(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 10 월 25 일 (25.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/194292 A1

(51) 국제특허분류:
C04B 26/06 (2006.01) *C04B 111/54* (2006.01)
C08F 20/18 (2006.01) *C04B 103/00* (2006.01)
C08L 33/08 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/003796

(22) 국제출원일: 2018 년 3 월 30 일 (30.03.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0049987 2017 년 4 월 18 일 (18.04.2017) KR

(71) 출원인: (주)엘지하우시스 **(LG HAUSYS, LTD.)** [KR/KR]; 07326 서울시 영등포구 국제금융로 10 원아이에프 씨 빌딩, Seoul (KR).

(72) 발명자: **예성훈 (YUE, Seong-Hoon)**; 07796 서울시 강서구 마곡중앙10로 30 LG사이언스파크 LG하우시스 연구소, Seoul (KR). **박환석 (PARK, Hwan-Seok)**; 07796 서울시 강서구 마곡중앙10로 30 LG사이언스파크 LG하우시스 연구소, Seoul (KR). **안해연 (AN, Hai-Yan)**; 07796 서울시 강서구 마곡중앙10로 30 LG사이언스파크 LG하우시스 연구소, Seoul (KR). **남해림 (NAM, Hae-Rim)**; 07796 서울시 강서구 마곡중앙10로 30 LG사이언스파크 LG하우시스 연구소, Seoul (KR). **이성영 (LEE, Sung-Young)**; 07796 서울시 강서구 마곡중앙10로 30 LG사이언스파크 LG하우시스 연구소, Seoul (KR).

(74) 대리인: **특허법인 대아 (DAE-A INTELLECTUAL PROPERTY CONSULTING)**; 06243 서울시 강남구 역삼로 123 한양빌딩 3층, Seoul (KR).

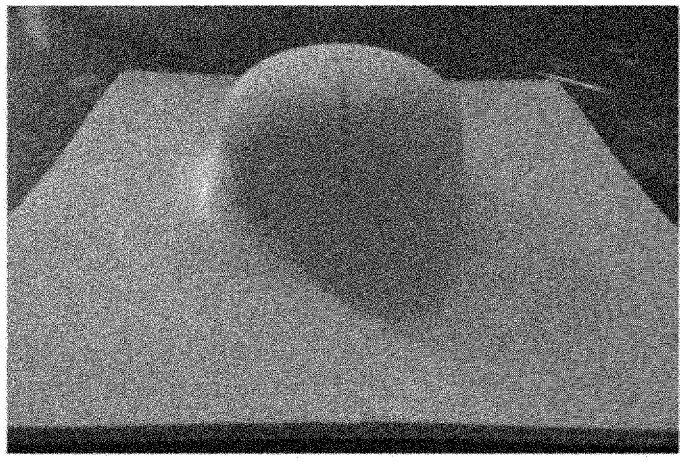
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) **Title:** COMPOSITION FOR ARTIFICIAL MARBLE, AND ARTIFICIAL MARBLE

(54) **발명의 명칭:** 인조 대리석용 조성물 및 인조 대리석



(57) **Abstract:** Provided are a composition for artificial marble, and artificial marble, the composition containing either a bifunctional (meth) acrylate-based monomer, a bifunctional (meth) acrylate-based oligomer, or both.

(57) **요약서:** 이관능성 (메트) 아크릴레이트계 모노머, 이관능성 (메트) 아크릴레이트계 올리고머 또는 이들 모두를 포함하는 인조 대리석용 조성물 및 인조 대리석을 제공한다.

WO 2018/194292 A1

명세서

발명의 명칭: 인조 대리석용 조성물 및 인조 대리석

기술분야

[1] 인조 대리석용 조성물 및 인조 대리석에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 일반적으로 인조 대리석은 천연의 광석분 또는 합성 무기 재료 분말을 필러로 하여 수지를 경화시킨 후 압축 프레스로 성형하여 제작할 수 있다. 이에 사용되는 수지 재료로는 열가소성 수지가 이용될 수 있고, 열에 의해 다양한 형상으로 성형할 수 있어, 테이블, 원형 기둥, 벽재, 가구, 각종 내장재, 간접 조명 패널, 인테리어 소품 등과 같이 다양한 분야에 적용될 수 있다.

[4] 다만, 현재 널리 이용되고 있는 인조 대리석은 신율이 충분히 높지 않아, 사각 형상을 가지거나 깊이가 깊은 세면대를 제작하는 경우, 모서리가 둥근 기둥 등을 제작하는 경우와 같이 입체적인 형상으로 제작하고자 열성형을 진행하는 경우에 터지거나 균열이 발생할 수 있다.

[5]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명의 일 구현예에서, 신율이 향상되어 우수한 고온 성형성을 구현함과 동시에 우수한 인장 강도를 구현하는 인조 대리석용 조성물을 제공한다.

[7] 본 발명의 다른 구현예에서, 신율이 향상되어 우수한 고온 성형성을 구현함과 동시에 우수한 인장 강도를 구현하는 인조 대리석을 제공한다.

[8]

[9] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

[10]

과제 해결 수단

[11] 본 발명의 일 구현예는 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머, 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머 또는 이들 모두를 포함하는 인조 대리석용 조성물을 제공한다.

[12] 본 발명의 다른 구현예는 상기 인조 대리석용 조성물을 열경화시켜 형성한 인조 대리석을 제공한다.

[13]

발명의 효과

[14] 상기 인조 대리석용 조성물 및 상기 인조 대리석은 신율이 향상되어 우수한

고온 성형성을 구현함과 동시에 우수한 인장 강도를 구현할 수 있다.

[15]

도면의 간단한 설명

[16] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 인조 대리석용 조성물을 이용하여 성형된 인조대리석 사진이다.

[17]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[18] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[19] 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다.

[20] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 그리고 도면에서, 설명의 편의를 위해, 일부 층 및 영역의 두께를 과장되게 나타내었다.

[21] 이하에서 기재의 상부 (또는 하부) 또는 기재의 상 (또는 하)에 임의의 구성이 형성된다는 것은, 임의의 구성이 상기 기재의 상면 (또는 하면)에 접하여 형성되는 것을 의미할 뿐만 아니라, 상기 기재와 기재 상에 (또는 하에) 형성된 임의의 구성 사이에 다른 구성을 포함하지 않는 것으로 한정하는 것은 아니다.

[22]

[23] 본 발명의 일 구현예에서, 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머, 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머 또는 이들 모두를 포함하는 인조 대리석용 조성물을 제공한다.

[24] 일반적으로, 널리 이용되고 있는 인조 대리석은 신율이 충분히 높지 않아, 사각 형상을 가지거나 깊이가 깊은 세면대, 모서리가 둥근 기둥 등과 같이 입체적인 형상을 갖는 제품으로 열성형 공정을 수행하는 경우 터지거나 균열이 발생할 수 있다.

[25] 이에, 본 발명의 일 구현예에서는, 상기 인조 대리석용 조성물이 일종의 가교제로서, 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머, 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머 또는 이들 모두를 포함함으로써 신율이 향상되어 우수한 고온 성형성을 구현할 수 있다.

[26] 그에 따라, 상기 인조대리석용 조성물로부터 제조된 인조대리석은 이를 입체적인 형상으로 성형하는 경우에도 표면에 균열이 생기거나 터지는 문제를 효과적으로 방지할 수 있다. 이와 동시에, 상기 인조 대리석용 조성물로부터 제조된 인조 대리석은 인장강도 또한 우수한 수준으로 구현할 수 있다.

[27]

[28] 본 명세서에서, 이관능성이란 경화 반응시 결합을 형성할 수 있는 이중 결합을 포함하는 소정의 기, 예를 들어 아크릴레이트기가 2개 존재한다는 의미를 나타낼 수 있다.

[29] 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머의 유리전이온도가 약 -25℃ 내지 약 55℃일 수 있다. 상기 유리전이온도는 시차주사열량측정법(DSC, Differential Scanning Calorimetry)로 측정할 수 있다. 상기 모노머를 열개시제(Luperox 10M75)와 혼합 후, 60도 이하의 저온에서 천천히 경화시켜 Homopolymer를 얻는다. 이렇게 얻어진 Homopolymer를 DSC(DSC8000, Perkin Elmer)에 넣고 열적 전이 온도인 Tg를 측정할 수 있다.

[30] 상기 범위 내의 유리전이온도를 가짐으로써 신율이 충분히 향상될 수 있어 상기 인조 대리석용 조성물로부터 제조된 인조 대리석은 고온 조건 하에서 입체적인 형상으로 성형하더라도 표면에 균열이 생기거나 터지는 문제 없이 우수한 표면 외관을 구현할 수 있다.

[31]

[32] 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머의 분자량이 약 330g/mol 내지 약 1,500g/mol일 수 있다. 상기 분자량 미만인 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머를 사용할 경우 경화 수축이 커지고, 열을 가해도 잘 늘어나지 않는 문제점이 있고, 상기 분자량을 초과하는 경우에는 인조대리석 내부에 기포가 발생하는 문제점이 생긴다.

[33] 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머는 예를 들어, 1,2-에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 1,12-도데탄디올 아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 200 다(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 400 다(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 600 다(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜아디페이트(neopentylglycol adipate) 디(메타)아크릴레이트, 히드록시피발산(hydroxyl puivalic acid) 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(dicyclopentanyl) 디(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디시클로펜테닐 디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 변성 디(메타)아크릴레이트, 디(메타)아크릴록시 에틸 이소시아누레이트, 알릴(allyl)화 시클로헥실 디(메타)아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올(메타)아크릴레이트, 디메틸롤 디시클로펜탄 디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 변성 헥사히드로프탈산 디(메타)아크릴레이트, 트리시클로데칸 디메탄올(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 변성 트리메틸프로판 디(메타)아크릴레이트, 아다만탄(adamantane) 디(메타)아크릴레이트,9,9-비스[4-(2-아크릴로일옥시에톡시)페닐]플루오렌(fluorine) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수

있다.

[34]

[35] 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머의 유리전이온도가 약 45℃ 내지 약 105℃일 수 있다. 상기 유리전이온도는 시차주사열량측정법(DSC, Differential Scanning Calorimetry, DSC8000, Perkin Elmer)로 측정할 수 있다.

[36] 상기 범위 내의 유리전이온도를 가짐으로써 신율이 충분히 향상될 수 있어 상기 인조 대리석용 조성무롤부터 제조된 인조 대리석은 고온 조건 하에서 입체적인 형상으로 성형하더라도 표면에 균열이 생기거나 터지는 문제 없이 우수한 표면 외관을 구현할 수 있다. 상기 범위의 유리전이온도 미만인 경우, 경도가 낮아져 고무느낌이 나고, 유리전이온도가 상기 범위를 초과하는 경우에는 이의 경화물인 인조대리석의 휨, 후 변형이 발생할 수 있다.

[37]

[38] 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머의 중량평균분자량이 약 20,000g/mol 내지 약 120,000g/mol일 수 있다. 상기 중량평균분자량은 겔투과크로마토크래피(GPC, gel permeation chromatography, alliance 2695, Waters) 측정할 수 있다. 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머의 중량평균분자량이 상기 범위 미만인 경우에는 점도가 낮아져 무기물의 침전에 따른 불균일 현상이 발생하고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 열성형시 모노머의 끓음 현상에 의한 내부 기포가 발생한다.

[39] 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머는 예를 들어, 폴리메틸메타크릴레이트계 올리고머, 폴리에틸메타크릴레이트계 올리고머, 폴리프로필메타크릴레이트계 올리고머, 폴리메틸디메타크릴레이크계 올리고머, 폴리에틸디메타크릴레이트계 올리고머, 폴리디메틸메타크릴레이트계 올리고머, 폴리디에틸메타크릴레이트계 올리고머, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트계 올리고머, 폴리우레탄계 올리고머 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[40]

[41] 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머를 약 0.18 중량% 내지 약 0.7 중량%로 포함할 수 있다.

[42] 상기 인조대리석 조성물은 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머를 상기 범위 내의 함량으로 포함함으로써 열경화 반응을 충분히 진행시킬 수 있으면서 상기 인조 대리석용 조성물로부터 제조된 인조 대리석 내에서 미반응 모노머가 존재하여 발생하는 전이(immigration) 현상을 효과적으로 방지할 수 있다. 예를 들어, 상기 인조대리석 조성물 내에 미반응 모노머가 존재하는 경우에는 시간이 지남에 따라, 상기 인조대리석 조성물로부터 제조된 인조대리석의 표면에 황변 등이 발생하여 색차가 생길 수 있으며, 인조대리석의 품질을 저하시킬 수 있다.

[43]

[44] 또한, 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머를 약 0.18 중량% 내지 약 1 중량% 로 포함할 수 있다.

[45] 상기 인조대리석 조성물은 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머를 상기 범위 내의 함량으로 포함함으로써 열경화 반응을 충분히 진행시킬 수 있으면서 상기 인조 대리석용 조성물로부터 제조된 인조 대리석 내에서 미반응 올리고머가 존재하여 발생하는 전이(immigration) 현상을 효과적으로 방지할 수 있다.

[46]

[47] 또한, 상기 인조 대리석용 조성물이 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머 및 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머를 동시에 포함하는 경우에는 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머 및 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머의 총 함량이 약 0.36 중량% 내지 약 1.7 중량%로 포함할 수 있다.

[48] 예를 들어, 상기 인조 대리석용 조성물이 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머 및 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머를 동시에 포함하는 경우 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머 대 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머의 상대 중량비는 약 1:13 내지 약 1:105일 수 있다.

[49] 예를 들어, 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우에는 점도가 너무 낮아지고, 경화시 이를 포함하는 인조대리석용 조성물이 쉽게 끓어 올라 성형이 어려울 수 있다. 그리고, 상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머의 함량이 상기 범위를 초과할 경우에는 이를 포함하는 인조대리석용 조성물로부터 인조대리석을 제조하는 과정에서 내부에 기포가 많이 발생하고, 인조대리석의 비중 및 밀도가 낮아져서 굴곡 강도 등의 기계적 물성이 떨어질 수 있다.

[50]

[51] 상기 인조 대리석용 조성물은 예를 들어, (메트)아크릴계 수지 시럽, 열개시제, 무기 충전제, 소포제, 가교제, 커플링제 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

[52]

[53] 상기 (메트)아크릴계 수지 시럽은 알킬기 함유 (메트)아크릴레이트계 모노머, 히드록시 함유 (메트)아크릴레이트계 모노머, 카르복실기 함유 (메트)아크릴레이트계 모노머, 질소 함유 (메트)아크릴레이트계 모노머 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 (메트)아크릴계 모노머를 함유하는 시럽용 조성물에 대하여 열중합 또는 광중합 반응을 진행시켜 형성할 수 있다.

[54]

[55] 또한, 상기 시럽용 조성물은 예를 들어, 열개시제, 광개시제, 유기 용제 등을 더 함유할 수 있다.

[56] 상기 시럽용 수지 조성물은 (메트)아크릴계 모노머 100 중량부에 대하여 열개시제 또는 광개시제를 약 0.2 중량부 내지 약 0.4 중량부로 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 아니한다.

[57]

[58] 상기 (메트)아크릴계 수지 시럽이 약 32 중량% 내지 약 38 중량%로 포함될 수 있다. 상기 (메트)아크릴계 수지 시럽의 함량이 약 32중량% 미만인 경우에는, 경화물인 인조대리석에 Crack이 발생하고, 약 38중량%를 초과하는 경우에는 플라스틱 제품의 표면 감촉이 발생할 수 있는 등의 표면 품질이 저하될 수 있다.

[59]

[60] 상기 (메트)아크릴계 수지 시럽은 약 80% 내지 약 95%의 전환율을 가질 수 있고, 상기 전환율이란 상기 시럽용 조성물에 함유된 모노머의 중합 전환율을 의미할 수 있다.

[61] 상기 전환율은 (메트)아크릴계 수지 시럽 중 10.000g을 용매인 테트라하이드로퓨란(THF)에 적하 하고, 24hr동안 Wiseshaker(SHO-2D)로 흔들어, 상기 용매 내에 침전된 (메트)아크릴계 중합체를 여과한 후, 진공 오븐에서 60℃ 및 24시간의 조건으로 건조시키고, 이어서 건조되어 형성된 고형분의 질량을 측정하여 구할 수 있다. 구체적으로, 상기 고형분의 질량을 사용하여 하기 식 1에 따라 전환율을 측정할 수 있다.

[62]

[63] [식 1]

[64] 전환율(%) = M2/M1 X 100

[65] 상기 식 1에서, M1은 테트라하이드로퓨란(THF)에 적하한 (메트)아크릴계 수지 시럽의 질량이고, M2는 건조되어 형성된 고형분의 질량을 의미한다.

[66]

[67] 또한, 상기 (메트)아크릴계 수지 시럽은 다분산 지수(Polydispersity index, PDI)가 약 1.4 내지 약 1.6인 (메타)아크릴계 중합체를 포함할 수 있다. 상기 다분산지수는 중량평균분자량을 수평균분자량으로 나눈 것(Mw(중량 평균 분자량)/Mn(수 평균 분자량))을 의미한다. 상기 다분산지수는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정할 수 있다. 분석에 사용한 기기는 alliance waters E2695이고, 건조해서 얻은 상기 M2에서 4mg을 축출하여 10ml의 Volumetric flask에 넣고 테트라하이드로퓨란(THF)을 가득 채운다. 이 용액을 5㎛ 테프론 필터로 여과하여 얻어진 용액 중에 200㎕를 waters E2695에 injection하여 상기 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량을 모두 측정할 수 있다.

[68] 전술한 바와 같이, 상기 (메트)아크릴계 시럽이 상기 범위 내의 전환율을 가지면서 상기 범위 내의 다분산 지수를 갖는 중합체를 포함함으로써 상기 인조 대리석용 조성물이 인조 대리석을 제조하기에 적합한 물성을 가질 수 있다.

[69]

[70] 상기 (메트)아크릴계 수지 시럽 100 중량부에 대하여 상기 무기 충전제 약 160 중량부 내지 약 190 중량부를 포함할 수 있다. 상기 무기 충전제의 함량이 상기 범위 미만인 경우에는 원가 상승으로 경쟁력이 떨어지고, 인조대리석이 플라스틱 표면의 느낌을 갖게 되어 표면 품질이 저하될 수 있다. 그리고, 무기 충전제의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우에는 신율이 크게 떨어지고, 인조대리석 제조과정에서 크랙이 발생할 수 있다.

[71]

[72] 상기 무기 충전제는 예를 들어, 탄산 칼슘, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 실리카 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 아니한다.

[73]

[74] 또한, 상기 무기 충전제는 소정의 입자로서 평균 입자 직경이 약 10㎛ 내지 약 80㎛일 수 있다. 상기 평균 입자 직경은 예를 들어, SEM/TEM 장비를 이용하여 측정할 수 있다.

[75] 상기 무기 충전제의 평균 입자 직경이 상기 범위 미만인 경우에는 무기 충전제 표면의 거칠기로 인하여 모노머 흡수율이 증가하고 점도가 상승하여 제품 형성이 어렵고, 평균 입자 직경이 상기 범위를 초과할 경우에는 점도가 낮아져 무기물 입자와 수지의 침전 분리현상에 의한 제품의 불균일한 상태가 발생한다.

[76]

[77] 본 발명의 다른 구현예에서, 상기 인조 대리석용 조성물을 열경화시켜 형성한 인조 대리석을 제공한다. 상기 인조 대리석용 조성물은 일 구현예에서 전술한 바와 같다.

[78] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 인조 대리석용 조성물을 이용하여 성형된 인조대리석 사진으로서, 성형과정에서 터지거나 찢어지는 현상 없이, 깊고 둥근 성형물이 섬세하고 구체적으로 표현되는 것을 알 수 있다.

[79] 상기 인조 대리석용 조성물로부터 형성한 상기 인조 대리석은 우수한 고온 성형성 및 우수한 인장강도를 동시에 구현할 수 있다.

[80]

[81] 상기 인조 대리석은 상기 인조 대리석 조성물을 열경화시켜 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 인조 대리석은 상기 인조 대리석 조성물을 상온 경화제를 사용해서 약 25℃ 내지 약 50℃에서 경화시켜 형성할 수도 있다.

[82] 또한, 상기 인조 대리석은 약 40℃ 내지 약 95℃에서 열경화시켜 형성할 수 있으며, 이를 통해 상기 인조 대리석의 생산 속도를 높일 수 있고, 대량 생산이 용이할 수 있다. 상기 인조 대리석은 상기 범위 내의 높은 온도 조건 하에서 열경화시킴에도 불구하고, 표면에 균열이 생기거나 터지는 문제 없이, 성형이 원활하게 진행될 수 있다.

[83]

[84] 다른 구현 예에서, 상기 인조 대리석은 신율이 예를 들어, 약 80% 내지 약 200%일 수 있다. 상기 신율은 ASTM E 21의 측정 조건에 따라 측정될 수 있다.

[85] 상기 인조대리석은 상기 범위 내의 높은 신율을 가짐으로써 상기 인조 대리석을 사각 형상을 가지거나 깊이가 깊은 세면대, 모서리가 둥근 기둥 등과 같이 입체적인 형상을 갖는 성형품으로 열성형 공정을 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 인조대리석은 상기 범위의 높은 신율을 가짐으로써, 상기 인조대리석의 굽힘각을 약 1R의 균일한 성형각으로 할 수 있다. 이에 따라, 상기 인조대리석은 우수한 몰드 성형각으로 섬세하고 구체적인 형상의 표현이 가능할 수 있다. 상기 몰드의 성형각은 CAD2017로 도안 작성한 후, CNC밀링기를 이용해 MDF 몰드를 조각하여 입체 몰드를 만든 후, 180도에서 10분 가열한 판재를 직접 찍어서 확인한 값을 의미한다.

[86]

[87] 그리고, 상기 인조대리석은 높은 신율을 가져 높은 함량의 무기 충전제 등을 포함하는 경우에도 고온 조건 하에서 열경화시 표면에 균열이 생기거나 터지는 문제가 발생하지 않을 수 있다.

[88]

[89] 또한, 상기 인조 대리석은 굴곡강도가 약 6.5Mpa 내지 약 8.5Mpa일 수 있다. 상기 인조 대리석의 굴곡강도가 상기 범위 미만인 경우에는 가공 중에 쉽게 부러질 수 있다. 상기 굴곡강도는 ASTM D790의 측정 조건에 따라 측정될 수 있다.

[90]

[91] 상기 인조 대리석은 비중이 약 1.6 내지 약 1.7일 수 있다.

[92]

[93] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하고, 이로써 본 발명이 제한되어서는 아니 된다.

[94]

[95] **실시예**

[96]

[97] 실시예 1

[98] 폴리메틸메타아크릴레이트 28중량%를 포함하는 시럽용 수지 조성물을 메틸메타아크릴레이트 72중량%에 혼합 후 60도, 30분 동안 중탕 교반하여 (메트)아크릴계 수지 시럽을 준비하였다.

[99] 이어서, 상기 (메트)아크릴계 수지 시럽 38 중량%에 45℃~55℃ 유리전이온도와 53,000의 중량평균분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트 올리고머 0.5 중량%, 무기 충전제 61 중량% 및 열개시제 0.3 중량%를 포함하는 인조 대리석용 조성물을 혼합 및 교반 후, 75℃ Oven에서 인조 대리석을 제조하였다.

[100]

[101] 실시예 2

[102] 폴리메틸메타아크릴레이트 28중량%를 포함하는 시럽용 수지 조성물을 메틸메타아크릴레이트 72중량%에 혼합 후 60도, 30분 동안 중탕 교반하여 (메트)아크릴계 수지 시럽을 준비하였다.

[103] 이어서, 상기 (메트)아크릴계 수지 시럽 38 중량%에 -25℃~30℃ 유리전이온도와 598 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 400 디(메타)아크릴레이트 0.5 중량%, 무기 충전제 61 중량% 및 열개시제 0.3 중량%를 포함하는 인조 대리석용 조성물을 혼합 및 교반 후, 75도 Oven에서 인조 대리석을 제조하였다.

[104]

[105] 실시예 3

[106] 폴리메틸메타아크릴레이트, 28중량%를 포함하는 시럽용 수지 조성물을 메틸메타아크릴레이트 72중량%에 혼합 후 60도, 30분 동안 중탕 교반하여 (메트)아크릴계 수지 시럽을 준비하였다.

[107] 이어서, 상기 (메트)아크릴계 수지 시럽 38 중량%에 45℃~55℃ 유리전이온도와 100,000 이상의 중량평균분자량을 갖는 폴리디메틸메타아크릴레이트 올리고머 0.8 중량%, 무기 충전제 61 중량% 및 열개시제 0.3 중량%를 혼합 및 교반 후, 75도 Oven에서 인조 대리석을 제조하였다.

[108]

[109] 비교예 1

[110] 폴리메틸메타아크릴레이트 28중량%를 포함하는 시럽용 수지 조성물을 메틸메타아크릴레이트 72중량%에 혼합 후 60도, 30분 동안 중탕 교반하여 (메트)아크릴계 수지 시럽을 준비하였다.

[111] 이어서, 상기 (메트)아크릴계 수지 시럽 38 중량%, 45℃~55℃ 유리전이온도와 198의 분자량을 갖는 모노머인 에틸렌글리콜다이메타아크릴레이트 0.5 중량%, 무기 충전제 61 중량% 및 열개시제 0.3 중량%를 혼합 및 교반 후, 75도 Oven에서 인조 대리석을 제조하였다.

[112]

[113] 비교예 2

[114] 폴리메틸메타아크릴레이트, 28중량%를 포함하는 시럽용 수지 조성물을 메틸메타아크릴레이트 72중량%에 혼합 후 60도, 30분 동안 중탕 교반하여 (메트)아크릴계 수지 시럽을 준비하였다.

[115] 이어서, 상기 (메트)아크릴계 수지 시럽 38 중량%, 25℃~45℃ 유리전이온도와 338 이상의 분자량을 갖는 3관능 모노머인 트라이메틸올프로판 트라이메타아크릴레이트 0.5 중량%, 무기 충전제 61 중량% 및 열개시제 0.3 중량%를 혼합 및 교반 후, 75도 Oven에서 인조 대리석을 제조하였다.

[116]

[117] 실험예

[118] 상기 실시예 1-3 및 상기 비교예 1-2에 따른 각 인조 대리석용 조성물을 75℃에서 열경화시켜 12mm 두께의 인조 대리석을 제조하였다. 이어서, 상기 인조 대리석의 고온 성형성, 신율 및 인장 강도를 평가하여 하기 표 1에 나타내었다.

[119]

[120] 평가 방법

[121]

[122] 실험예 1: 고온 성형성

[123] 상기 실시예 1-3 및 상기 비교예 1-2에 따른 각 인조 대리석용 조성물로부터 제조한 각 인조 대리석을 180도, 10분 가열 후, 1ton 프레스 장치를 사용하여 25℃ 및 70MPa의 조건 하에서 소정의 곡률반경으로 드로잉 가공을 수행하여 라운드부 4개를 포함하는 직사각통 형상의 목형 성형물에 얹어서 눌렀다. 구체적으로 상기 각 성형물에 형성된 깊이는 150mm였고, 라운드부의 수평축 내부 곡률반경(Rh) 및 수직축 내부 곡률반경(Rv)은 23mm였다.

[124] 상기 성형물의 라운드부를 육안으로 관찰하여 표면에 균열이나, 터진 부분이 없는 경우 고온 성형성이 우수한 것으로 평가하여 "○"로 표시하고, 표면에 균열이나 터진 부분이 생긴 경우를 고온 성형성이 열등한 것으로 평가하여 "X"로 표시하였다.

[125]

[126] 실험예 2: 신율

[127] 상기 실시예 1-3 및 상기 비교예 1-2에 따른 각 인조 대리석용 조성물로부터 제조한 각 인조 대리석을 CNC조각기(TinyCNC-6012)로 120mm X 10mm X 1.5mm 크기의 시편으로 제작하였다.

[128] 상기 각 시편에 대하여 인장기(Instron 8872, 160도 Heating Chamber 구비)를 이용하여 신율을 측정하였다. 상기 준비된 시편을 Instron 8872에 장착 후, Chamber를 닫고 160도, 10분 가열시킨다. 이때 10분이내 160도로 온도가 안정화가 되어야 한다. 이 후, 인장기를 당겨 시편이 늘어나는 초기 길이에서 늘어난 길이에 대한 %를 측정한다.

[129]

[130] [표1]

	고온 성형성	신율(%)
실시예1	O	85 ~ 102%
실시예2	O	100 ~ 120%
실시예3	O	128 ~ 148%
비교예1	X	26 ~ 32%
비교예2	X	28 ~ 42%

[131] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예의 인조 대리석 조성물로부터 제조된 인조대리석은 높은 신율을 가지고 우수한 고온 성형성을 나타내는 것을 알 수 있다. 도 1은 실시예 조성물로부터 제조된 인조대리석으로서, 성형과정에서 터지거나 찢어지는 현상 없이, 깊고 둥근 성형물이 섬세하고 구체적으로 표현되는 것을 알 수 있다. 즉, 실시예의 인조 대리석용 조성물로부터 형성한 상기 인조 대리석은 성형각이 4R 이하인, 구체적으로 약 1R로 우수한 고온 성형성 및 우수한 인장강도를 동시에 구현할 수 있다.

[132]

[133]

청구범위

[청구항 1] 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머, 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머 또는 이들 모두를 포함하는 인조 대리석용 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머의 유리전이온도가 -25℃ 내지 55℃인
인조 대리석용 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머의 분자량이 330g/mol 내지 1,500g/mol인
인조 대리석용 조성물.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머의 유리전이온도가 45℃ 내지 105℃인
인조 대리석용 조성물.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머의 중량평균분자량이 20,000g/mol 내지 120,000g/mol인
인조 대리석용 조성물.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 모노머를 0.18 중량% 내지 0.7 중량%로 포함하는
인조 대리석용 조성물.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 이관능성 (메트)아크릴레이트계 올리고머를 0.18 중량% 내지 1.0 중량%로 포함하는
인조 대리석용 조성물.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
(메트)아크릴계 수지 시럽, 열개시제, 무기 충전제, 가교제, 소포제, 커플링제 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 더 포함하는
인조 대리석용 조성물.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 (메트)아크릴계 수지 시럽은 80% 내지 95%의 전환율을 갖는
인조 대리석용 조성물.

[청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 (메트)아크릴계 수지 시럽은 다분산 지수(Polydispersity index, PDI)가

1.4 내지 1.6인 (메타)아크릴계 중합체를 포함하는
인조 대리석용 조성물.

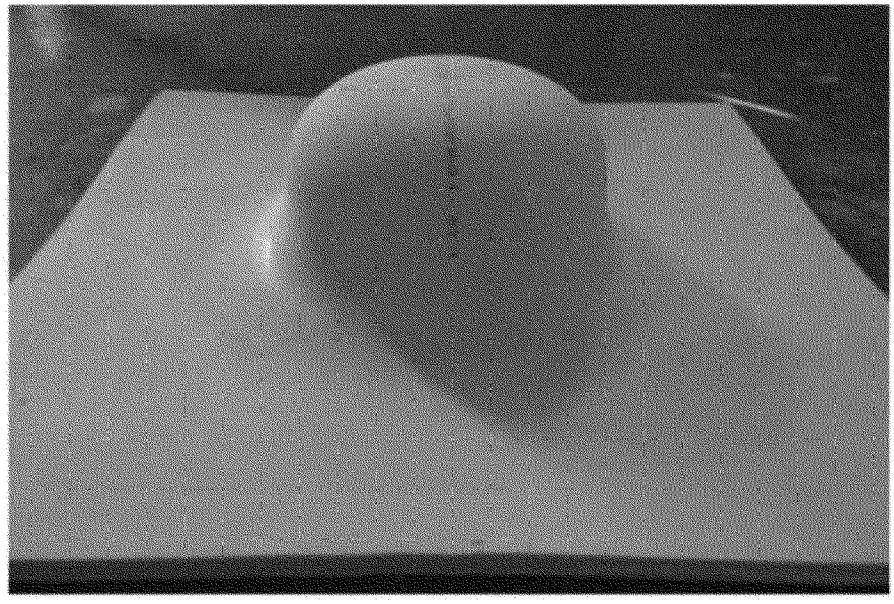
[청구항 11] 제8항에 있어서,
상기 (메트)아크릴계 수지 시럽이 32 중량% 내지 38 중량%로 포함되는
인조 대리석용 조성물.

[청구항 12] 제8항에 있어서,
상기 (메트)아크릴계 수지 시럽 100 중량부에 대하여 상기 무기 충전제 160 중량부 내지 190 중량부를 포함하는
인조 대리석용 조성물.

[청구항 13] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 인조 대리석용 조성물을 열경화시켜 형성한 인조 대리석.

[청구항 14] 제13항에 있어서,
신율이 80% 내지 200%인
인조 대리석.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2018/003796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 26/06(2006.01)i, C08F 20/18(2006.01)i, C08L 33/08(2006.01)i, C04B 111/54(2006.01)n, C04B 103/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B 26/06; B29B 17/00; C04B 26/04; C04B 16/04; C08F 2/02; C04B 24/24; B29B 11/16; B44C 5/06; B29C 39/24; C08F 2/48; C08F 20/18; C08L 33/08; C04B 111/54; C04B 103/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: artificiality, marble, di-functional, poly-functional, acryl, monomer, oligomer, elongation, molding

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4222724 B2 (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 12 February 2009 See paragraphs [0020], [0073], [0157]-[0159], [0164]; and claims 1, 10, 11.	1-3,6,8,11-14
Y		9,10
A		4,5,7
X	JP 2015-030636 A (PANASONIC CORP.) 16 February 2015 See paragraphs [0014], [0015], [0039]; and claims 1, 2.	1,4,5,7,8-10,13,14
Y	KR 10-2017-0039822 A (LG CHEM, LTD.) 12 April 2017 See paragraph [0009]; and claims 1-20.	9,10
X	KR 10-2016-0050782 A (KIM, Jae Young) 11 May 2016 See abstract; paragraphs [0046]-[0050], [0054], [0071]-[0074]; and claims 1-10.	1,8,13
A	KR 10-2005-0013678 A (LG CHEM, LTD.) 05 February 2005 See claims 1-9.	1-14
A	WO 2011-152578 A1 (LG HAUSYS, LTD. et al.) 08 December 2011 See claims 1-15.	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 JULY 2018 (24.07.2018)	**24 JULY 2018 (24.07.2018)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2018/003796

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 4222724 B2	12/02/2009	CN 1111115 C	11/06/2003
		CN 1277573 A	20/12/2000
		EP 1027974 A1	16/08/2000
		KR 10-2001-0031476 A	16/04/2001
		US 6265467 B1	24/07/2001
		WO 99-21692 A1	06/05/1999
JP 2015-030636 A	16/02/2015	NONE	
KR 10-2017-0039822 A	12/04/2017	NONE	
KR 10-2016-0050782 A	11/05/2016	KR 10-1657453 B1	30/09/2016
KR 10-2005-0013678 A	05/02/2005	CN 1576054 A	09/02/2005
		EP 1514854 A1	16/03/2005
		JP 2005-047799 A	24/02/2005
		KR 10-0528236 B1	04/11/2005
		US 2005-0053730 A1	10/03/2005
		US 7427642 B2	23/09/2008
		WO 2005-009710 A1	03/02/2005
WO 2011-152578 A1	08/12/2011	CN 102510844 A	20/06/2012
		CN 102510844 B	22/06/2016
		EP 2578552 A1	10/04/2013
		JP 2013-536140 A	19/09/2013
		US 2012-0178850 A1	12/07/2012

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2018/003796

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C04B 26/06(2006.01)i, C08F 20/18(2006.01)i, C08L 33/08(2006.01)i, C04B 111/54(2006.01)n, C04B 103/00(2006.01)n

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C04B 26/06; B29B 17/00; C04B 26/04; C04B 16/04; C08F 2/02; C04B 24/24; B29B 11/16; B44C 5/06; B29C 39/24; C08F 2/48; C08F 20/18; C08L 33/08; C04B 111/54; C04B 103/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 인조, 대리석, 이관능성, 다관능성, 아크릴, 모노머, 올리고머, 신율, 성형

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 4222724 B2 (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 2009.02.12 단락 [0020], [0073], [0157]-[0159], [0164]; 및 청구항 1, 10, 11 참조.	1-3,6,8,11-14
Y		9,10
A		4,5,7
X	JP 2015-030636 A (PANASONIC CORP.) 2015.02.16 단락 [0014], [0015], [0039]; 및 청구항 1, 2 참조.	1,4,5,7,8-10,13,14
Y	KR 10-2017-0039822 A (주식회사 엘지화학) 2017.04.12 단락 [0009]; 및 청구항 1-20 참조.	9,10
X	KR 10-2016-0050782 A (김재영) 2016.05.11 요약; 단락 [0046]-[0050], [0054], [0071]-[0074]; 및 청구항 1-10 참조.	1,8,13
A	KR 10-2005-0013678 A (주식회사 엘지화학) 2005.02.05 청구항 1-9 참조.	1-14
A	WO 2011-152578 A1 (LG HAUSYS, LTD. 등) 2011.12.08 청구항 1-15 참조.	1-14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2018년 07월 24일 (24.07.2018)	2018년 07월 24일 (24.07.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
남의호
전화번호 +82-42-481-5580

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/003796

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 4222724 B2	2009/02/12	CN 1111115 C	2003/06/11
		CN 1277573 A	2000/12/20
		EP 1027974 A1	2000/08/16
		KR 10-2001-0031476 A	2001/04/16
		US 6265467 B1	2001/07/24
		WO 99-21692 A1	1999/05/06
JP 2015-030636 A	2015/02/16	없음	
KR 10-2017-0039822 A	2017/04/12	없음	
KR 10-2016-0050782 A	2016/05/11	KR 10-1657453 B1	2016/09/30
KR 10-2005-0013678 A	2005/02/05	CN 1576054 A	2005/02/09
		EP 1514854 A1	2005/03/16
		JP 2005-047799 A	2005/02/24
		KR 10-0528236 B1	2005/11/04
		US 2005-0053730 A1	2005/03/10
		US 7427642 B2	2008/09/23
		WO 2005-009710 A1	2005/02/03
WO 2011-152578 A1	2011/12/08	CN 102510844 A	2012/06/20
		CN 102510844 B	2016/06/22
		EP 2578552 A1	2013/04/10
		JP 2013-536140 A	2013/09/19
		US 2012-0178850 A1	2012/07/12