민의 알디미노기의 수와 다이알디민(들)의 알디미노기의 수 사이의 근사 비를 나타낸다

## 표 3

	<i>Ex-7</i>	<i>Ex-8</i>	<i>Ex-9</i>	<i>Ex-10</i>
상기 기재된 성분	2,249.0	2,249.0	2,249.0	2,249.0
용매 <sup>1</sup>	8.0	8.0	8.0	8.0
DPK	50.6	50.6	50.6	50.6
트라이알디민-1	190.7	140.0	116.7	93.3
다이알디민-3	48.9	106.9	133.6	160.4
Eq 트라이알디민 / Eq 다이알디민 <sup>2</sup>	82/18	60/40	50/50	40/60
VOC 함량 [g/l]	19.6	19.5	19.4	19.3
Visc. [mPa · s], 초기	6,300	5,800	5,500	5,200
Visc. [mPa · s], 28d 40° C	7,400	6,800	5,700	5,400
BK 건조 시간 2 단계 [h] 3 단계 4 단계	2.5 3.5 12	4 5.5 19	6 12 >24	8 16 >24
인장 강도 [MPa]	4.7	4.5	3.2	3.0
과단 시 신장 [%]	460	520	370	410

실시예 *Ex-7* 내지 *Ex-10*의 조성 (중량부 단위) 및 시험 결과.

“Visc.”는 “점도”를 나타낸다.

<sup>1</sup> 1-메톡시-2-프로필아세테이트

<sup>2</sup> 트라이알디민의 알디미노기의 수와 다이알디민(들)의 알디미노기의 수 사이의 균사 비를 나타낸다