

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 6월 24일 (24.06.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/071314 A2

- (51) 국제특허분류:
C08J 3/12 (2006.01) C08L 33/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/007275
- (22) 국제출원일: 2009년 12월 7일 (07.12.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2008-0127515 2008년 12월 15일 (15.12.2008) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.)** [KR/KR]; 경상북도 구미시 공단동 290, 730-710 Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **손창호 (SON, Chang Ho)** [KR/KR]; 전라남도 여수시 신기동 90 제일모직 사택 10 동 305 호, 555-803 Jeollanam-do (KR).
- (74) 대리인: **최덕규 (CHOI, Duk Kyu)** 등; 서울특별시 강남구 역삼동 648-23 여삼빌딩 3층, 135-748 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

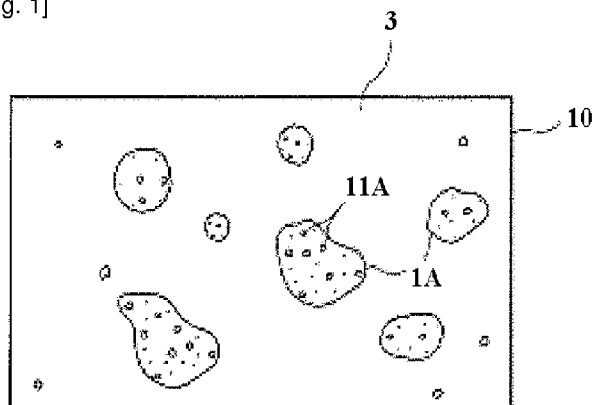
공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: MARBLE CHIPS FOR AN ARTIFICIAL MARBLE, MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND ARTIFICIAL MARBLE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 인조대리석용 마블칩, 그 제조방법 및 이를 포함하는 인조대리석

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention provides marble chips produced by hardening resin compositions containing binders and reactive monomers, wherein said binders contain halogenated alkoxyated diacrylate oligomers. The marble chips of the present invention can be formed into a uniform pattern, regardless of the time taken for hardening or molding. Therefore, an artificial marble using the marble chips of the present invention may have an outer appearance and texture the same as those of engineered stone, and also present thermoformability and workability characteristics which are advantages of an artificial acrylic marble.

(57) 요약서: 본 발명의 마블칩은 바인더와 반응성 모노머를 포함하는 수지 조성물을 경화시켜 형성되며, 상기 바인더는 할로겐화 알콕시레이트 디아크릴레이트 올리고머를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 마블칩은 경화시간이나 성형시간에 구애없이 균일한 패턴을 구현할 수 있어 이를 이용한 인조대리석은 엔지니어드 스톤과 동일한 외관과 질감을 가지고, 아크릴계 인조대리석의 장점인 열성형성, 가공성을 가질 수 있다.

WO 2010/071314 A2

명세서

발명의 명칭: 인조대리석용 마블칩, 그 제조방법 및 이를 포함하는 인조대리석

기술분야

- [1] 본 발명은 인조대리석용 마블칩, 그 제조방법 및 이를 포함하는 인조대리석에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 인조대리석의 무늬를 발현하는 마블칩에 할로젠화 알콕시레이티드 디아크릴레이트 올리고머를 포함하는 바인더를 적용함으로써, 모재와의 결합력이 우수하고 모재와 동일 또는 유사한 비중과 동일 또는 유사한 마모특성과 고비중, 고굴절율, 고투명성을 갖는 마블칩 및 이를 포함하는 인조대리석에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 일반적으로 인조 대리석은 구성하는 레진(resin)에 따라 크게 아크릴계와 불포화 폴리에스테르계의 두 종류로 구분된다. 이중 아크릴계 인조 대리석은 우수한 외관, 부드러운 감촉, 우수한 내후성 등과 같은 특성을 지녀 각종 상판 및 인테리어 소재로서 수요가 계속 증가하고 있다.
- [4] 아크릴계 인조 대리석은 메틸 메타아크릴레이트(Methyl methacrylate)와 같은 모노머와 폴리메틸 메타아크릴레이트(Polymethyl methacrylate)를 혼합한 시럽(syrub)에 무기 충전제, 색깔 및 패턴을 구현하는 마블칩을 혼합하고 중합 개시제를 용해시킨 후, 이를 적정한 온도에서 캐스팅(casting)하여 제조되는 것이 일반적이다.
- [5] 인조대리석의 다양한 색깔 및 패턴을 구현하기 위해 다양한 종류의 마블칩이 투입된다. 특히 인조대리석은 용도의 특성상 마블칩에 의해 구현되는 외관이 상품 가치에 큰 영향을 미친다.
- [6] 마블칩은 아크릴계 인조대리석과 비슷한 방법에 의해 판상으로 경화한 다음, 파쇄하여 다양한 입도로 얻을 수 있으며, 통상 매트릭스와 동일한 재질인 아크릴계가 사용된다.
- [7] 최근에는 투박한 인조대리석에 경쾌하고 세련된 느낌을 주거나 보석과 같은 느낌을 부여하기 위해 투명한 마블칩이 사용되고 있으며, 최근 그 수요가 늘고 있는 추세이다.
- [8] 현재까지 상업화되어 있는 투명한 마블칩을 사용한 인조대리석은 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)계 수지나 불포화 폴리에스테르 수지를 마블칩으로 사용하여 제조된 것이다. 그런데, 상기 PMMA계 수지나 불포화 폴리에스테르 수지로 제조된 투명칩들은 비중이 1.15~1.24로서, 모재(matrix)의 비중보다 낮아 인조대리석 제조시, 투명칩이 모두 상층부로 뜨는 현상이 발생하여 전혀 표층부에 투명칩이 존재하지 않거나, 균일한 칩 분포가 불가능한

문제점이 있다. 또한 표면부에 투명한 칩 분포를 갖는 인조대리석을 제조하려면 칩의 사용량을 모재의 약 2배 이상 투입해야 하는 단점이 있으며, 이로 인해 인조대리석의 두께를 조정하기 어려운 또 다른 문제점이 있다.

[9] 따라서, 비중을 모재의 수준으로 높이기 위해서는 알미늄트리하이드레이트, 황산바륨, 실리카 등의 무기 충전제를 첨가하여야 하는데, 이러한 무기 충전제가 첨가될 경우, 투명성이 현저히 떨어지는 문제점이 있다.

[10] 한편, 석영 및 규사, 그리고 수정등과 같은 천연실리카 광물이나 유리나 용융유리 등의 유리질화한 실리카화합물과 같은 투명한 성상의 칩을 이용하여 제조할 수 있는 엔지니어드 스톤(e-stone) 형태의 인조대리석은 칩 투명성에서는 장점이 있으나, 칩의 침강성 및 칩 샌딩성 등의 문제로 기존의 연속생산방식인 아크릴계 인조대리석 생산에서는 생산을 할 수가 없다.

[11] 그 이유는 모재인 아크릴화합물과 무늬나 패턴을 나타내는 칩인 실리카 및 실리카화합물의 모오스 경도가 달라서 판재 제조후 샌딩성의 차이로 인해 평활도가 나오지 않는 문제를 가지고 있다.

[12] 따라서 인조대리석의 투명 칩은 고굴절을 뿐만 아니라, 비중을 모재와 동일 또는 유사하게 조정하여 성형시간에 구애없이 칩이 가라앉지 않도록 조절하여 경화시간과는 상관없이 일정한 패턴을 가질 수 있어야 하고, 모재와 동일한 연마성을 가져 인조대리석으로 제조후 평탄성과 평활성이 동시에 만족해야 할 것이 요구된다.

[13] 본 발명자는 상기의 문제점을 해소하기 위하여, 할로젠화 알콕시레이티드 디아크릴레이트 올리고머를 포함하는 바인더와 반응성 모노머를 포함하는 수지 조성물을 경화시킴으로써, 모재와의 결합력이 우수하고 모재와 동일 또는 유사한 비중과 동일 또는 유사한 마모특성과 고비중, 고굴절을, 고투명성을 갖는 마블칩 및 이를 이용한 인조대리석을 개발하기에 이른 것이다.

[14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[15] 본 발명의 목적은 1.45 내지 1.75의 비중을 가지는 마블칩 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[16] 본 발명의 다른 목적은 경화시간이나 성형시간에 구애없이 균일한 패턴을 구현할 수 있는 마블칩 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[17] 본 발명의 또 다른 목적은 투명성 및 굴절율이 우수한 마블칩 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[18] 본 발명의 또 다른 목적은 샌딩성 및 모오스경도가 모재(matrix)와 동일한 마블칩 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[19] 본 발명의 또 다른 목적은 모재와의 결합력이 우수한 마블칩 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

- [20] 본 발명의 또 다른 목적은 입체적 질감을 나타낼 수 있는 마블칩 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [21] 본 발명의 또 다른 목적은 안료 분산성과 매트릭스와의 결합성이 우수하여 컨케이브 현상이 없는 마블칩 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [22] 본 발명의 또 다른 목적은 내약품성이 우수한 마블칩 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [23] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 마블칩을 적용함으로써, 엔지니어드 스톤과 동일한 외관과 질감을 가질 수 있는 인조대리석을 제공하기 위한 것이다.
- [24] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 마블칩을 적용함으로써, 연속 생산이 가능한 인조대리석을 제공하기 위한 것이다.
- [25] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 마블칩을 적용함으로써, 열가공성이 우수한 인조대리석을 제공하기 위한 것이다.
- [26] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 마블칩을 적용함으로써, 평활성이 우수한 인조대리석을 제공하기 위한 것이다.
- [27] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

[28]

과제 해결 수단

- [29] 본 발명의 하나의 관점은 마블칩에 관한 것이다. 상기 마블칩은 바인더와 반응성 모노머를 포함하는 수지 조성물을 경화시켜 형성된 것으로, 상기 바인더는 할로겐화 알콕시레이트 디(메타)아크릴레이트 올리고머를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [30] 한 구체예에서, 상기 수지 조성물은 바인더 50 내지 90 중량부 및 반응성 모노머 10 내지 50 중량부를 포함할 수 있다. 다른 구체예에서, 상기 바인더는 할로겐화 우레탄아크릴레이트 또는 할로겐화 에폭시아크릴레이트를 더 포함할 수 있으며, 이들의 혼합물도 포함될 수 있다. 상기 할로겐화 우레탄 아크릴레이트의 수평균분자량은 900 내지 4,000일 수 있다. 또한 상기 할로겐화 에폭시아크릴레이트의 수평균분자량은 600 내지 3,500일 수 있다.
- [31] 상기 반응성 모노머는 방향족 비닐계 모노머, 방향족 디비닐계 모노머, 이들의 다이머, 알킬 또는 할로겐 치환된 방향족 비닐계 모노머, C₁-C₂₀ 알킬(메타)아크릴레이트, C₆-C₂₀ 아릴(메타)아크릴레이트, 하이드록시 함유(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, C₆-C₂₀ 아릴프탈레이트, C₆-C₂₀ 아릴카르보네이트 등을 포함할 수 있다. 구체예에서는 상기 반응성 모노머는 스티렌 모노머, 브로모 스티렌, 비닐톨루엔, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 옥실(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 옥타데실(메타)아크릴레이트, 메틸사이클로헥실(메타)아크릴레이트,

이소보닐(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트,
 벤질(메타)아크릴레이트, 클로로페닐(메타)아크릴레이트,
 메톡시페닐(메타)아크릴레이트, 브로모페닐(메타)아크릴레이트,
 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,2-프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트,
 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,3-프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트,
 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,5-펜탄디올디(메타)아크릴레이트,
 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트,
 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트,
 디프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디알릴테레프탈레이트,
 이알릴프탈레이트, 디알릴카르보네이트, 디비닐벤젠, 알파메틸렌스티렌,
 알파메틸렌스티렌다이머, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트,
 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트,
 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트,
 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 에폭시에틸아크릴레이트,
 글리시딜(메타)아크릴산의 에폭시아크릴레이트,
 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 글리세린트리(메타)아크릴레이트,
 메틸프로판디올디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트
 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택될 수 있다.

- [32] 상기 수지 조성물은 착색제, 소포제, 커플링제, 자외선흡수제, 광확산제, 중합억제제, 대전방지제, 난연제, 열안정제 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [33] 다른 구체예에서는 상기 수지 조성물은 제2 마블칩을 더 포함하여 마블칩 내부에 제2 마블칩이 형성된 칩인칩 형태일 수 있다.
- [34] 또 다른 구체예에서는 상기 수지 조성물은 색상 또는 투명성이 다른 제2 수지 조성물을 더 포함할 수 있다. 상기 제2 수지 조성물은 제2 바인더와 제2 반응성 모노머를 포함하고, 상기 제2 바인더는 할로젠화 알콕시레이티드 디(메타)아크릴레이트 올리고머, 할로젠화 우레탄아크릴레이트, 할로젠화 에폭시아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택될 수 있다.
- [35] 한 구체예에서 상기 마블칩은 비중이 1.45 내지 1.75이다. 바람직하게는 상기 마블칩은 비중이 1.50 내지 1.70이다.
- [36] 상기 구체예에서 상기 마블칩은 굴절률이 25 °C에서 ABBE 굴절계 (3T)로 측정한 굴절률이 1.55~1.75일 수 있다.
- [37] 본 발명의 다른 관점은 상기 마블칩을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 할로젠화 알콕시레이티드 디(메타)아크릴레이트 올리고머를 포함하는 바인더에 반응성 모노머를 혼합하여 수지 조성물을 제조하는 단계; 상기 수지 조성물을 경화시켜 경화물을 제조하는 단계; 및 상기 경화물을 파쇄하는 단계를 포함하여 이루어진다.
- [38] 한 구체예에서, 상기 경화물을 직경 또는 최대 대각선길이를 0.1 내지 30 mm로

- 파쇄할 수 있다. 이 경우에는 상기 경화물에 금속을 증착시킨 후 파쇄할 수 있다.
- [39] 상기 바인더는 할로젠화 우레탄아크릴레이트, 할로젠화 에폭시아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [40] 또한, 상기 수지 조성물에 착색제, 소포제, 커플링제, 자외선흡수제, 광확산제, 중합억제제, 대전방지제, 난연제, 열안정제 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 더 첨가할 수 있다.
- [41] 한 구체예에서는 상기 수지 조성물에 제2 마블칩을 더 첨가하여 마블칩 내부에 제2 마블칩이 형성된 칩인칩 형태로 제조할 수 있다.
- [42] 다른 구체예에서는 상기 제2 마블칩은 본 발명의 마블칩, 아크릴계 인조대리석 마블칩, 불포화 에스테르계 인조대리석 마블칩으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택될 수 있다.
- [43] 또 다른 구체예에서는 상기 수지 조성물은 색상 또는 투명성이 다른 제2 수지 조성물을 더 포함하여 흐름무늬 또는 다층구조를 형성할 수 있다. 상기 제2 수지 조성물은 제2 바인더와 제2 반응성 모노머를 포함하고, 상기 제2 바인더는 할로젠화 알콕시레이티드 디(메타)아크릴레이트 올리고머, 할로젠화 우레탄아크릴레이트, 할로젠화 에폭시아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택될 수 있다. 상기 색상 또는 투명성이 다른 제2 수지 조성물은 복수로 포함할 수 있다.
- [44] 본 발명의 또 다른 관점은 본 발명의 마블칩을 포함하는 인조대리석에 관한 것이다. 상기 인조대리석은 매트릭스에 마블칩이 분산되어 이루어진다. 구체예에서 상기 매트릭스는 비중이 1.52 내지 1.83이며, 마블칩은 비중이 1.45 내지 1.75이며, 매트릭스와 마블칩의 비중차는 2.0 이하일 수 있다. 상기 매트릭스는 아크릴계 시럽 및 무기충진제를 포함하는 경화성 조성물의 경화물일 수 있다.
- [45] 이하 본 발명의 구체적인 내용을 하기에 상세히 설명한다.
- [46]

도면의 간단한 설명

- [47] 제1도는 본 발명에 따른 칩인칩 형태의 마블칩을 사용한 인조대리석의 개략도이다.
- [48] 제2도는 본 발명에 따른 다층구조의 마블칩을 사용한 인조대리석의 개략도이다.
- [49]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [50] 마블칩
- [51] 본 발명의 마블칩은 바인더와 반응성 모노머를 포함하는 수지 조성물을 경화시켜 형성된 것으로, 상기 바인더는 할로젠화 알콕시레이티드 디아크릴레이트 올리고머를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [52] 상기 할로젠화 알콕시레이티드 디(메타)아크릴레이트 올리고머로는 브롬화 알콕시레이티드 비스페놀 A 디아크릴레이트, 브롬화 알콕시레이티드 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 클로로화 알콕시레이티드 비스페놀 A 디아크릴레이트, 클로로화 알콕시레이티드 비스페놀 A 디메타크릴레이트 등을 예로 들 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것을 아니다. 또한, 반복단위(-OC₂H₄-) 개수에 따라 존재하는 다양한 종류의 할로젠화 알콕시레이티드 디(메타)아크릴레이트를 사용하는 것이 가능하며 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 할로젠화 알콕시레이티드 디(메타)아크릴레이트 올리고머의 수평균분자량은 600 내지 4,500일 수 있다.
- [53] 다른 구체예에서, 상기 바인더는 할로젠화 우레탄아크릴레이트 또는 할로젠화 에폭시아크릴레이트를 더 포함할 수 있으며, 이들의 혼합물도 포함될 수 있다. 상기 할로젠화 우레탄 아크릴레이트의 수평균분자량은 900 내지 4,000일 수 있다. 또한 상기 할로젠화 에폭시 아크릴레이트의 수평균분자량은 600 내지 3,500일 수 있다. 상기 분자량 범위 미만일 경우 단위부피당 가교밀도가 높아져 딱딱(brittle)해지며, 상기 분자량 범위를 초과할 경우 가교밀도가 낮아져서 연질화될 가능성이 크며 지나치게 점도가 높아져 취급이 어려울 수 있다.
- [54] 할로젠화 우레탄아크릴레이트나 할로젠화 에폭시아크릴레이트를 혼용하여 사용할 경우, 하나의 구체예에서 상기 바인더는 할로젠화 알콕시레이티드 디(메타)아크릴레이트 올리고머 2 내지 98 중량% 및 할로젠화 우레탄아크릴레이트 2 내지 98 중량%로 사용할 수 있다. 다른 구체예에서는 상기 바인더는 할로젠화 알콕시레이티드 디(메타)아크릴레이트 올리고머 2 내지 98 중량% 및 할로젠화 에폭시아크릴레이트 2 내지 98 중량%로 사용할 수 있다. 또 다른 구체예에서는 상기 바인더는 할로젠화 알콕시레이티드 디(메타)아크릴레이트 올리고머 1 내지 98 중량%, 할로젠화 우레탄아크릴레이트 1 내지 98 중량% 및 할로젠화 에폭시아크릴레이트 1 내지 98 중량%로 사용할 수 있다.
- [55] 상기 바인더는 50 내지 90 중량부, 바람직하게는 60 내지 90 중량부, 더 바람직하게는 70 내지 90 중량부이다. 상기 반응성 모노머 10 내지 50 중량부, 바람직하게는 10 내지 40 중량부, 더 바람직하게는 10 내지 30 중량부이다. 바인더의 함량이 50 중량부 미만일 경우 고비중화 효과가 떨어지게 되며, 90 중량부를 초과하여 사용할 경우 너무 점도가 높아져 작업성이 떨어질 수 있다.
- [56] 상기 반응성 모노머는 방향족 비닐계 모노머, 방향족 디비닐계 모노머, 이들의 다이머, 알킬 또는 할로젠 치환된 방향족 비닐계 모노머, C₁-C₂₀ 알킬(메타)아크릴레이트, C₆-C₂₀ 아릴(메타)아크릴레이트, 하이드록시 함유(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, C₆-C₂₀ 아릴프탈레이트, C₆-C₂₀ 아릴카르보네이트 등을 포함할 수 있다. 구체예에서는 상기 반응성 모노머로는 스티렌 모노머, 브로모 스티렌, 비닐톨루엔, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트,

2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 옥실(메타)아크릴레이트,
 도데실(메타)아크릴레이트, 옥타데실(메타)아크릴레이트,
 메틸사이클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트,
 페닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트,
 클로로페닐(메타)아크릴레이트, 메톡시페닐(메타)아크릴레이트,
 브로모페닐(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트,
 1,2-프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트,
 1,3-프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트,
 1,5-펜탄디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트,
 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트,
 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트,
 디프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디알릴테레프탈레이트,
 이알릴프탈레이트, 디알릴카르보네이트, 디비닐벤젠, 알파메틸렌스티렌,
 알파메틸렌스티렌다이머, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트,
 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트,
 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트,
 디펜타에이슬리톨헥사(메타)아크릴레이트, 에톡시에틸아크릴레이트,
 글리시딜(메타)아크릴산의 에폭시아크릴레이트,
 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 글리세린트리(메타)아크릴레이트,
 메틸프로판디올디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트
 등이다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[57] 본 발명의 마블칩은 착색제, 소포제, 커플링제, 자외선흡수제, 광확산제,
 중합억제제, 대전방지제, 난연제, 열안정제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
 이들 첨가제는 단독 또는 2종 이상 포함할 수 있다.

[58] 본 발명의 다른 구체예에서는 마블칩 내부에 제2 마블칩이 형성된 칩인칩
 형태일 수 있다. 도 1은 본 발명에 따른 칩인칩 형태의 마블칩을 사용한
 인조대리석의 개략도이다. 도 1에 도시된 바와 같이 본 발명의 마블칩(1A)
 내부에는 상대적으로 크기가 작은 마블칩(11A)가 박혀있는 구조를 갖는다.

[59] 본 발명의 또 다른 구체예에서는 마블칩에 흐름무늬 또는 다층구조가 형성될
 수 있다. 도 2는 본 발명에 따른 다층구조의 마블칩을 사용한 인조대리석의
 개략도이다. 도 2에 도시된 바와 같이 다층구조의 마블칩(2A)에는 색상이나
 투명도가 다른 복수의 층(21A, 21B, 21C,...)가 형성될 수 있다.

[60] 본 발명의 마블칩은 비중이 1.45 내지 1.75이다. 바람직하게는 상기 마블칩은
 비중이 1.50 내지 1.70이다. 구체예에서는 1.51 내지 1.67일 수 있다. 또한 본
 발명의 마블칩은 25 °C에서 ABBE 굴절계 (3T)로 측정한 굴절률이 1.55~1.75일
 수 있다.

[61]

[62] 마블칩 제조방법

- [63] 본 발명의 다른 관점은 마블칩의 제조방법에 관한 것이다. 상기 방법은 할로겐화 알콕시레이티드 디(메타)아크릴레이트 올리고머를 포함하는 바인더에 반응성 모노머를 혼합하여 수지 조성물을 제조하는 단계; 상기 수지 조성물을 경화시켜 경화물을 제조하는 단계; 및 상기 경화물을 파쇄하는 단계를 포함하여 이루어진다.
- [64] 상기 수지 조성물은 바인더 및 반응성 모노머를 포함하며, 선택적으로 착색제, 소포제, 커플링제, 자외선흡수제, 광확산제, 중합억제제, 대전방지제, 난연제, 열안정제 등의 통상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 착색제로는 무기 또는 유기 안료, 염료 등을 포함하며, 수지 조성물 100 중량부에 대하여 0.0001 내지 10.0 중량부이다. 구체예에서는 1.0 내지 5.0 중량부로 사용할 수 있으며, 다른 구체예에서는 0.001 내지 0.05 중량부로 사용할 수 있다. 또 다른 구체예에서는 0.05 내지 2.5 중량부로 사용할 수 있다.
- [65] 본 발명의 구체예에서는 상기 수지 조성물을 경화시 경화제를 사용할 수 있다. 상기 경화제로는 벤조일 퍼옥사이드, 디쿠틸 퍼옥사이드, 부틸하이드로 퍼옥사이드, 쿠틸하이드로 퍼옥사이드, 터셔리부틸 퍼옥시말레인산, 터셔리부틸하이드로 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 아조비스이소부틸로니트릴, 아조비스 디메틸발레로니트릴 중 선택되는 단독 혹은 2종 이상의 혼합물, 그리고 퍼옥사이드와 아민 또는 술폰산화합물의 혼합물, 퍼옥사이드와 구리, 코발트, 칼륨, 칼슘, 지르코늄, 아연의 비누화염 등을 사용할 수 있다. 상기 경화제는 수지 조성물 100 중량부에 대하여, 0.03 내지 2.5 중량부, 바람직하게는 0.05 내지 2.0 중량부를 투입할 수 있다. 상기 경화방법은 특별한 제한이 없으며, 50 내지 180 °C의 열원조건에서 경화시킬 수 있다. 경화성을 조절하기 위해 상기 경화제와 함께 아민 또는 술폰산화합물을 추가하여 사용하거나 구리, 코발트, 칼륨, 칼슘, 지르코늄, 아연의 비누화염을 추가하여 사용할 수도 있다.
- [66] 본 발명의 구체예에서는 상기 경화물은 평균직경 0.1 내지 30 mm, 바람직하게는 0.1 내지 20 mm로 파쇄한다. 파쇄 방법은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 용이하게 실시될 수 있다.
- [67] 본 발명의 다른 구체예에서는 상기 경화물에 알루미늄이나 은과 같은 금속을 증착시킨 후 파쇄할 수 있다. 이와 같이 금속을 증착시킨 후 파쇄된 마블칩을 인조대리석에 첨가할 경우 더욱 입체적이며, 보석과 같은 효과를 연출할 수 있다.
- [68] 본 발명의 또 다른 구체예에서는 상기 수지 조성물에 제2 마블칩을 더 첨가할 수 있다. 상기 제2 마블칩은 투명이거나 반투명, 불투명일 수 있으며, 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 구체예에서 상기 제2 마블칩은 본 발명에서 제조되는 마블칩을 사용할 수 있으며, 통상의 아크릴계 혹은 불포화에스테르계 인조대리석을 분쇄하여 얻은 마블칩을 사용할 수 있다. 이와 같이 수지 조성물에 마블칩을 더 첨가시킨 후, 경화, 분쇄하여 얻은 마블칩은 칩인칩 형태이며, 보다

다양한 패턴을 연출할 수 있는 것이다.

- [69] 본 발명의 또 다른 구체예에서는 상기 수지 조성물은 색상 또는 투명성이 다른 제2 수지 조성물을 더 포함할 수 있다. 상기 제2 수지 조성물은 제2 바인더와 제2 반응성 모노머를 포함하고, 상기 제2 바인더는 할로겐화 알콕시레이티드 디(메타)아크릴레이트 올리고머, 할로겐화 우레탄아크릴레이트, 할로겐화 에폭시아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택될 수 있다. 상기 색상 또는 투명성이 다른 제2 수지 조성물은 복수로 포함할 수 있다. 또한 상기 제2 수지 조성물은 투명하거나 불투명할 수 있다. 이와 같이 색상이나 투명성이 다른 2종 이상의 수지 조성물을 사용함으로써, 고비중 마블칩에 흐름무늬 또는 다층구조를 형성시키는 것이 가능하다. 구체예에서는 서로 색상이 다른 2종 이상의 수지 조성물을 제조한 후, 경화용 컨베이어 벨트에 상기 2종 이상의 수지 조성물을 동시에 주입하면, 흐름무늬가 형성된 경화물이 형성되고, 이를 분쇄하면 흐름무늬가 형성된 마블칩이 제조될 수 있는 것이다.

[70]

[71] 인조대리석

- [72] 본 발명의 또 다른 관점은 본 발명의 마블칩을 포함하는 인조대리석에 관한 것이다. 상기 인조대리석은 상기에서 제조된 마블칩 및 수지 시럽을 혼합한 경화성 조성물을 통상의 방법으로 경화시켜 제조된다. 상기 수지 시럽으로는 아크릴계 수지 또는 불포화 폴리에스테르계가 사용될 수 있으며, 바람직하기로는 아크릴계 수지이다. 상기 경화성 조성물은 탄산칼슘, 수산화 알루미늄, 실리카, 알루미늄, 유산바륨, 수산화 마그네슘 등과 같은 무기충진제나 통상의 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 투입비율 및 투입 방법은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 용이하게 실시될 수 있다.

- [73] 본 발명의 인조대리석은 1.45 내지 1.75의 비중을 가지는 마블칩을 사용하므로 경화시간이나 성형시간에 구애없이 균일한 패턴을 구현할 수 있으며, 연속생산이 가능하다.

- [74] 구체예에서 상기 매트릭스는 비중이 1.52 내지 1.83이며, 마블칩은 비중이 1.45 내지 1.75이며, 매트릭스와 마블칩의 비중차는 2.0 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 비중차는 1.7 이하이며, 더 바람직하게는 1.5 이하이고, 가장 바람직하게는 1.0 이하이다.

- [75] 본 발명의 인조대리석은 매트릭스와 마블칩의 매트릭스에 마블칩의 비중차가 작으므로 마블칩이 매트릭스에 균일하게 분산된 구조를 갖는다.

- [76] 상기 매트릭스는 아크릴계 시럽 및 무기충진제를 포함하는 경화성 조성물의 경화물일 수 있다.

- [77] 하나의 구체예에서는 상기 인조대리석은 칩인칩형태의 마블칩을 사용하여 칩인칩 형태의 마블칩이 분산된 구조를 갖는다. 도 1에는 칩인칩 형태의 마블칩(1A)을 사용한 인조대리석(10)의 개략도이다. 본 발명의 마블칩(1A)

내부에는 상대적으로 크기가 작은 마블칩(11A)이 불규칙하게 분산되어 있으며, 이러한 칩인칩 형태의 마블칩(1A)은 매트릭스(3)에 분산되어 있다.

[78] 다른 구체예에서는 상기 인조대리석은 다층구조의 마블칩을 사용하여 다층구조의 마블칩이 분산된 구조를 갖는다. 도 2에는 다층구조의 마블칩(2A)을 사용한 인조대리석(20)의 개략도이다. 도 2에 도시된 바와 같이 다층구조의 마블칩(2A)에는 색상이나 투명도가 다른 복수의 층(21A, 21B, 21C,...)가 형성되어 있으며, 이러한 마블칩은 매트릭스(3)에 분산되어 있다.

[79] 상기 마블칩을 사용한 인조대리석의 표면질감은 엔지니어드 스톤과 유사한 표면 질감을 연출할 수 있는 것과 동시에, 우수한 가공성을 가지므로, 주방의 썬크대 상판, 세면 화장대의 상판, 은행 및 일반 매장의 접수대 등 각종 카운터의 상판 및 장식용품 등에 광범위하게 적용될 수 있다.

[80] 또한 상기 인조대리석을 분쇄하여 내부에 투명칩이 형성된 칩인칩 형태의 마블칩으로 사용할 수 있다.

[81]

[82] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시목적만을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[83]

발명의 실시를 위한 형태

[84] 실시예

[85] 실시예 1~3: 마블칩 제조

[86] 실시예 1

[87] 브롬화 알콕시레이티드 디아크릴레이트 80 중량부, 메틸메타아크릴레이트 20 중량부로 이루어진 수지조성물 100 중량부에 벤조일퍼옥사이드 0.2 중량부 및 비스(4-터셔리부틸사이클로헥실)퍼록시디카르보네이트 0.5 중량부를 혼합하고, 50 °C에서 경화시킨 후 파쇄하여 비중 1.608의 고비중칩을 제조하였다.

[88]

[89] 실시예 2

[90] 색상부여제로 프탈로시아닌그린을 0.01 중량부를 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 제조된 마블칩의 비중은 1.609이었다.

[91]

[92] 실시예 3

[93] 브롬화 알콕시레이티드 디아크릴레이트 90 중량부, 스티렌모노머 10 중량부로 이루어진 수지조성물 100 중량부에 벤조일퍼옥사이드 0.2 중량부 및 비스(4-터셔리부틸사이클로헥실)퍼록시디카르보네이트 0.5 중량부를 혼합하고, 50 °C에서 경화시킨 후 파쇄하여 비중 1.691의 고비중칩을 제조하였다.

[94]

[95] 비교실시에 1

[96] 폴리메틸메타아크릴레이트를 메틸메타아크릴레이트에 용해하여 만든 용액 100 중량부에 트리메틸프로판트리아크릴레이트 2 중량부, 노르말도데실메르캡탄 0.1 중량부, 벤조일퍼옥사이드 1.0 중량부를 혼합하고, 50 °C에서 경화시킨 후 파쇄하여 비중 1.183의 PMMA칩을 제조하였다.

[97]

[98] 비교실시에 2

[99] 불포화 폴리에스테르 수지 (애경화학(주), TP-145X) 100 중량부 및 벤조일퍼옥사이드 1.0 중량부를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 제조된 마블칩의 비중은 1.203이었다.

[100]

[101] 비교실시에 3

[102] 에폭시아크릴레이트 올리고머 60 중량부, 스티렌모노머 40 중량부로 제조된 비닐에스테르 수지(애경화학(주) 제조, DION-9120) 100 중량부 및 벤조일퍼옥사이드 1.0 중량부를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 제조된 마블칩의 비중은 1.194이었다.

[103]

[104] 실시예 4~6: 인조대리석 제조

[105] 실시예 4

[106] 폴리메틸메타아크릴레이트를 메틸메타아크릴레이트에 용해하여 만든 시럽 100 중량부에 수산화 알루미늄 180 중량부, 트리메틸프로판트리아크릴레이트 2 중량부, 노르말도데실메르캡탄 0.1 중량부, 소포제와 분산제 각각 0.1 중량부 및 벤조일퍼옥사이드 1.0 중량부를 혼합한 조성물에 상기 실시예 1에서 제조된 마블칩을 50 중량부를 첨가하고, 잘 교반시킨후 연속성형 공법으로 60 °C의 온도에서 경화하여 인조대리석을 제조하였다.

[107]

[108] 실시예 5

[109] 실시예 2에서 제조된 유색투명칩을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 수행하였다.

[110]

[111] 실시예 6

[112] 실시예 3에서 제조된 칩을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 수행하였다.

[113]

[114] 비교실시에 4

[115] 비교실시에 1에서 제조된 칩을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 수행하였다.

[116]

[117] 비교실시에 5

[118] 비교실시에 2에서 제조된 칩을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 수행하였다.

[119]

[120] 비교실시에 6

[121] 비교실시에 3에서 제조된 칩을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 수행하였다.

[122]

[123] 상기 실시예 1~3의 마블칩으로 제조된 실시예 4~6 인조대리석과 비교실시에 1~3의 칩으로 제조된 비교실시에 4~6의 인조대리석의 평가를 하기 표 1에 나타내었다.

[124]

[125] 표 1

		마블칩			평활성	샌딩성	컨케이브	전단면 칩분포	열가공성
		내약품성 TEST	비중	굴절율					
실 시 예	4	양호	1.608	1.593	양호	양호	없음	양호	150R양호
	5	양호	1.609	1.592	양호	양호	없음	양호	150R양호
	6	양호	1.691	1.607	양호	양호	없음	양호	150R양호
비 교 예	4	양호	1.183	1.490	양호	양호	없음	불량	100R양호
	5	불량	1.203	1.531	양호	양호	발생	불량	300R양호
	6	양호	1.194	1.542	양호	양호	없음	불량	250R양호

[126]

[127] 상기에서 물성 평가방법은 하기와 같은 방법으로 수행하였다.

[128] (1) 내약품성: 1.0 N농도 염산, 1.0 N농도의 암모니아수로 25 °C 환경에서 48 시간 침적 후 표면을 평가한 것이다.

[129] (2) 굴절률: 25 °C 온도조건 하에서 ABBE 굴절계 (3T)로 측정하였다.

[130] (3) 평활성: 샌딩후 칩과 모재와의 경계면의 평활성을 육안으로 평가하였다.

[131] (4) 샌딩성: 샌드페이퍼로 샌딩후 칩의 외관을 육안으로 평가하였다.

[132] (5) 컨케이브: 칩과 매트릭스간의 계면이 갈라지거나, 칩의 함몰현상을 말하며 이를 육안으로 평가하였다.

[133] (6) 열가공성: 인조대리석을 180 °C에서 20분간 가열하여 곡면가공을 실시했을 때 칩의 돌출현상이 발생하거나 크랙이 발생되지 않는 최소 반경을 측정하였다.

[134]

[135] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 4~6은 모든 물성평가에서 양호하고

열가공성에서도 반지름 150 MM의 곡면까지 양호하였다. 비교실시에 4는 열가공성에서는 가장 우수한 결과를 가졌으나 투명칩 분포가 전단면에서 일정하지 않았다. 그리고, 굴절율이 낮아서 석영과 같은 질감을 나타낼 수 없어 엔지니어드 스톤의 질감을 내기에는 불가능하였다. 비교실시에 5는 전단면 칩분포가 불량하고 컨케이브 현상 발생과 열가공성이 가장 떨어지는 것으로 나타났으며, 칩의 내약품성이 불량함을 보여준다. 비교실시에 6은 전단면 칩분포가 일정하지 않아 연속생산에는 적용이 불가능하였다.

[136]

[137] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 바인더와 반응성 모노머를 포함하는 수지 조성물을 경화시켜 형성되며, 상기 바인더는 할로젠화 알콕시레이티드 디(메타)아크릴레이트 올리고머를 포함하는 것을 특징으로 하는 마블칩.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 수지 조성물은 바인더 50 내지 90 중량부 및 반응성 모노머 10 내지 50 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 마블칩.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 바인더는 할로젠화 우레탄아크릴레이트, 할로젠화 에폭시아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 바인더를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 마블칩.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 할로젠화 우레탄 아크릴레이트의 수평균분자량은 900 내지 4,000이고, 상기 할로젠화 에폭시아크릴레이트의 수평균분자량은 600 내지 3,500인 것을 특징으로 하는 마블칩.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 반응성 모노머는 스티렌 모노머, 브로모 스티렌, 비닐톨루엔, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 옥실(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 옥타데실(메타)아크릴레이트, 메틸사이클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 클로로페닐(메타)아크릴레이트, 메톡시페닐(메타)아크릴레이트, 브로모페닐(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,2-프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,3-프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,5-펜탄디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디알릴테레프탈레이트, 이알릴프탈레이트, 디알릴카르보네이트, 디비닐벤젠, 알파메틸렌스티렌, 알파메틸렌스티렌다이머,

- 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트,
 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트,
 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트,
 디펜타에이슬리톨헥사(메타)아크릴레이트,
 에톡시에틸아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴산의
 에폭시아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트,
 글리세린트리(메타)아크릴레이트,
 메틸프로판디올디(메타)아크릴레이트,
 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트 및 이들의 혼합물로
 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 마블칩.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 수지 조성물은 착색제, 소포제, 커플링제,
 자외선흡수제, 광확산제, 중합억제제, 대전방지제, 난연제,
 열안정제 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택된
 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 마블칩.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 수지 조성물은 제2 마블칩을 더 포함하여
 마블칩 내부에 제2 마블칩이 형성된 칩인칩 형태인 것을 특징으로
 하는 마블칩.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 수지 조성물은 색상 또는 투명성이 다른 제2
 수지 조성물을 더 포함하며, 상기 제2 수지 조성물은 제2 바인더와
 제2 반응성 모노머를 포함하고, 상기 제2 바인더는 할로젠화
 알콕시레이티드 디(메타)아크릴레이트 올리고머, 할로젠화
 우레탄아크릴레이트, 할로젠화 에폭시아크릴레이트로 이루어진
 군으로부터 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 마블칩.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 마블칩은 비중이 1.45 내지 1.75인 것을
 특징으로 하는 마블칩.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 마블칩은 굴절률이 25 °C에서 ABBE 굴절계
 (3T)로 측정한 굴절률이 1.55~1.75인 것을 특징으로 하는 마블칩.
- [청구항 11] 할로젠화 알콕시레이티드 디(메타)아크릴레이트 올리고머를
 포함하는 바인더에 반응성 모노머를 혼합하여 수지 조성물을
 제조하는 단계;
 상기 수지 조성물을 경화시켜 경화물을 제조하는 단계; 및
 상기 경화물을 파쇄하는 단계;
 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 마블칩 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 경화물을 직경 또는 최대 대각선길이를 0.1
 내지 30 mm로 파쇄하는 것을 특징으로 하는 마블칩 제조방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서, 상기 경화물에 금속을 증착시킨 후 파쇄하는
 것을 특징으로 하는 마블칩 제조방법.
- [청구항 14] 제11항에 있어서, 상기 바인더는 할로젠화 우레탄아크릴레이트,

할로젠화 에폭시아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 바인더를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 마블칩.

[청구항 15]

제11항에 있어서, 상기 수지 조성물에 착색제, 소포제, 커플링제, 자외선흡수제, 광확산제, 중합억제제, 대전방지제, 난연제, 열안정제 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 마블칩 제조방법.

[청구항 16]

제11항에 있어서, 상기 수지 조성물에 제2 마블칩을 더 첨가하여 마블칩 내부에 제2 마블칩이 형성된 칩인칩 형태로 제조하는 것을 특징으로 하는 마블칩 제조방법.

[청구항 17]

제16항에 있어서, 상기 제2 마블칩은 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 마블칩, 아크릴계 인조대리석 마블칩, 불포화 에스테르계 인조대리석 마블칩으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 마블칩 제조방법.

[청구항 18]

제11항에 있어서, 상기 수지 조성물은 색상 또는 투명성이 다른 제2 수지 조성물을 더 포함하며, 상기 제2 수지 조성물은 제2 바인더와 제2 반응성 모노머를 포함하고, 상기 제2 바인더는 할로젠화 알콕시레이티드 디(메타)아크릴레이트 올리고머, 할로젠화 우레탄아크릴레이트, 할로젠화 에폭시아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되어 흐름무늬 또는 다층구조를 형성시키는 것을 특징으로 하는 마블칩 제조방법.

[청구항 19]

제18항에 있어서, 상기 색상 또는 투명성이 다른 제2 수지 조성물은 복수로 포함하는 것을 특징으로 하는 마블칩 제조방법.

[청구항 20]

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 마블칩을 포함하는 인조대리석.

[청구항 21]

제20항에 있어서, 상기 인조대리석은 매트릭스에 마블칩이 분산되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 인조대리석.

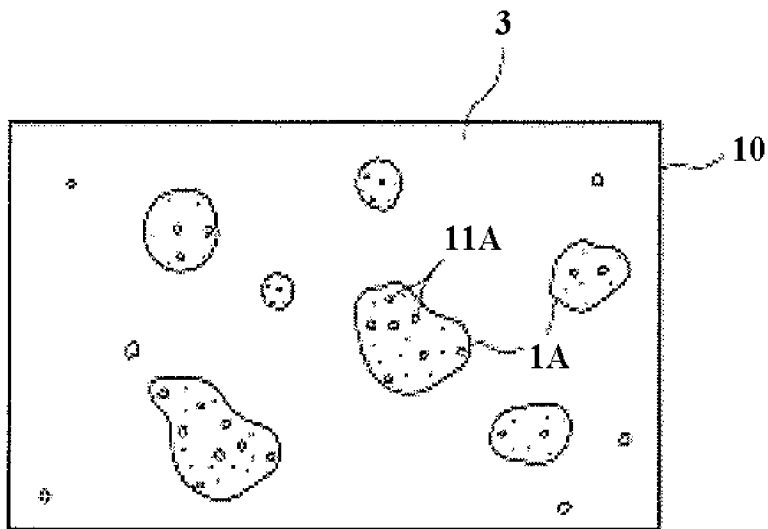
[청구항 22]

제21항에 있어서, 상기 매트릭스는 비중이 1.52 내지 1.83이며, 마블칩은 비중이 1.45 내지 1.75이며, 매트릭스와 마블칩의 비중차는 2.0 이하인 것을 특징으로 하는 인조대리석.

[청구항 23]

제22항에 있어서, 상기 매트릭스는 아크릴계 시럽 및 무기충진제를 포함하는 경화성 조성물의 경화물인 것을 특징으로 하는 인조대리석.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

