

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2019/088409 A1

(43) 국제공개일
2019년 5월 9일 (09.05.2019)

(51) 국제특허분류:

C04B 26/18 (2006.01) C04B 20/02 (2006.01)
C04B 24/04 (2006.01) C04B 103/54 (2006.01)
C04B 14/06 (2006.01) C04B 111/54 (2006.01)
C04B 14/28 (2006.01)

럽 (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).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/008836

공개:

(22) 국제출원일: 2018년 8월 3일 (03.08.2018)

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0145077 2017년 11월 2일 (02.11.2017) KR
10-2018-0090413 2018년 8월 2일 (02.08.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지하우시스 (LG HAUSYS, LTD.)
[KR/KR]; 07326 서울시 영등포구 국제금융로 10, 원아이에프씨, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김혜원 (KIM, Hyewon); 07796 서울시 강서구 마곡중앙10로 30 LG사이언스파크 LG하우시스 연구소, Seoul (KR). 조홍관 (CHO, Hongkwan); 07796 서울시 강서구 마곡중앙10로 30 LG사이언스파크 LG하우시스 연구소, Seoul (KR). 최영우 (CHOI, Youngwoo); 07796 서울시 강서구 마곡중앙10로 30 LG사이언스파크 LG하우시스 연구소, Seoul (KR). 강은희 (KANG, Eunhee); 07796 서울시 강서구 마곡중앙10로 30 LG사이언스파크 LG하우시스 연구소, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인뉴코리아 (NEWKOREA PATENT & LAW FIRM); 06212 서울시 강남구 선릉로 433 신관 5층, 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 국내 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), 유



WO 2019/088409 A1

(54) Title: ARTIFICIAL MARBLE HAVING IMPROVED LIGHT-FASTNESS

(54) 발명의 명칭: 내광성이 개선된 인조대리석

(57) Abstract: The present invention relates to artificial marble and, more particularly, to artificial marble which has improved light-fastness, by including a resin mixture comprising unsaturated polyester resins, vinyl aromatic monomers, and monomers of acrylic monomers, as a binder for binding natural mineral particles, which constitute the main material of the artificial marble.

(57) 요약서: 본 발명은 인조대리석에 관한 것으로, 구체적으로는 인조대리석의 주원료를 구성하는 천연 광물 입자를 결합하기 위한 바인더로서, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐방향족 단량체 및 아크릴계 단량체의 단량체로 이루어진 수지 혼합물을 포함함으로써 인하여 내광성이 개선된 인조대리석에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 내광성이 개선된 인조대리석

기술분야

- [1] 본 발명은 인조대리석에 관한 것으로, 구체적으로는 인조대리석의 주원료를 구성하는 천연 광물 입자를 결합하기 위한 바인더로서, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐방향족 단량체 및 아크릴계 단량체로 이루어진 수지 혼합물을 포함함으로써 인하여 내광성이 개선된 인조대리석에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 화강암(granite), 대리석(marble) 등의 천연석은 표면의 무늬가 아름다워 예로부터 건축장식재로 사용되어 왔다. 천연석은 고품격 질감을 나타내는 재료로서, 바닥재, 벽체, 주방 상판, 화장실 세면대 등의 분야에서 그 수요가 크게 증가되었으나, 고가의 천연석만으로는 그 수요를 충족할 수 없어, 다양한 종류의 인조대리석이 개발되고 있다.
- [3] 인조대리석은 천연 광물 입자나 광물을 아크릴, 불포화 폴리에스테르, 또는 에폭시 등의 수지성분이나 시멘트와 배합하고, 안료 및 첨가제 등을 첨가하여 천연석의 질감을 구현한 인조 합성체를 통칭하며, 대표적으로는 아크릴계 인조대리석 또는 엔지니어드 스톤(Engineered stone)을 들 수 있다.
- [4] 일반적으로 아크릴계 수지로 제조된 아크릴계 인조대리석은 미려한 외관 및 우수한 가공성의 장점과 더불어, 천연 대리석에 비하여 가볍고 우수한 강도의 장점으로 인하여 카운터 테이블 및 각종 인테리어 재료로서 널리 사용되고 있으나, 화강석과 유사한 패턴을 표현하기에는 기술적 한계가 있었다.
- [5] 이에 따라, 천연석의 질감을 그대로 나타내기 위하여 천연 광물 입자와 바인더의 혼합물을 진동 또는 진공 및 진동 조건 하에 압축 성형한 엔지니어드 스톤이 개발되어 왔다.
- [6] 여기서, 엔지니어드 스톤이란 천연 석분과 석영, 유리, 거울, 및 수산화 알루미늄 등을 주재료로 하고 10wt% 이하의 수지를 사용하여 만든 인조대리석을 말한다.
- [7] 상기 엔지니어드 스톤은 천연 광물을 주원료로 하므로 기존 아크릴계 인조대리석보다 천연석의 질감이 뛰어나고 내화학적, 내오염성, 내약품성, 내긋힘성 등 물성이 우수하다. 또한, 천연석과 달리 공극이 거의 없어 흡수율이 매우 낮으며 강도가 높고 화학물질 등에도 얼룩이 생기지 않아 위생적이므로 주방 상판 등 표면마감재와 식탁, 테이블 등의 가구마감재는 물론 고급 상업용 건물의 바닥재 및 벽체 등에도 사용이 가능한 고급 인조대리석이다.
- [8] 상기 엔지니어드 스톤은 혼합되는 천연 광물 입자, 바인더의 종류, 안료의 색상, 교반 공정 등에 따라 다양한 색상과 질감을 나타내도록 제조될 수 있다. 엔지니어드 스톤의 일 예로 대한민국 공개특허공보 제10-2012-0064233호는

이산화규소 분말, 샌드 또는 칩을 소듐 실리케이트로 코팅한 후, 900-1300°C의 온도에서 열처리하여 투광성을 감소시켜 백색도를 증가시킨 엔지니어드 스톤에 대해 개시하고 있다.

[9] 그러나, 이러한 종래의 엔지니어드 스톤은 실외 건축장식재 등의 소재로 적용 시 바인더로 인해 자외선에 의해 황변이 발생되어 아직까지 실외 건축장식재로 적용되기 어려운 상황이다.

[10] 따라서, 내광성이 개선되어 실외 건축장식재로도 적용 가능한 엔지니어드 스톤의 개발이 요구되는 실정이다.

[11] [선행기술문헌]

[12] [특허문헌]

[13] (특허문헌 1) KR 10-2012-0064233 A (2012. 6. 19)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 상기의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 내광성이 개선되어 실외 건축장식재로도 적용 가능한 인조대리석을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[15] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[16] 천연 광물 입자 85-95중량%와 바인더 5-15%중량을 포함하는 인조대리석으로, 상기 바인더는 불포화 폴리에스테르 수지 55-75중량%, 비닐방향족 단량체 5-22.5% 및 아크릴계 단량체 12.5-36중량%로 이루어진 수지 혼합물을 포함하고, 상기 비닐방향족 단량체 및 상기 아크릴계 단량체의 중량비는 1:1-1:4이 되, 상기 인조대리석은 QUV 1000시간 기준 색변화(ΔE)가 1.0-5.0인 것인 인조대리석을 제공한다.

발명의 효과

[17] 본 발명의 인조대리석은 종래의 엔지니어드 스톤에 비해 내광성이 대폭 개선되었는바 실외 건축장식재로도 적용 가능한 효과가 있다.

[18] 또한, 본 발명의 인조대리석은 흡수율이 낮고 경화도 및 굴곡강도가 높아 물성이 우수하며, 미경화 단량체로 인해 발생하는 냄새가 적어 작업자의 작업성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[19] 본 발명은

[20] 천연 광물 입자 85-95중량%와 바인더 5-15%중량을 포함하는 인조대리석으로, 상기 바인더는 불포화 폴리에스테르 수지 55-75중량%, 비닐방향족 단량체 5-22.5% 및 아크릴계 단량체 12.5-36중량%로 이루어진 수지 혼합물을 포함하고, 상기 비닐방향족 단량체 및 상기 아크릴계 단량체의 중량비는 1:1-1:4이 되, 상기 인조대리석은 QUV 1000시간 기준 색변화(ΔE)가 1.0-5.0인 것인 인조대리석에 관한 것이다.

- [21] 상기 천연 광물 입자는 규산질 또는 석회질 천연 광물을 분쇄한 것일 수 있다. 상기 규산질 천연 광물은 석영(quartz), 규암(quartzite), 규사(silica sand), 화강암(granite) 및 반암(porphry) 중 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있고, 상기 석회질 천연 광물은 천연 대리석일 수 있다.
- [22] 상기 천연 광물 입자는 10 μ m-3mm 또는 10 μ m-0.7mm의 입경을 가질 수 있다. 상기 천연 광물 입자의 입경은 예를 들어, 메쉬(mesh)를 이용하거나, SEM/TEM 장비를 이용하여 측정할 수 있다.
- [23] 한편, 상기 천연 광물 입자는 인조 대리석의 공극을 최소화하기 위하여 상이한 입경을 갖는 천연 광물 입자가 혼합된 것일 수 있다. 이 때, 상기 천연 광물 입자는 10 μ m-0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 또는 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 광물 입자가 혼합된 것일 수 있다. 그 일 예로 상기 천연 광물 입자는 10 μ m-0.1mm(d1)의 입경을 가지는 천연 광물 입자 40-60중량%, 0.1-0.3mm(d2)의 입경을 가지는 천연 광물 입자 30-50중량%, 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 가지는 천연 광물 입자 0.1-20중량%가 혼합된 것일 수 있다.
- [24] 상기 천연 광물 입자는 인조대리석 내 85-95중량%, 또는 87-93중량%로 포함될 수 있다. 상기 천연 광물 입자가 상기 범위 미만으로 포함 시 천연석의 느낌이 저하되고 경도와 강도 등 물리적 성질이 저하되며, 상기 범위 초과로 포함 시 상대적으로 바인더 함량이 적어 천연 광물 입자간 결합력이 약하여 가공성이 저하되므로 상기 범위 내로 포함될 수 있다.
- [25] 상기 바인더에서 불포화 폴리에스테르 수지는 α,β -불포화 이염기산 또는 이의 무수물과 다가 알코올의 축합반응에 의해 제조된 것이거나, 포화 이염기산 또는 이의 무수물과 다가 알코올의 축합반응에 의해 제조된 것일 수 있다. 상기 α,β -불포화 이염기산의 일 예로 말레산(maleic acid), 푸마르산(fumaric acid), 이타콘산(itaconic acid), 시트라콘산(citraconic acid), 클로로말레산(choloro maleic acid) 및 아코니트산(aconitic acid) 중 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있고, 상기 포화 이염기산의 일 예는, 프탈산(phthalic acid), 이소프탈산(isophthalic acid), 테레프탈산(terephthalic acid), 헥사하이드로프탈산(hexahydrophthalic acid), 테트라하이드로프탈산(tetrahydrophthalic acid), 사이클로헥산디카르복실산(cyclohexane dicarboxylic acid), 옥살산(oxalic acid), 말론산(malonic acid), 숙신산(succinic acid), 글루타르산(glutaric acid), 아디프산(adipic acid), 트리멜리트산(trimellitic acid), 및 피로멜리트산(pyromellitic acid) 중 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [26] 상기 다가 알코올은 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 부탄디올, 부틸에틸프로판 디올, 트리메틸펜탄 디올, 트리메틸올 프로판, 헥산 디올, 사이클로헥산 디메탄올, 글리세롤 및 펜타에리트리톨 중 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [27] 상기 불포화 폴리에스테르 수지의 중량평균분자량은 1,000-10,000g/mol 또는

2,500-8,000g/mol일 수 있다.

- [28] 상기 불포화 폴리에스테르 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 미만 시 경화도가 저하되고, 상기 범위 초과 시 점도 증가로 인해 상기 천연 광물 입자로의 침투성이 저하되고 바인더 내 다른 첨가제와의 상용성이 저하되므로 상기 범위 내의 중량평균분자량을 가질 수 있다.
- [29] 상기 불포화 폴리에스테르 수지는 수지 혼합물 내에 55-75중량%, 60-75중량% 또는 60-70중량%일 수 있다. 상기 불포화 폴리에스테르 수지가 상기 범위 미만으로 포함 시 바인더의 점도가 너무 낮고 경화 반응이 잘 일어나지 않으며, 상기 범위 초과로 포함 시 바인더의 점도가 너무 높아 상기 천연 광물 입자와 혼합이 어려우므로, 상기 범위 내로 포함될 수 있다.
- [30] 상기 비닐방향족 단량체는 스티렌, a-메틸스티렌, p-메틸스티렌, o-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, p-tert-부틸스티렌, 디메틸스티렌, 비닐톨루엔, 비닐자일렌, 디페닐에틸렌 및 비닐 나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다. 구체적 일 예로, 상기 비닐방향족 단량체는 스티렌일 수 있다.
- [31] 상기 아크릴계 단량체는 알킬아크릴레이트 또는 알킬메타크릴레이트일 수 있다. 상기 알킬아크릴레이트 단량체로는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, sec-부틸아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, 메틸부틸아크릴레이트, 아밀아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, n-헥실아크릴레이트, 사이크로헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 펜타데실아크릴레이트, 도데실아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트 및 알릴아크릴레이트 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [32] 상기 알킬메타크릴레이트 단량체로는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, sec-부틸메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, 아밀메타크릴레이트, 이소아밀메타크릴레이트, n-헥실메타크릴레이트, 사이크로헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 펜타데실메타크릴레이트, 도데실메타크릴레이트, 이소보르닐메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 2-메톡시에틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트 및 알릴메타크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 구체적 일 예로, 상기 아크릴계 단량체는 메틸메타크릴레이트일 수 있다.
- [33] 상기 비닐방향족 단량체 및 아크릴계 단량체의 단량체 혼합물은 수지 혼합물

- 내에 25-45중량%, 25-40중량% 또는 30-40중량%일 수 있다. 상기 단량체 혼합물이 상기 범위 미만으로 포함시 바인더의 점도가 너무 높아 상기 천연 광물 입자와 혼합이 어렵고, 상기 범위 초과로 포함 시 바인더의 점도가 너무 낮고 경화 반응이 잘 일어나지 않으므로, 상기 범위 내로 포함될 수 있다.
- [34] 한편, 상기 비닐방향족 단량체는 수지 혼합물 내에 5-22.5중량% 또는 6.25-22.5중량%, 상기 아크릴계 단량체는 수지 혼합물 내에 12.5-36중량% 또는 12.5-33.75중량%일 수 있되, 이 때, 상기 비닐방향족 단량체 및 상기 아크릴계 단량체의 중량비는 1:1-1:4, 1:1-1:3.5 또는 1:1-1:3일 수 있다. 상기 수지 혼합물 내 비닐방향족 단량체 및 아크릴계 단량체의 중량비가 상기 범위 미만일 경우(즉, 비닐방향족 단량체 중량이 아크릴계 단량체의 중량보다 많이 포함될 경우) 내광성 개선효과가 미미하고, 상기 범위 초과 시 경화도가 저하되므로 상기 범위 내일 수 있다.
- [35] 또한, 상기 바인더는 경화제, 경화촉매 및 결합제를 더 포함할 수 있다.
- [36] 상기 경화제는 바인더의 경화 반응을 위해 포함될 수 있는 것으로, 유기퍼옥사이드계 화합물 또는 아조계 화합물일 수 있다.
- [37] 상기 유기퍼옥사이드계 화합물은 디아실퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 케톤퍼옥사이드, 퍼옥시에스테르, 퍼옥시케탈, 디알킬퍼옥사이드, 알킬 퍼에스테르, 퍼카보네이트 및 퍼옥시디카보네이트 중 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다. 일 예로, 벤조일퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠밀하이드로 퍼옥사이드, 과산화메틸에틸케톤, t-부틸 퍼옥시 말레산, t-부틸 하이드로 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시 네오데카노에이트, 또는 t-아밀 퍼옥시 2-에틸 헥사노에이트일 수 있으나 반드시 이로 제한되는 것은 아니다.
- [38] 또한 상기 아조계 화합물은 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile)일 수 있으나 반드시 이로 제한되는 것은 아니다. 상기 경화제는 상기 수지 혼합물 100중량부에 대하여 1-2중량부로 포함될 수 있다. 상기 경화제가 상기 범위 미만으로 포함 시 바인더의 경화가 일어나기 어렵고, 상기 범위 초과로 포함 시 바인더의 변색이 발생될 수 있어 상기 범위 내로 포함될 수 있다.
- [39] 상기 경화촉매는 저온에서 바인더의 경화를 촉진하기 위해 포함될 수 있는 것으로, 코발트계, 바나듐계 또는 망간계 등의 금속 비누류, 제3급 아민류, 제4급 암모늄염 및 메르캅탄류 중 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다. 상기 경화촉매는 상기 수지 혼합물 100중량부에 대하여 0.05-0.5중량부로 포함될 수 있다. 상기 경화촉매가 상기 범위 미만으로 포함 시 경화가 촉진되지 않고, 상기 범위 초과로 포함 시 바인더의 변색이 발생될 수 있어 상기 범위 내로 포함될 수 있다.
- [40] 상기 결합제는 상기 바인더와 천연 광물 입자와의 결합력을 향상시켜 주기 위해 포함될 수 있는 것으로, 실란계 또는 실리케이트계일 수 있다. 상기

결합제는 상기 수지 혼합물 100중량부에 대하여 1-3중량부로 포함될 수 있다. 상기 결합제가 상기 범위 미만으로 포함 시 상기 천연 광물 입자와의 결합력이 저하되고, 상기 범위 초과로 포함 시 원재료 단가가 상승하므로 상기 범위 내로 포함될 수 있다.

- [41] 상기 바인더는 그 외 통상의 기술자가 필요에 따라 선택적으로 안료, 자외선 흡수제, 난연제, 다관능성 가교제, 충전제, 중합억제제 및 산화방지제 중 선택된 1종 또는 2종 이상을 더 포함할 수 있으며, 본 발명에서는 이들의 종류 및 함량은 특별히 제한하지 않는다.
- [42] 상기 바인더는 인조대리석 내 5-15중량%, 7-13중량%로 포함될 수 있다. 상기 바인더가 상기 범위 미만으로 포함 시 천연 광물 입자간 결합력이 약하여 가공성이 저하되고, 상기 범위 초과로 포함 시 상대적으로 천연 광물 입자 함량이 적어 천연석의 느낌이 저하되고 경도와 강도 등 물리적 성질이 저하되므로 상기 범위 내로 포함될 수 있다.
- [43] 상기 바인더의 점도는 2-10 Poise 또는 2.5-8 Poise 일 수 있다. 상기 바인더의 점도는 25°C에서 브룩필드 점도계를 이용하여 측정될 수 있다. 상기 바인더의 점도가 상기 범위 미만이면 점도가 낮아 흐르기 쉬워 사용하기 어렵고, 상기 범위를 초과하면 천연 광물 입자와의 혼합이 어려울 뿐 아니라 인조대리석 내 기포가 생길 수 있어 상기 범위 내일 수 있다.
- [44]
- [45] 상기와 같은 본 발명의 인조대리석은 불포화 폴리에스테르 수지 55-75중량%, 비닐방향족 단량체 5-22.5중량% 및 아크릴계 단량체 12.5-36중량%로 이루어진 수지 혼합물에 경화제, 경화촉매, 결합제를 추가하여 혼합한 후, 이를 천연 광물 입자와 균일하게 혼합하고, 진동 또는 진공 및 진동 하에서 압축 성형 및 경화하여 제조되는 엔지니어드 스톤일 수 있다. 이 때, 상기 인조대리석 내 상기 아크릴계 단량체는 1-6중량%, 또는 1-5중량%로 포함될 수 있다.
- [46] 이렇게 제조된 본 발명의 인조대리석은 내광성(ΔE)이 1.0-5.0일 수 있다. 상기 내광성은 UV 조사(UV 광량: 0.6 W/m², 온도: 50°C) 1000시간 후 색변화(ΔE)로 측정될 수 있다. 본 발명의 인조대리석은 상기 범위 내의 내광성을 가짐으로써 실외 건축장식재로도 적용 가능한 효과가 있다. 이 때, 인조대리석의 경화도, 흡수율 및 굴곡강도 등을 포함하는 기본 물성의 값을 변화시키지 않으면서 상기 범위의 내광성을 갖기 위해서는 상기 인조대리석 내에 포함되는 각 성분이 본 발명의 수치 범위 내의 범위로 포함되어야만 한다.
- [47] 또한, 본 발명의 인조대리석은 경화도가 97% 이상일 수 있다. 상기 경화도는 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 측정될 수 있다. 본 발명의 인조대리석은 상기 범위의 경화도를 가짐으로써, 물성이 우수하고 미경화 단량체로 인해 발생하는 냄새가 없어 작업자의 작업성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.
- [48] 또한, 본 발명의 인조대리석은 흡수율이 0.1% 이하일 수 있다. 상기 흡수율은

ASTM C97 규격에 따라 측정될 수 있다. 본 발명의 인조대리석은 상기 범위의 흡수율을 가짐으로써 수시로 수분에 노출되는 주방 상판이나 실외 건축장식재 등으로 적용 가능한 효과가 있다.

[49] 또한, 본 발명의 인조대리석은 굴곡강도가 70-100Mpa 또는 70-90Mpa일 수 있다. 상기 굴곡강도는 ASTM D790 규격에 따라 측정할 수 있다. 본 발명의 인조대리석은 상기 범위의 굴곡강도를 가짐으로써 기계적 물성이 우수한 효과가 있다.

[50]

[51] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[52]

[53] <실시예>

[54] 실시예 1

[55] 불포화 폴리에스테르 수지 65중량%, 스티렌 17.5중량% 및 메틸메타크릴레이트 17.5중량%로 이루어진 수지 혼합물 100중량부에, 경화제 1.5중량부, 경화촉매 0.2중량부, 결합제 2중량부를 혼합하여 제조된 바인더 10중량%와 천연 석영(10 μ m-0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 및 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 석영 입자를 5: 4: 1의 중량비로 혼합한 혼합물) 90중량%를 혼합한 후, 몰드에 투입하여 진공 조건 하에서 상하 진동으로 3분간 진동시키면서 압력을 가해 판 형태로 성형 후, 오븐에서 120 $^{\circ}$ C에서 경화시켜 실시예 1의 인조대리석을 제조하였다.

[56]

[57] 실시예 2

[58] 불포화 폴리에스테르 수지 65중량%, 스티렌 8.75중량% 및 메틸메타크릴레이트 26.25중량%로 이루어진 수지 혼합물 100중량부에, 경화제 1.5중량부, 경화촉매 0.2중량부, 결합제 2중량부를 혼합하여 제조된 바인더 10중량%와 천연 석영(10 μ m-0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 및 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 석영 입자를 5: 4: 1의 중량비로 혼합한 혼합물) 90중량%를 혼합한 후, 몰드에 투입하여 진공 조건 하에서 상하 진동으로 3분간 진동시키면서 압력을 가해 판 형태로 성형 후, 오븐에서 120 $^{\circ}$ C에서 경화시켜 실시예 2의 인조대리석을 제조하였다.

[59]

[60] 실시예 3

[61] 불포화 폴리에스테르 수지 75중량%, 스티렌 12.5중량% 및 메틸메타크릴레이트 12.5중량%로 이루어진 수지 혼합물 100중량부에, 경화제 1.5중량부, 경화촉매 0.2중량부, 결합제 2중량부를 혼합하여 제조된

바인더 10중량%와 천연 석영($10\mu\text{m}$ -0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 및 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 석영 입자를 5: 4: 1의 중량비로 혼합한 혼합물) 90중량%를 혼합한 후, 몰드에 투입하여 진공 조건 하에서 상하 진동으로 3분간 진동시키면서 압력을 가해 판 형태로 성형 후, 오븐에서 120 °C에서 경화시켜 실시예 3의 인조대리석을 제조하였다.

[62]

[63] 실시예 4

[64] 불포화 폴리에스테르 수지 75중량%, 스티렌 6.25중량% 및 메틸메타크릴레이트 18.75중량%로 이루어진 수지 혼합물 100중량부에, 경화제 1.5중량부, 경화촉매 0.2중량부, 결합제 2중량부를 혼합하여 제조된 바인더 10중량%와 천연 석영($10\mu\text{m}$ -0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 및 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 석영 입자를 5: 4: 1의 중량비로 혼합한 혼합물) 90중량%를 혼합한 후, 몰드에 투입하여 진공 조건 하에서 상하 진동으로 3분간 진동시키면서 압력을 가해 판 형태로 성형 후, 오븐에서 120 °C에서 경화시켜 실시예 4의 인조대리석을 제조하였다.

[65]

[66] 실시예 5

[67] 불포화 폴리에스테르 수지 55중량%, 스티렌 22.5중량% 및 메틸메타크릴레이트 22.5중량%로 이루어진 수지 혼합물 100중량부에, 경화제 1.5중량부, 경화촉매 0.2중량부, 결합제 2중량부를 혼합하여 제조된 바인더 10중량%와 천연 석영($10\mu\text{m}$ -0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 및 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 석영입자를 5: 4: 1의 중량비로 혼합한 혼합물) 90중량%를 혼합한 후, 몰드에 투입하여 진공 조건 하에서 상하 진동으로 3분간 진동시키면서 압력을 가해 판 형태로 성형 후, 오븐에서 120 °C에서 경화시켜 실시예 5의 인조대리석을 제조하였다.

[68]

[69] 실시예 6

[70] 불포화 폴리에스테르 수지 55중량%, 스티렌 11.25중량% 및 메틸메타크릴레이트 33.75중량%로 이루어진 수지 혼합물 100중량부에, 경화제 1.5중량부, 경화촉매 0.2중량부, 결합제 2중량부를 혼합하여 제조된 바인더 10중량%와 천연 석영($10\mu\text{m}$ -0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 및 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 석영 입자를 5: 4: 1의 중량비로 혼합한 혼합물) 90중량%를 혼합한 후, 몰드에 투입하여 진공 조건 하에서 상하 진동으로 3분간 진동시키면서 압력을 가해 판 형태로 성형 후, 오븐에서 120 °C에서 경화시켜 실시예 6의 인조대리석을 제조하였다.

[71]

[72] 비교예 1

[73] 불포화 폴리에스테르 수지 65중량% 및 스티렌 35중량%로 이루어진 수지

혼합물 100중량부에, 경화제 1.5중량부, 경화촉매 0.2중량부, 결합제 2중량부를 혼합하여 제조된 바인더 10중량%와 천연 석영($10\mu\text{m}$ -0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 및 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 석영 입자를 5: 4: 1의 중량비로 혼합한 혼합물) 90중량%를 혼합한 후, 몰드에 투입하여 진공 조건 하에서 상하 진동으로 3분간 진동시키면서 압력을 가해 판 형태로 성형 후, 오븐에서 120 °C에서 경화시켜 비교예 1의 인조대리석을 제조하였다.

[74]

[75] 비교예 2

[76] 불포화 폴리에스테르 수지 65중량%, 스티렌 26.25중량% 및 메틸메타크릴레이트 8.75중량%로 이루어진 수지 혼합물 100중량부에, 경화제 1.5중량부, 경화촉매 0.2중량부, 결합제 2중량부를 혼합하여 제조된 바인더 10중량%와 천연 석영($10\mu\text{m}$ -0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 및 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 석영 입자를 5: 4: 1의 중량비로 혼합한 혼합물) 90중량%를 혼합한 후, 몰드에 투입하여 진공 조건 하에서 상하 진동으로 3분간 진동시키면서 압력을 가해 판 형태로 성형 후, 오븐에서 120 °C에서 경화시켜 비교예 2의 인조대리석을 제조하였다.

[77]

[78] 비교예 3

[79] 불포화 폴리에스테르 수지 65중량% 및 메틸메타크릴레이트 35중량%로 이루어진 수지 혼합물 100중량부에, 경화제 1.5중량부, 경화촉매 0.2중량부, 결합제 2중량부를 혼합하여 제조된 바인더 10중량%와 천연 석영($10\mu\text{m}$ -0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 및 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 석영 입자를 5: 4: 1의 중량비로 혼합한 혼합물) 90중량%를 혼합한 후, 몰드에 투입하여 진공 조건 하에서 상하 진동으로 3분간 진동시키면서 압력을 가해 판 형태로 성형 후, 오븐에서 120 °C에서 경화시켜 비교예 3의 인조대리석을 제조하였다.

[80]

[81] 비교예 4

[82] 불포화 폴리에스테르 수지 80중량% 및 스티렌 20중량%로 이루어진 수지 혼합물 100중량부에, 경화제 1.5중량부, 경화촉매 0.2중량부, 결합제 2중량부를 혼합하여 제조된 바인더 10중량%와 천연 석영($10\mu\text{m}$ -0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 및 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 석영 입자를 5: 4: 1의 중량비로 혼합한 혼합물) 90중량%를 혼합한 후, 몰드에 투입하여 진공 조건 하에서 상하 진동으로 3분간 진동시키면서 압력을 가해 판 형태로 성형 후, 오븐에서 120 °C에서 경화시켜 비교예 4의 인조대리석을 제조하였다.

[83]

[84] 비교예 5

[85] 불포화 폴리에스테르 수지 80중량%, 스티렌 10중량% 및 메틸메타크릴레이트

10중량%로 이루어진 수지 혼합물 100중량부에, 경화제 1.5중량부, 경화촉매 0.2중량부, 결합제 2중량부를 혼합하여 제조된 바인더 10중량%와 천연 석영($10\mu\text{m}$ -0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 및 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 석영 입자를 5: 4: 1의 중량비로 혼합한 혼합물) 90중량%를 혼합한 후, 몰드에 투입하여 진공 조건 하에서 상하 진동으로 3분간 진동시키면서 압력을 가해 판 형태로 성형 후, 오븐에서 120 °C에서 경화시켜 비교예 5의 인조대리석을 제조하였다.

[86]

[87] 비교예 6

[88] 불포화 폴리에스테르 수지 80중량%, 스티렌 5중량% 및 메틸메타크릴레이트 15중량%로 이루어진 수지 혼합물 100중량부에, 경화제 1.5중량부, 경화촉매 0.2중량부, 결합제 2중량부를 혼합하여 제조된 바인더 10중량%와 천연 석영($10\mu\text{m}$ -0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 및 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 석영 입자를 5: 4: 1의 중량비로 혼합한 혼합물) 90중량%를 혼합한 후, 몰드에 투입하여 진공 조건 하에서 상하 진동으로 3분간 진동시키면서 압력을 가해 판 형태로 성형 후, 오븐에서 120 °C에서 경화시켜 비교예 6의 인조대리석을 제조하였다.

[89]

[90] 비교예 7

[91] 불포화 폴리에스테르 수지 80중량% 및 메틸메타크릴레이트 20중량%로 이루어진 수지 혼합물 100중량부에, 경화제 1.5중량부, 경화촉매 0.2중량부, 결합제 2중량부를 혼합하여 제조된 바인더 10중량%와 천연 석영($10\mu\text{m}$ -0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 및 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 석영 입자를 5: 4: 1의 중량비로 혼합한 혼합물) 90중량%를 혼합한 후, 몰드에 투입하여 진공 조건 하에서 상하 진동으로 3분간 진동시키면서 압력을 가해 판 형태로 성형 후, 오븐에서 120 °C에서 경화시켜 비교예 7의 인조대리석을 제조하였다.

[92]

[93] 비교예 8

[94] 불포화 폴리에스테르 수지 50중량% 및 스티렌 50중량%로 이루어진 수지 혼합물 100중량부에, 경화제 1.5중량부, 경화촉매 0.2중량부, 결합제 2중량부를 혼합하여 제조된 바인더 10중량%와 천연 석영($10\mu\text{m}$ -0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 및 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 석영 입자를 5: 4: 1의 중량비로 혼합한 혼합물) 90중량%를 혼합한 후, 몰드에 투입하여 진공 조건 하에서 상하 진동으로 3분간 진동시키면서 압력을 가해 판 형태로 성형 후, 오븐에서 120 °C에서 경화시켜 비교예 8의 인조대리석을 제조하였다.

[95]

[96] 비교예 9

[97] 불포화 폴리에스테르 수지 50중량%, 스티렌 25중량% 및 메틸메타크릴레이트 25중량%로 이루어진 수지 혼합물 100중량부에, 경화제 1.5중량부, 경화촉매 0.2중량부, 결합제 2중량부를 혼합하여 제조된 바인더 10중량%와 천연 석영($10\mu\text{m}$ -0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 및 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 석영 입자를 5: 4: 1의 중량비로 혼합한 혼합물) 90중량%를 혼합한 후, 몰드에 투입하여 진공 조건 하에서 상하 진동으로 3분간 진동시키면서 압력을 가해 판 형태로 성형 후, 오븐에서 120 °C에서 경화시켜 비교예 9의 인조대리석을 제조하였다.

[98]

[99] 비교예 10

[100] 불포화 폴리에스테르 수지 50중량%, 스티렌 12.5중량% 및 메틸메타크릴레이트 37.5중량%로 이루어진 수지 혼합물 100중량부에, 경화제 1.5중량부, 경화촉매 0.2중량부, 결합제 2중량부를 혼합하여 제조된 바인더 10중량%와 천연 석영($10\mu\text{m}$ -0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 및 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 석영 입자를 5: 4: 1의 중량비로 혼합한 혼합물) 90중량%를 혼합한 후, 몰드에 투입하여 진공 조건 하에서 상하 진동으로 3분간 진동시키면서 압력을 가해 판 형태로 성형 후, 오븐에서 120 °C에서 경화시켜 비교예 10의 인조대리석을 제조하였다.

[101]

[102] 비교예 11

[103] 불포화 폴리에스테르 수지 50중량% 및 메틸메타크릴레이트 50중량%로 이루어진 수지 혼합물 100중량부에, 경화제 1.5중량부, 경화촉매 0.2중량부, 결합제 2중량부를 혼합하여 제조된 바인더 10중량%와 천연 석영($10\mu\text{m}$ -0.1mm(d1), 0.1-0.3mm(d2) 및 0.3-0.7mm(d3)의 입경을 갖는 천연 석영 입자를 5: 4: 1의 중량비로 혼합한 혼합물) 90중량%를 혼합한 후, 몰드에 투입하여 진공 조건 하에서 상하 진동으로 3분간 진동시키면서 압력을 가해 판 형태로 성형 후, 오븐에서 120 °C에서 경화시켜 비교예 11의 인조대리석을 제조하였다.

[104]

[105] <시험예>

[106] 상기 실시예들 및 비교예들의 인조대리석의 내광성, 경화도, 냄새, 흡수율, 굴곡강도 및 인조대리석 제조 전 실시예들 및 비교예들의 바인더 점도를 측정 한 결과는 하기 표 1과 같다.

[107] -내광성은 UV 조사(UV 광량 : 0.6 W/m², 온도 : 50°C) 1000시간 후 색변화(ΔE)를 분광측색계(코니카미놀타 CM-3500D)를 이용하여 측정하였다.

[108] -경화도는 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 측정하였다.

[109] -냄새는 제품 제작 후 몰드에서 꺼낼 때의 냄새 발생 유무로 판단하였다.

[110] -흡수율은 ASTM C97 규격에 따라 측정하였다.

- [111] -굴곡강도는 ASTM D790 규격에 따라 측정하였다.
- [112] -바인더의 점도는 25°C에서 브룩필드 점도계(60rpm, spindle)를 이용하여 측정하였다.
- [113]

[114] [표1]

	바인더			내광성 (ΔE)	경화도 (%)	냄새	흡수율 (%)	굴곡강 도 (MPa)	바인 더의 점도(2 5°C, Poise)
	UPE(w t%)	Styrene (wt%)	MMA(wt%)						
실시 예 1	65	17.5	17.5	3.3	99.5%	무	0.04%	78	5.8
실시 예 2	65	8.75	26.25	1.8	99.0%	무	0.04%	76	5.8
실시 예 3	75	12.5	12.5	4.0	99.0%	무	0.05%	75	7.1
실시 예 4	75	6.25	18.75	3.7	98.4%	무	0.05%	73	7.1
실시 예 5	55	22.5	22.5	4.3	99.0%	무	0.05%	75	3.0
실시 예 6	55	11.25	33.75	4.6	98.5%	무	0.05%	73	3.0
비교 예 1	65	35		6.9	99.9%	무	0.04%	75	5.8
비교 예 2	65	26.25	8.75	5.8	99.7%	무	0.04%	76	5.8
비교 예 3	65		35	1.7	94.0%	유	0.1%	66	5.8
비교 예 4	80	20		8.2	96.0%	유	0.5%	68	11
비교 예 5	80	10	10	5.0	95.0%	유	0.5%	68	11
비교 예 6	80	5	15	3.1	94.5%	유	0.5%	64	11
비교 예 7	80		20	3.0	92.0%	유	0.7%	61	11
비교 예 8	50	50		9.0	94.0%	유	0.6%	65	1.8

비교 예 9	50	25	25	5.5	93.5%	유	0.6%	64	1.8
비교 예 10	50	12.5	37.5	3.7	93.0%	유	0.6%	64	1.8
비교 예 11	50		50	3.5	90.5%	유	0.8%	60	1.8

- [115] -인조대리석 : 천연석영 90wt%, 바인더 10wt% -UPE : unsaturated polyester resin, 중량평균분자량 : 4,000-6,000g/mol
- [116] -MMA : Methyl methacrylate
- [117]
- [118] 상기 표 1에서 확인되는 바와 같이 불포화 폴리에스테르 수지와 혼합되는 단량체로 스티렌만을 포함하거나 스티렌을 아크릴계 단량체 보다 더 많이 포함한 는 비교예 1, 비교예 2, 비교예 4, 비교예 8의 경우 실시예들에 비해 인조 대리석의 내광성이 저하되는 것을 확인할 수 있다.
- [119] 또한, 불포화 폴리에스테르 수지와 혼합되는 단량체로 아크릴계 단량체만을 포함한 비교예 3, 비교예 7, 비교예 11의 경우 실시예들에 비해 인조 대리석의 경화도가 저하되고 냄새가 나는 것을 확인할 수 있다.
- [120] 또한, 수지 혼합물 내 불포화 폴리에스테르 수지가 80중량% 이상으로 포함된 비교예 4 내지 7은 실시예들에 비해 바인더의 점도가 높아 천연 광물 입자와의 혼합이 어렵고 인조 대리석의 흡수율이 높고 경화도 및 굴곡강도가 낮아 물성이 저하되고 냄새가 나는 등 문제점이 있음을 확인할 수 있다.
- [121] 또한, 바인더 내 불포화 폴리에스테르 수지가 50중량% 이하로 포함된 비교예 8 내지 11은 실시예들에 비해 바인더의 점도가 낮고 인조 대리석의 흡수율이 높고 경화도 및 굴곡강도가 낮아 물성이 저하되고 냄새가 나는 것을 확인할 수 있다.
- [122]

청구범위

- [청구항 1] 천연 광물 입자 85-95중량%와 바인더 5-15%중량을 포함하는 인조대리석으로, 상기 바인더는 불포화 폴리에스테르 수지 55-75중량%, 비닐방향족 단량체 5-22.5% 및 아크릴계 단량체 12.5-36중량%로 이루어진 수지 혼합물을 포함하고, 상기 비닐방향족 단량체 및 상기 아크릴계 단량체의 중량비는 1:1-1:4이되, 상기 인조대리석은 QUV 1000시간 기준 색변화(ΔE)가 1.0-5.0인 것인 인조대리석.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 천연 광물 입자는 분쇄된 석영(quartz), 규암(quartzite), 규사(silica sand), 화강암(granite) 및 반암(porphry) 중 선택된 1종 또는 2종 이상인 것인 인조대리석.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 천연 광물 입자는 10 μ m-3mm의 입경을 가지는 것인 인조대리석.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 불포화 폴리에스테르 수지의 중량평균분자량은 1,000-10,000 g/mol인 것인 인조대리석.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 비닐방향족 단량체는 스티렌인 것인 인조대리석.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 아크릴계 단량체는 메틸메타크릴레이트이되, 상기 아크릴계 단량체는 1-6중량% 포함되는 것인 인조대리석.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 인조대리석의 경화도가 97% 이상인 것인 인조대리석.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 인조대리석의 흡수율이 0.1% 이하인 것인 인조대리석.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 인조대리석의 굴곡강도가 70-100Mpa인 것인 인조대리석.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/008836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 26/18(2006.01)i, C04B 24/04(2006.01)i, C04B 14/06(2006.01)i, C04B 14/28(2006.01)i, C04B 20/02(2006.01)i, C04B 103/54(2006.01)n, C04B 111/54(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 26/18; B29C 43/02; C04B 14/04; C04B 14/24; C04B 26/06; C04B 26/14; C04B 28/24; C08F 283/01; C08J 5/00; C04B 24/04; C04B 14/06; C04B 14/28; C04B 20/02; C04B 103/54; C04B 111/54

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: marble, artificial marble, scagliola, natural mineral, unsaturated polyester, styrene, acrylic monomer, methyl methacrylate, color change, chrominance, ΔE , anti-discoloration, light resistance

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-121238 A (DAINIPPON INK & CHEM INC.) 23 April 2002 See paragraphs [0005], [0033]-[0034], [0038], [0054]-[0057], [0073]; and claims 6, 7, 9, 10.	1-9
Y	JP 2002-003261 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND., CO., LTD.) 09 January 2002 See paragraph [0020]; and claims 1-6.	1-9
A	KR 10-2012-0017486 A (LG HAUSYS, LTD.) 29 February 2012 See paragraphs [0041]-[0047].	1-9
A	KR 10-0562634 B1 (LG CHEM, LTD.) 20 March 2006 See paragraphs [0029]-[0032]; and claim 2.	1-9
A	KR 10-0715606 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 10 May 2007 See claims 1-9.	1-9



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

14 DECEMBER 2018 (14.12.2018)

Date of mailing of the international search report

14 DECEMBER 2018 (14.12.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/008836

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2002-121238 A	23/04/2002	NONE	
JP 2002-003261 A	09/01/2002	NONE	
KR 10-2012-0017486 A	29/02/2012	CN 103068769 A	24/04/2013
		EP 2606014 A2	26/06/2013
		JP 2013-534206 A	02/09/2013
		KR 10-1265882 B1	20/05/2013
		US 2013-0168891 A1	04/07/2013
		WO 2012-023825 A2	23/02/2012
		WO 2012-023825 A3	07/06/2012
KR 10-0562634 B1	20/03/2006	CN 1921991 A	28/02/2007
		EP 1861231 A1	05/12/2007
		JP 2007-528337 A	11/10/2007
		JP 4550055 B2	22/09/2010
		KR 10-0555441 B1	24/02/2006
		US 2006-0217033 A1	28/09/2006
		US 2009-0045540 A1	19/02/2009
		US 7500899 B2	10/03/2009
		US 7935281 B2	03/05/2011
		WO 2006-101296 A1	28/09/2006
KR 10-0715606 B1	10/05/2007	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C04B 26/18(2006.01)i, C04B 24/04(2006.01)i, C04B 14/06(2006.01)i, C04B 14/28(2006.01)i, C04B 20/02(2006.01)i, C04B 103/54(2006.01)n, C04B 111/54(2006.01)n

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C04B 26/18; B29C 43/02; C04B 14/04; C04B 14/24; C04B 26/06; C04B 26/14; C04B 28/24; C08F 283/01; C08J 5/00; C04B 24/04; C04B 14/06; C04B 14/28; C04B 20/02; C04B 103/54; C04B 111/54

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: 대리석, 인공대리석, 인조대리석, 천연 광물, 불포화 폴리에스테르, 스티렌, 아크릴계 단량체, 메틸메타크릴레이트, 색변화, 색차, ΔE, 내변색성, 내광성

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2002-121238 A (DAINIPPON INK & CHEM INC.) 2002.04.23 단락 [0005], [0033]-[0034], [0038], [0054]-[0057], [0073]; 및 청구항 6, 7, 9, 10 참조.	1-9
Y	JP 2002-003261 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND., CO., LTD.) 2002.01.09 단락 [0020]; 및 청구항 1-6 참조.	1-9
A	KR 10-2012-0017486 A ((주)엘지하우시스) 2012.02.29 단락 [0041]-[0047] 참조.	1-9
A	KR 10-0562634 B1 (주식회사 엘지화학) 2006.03.20 단락 [0029]-[0032]; 및 청구항 2 참조.	1-9
A	KR 10-0715606 B1 (제일모직주식회사) 2007.05.10 청구항 1-9 참조.	1-9

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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 12월 14일 (14.12.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 12월 14일 (14.12.2018)

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



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2002-121238 A	2002/04/23	없음	
JP 2002-003261 A	2002/01/09	없음	
KR 10-2012-0017486 A	2012/02/29	CN 103068769 A EP 2606014 A2 JP 2013-534206 A KR 10-1265882 B1 US 2013-0168891 A1 WO 2012-023825 A2 WO 2012-023825 A3	2013/04/24 2013/06/26 2013/09/02 2013/05/20 2013/07/04 2012/02/23 2012/06/07
KR 10-0562634 B1	2006/03/20	CN 1921991 A EP 1861231 A1 JP 2007-528337 A JP 4550055 B2 KR 10-0555441 B1 US 2006-0217033 A1 US 2009-0045540 A1 US 7500899 B2 US 7935281 B2 WO 2006-101296 A1	2007/02/28 2007/12/05 2007/10/11 2010/09/22 2006/02/24 2006/09/28 2009/02/19 2009/03/10 2011/05/03 2006/09/28
KR 10-0715606 B1	2007/05/10	없음	