

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-210670

(P2016-210670A)

(43) 公開日 平成28年12月15日(2016.12.15)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|------------------------------|----------------|-------------|
| C04B 41/50 (2006.01) | C04B 41/50 | 2E220 |
| C09D 5/00 (2006.01) | C09D 5/00 | 3C063 |
| E04F 15/08 (2006.01) | E04F 15/08 A | 4D075 |
| C09D 183/04 (2006.01) | C09D 183/04 | 4J038 |
| B05D 7/24 (2006.01) | B05D 7/24 302Y | |

審査請求 有 請求項の数 3 書面 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-107946 (P2015-107946)
 (22) 出願日 平成27年5月11日 (2015.5.11)

(71) 出願人 505204974
 株式会社九州ハイテック
 鹿児島県鹿児島市東開町15番地5
 (72) 発明者 渡邊 昌樹
 鹿児島県鹿児島市東開町15番5号 株式会社九州ハイテック内
 Fターム(参考) 2E220 AA26 AA45 BB04 GA26X GB13X
 GB25X GB26X GB32X
 3C063 AA02 AB05 BB02 EE15 EE40
 FF30
 4D075 BB02Z BB91X BB91Z CA02 CA03
 CA34 CA38 CA47 CA48 CB06
 DA06 DB11 DC02 EA05 EA23
 EB42 EB51 EC01 EC08 EC24
 EC30 EC45 EC53 EC54
 最終頁に続く

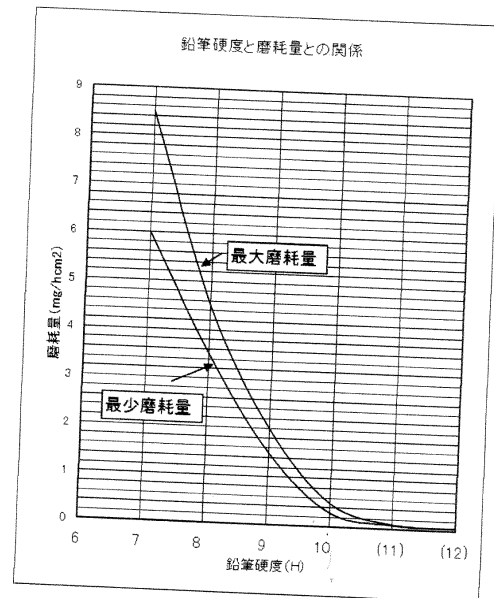
(54) 【発明の名称】 メンテナンスフリー型石材タイル及びそのコーティング剤並びにそのタイルの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 表面に鉛筆硬度が12H相当以上の超硬質系塗膜で、耐水性、防汚性、滑り性、密着性が良好で、クラック発生のないコーティング層を有する、光沢が80以上でメンテナンスフリー型石材タイルの提供。

【解決手段】 少なくともアルコキシシランの1種以上が4官能基及び3官能基のアルコキシシランの混合物から成るポリオルガノシロキサンと、エポキシ官能基を有するシランカップリング剤を有し、平均粒径5~20nmの超微粒コロイダルシリカを含む主成分を有し、100重量比に対し、ポリオルガノシロキサンが30~50wt%、シランカップリング剤5~20wt%、超微粒コロイダルシリカが20~40wt%、それに反応硬化性を高める触媒としてリン酸等を重量比で0.1~5.0wt%か、チタン系触媒及び/又はアルミニウム系触媒が重量比で0.1~20.0wt%かを添加するメンテナンスフリー型石材タイル用ガラス質無機系コーティング剤。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

石材タイル面にガラス質無機系保護コーティング層を形成し、該層表面が鉛筆硬度試験と耐摩耗試験の相関データに基づき測定した場合の鉛筆硬度が 12 H 相当以上、塗膜の厚みが 20 ~ 50 μm 、表面粗さ $R_{\text{max}} \times 0.8s$ 以下であって鏡面光沢度が 80 以上、滑り特性が乾式で 0.6 以上、湿式で 0.5 以上、表面抵抗値が 10^{-1} 以下の無機系コーティング層を有するメンテナンスフリー型石材タイル。

【請求項 2】

少なくともアルコキシシランの 1 種もしくは 2 種以上が 4 官能基及び 3 官能基のアルコキシシランの混合物から成るポリオルガノシロキサンと、エポキシ官能基を有するシランカップリング剤を含有し、平均粒径 5 ~ 20 nm の超微粒コロイダルシリカとを含む主成分 100 重量比に対して、前記ポリオルガノシロキサンが 30 ~ 50 wt %、前記、シランカップリング剤 5 ~ 20 wt %、前記超微粒コロイダルシリカが 20 ~ 40 wt %、それに反応硬化性を高めるために触媒としてリン酸などを重量比で 0.1 ~ 5.0 wt % か、チタン系触媒及び又はアルミニウム系触媒が重量比で 0.1 ~ 20.0 wt % 添加するメンテナンスフリー型石材タイル用ガラス質無機系コーティング剤。

10

【請求項 3】

少なくともアルコキシシランの 1 種もしくは 2 種以上が 4 官能基及び 3 官能基のアルコキシシランの混合物から成るポリオルガノシロキサンと、エポキシ官能基を有するシランカップリング剤と、平均粒径 5 ~ 20 nm の超微粒コロイダルシリカとを含む主成分 100 重量比に対して、前記ポリオルガノシロキサンが 30 ~ 50 wt %、前記シランカップリング剤が 5 ~ 20 wt %、前記、超微粒コロイダルシリカが 20 ~ 40 wt %、それに反応硬化性を高めるために触媒としてリン酸が重量比で 0.1 ~ 5.0 wt % か、チタン系触媒及び又はアルミニウム系触媒が重量比で 0.1 ~ 20.0 wt % であるガラス質石材タイル用コーティング剤を粘度 3 cSt ~ 6 cSt (mm^2/s) に調整して、予めダイヤモンド研磨で石材表面を荒らした石材床面にコーティングする工程と、コーティング処理後 1 時間 ~ 1 日で鉛筆硬度試験と耐摩耗試験の相関データに基づき測定した場合の鉛筆硬度が鉛筆硬度 12 H 相当以上に常温硬化させる工程と、その後、ダイヤモンド砥石にてコーティング層の表面を研磨することで得られた表面粗さ $R_{\text{max}} \times 0.8s$ 以下であって鏡面光沢度が 80 以上となるようにしたメンテナンスフリー型石材タイルの製造方法

20

30

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、大理石や御影石などの各種石材の表面に高硬度・高鏡面光沢度に優れたガラス質無機系コーティング層を施し、後のメンテナンスを必要としないメンテナンスフリー型石材タイル及びそのコーティング剤並びにそのタイルの製造方法に関するものである。

【背景技術】

40

【0002】

従来、大理石や人造石、テラゾーなどの各種石材床のメンテナンスは、ワックス工法か、ダイヤモンド砥石による研磨が一般的であった。ワックス工法だと、品質面や光沢維持性などに課題が多いことや定期的に剥離作業を行わなければならないこと、また、その処理を怠ると黒ずみや汚れによって著しく美観を損ねてしまうことなどが課題であり、高品質な状態を長期に渡って維持させることが困難であった。更には、ワックスの剥離剤自体が強アルカリ性であるため、石材の光沢を落としたり、石材自体を脆弱化させたりすることがあるため、この方法によるメンテナンスはあまり推奨出来る工法ではなかった。一方、ダイヤモンド砥石による研磨だと、鏡面仕上げにするのに 5 工程 ~ 7 工程位の研磨作業が必要となり、維持管理に手間が掛かり過ぎることや、折角、研磨しても大理石自体が軟

50

らかい石材であるため、数ヶ月もすると光沢が落ちてしまう。したがって、定期的に研磨を行っていかないと高品質な状態を長期に維持させることが困難であった。また、研磨の際に使用する水が石材自体を脆弱化させるため、石材のためにはあまり望ましい工法ではなかった。これらの問題を改善すべく、近年、石材用のコーティング剤がいろいろと提案されているが、これらコーティング剤を採用したとしても下記のような課題が残る。

【0003】

(1) 鏡面光沢度が崩れる

一般的にシリコン系や各種樹脂系コーティング剤を大理石の表面に塗布すると、高光沢は得られるものの鏡面度が崩れてしまい、高品質な仕上がりは得られない。鏡面度が崩れる理由は塗布時に発生する気泡や塗りムラ、塗り筋、それと石材自体への吸い込みによって鏡面度が崩れ、ダイヤモンド砥石で研磨した鏡面仕上げとは見劣りするような仕上がりになってしまう。

10

【0004】

(2) 密着性が不安定

大理石や人造石、テラゾーなどは主成分が炭酸カルシウムであるため、基本的にハードコーティング剤との密着性が悪く、施工後、密着不良による縦傷の発生や剥がれなどが発生することがある。また、縮合反応による収縮により、コーティング膜のクラック、剥がれなどが発生し易くなり、品質を著しく損ねてしまう。

【0005】

(3) メンテナンスが困難

上記のような理由により、仮に塗膜を形成出来たとしても時間の経過とともに、傷や剥がれ、割れなどが起きることがあるため、リコートしても不均一な仕上がりとなり、後の修復が困難となり易い。また、樹脂系コーティング剤にしても時間の経過とともに黒ずみなどが目立つようになり、同様に修復が困難な状態になり易い。つまり、現行の被膜型コーティング剤では経過とともに徐々に品質が劣化することが課題であった。

20

【0006】

(4) 滑り易い

一般的にシリコン系や樹脂系コーティング剤を塗布すると、乾式(床面が乾いた状態)、湿式(床面が濡れた状態)とも滑り性が問題となり、転倒事故などの危険性が増す。一般的にシリコン系コーティング剤は撥水性が高いため、湿式では非常に滑り易くなる。一方、樹脂系コーティング剤の場合は光沢劣化(表面荒れ)に伴い、乾式、湿式を問わず、滑り性が増して転倒事故などが起き易くなる。

30

【0007】

上記のような課題があるため、現在、国内外を問わず、各種商用施設やホテル、公共施設、遊戯施設などの各種石材のメンテナンスは、研磨によるメンテナンス工法か、ワックス工法によるメンテナンスが一般的であり、メンテナンスフリー型石材タイルは提供されていない。

【従来技術】

【0008】

前回提案した特許文献1(特許4957926号)に開示した発明は、無機系コーティング層による塩化ビニル床メンテナンス工法の提案であった。この特許文献1では、「コーティング剤全体の組成に対し、少なくとも、4官能及び3官能のアルコキシシランの混合物を10~45wt%と、平均径5~20nmの超微粒コロイダルシリカ10~50wt%とを混合し、さらに、柔軟な塩化ビニル床用としてコーティング層に可撓性を付与させるためにシリコンアルコキシオリゴマー及び/又は2官能のアルコキシシランを2~20wt%と、前記超微粒コロイダルシリカとアルコキシシランとの結合剤として官能基がビニル基、エポキシ基、アミノ基を使用したシランカップリング剤0.5~2.0wt%と、前記アルコキシシランの加水分解によって生成されるシラノールの縮合反応を促進させる触媒としてリン酸系触媒やチタン系触媒などを0.5~5wt%とを配合してなる化学床保護用可撓性付与常温硬化型無機質コーティング剤」を開示した。

40

50

【0009】

しかしながら、特許文献1においては、塩化ビニル等の柔軟な化学床材へ追従させ、高硬度のトップコート層を維持するためには、可撓性を付与させるためにシリコンアルコキシオリゴマー及び/又は2官能のアルコキシシランの導入が必要であった。しかしながら、本発明は床材自体が硬質な石材であるため、化学床用のコーティング剤のような可撓性を付与させる必要がないことと、リコートを考える必要がないこと、更には基材との密着性を高めるための下地材も不要になることが特徴である。

【0010】

また、現在、出願中の国際出願番号PCT/JP2013/084462の積層型無機系保護コーティング処理付き塩ビ系タイルとそのコーティング方法は、塩ビ系タイルの表面に積層型のコーティング層を形成させることにより、軟らかい塩ビ系タイルであっても鉛筆硬度10H相当以上、望ましくは12H相当以上の硬度を有するメンテナンスフリーのコーティング層を形成させることが出来た。しかしながら、石材用は床材自体が非常に硬いため、応力緩和を目的とした積層型のコーティング層にする必要がなく、超硬質系トップコート1層仕上げにより、メンテナンスフリーの状態を作り出すことが出来る。

10

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は前述の問題を解決すべく、新たに開発された大理石や人造石、テラゾーなどのメンテナンスフリー型石材タイル及びそのコーティング剤並びにそのタイルの製造方法を提供することを課題とする。詳述すると、この発明では今まで困難とされた大理石や人造石、テラゾーなど各種石材に、超硬質系ガラス質コーティング剤を形成し、後処理としてダイヤモンド砥石で塗膜を研磨することにより、表面粗さ $R_{max} < 0.8 \mu m$ 以下であって鏡面光沢度が80以上であるメンテナンスフリー型の塗膜を形成するものである。そのための技術的課題は大きくは次の3つある。一つ目はメンテナンスフリー型の光沢維持性、並びに研磨が出来るようにするために、最低でも12H相当以上の高硬度の塗膜を形成させる必要であるということ。二つ目はダイヤモンド砥石によりコーティング剤の表面を研磨の際に発生する、せん断荷重に耐え得るだけの硬度や密着性を有したコーティング層が必要となること。一般的に大理石などは主成分が炭酸カルシウムであるため、いろいろなコーティング剤との密着性はあまり良くない。そのため、研磨に耐え得るような高密着性が要求される。三つ目は施工後、1時間～1日位で後処理(ダイヤモンド砥石による研磨)が出来るようにするために、塗膜後の硬度の立ち上がりが速いことが要求される。いわゆる反応硬化性に富んだコーティング剤であることが必要となる。この3点を兼ね備えた無機系ガラス質コーティング層でなければ大理石などの表面に鏡面光沢度に優れ、メンテナンスフリー型の塗膜を短時間で形成させることは困難である。これが可能となれば、比較的、軟らかい大理石などの石材であっても、セラミックタイルや御影石などと同程度の硬度を有する素材に作り変えることが出来る。つまり、コーティング層の硬度がガラスや石英、セラミックタイルなどと同程度ということは、長期光沢維持性に優れたメンテナンスフリーの素材に作り変えることが出来る。

20

30

【課題を解決する手段】

【0012】

請求項1の発明は、石材タイル面にガラス質無機系保護コーティング層を形成し、該層表面が鉛筆硬度試験と耐摩耗試験の相関データに基づき測定した場合の鉛筆硬度が12H相当以上、塗膜の厚みが20～50 μm 、表面粗さ $R_{max} < 0.8 \mu m$ 以下であって鏡面光沢度が80以上、滑り特性が乾式で0.6以上、湿式で0.5以上、表面抵抗値が $10^1 \sim 10^2$ 以下の無機系コーティング層を有するメンテナンスフリー型石材タイルを提供するものである。

40

【0013】

この発明においては、大理石や人造石、テラゾー、セラミックタイルなどの石材タイル面に鉛筆硬度が12H以上、好ましくは12～15H相当の超硬質系ガラス質塗膜を形成させ、約1時間～1日位で後処理であるダイヤモンド砥石による研磨により、表面粗さR

50

max 0.8 s 以下であって鏡面光沢度が80以上の仕上がが可能となる石材タイルとなる。これにより、一般的な研磨の場合に比べて10倍～20倍位の極めて優れた光沢維持性を有するメンテナンスフリー型の石材タイルを提供することが出来る。更には滑り性を改善して転倒事故などの危険を回避することができ、耐水性、防汚性、密着性、静電気特性が良好で、クラック発生のない塗膜を得ることができるメンテナンスフリー型石材タイルを提供できる。

【0014】

請求項2の発明は、少なくともアルコキシシランの1種もしくは2種以上が4官能基及び3官能基のアルコキシシランの混合物から成るポリオルガノシロキサンと、エポキシ官能基を有するシランカップリング剤を含有し、平均粒径5～20nmの超微粒コロイダルシリカとを含む主成分100重量比に対して、前記ポリオルガノシロキサンが30～50wt%、前記、シランカップリング剤5～20wt%、前記超微粒コロイダルシリカが20～40wt%、それに反応硬化性を高めるために触媒としてリン酸などを重量比で0.1～5.0wt%か、チタン系触媒及び又はアルミニウム系触媒が重量比で0.1～20.0wt%添加するメンテナンスフリー型石材タイル用ガラス質無機系コーティング剤を提供するものである。

【0015】

この発明において、まず、12H相当以上の超硬質系ガラス質無機コーティング剤を得るために4官能シラン及び3官能シランと、エポキシ官能基シランカップリング剤と、平均粒径5～20nmのシリカゾルとを用いた材料設計仕様にした。そして1時間～1日位で、この12H相当以上の硬度が得られるようにするため、触媒を見直し、反応硬化性の高いリン酸かチタン系触媒及びアルミニウム触媒を使用するようにしたことと、その触媒に適したシランを選定することにより、短時間で12H相当以上の硬度の立ち上がりを得られるようにした。最後に密着性の不安定性を解決するために、石材の成分である炭酸カルシウムと比較的相性のよいエポキシ官能基を有するシランカップリング剤を含有させる仕様にしたことと、上記、組成のシランについて、シランカップリング剤と比較して分子量の小さいシランを使用することで、石材内部への浸透性を高め、アンカー効果により高密着な状態が作り出せるようにした。つまり、エポキシ官能基シランカップリング剤による化学的な結合と、分子量の小さいシランの使用により、石材内部への浸透性を高め、アンカー効果（物理的密着）を高めた二重密着により、大理石との高密着な状態が得られるようにした。その結果、塗布後、12H相当以上の高硬度塗膜を1時間～1日位で得られ、後処理であるダイヤモンド砥石による研磨処理が可能となり、表面粗さRmax 0.8 s 以下であって鏡面光沢度が80以上ある仕上がりが得られるようになった。これにより、一般的な研磨の10倍～20倍位の極めて優れた光沢維持性を有すると共に、鏡面光沢度、深みのある質感、防汚性、防水性、耐摩耗性、透明性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐油性などが得られ、タイルのひび割れなどの欠損を予防し、長期に渡って光沢を維持することが出来るメンテナンスフリー型の石材タイルが得られる。また、滑り抵抗係数値として、一般的には危険領域はCSR値=0.4以下とされているが、上記のように鏡面度の高い仕上がりに行っていること、コロイダルシリカを20wt%～40wt%加えていること、更に比較的撥水性の弱いエポキシ官能基のシランカップリング剤を使用していることなどにより、滑り特性をCSR値測定で乾式0.6以上、湿式0.5以上が達成され、滑り性を大幅に改善させ、転倒事故などの発生を抑制することも出来る超硬質系が石材タイル床に形成させることができる。尚、先行出願・特許4957926と異なるのはシランカップリング剤の使用目的が、前回出願はアルコキシシランとコロイダルシリカを化学的に結合させる目的で使用していたが、今回はシランカップリング剤自体が大理石との密着性を高める目的で使用する。また、高硬度コーティング剤にするためには内部歪を可能な限り少なくして、均一な塗膜を形成させる必要がある。例えば表層部だけが硬化が促進され過ぎると内部歪が発生し、塗膜にクラックが入る可能性がある。そのために比較的反応速度の遅いシランカップリング剤を加えることで、内部歪が起き難い均一な塗膜が形成出来るようになった。

10

20

30

40

50

【0016】

請求項3の発明は、少なくともアルコキシシランの1種もしくは2種以上が4官能基及び3官能基のアルコキシシランの混合物から成るポリオルガノシロキサンと、エポキシ官能基を有するシランカップリング剤と、平均粒径5～20nmの超微粒コロイダルシリカを含む主成分100重量比に対して、前記ポリオルガノシロキサンが30～50wt%、前記シランカップリング剤が5～20wt%、前記、超微粒コロイダルシリカが20～40wt%、それに反応硬化性を高めるために触媒としてリン酸が重量比で0.1～5.0wt%か、チタン系触媒及び又はアルミニウム系触媒が重量比で0.1～20.0wt%であるガラス質石材タイル用コーティング剤を粘度3cSt～6cSt(mm²/s)に調整して、予めダイヤモンド研磨で石材表面を荒らした石材床面にコーティングする工程と、コーティング処理後1時間～1日で鉛筆硬度試験と耐摩耗試験の相関データに基づき測定した場合の鉛筆硬度が鉛筆硬度12H相当以上に常温硬化させる工程と、その後、ダイヤモンド砥石にてコーティング層の表面を研磨することで得られた表面粗さRmax0.8s以下であって鏡面光沢度が80以上となるようにしたメンテナンスフリー型石材タイルの製造方法を提供するものである。また、粘度3cSt～6cSt(mm²/s)にするためにシランは比較的分子量の小さいシランを選定したこと、或は粘度に影響を与える水分散型コロイダルシリカの添加量を調整し、低粘度化を図った。

10

【0017】

この発明においては、予めダイヤモンド研磨で石材表面を荒らすことにより、石材内部への浸透性を高め、高密着な塗膜が形成出来るようにした。コーティング剤の粘度3cSt～6cSt(mm²/s)に調整しているため、流動性を向上させることが出来、塗布後のレベリング性を向上させることにより、後処理をしなくてもある程度は鏡面度の高いコーティング層を形成出来ることや、比較的吸水率の低い大理石内部にコーティング剤を浸透させ、石材自体との高密着性を得ることが出来る。さらに、上記組成の塗膜面をコーティング後約1時間～1日位で、表面粗さRmax0.8s以下であって鏡面光沢度が80以上となるように研磨することで鏡面状態に作り変えることが出来る。それにより、鏡面光沢度に優れ、一般石材面の10倍～20倍位の極めて優れた光沢維持性を維持することができ、高硬度・深みのある質感・防汚性・防水性・耐摩耗性・透明性・防ひび割れ・防滑り性を極めて長期に渡って維持出来るメンテナンスフリー型の石材タイルが提供できる。

20

30

【先行技術文献】

【0018】

【特許文献1】 特開2010-163584号(特許第4957926号)

【本発明の実施例】

【0019】

本発明において石材としては大理石、御影石、人造石、テラゾー、セラミックタイルなどの床材に使用できる。

【0020】

本発明の4官能及び3官能のアルコキシシランとしては、主にテトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ジシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、及びメチルシリケート、エチルシリケートなどを使用する。

40

【0021】

シランカップリング剤としてはエポキシ官能基シランカップリング剤として、(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどを使用する。

【0022】

50

高硬度を保有させるために使用するコロイダルシリカは有機溶剤分散型のタイル、例えばメタノール系、エタノール系、イロプロパノール系、メチルエチルケトン系、メチルエチル系、メチルイソブチル系などを使用する。また、水分散型コロイダルシリカも使用する。いずれも粒子径が5 nm ~ 20 nmのものを使用する。

【0023】

触媒としてはリン酸系やチタン系触媒（有機チタネート）及びノ又はアルミニウム触媒などを使用する。リン酸系はアルコール（イソプロピルアルコール）で希釈されたもので固形分の割合が20 ~ 30%のもの、或は水で希釈されたもので固形分が60 ~ 80%位のものを使用する。また、チタン系触媒としては有機チタネートなどを使用し、主にテトラ *i* プロポキシチタン、テトラ *n* ブトキシチタン、テトラキス（2 エチルヘキシルオキシ）チタン、テトラステアリルオキシチタン、ジ *i* プロポキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタン、ジ *n* ブトキシ・ビス（トリエタノールアミナト）チタン、チタニウム *i* プロポキシオクチレングリコート、チタニウムステアレートなどをアルコールなどで50%位に希釈したものを使用し、いずれも重量比で0.1 wt% ~ 5.0 wt%を添加する。

10

【0024】

アルミニウム系触媒としては、アルミニウムアルコレートやアルミニウムキレート、あるいは環状アルミニウムオリゴマーなどが挙げられる。より具体的には、アルミニウムアルコレートとしては、アルミニウムイソプロピレート、モノ *sec*-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウム *sec*-ブチレート、アルミニウムエチレートなどが挙げられる。アルミニウムキレートとしては、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）が挙げられる。環状アルミニウムオリゴマーとしては、環状アルミニウムオキサイドイソプロピレート、環状アルミニウムオキサイドステアレート、環状アルミニウムオキサイドオクチレート、環状アルミニウムオキサイドステアレートなどが挙げられる。いずれも適宜アルコールやキシレンなど有機溶剤で希釈したものを使用することができ、アルミニウム触媒の重量比で1 ~ 20 wt%を添加する。

20

【0025】

表1に一般的に良く使用される大理石の物性を示す。これらに示すように大理石の吸水率が0.17%以下と極めて低いのが分かる。

30

【表 1】

| | 比重 | 圧縮強度 (N/mm ²) | 曲げ強度 (N/mm ²) | 吸水率 (%) |
|-----------------|------|------------------------------|------------------------------|------------|
| ビヤンコカララ (大理石) | 2.68 | 82.2 | 18.2 | 0.10 |
| ポテチーノ (大理石) | 2.70 | 87.2 | 12.4 | 0.09 |
| ペルリーノロザート (大理石) | 2.65 | 57.8 | 12.3 | 0.17 |
| ロツソマニャボスキ (大理石) | 2.70 | 126.4 | 14.2 | 0.13 |
| ライムストーン | 2.31 | 48.3 | 6.9 | 6.55 |
| 御影石 | 2.65 | --- | --- | 2.62 |
| セメントテラゾー | 2.20 | 49.9 | 7.5 | 5.97 |

10

【0026】

20

本コーティング剤に要求される特性としては、第1に、塗布後、約1時間～1日位で12H相当以上の硬度が得られること；つまり、12H相当以上であれば研磨による剥がれは起きないことが確認されており、12H相当以上にすることで高硬度、且つ高密着な塗膜となる。（密着性が劣ると高硬度皮膜であったとしても低い鉛筆硬度値を示す）また、12H相当以上であれば大理石研磨の光沢維持性に比べ、10倍～20倍位の極めて優れた光沢維持が可能となる。尚、鉛筆硬度の評価は、11H以上は図1に示す鉛筆硬度試験と耐摩耗試験の相関データに基づき測定した相当値として示している。

【0027】

第2に、コーティング剤の表面を研磨出来ることである。ガラス質コーティング剤を塗膜硬化後、表面粗さ $R_{max} 0.8s$ 以下であって鏡面光沢度80以上となるようにダイヤモンド研磨を行うことにより、通常石材研磨と同等な高品質な仕上がりが得られる。その結果、“滑り性”や“汚れの付着”なども予防でき、その状態を長期に渡って維持させることができる。

30

【0028】

本発明の実施例では、4官能及び3官能のアルコキシシランの混合物を30～50wt%と、エポキシ基のシランカップリングを5wt%～20wt%、平均粒径5～20nmの超微粒コロイダルシリカ20～40wt%とを混合した。

【ダイヤモンド砥石による研磨試験】

【0029】

下記表2に示す通り、ダイヤモンド砥石の粗さをパラメーターにして研磨した時の光沢値と表面粗さ、仕上がりの結果を示す。この結果より、#5000以上の砥石で研磨することにより、表面粗さ $R_{max} 0.8s$ 以下であって80以上の鏡面光沢度の鏡面光沢度が得られ、一般的なセラミックタイルや御影石などと同様な鏡面光沢度に優れた仕上がりが得られることになる。

40

【0030】

【表 2】

| | ダイヤモンド砥石 | 光沢値 | 表面粗さ (R max) | 仕上がり |
|----|----------|-------|-----------------|--------|
| 1. | #1500 | 62~68 | 2.0~2.7 | 光沢弱い |
| 2. | #3000 | 70~80 | 1.5~1.8 | 半鏡面仕上り |
| 3. | #5000 | 80~85 | 0.8~1.0 | 鏡面仕上がり |
| 4. | #8000 | 84~88 | 0.8 以下 | 鏡面仕上がり |

10

《試験方法》

* ガラス板の上に 20 ~ 30 μm で 12 H 相当の塗膜を形成し、研磨テストを実施。

* 研磨はハンドポリッシャーに各々の砥石を装着し、水を出しながら約 1 分間研磨した。

* 光沢値は、ハンディ光沢計 (I G - 3 3 1 , 株式会社堀場製作所製) を使用して、また、表面粗さは、現場形表面粗さ測定機 (サーフテスト S J 2 1 0 0 . 7 5 M N , 株式会社ミットヨ製) を使用して測定を行い、各サンプルの光沢値、および、表面粗さは 5 点測定

20

【 0 0 3 1 】

上記の結果より、# 5 0 0 0 以上の砥石で研磨することにより、表面粗さ R m a x 0 . 8 s 以下であって鏡面光沢度 8 0 以上が得られ、一般的に鏡面と言われる鏡面仕上げが得られることになる。尚、砥石の番手を (例えば # 8 0 0 0 , # 1 0 0 0 0 等と) 上げれば光沢値と表面粗さは更に向上するが、反面、研磨能力が低下して鏡面仕上げにするのに時間を有すことになる。よって、# 5 0 0 0 砥石を使用した方が、処理時間をかけずに良好な鏡面状態が得られることになる。

【ダイヤモンド砥石による剥離試験】

【 0 0 3 2 】

下記表 3 に示す通り、3・4 官能シランやシランカップリング剤、コロイダルシリカをパラメーターにして 8 H から 1 3 H 相当までの塗膜を形成し、# 5 0 0 0 砥石による研磨を行い、コート層の剥がれの有無を確認した。コート層の厚みは 2 0 μm とした。テストは比較的密着性の良いガラス板に処理し、基材との密着性の影響を受けないような状態で評価するようにした。

30

【 0 0 3 3 】

【表 3】

| | テスト結果 | 判定 | 考察 |
|--------|----------------------------|----|--------------------------|
| 8 H | * 5/5 で剥がれ * 無数の研磨傷 | × | * 硬度不足により研磨の際に剥がれと研磨傷が発生 |
| 9 H | * 5/5 で剥がれ * 無数の研磨傷 | × | * 硬度不足により研磨の際に剥がれと研磨傷が発生 |
| 10H | * 2/5 で剥がれ * 研磨傷が多数あり | × | * 硬度不足により研磨の際に剥がれと研磨傷が発生 |
| 11H 相当 | * 0/5 で剥がれなし * 研磨傷が 6 本 | △ | * 剥がれは発生しないが研磨傷が未だ発生する |
| 12H 相当 | * 0/5 で剥がれなし * 研磨傷なし | ○ | * 良好 |
| 13H 相当 | * 0/5 で剥がれなし * 研磨傷なし | ○ | * 良好 |

10

20

《試験方法》

* ガラス板の表面を G C パウダー # 1 0 0 0 で荒らしてコーティング剤を塗布。厚みは 2 0 μ m とした。

* J I S K 5 6 0 0 引っ掻き硬度試験（鉛筆法で、以下「鉛筆硬度試験」と記載）の規格は 6 H までであるが、実際は 1 0 H までの鉛筆が存在するため、その鉛筆で硬度測定試験を実施。1 1 H 以上については図 1 に示す鉛筆硬度試験と耐摩耗試験の相関データにより 1 1 H 相当、1 2 H 相当、1 3 H 相当と推定した。

30

* ダイヤモンド砥石による研磨は # 5 0 0 0 砥石を使用し、水を出しながらハンドポリッシャーで 1 分間ほど研磨した。

* テストは各々 5 回ずつ行い、剥がれや傷の侵入を確認した。

* サンプルは 1 0 c m × 1 0 c m のガラス板を使用した。

上記の試験結果より、膜厚 2 0 μ m 位であれば 1 2 H 相当以上の硬度で、剥がれや傷の発生を起さることなく後処理（ダイヤモンド砥石による研磨）が出来ることが分かった。

【耐摩耗試験の結果】

【 0 0 3 4 】

下記表 4 は、コーティング剤の各種鉛筆硬度における皮膜の耐摩耗性や光沢維持性を示した結果である。この結果より、1 2 H 位のコート層の硬度であれば、1 や 2 の大理石比べて 1 0 倍 ~ 2 0 倍以上の耐摩耗性が得られ、優れた光沢得られることが分かる。

40

【 0 0 3 5 】

【表 4】

| | 鉛筆硬度試験 (H) | 耐摩耗試験 (mg/時間・cm ²) | 光沢値 |
|----|------------------|-----------------------------------|-------|
| 1. | 大理石（ボテチーノ）研磨のみ | 3.0mg～4.5mg | 57～63 |
| 2. | 大理石（ビヤンコカララ）研磨のみ | 3.5mg～5.0mg | 55～60 |
| 3. | 8Hコート層 | 4.0mg～5.0mg | 60～68 |
| 4. | 9Hコート層 | 1.5mg～2.5mg | 68～73 |
| 5. | 10Hコート層 | 0.3mg～0.6mg | 70～75 |
| 6. | 11H相当コート層 | 0.1mg～0.3mg | 74～77 |
| 7. | 12H相当コート層 | 0.1mg以下 | 77～79 |

10

《試験方法》

* 硬度測定は J I S K 5 6 0 0 鉛筆硬度試験とし、ガラス板に膜厚は 2 0 μ m とした。

20

* J I S K 5 6 0 0 鉛筆硬度試験の規格は 6 H までであるが、実際には 1 0 H 相当までの鉛筆が存在するため、その鉛筆で硬度測定を実施。1 1 H 相当以上については図 1 に示す鉛筆硬度試験を耐摩耗試験の相関データにより 1 1 H 相当、1 2 H 相当を推定した。

* 耐摩耗試験は J I S H 8 5 0 3 - 1 9 8 9 にて測定した。

* 研磨剤は G C # 1 0 0 を使用した。

* 初動の光沢値は大理石、コーティング層とも 8 0 に揃えて試験を行った。

* 耐摩耗試験の 1 時間は実際の現場において 1 年位に相当する。

【 0 0 3 6 】

上記の結果より、コーティング層の硬度が 1 2 H 相当以上位になると、著しく耐摩耗性や光沢維持性が向上し、メンテナンスフリーの被膜が形成出来ることになる。その結果、通常の大理石の光沢維持性に比べて 1 0 倍～2 0 倍以上の耐摩耗性や光沢維持性が得られることが確認できた。

30

【 0 0 3 7 】

以上の結果より、コーティング層の硬度を 1 2 H 相当以上にすることで、後処理（ダイヤモンド砥石による研磨）による剥がれが起きることなく、鏡面仕上げに出来ることと、通常の大理石研磨に比べて 1 0 倍～2 0 倍以上の光沢維持性を有する皮膜となり、メンテナンスフリー型の石材として提供出来ることが理解される。

【 0 0 3 8 】

まず、コーティング剤の仕様を決めるに当たり、シラン総量を 4 0 % に固定し、4 官能シランと 3 官能シランの比率をパラメーターにして仕上がりや密着状態、硬度などを確認した。表 5 はエポキシ官能基シランカップリング剤を 1 0 % に固定し、触媒はリン酸触媒を 3 w t %、コロイダルシリカを 3 5 w t % に固定して評価を行った。

40

【 0 0 3 9 】

【表 5】

| | 40%シラン(4官能シラン/3官能シラン) | シランカップリング剤 (wt%) | リン酸 (wt%) | コロイダルシリカ (wt%) |
|---|-----------------------|------------------|-----------|----------------|
| 1 | 0%4官能/100%3官能 | 10 | 3 | 35 |
| 2 | 5%4官能/95%3官能 | 10 | 3 | 35 |
| 3 | 10%4官能/90%3官能 | 10 | 3 | 35 |
| 4 | 15%4官能/85%3官能 | 10 | 3 | 35 |
| 5 | 20%4官能/80%3官能 | 10 | 3 | 35 |
| 6 | 25%4官能/75%3官能 | 10 | 3 | 35 |
| 7 | 30%4官能/70%3官能 | 10 | 3 | 35 |

10

【0040】

上記の通り、40%シラン中に占める4官能シランの割合を0~30%まで振ってクラックや剥がれなどの仕上がり、密着状態、硬度などを確認した結果を判定して表6に示した。

20

【0041】

【表 6】

| | 仕上がり (クラックや剥がれの有無) | 密着試験 | 硬度 | 判定 |
|----|-----------------------|---------|-------|----|
| 1 | 仕上がり良好 | 100/100 | 10.5H | OK |
| 2 | 仕上がり良好 | 100/100 | 11H | OK |
| 3 | 仕上がり良好 | 100/100 | 12H | OK |
| 4 | 仕上がり良好 | 100/100 | 13H | OK |
| 5 | 仕上がり良好 | 100/100 | 14H | OK |
| 6* | 微クラックあり | 70/100 | 8H | NG |
| 7* | クラック、剥がれあり | 35/100 | 4H | NG |

30

*仕上がり確認；目視にてクラックや剥がれの有無を確認した。

*密着試験方法；JIS K 5400記載の碁盤目法に準じ、試験片の塗面に対して1cm²中に1mm²の碁盤目を100個切り、これにセロハンテープを圧着してから剥離し、100個のうちの残存数から判定した。

40

*鉛筆硬度試験；JIS K-5600に準ずる。試験片を水平な台の上に塗膜面を上向きにして固定し、約45度の角度で鉛筆を持ち、芯が折れない程度に出来るだけ強く塗膜を面に押し付けながら、試験者の前方に均一な速度で約1cm位押し付けて塗膜を引っ掻く。塗膜面の破れない最も硬い鉛筆の硬度記号を示した。但し、JIS鉛筆硬度試験の規格は6Hまでであるが、実際の鉛筆は10Hまで存在するため、その鉛筆硬度で試験を実施した。また、11H以上については図1の鉛筆硬度試験と耐摩耗試験の相関データより、11H, 12H, 13Hを推定した。

【0042】

上記の結果より、試料番号1~5はOKであったが、試料番号6、7はクラックや剥が

50

れ、密着試験の結果よりNGであった。これは4官能シランの割合が多くなればなるほど、硬度は上がるために基材との密着性が不安定になり、クラックや剥がれなどが起き易くなる。よって、4官能シランと3官能シランの割合は4官能シラン：3官能シラン=1：9に固定して下記の評価試験を行った。下記表7に12H相当以上のコーティング層を形成するために、主アルコキシシランとエポキシ官能基、触媒、コロイダルシリカをパラメーターにして試験を行った。その結果を示す。

【0043】

【表7】

| 試料 番号 | 主アルコキシシラン(4官能・3官能) (wt%) | エポキシ官能基 シランカップリ ング剤(wt%) | 触媒 (wt%) | コロイダルシリカ (溶剤系・水溶性) (wt%) |
|----------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|
| 1 | 55%4・3官能シラン | 3% (*) | 1%リン酸 | 40% |
| 2 | 55%4・3官能シラン | 3% (*) | 2%リン酸 | 30% |
| 3 | 50%4・3官能シラン | 3% (*) | 3%リン酸 | 40% |
| 4 | 45%4・3官能シラン | 5% (*) | 3%リン酸 | 40% |
| 5 | 45%4・3官能シラン | 5% (*) | 5%リン酸 | 40% |
| 6 | 45%4・3官能シラン | 5% (*) | 5%Ti系触媒+5%アルミニウム系触媒 | 40% |
| 7 | 40%4・3官能シラン | 10% (*) | 10%Ti系触媒+10%アルミニウム触媒 | 40% |
| 8 | 40%4・3官能シラン | 10% (*) | 5%リン酸 | 35% |
| 9 | 40%4・3官能シラン | 10% (*) | 3%リン酸 | 35% |
| 10 | 35%4・3官能シラン | 10% (*) | 3%リン酸 | 35% |
| 11 | 35%4・3官能シラン | 10% (*) | 5%Ti系触媒+10%アルミニウム系触媒 | 35% |
| 12 | 35%4・3官能シラン | 15% (*) | 5%リン酸 | 40% |
| 13 | 35%4・3官能シラン | 10% | 3%リン酸 | 15% |
| 14 | 30%4・3官能シラン | 10% | 3%リン酸 | 35% |
| 15 | 30%4・3官能シラン | 10% | 5%リン酸 | 40% |
| 16 | 30%4・3官能シラン | 10% | 5%リン酸 | 15% |
| 17 | 25%4・3官能シラン | 10% | 5%Ti系触媒+10%アルミニウム系触媒 | 40% |
| 18 | 25%4・3官能シラン | 15% | 5%リン酸 | 35% |

印は本発明の()印は本発明の範囲外である。

【0044】

上記表7の試料番号1～18のコーティング剤を大理石の上に塗布して、以下の方法により塗膜評価を行ない表8に示す。

10

20

30

40

50

(1) 自己平滑性(粘度; $\text{cSt}(\text{mm}^2/\text{s})$); 粘度の測定方法 J I S K 5 6 0 0 - 2 - 2 のフローカップ法に準じて行った。

(2) 指触乾燥性(時間); J I S K 5 4 0 0 に準ずる。大理石面に塗布された後、塗面の中央に指先で軽く触れて、指先が汚れない状態に塗膜が形成されるまでの乾燥時間を示した。

(3) 光沢度; J I S K 5 4 0 0 に準ずる。鏡面光沢測定装置を用い、入射角と反射角とが 60 度の時の反射率を測定し、鏡面光沢度の基準面の光沢度を 100 とした場合の百分率で示した。

(4) 鉛筆硬度; J I S K - 5 6 0 0 に準ずる。試験片を水平な台の上に塗膜面を上向きにして固定して約 45 度の角度で鉛筆を持ち、芯が折れない程度に出来るだけ強く塗膜面に押し付けながら、試験者の前方に均一な速さで約 1 cm 位押し出して塗膜面を引っ掻く。塗膜面の破れに生じない最も硬い鉛筆の硬度記号を示した。但し、J I S 鉛筆硬度試験の規格は 6 H までであるが、実際の鉛筆は 10 H まで存在するため、その鉛筆硬度で試験を実施した。また、11 H 以上については鉛筆硬度試験と耐摩耗試験の関連データより 11 H, 12 H, 13 H を推定した。

(5) 12 H までの到達時間: 上記、鉛筆硬度試験と耐摩耗試験から推定された 12 H の耐摩耗性について、5 時間毎に測定して 12 H 相当に到達しているかどうかを確認した。

(6) 塗布厚; 試験片の施工前後の厚みをマイクロメーターか三次元測定機にて測定した。尚、測定は塗布後、約 1 日経過後のものについて行った。

(7) 密着性; J I S K 5 4 0 0 記載の碁盤目法に準じ、試験片の塗面に対し 1 cm^2 中に 1 mm^2 の碁盤目を 100 個切り、これにセロファンテープを圧着してから剥離し、100 個のうちの残存数から判定した。

(8) クラックの有無; 石材タイルに塗布後、常温 25 で約 1 週間放置して石材タイルの表面にクラックの発生があるかどうかを観察する。

【0045】

10

20

【表 8】

| 試料 | 流動性 (粘度) 単位 cSt | 指触 乾燥(分) | 光沢度 | 鉛筆硬度 (H) | 12H までの到達時間 | 塗布厚 (μm) | 密着性 | クラックの有無 |
|-----|-----------------------|-------------|-----|----------|-------------|--------------------------|------------|---------|
| 1* | 7.5 | 50 | 90 | 13H 以上 | 5~7 日 | 35 | 82/100 (*) | クラックあり |
| 2* | 7.0 | 40 | 88 | 13H 以上 | 2~3 日 | 30 | 85/100 (*) | 微クラックあり |
| 3* | 6.7 | 30 | 88 | 13H 以上 | 15 時間 | 27 | 81/100 (*) | 微クラックあり |
| 4 | 6.0 | 35 | 87 | 13H | 1 日 | 27 | 100/100 | 良好 |
| 5 | 5.8 | 25 | 86 | 13H | 1 日 | 25 | 100/100 | 良好 |
| 6* | 5.5 | 70 | 85 | 13H | 2 日 | 25 | 100/100 | 良好 |
| 7 | 5.7 | 40 | 81 | 13H | 1 日 | 27 | 100/100 | 良好 |
| 8 | 5.5 | 25 | 86 | 12H | 15 時間 | 25 | 100/100 | 良好 |
| 9 | 5.1 | 35 | 88 | 12H | 20 時間 | 25 | 100/100 | 良好 |
| 10 | 4.5 | 25 | 85 | 12H | 20 時間 | 23 | 100/100 | 良好 |
| 11 | 4.0 | 50 | 83 | 12H | 1 日 | 23 | 100/100 | 良好 |
| 12 | 4.5 | 40 | 88 | 12H | 15 時間 | 33 | 100/100 | 良好 |
| 13* | 3.7 | 30 | 84 | 11H | 到達せず | 22 | 100/100 | 良好 |
| 14 | 3.7 | 30 | 84 | 12H | 20 時間 | 25 | 100/100 | 良好 |
| 15 | 3.6 | 20 | 82 | 12H | 15 時間 | 23 | 100/100 | 良好 |
| 16* | 3.2 | 20 | 80 | 11H | 到達せず | 21 | 100/100 | 良好 |
| 17* | 2.5 | 40 | 76 | 11H | 到達せず | 20 | 100/100 | 良好 |
| 18* | 3.0 | 25 | 83 | 10H | 到達せず | 27 | 100/100 | 良好 |

(*) 印は本発明の範囲外である。流動性(粘度) cSt (mm^2/s)

【0046】

表 8 から理解されるように試料番号 1 から 3 については硬度が高すぎてクラックの発生が見られる。また、密着性を確認しても一部、剥がれが発生しているため、明らかに硬度の設定が高すぎるためだと思われる。ただ、硬度測定の結果では低めの数値を示しているが、これは内部歪やクラックなどの発生により、基材との密着性が不安定になって低い数

値を示しているものと思われる。それに比較して試料 4 ~ 6 については塗膜の厚みも厚く、鉛筆硬度も 13 H 相当と高い硬度が得られている。但し、試料番号 6 については 12 H 相当以上までの硬度の立ち上がりは 2 日間の時間を要しているため、本発明の対象外とした。更には試料番号 7 ~ 12、14、15 についても 12 H 相当の高硬度が得られている。一方、試料番号 13、16 ~ 18 については硬度不足と思われる。

【実験例 2】

【0047】

上記、試験結果より、12 H 相当以上の硬度が得られた試料番号 4 ~ 15 について、実際に #5000 のダイヤモンド砥石により研磨を行い、研磨後の剥がれや傷の有無、光沢度、表面粗さ、滑り性、静電気特性（表面抵抗値）について評価を行い表 9 に示した。

10

【0048】

【表 9】

| | 剥がれ 傷の有 無 | 光沢度 | 表面粗さ (R max) | 滑り性 | | 表面抵抗値:X (10 ⁹ Ω) |
|----|-----------------|-------|-----------------|------|------|--------------------------------|
| | | | | 乾式 | 湿式 | |
| 4 | 無し | 83~86 | 0.6 | 0.65 | 0.55 | 10.2 |
| 5 | 無し | 82~85 | 0.7 | 0.70 | 0.50 | 10.4 |
| 6 | 無し | | | | | |
| 7 | 無し | 82~85 | 0.6 | 0.60 | 0.55 | 10.1 |
| 8 | 無し | 82~84 | 0.7 | 0.65 | 0.50 | 10.2 |
| 9 | 無し | 82~83 | 0.7 | 0.65 | 0.55 | 9.9 |
| 10 | 無し | 81~84 | 0.8 | 0.70 | 0.60 | 10.7 |
| 11 | 無し | 82~84 | 0.8 | 0.70 | 0.60 | 10.1 |
| 12 | 無し | 81~85 | 0.8 | 0.80 | 0.65 | 10.4 |
| 14 | 無し | 81~83 | 0.8 | 0.75 | 0.60 | 9.7 |
| 15 | 無し | 81~83 | 0.8 | 0.80 | 0.60 | 10.3 |

20

30

《試験方法》

* 滑り抵抗値は、JIS A 1454「高分子系張り床材試験方法」に準じた滑り試験機を用いて測定を行い、各サンプルは乾燥状態、水道水による湿潤状態の各条件で 5 回ずつ測定してその平均値を使用した。

* 表面抵抗値は、表面抵抗値測定機 (YC-103) を使用し、室内が 25℃、50% の温湿度条件下に半日以上静置したサンプルを用いて、各 5 回ずつ測定してその平均値を使用した。

40

【0049】

以上の結果より、一般的に吸水率や各種コーティング剤との密着性に劣る大理石などの床材であっても、上記のようなコーティング剤の仕様により、密着性に優れて、尚且つ、高硬度な塗膜を形成出来るとともに、ダイヤモンド砥石で研磨しても、剥がれや傷の発生しない鏡面光沢度に優れた塗膜を形成出来ることが分かった。その結果、大理石や人造石、テラゾーなど、比較的軟らかい床でありながら、セラミックタイルや御影石などと同様の鏡面光沢度及び長期光沢維持性に優れたメンテナンスフリーの石材を作ることが可能となる。

50

【0050】

また、この発明においては、密着性の不安定性を解決するために、石材に含まれる炭酸カルシウムと比較的相性のよいエポキシ基を有するシランカップリング剤を使用する。シラン含有率等により反応性を高めて石材面に対して高密着性が得られ、4官能シラン及び3官能シランと、平均粒径5～20nmのシリカを有するコロイダルシリカを用いて常温硬化で硬度の立ち上がりを早めて1時間～1日で12H相当以上に硬化できる。そのため、塗布後、約1時間～1日位の間で研磨処理が出来ることと、研磨処理を施すと鏡面光沢度に優れた仕上がりになり、高硬度・深みのある質感・防汚性・防水性・耐摩耗性・透明性・防ひび割れを極めて長期に亘り維持するメンテナンスフリーな石材タイルが得られる。また、滑り抵抗係数値としては、一般的に危険領域はCSR値=0.4以下とされているが、表面粗さがRmax0.8s以下の鏡面仕上げにしていること、シリカの割合を20%wt(%)～40%wt%の割合に配合していること、比較的撥水性の弱いエポキシ官能基シランカップリング剤を加えていることなどにより、滑り特性をCSR値測定により乾式で0.6以上、湿式で0.5以上にすることができ、滑り性を大幅に改善させて転倒事故などの発生を抑制することが出来た。さらに、上記組成の中で4官能・3官能シランの分子量について、150以下のものを使用することにより、石材への浸透性も向上してアンカー効果も期待される。よって、エポキシ官能基シランカップリング剤などの使用による化学的な結合と石材内部への浸透性の向上によるアンカー効果により、高密着な塗膜を形成することができた。

10

【0051】

さらに、この発明は予め石材タイル表面を#400ダイヤモンド砥石などで荒らすことにより、アンカー効果を更に助長させ、1層仕上げで非常に高い高硬度と光沢維持性を有する被膜を形成することが出来る。また、化学床用のコーティング剤と違い、粘度をコーティング剤の粘度3cSt～6cSt(mm²/s)に下げ、流動性を向上させることで塗布後のレベリング性を改善し、鏡面度の低下を予防するとともに、比較的吸水率の低い大理石であっても内部に浸透させ、石材面に対する密着性を向上させることができる。さらに、上記組成の塗膜面をコーティング後約1時間～1日で鏡面光沢度が80%以上となるように研磨することにより、表面粗さがRmax0.8s以下であって80以上の鏡面光沢度が得られるとともに、一般石材面の10倍～20倍位の長期光沢維持性が得られ、深みのある質感を極めて長期に亘り維持するメンテナンスフリーな石材タイルが得られる。

20

30

【発明の効果】

【0052】

この発明においては、大理石や人造石、テラゾー、セラミックタイルなどの石材タイル面に鉛筆硬度が12H以上、好ましくは12～15H相当の超硬質系ガラス質塗膜を形成させ、約1時間～1日位で後処理であるダイヤモンド砥石による研磨により、表面粗さRmax0.8s以下であって鏡面光沢度が80以上の仕上がりが可能となる石材タイルにすることができる。この結果、一般的な研磨の場合に比べて10倍～20倍位の極めて優れた光沢維持性を有するメンテナンスフリー型の石材タイルを提供することが出来る。更には滑り性を改善して転倒事故などの危険を回避することができ、耐水性、防汚性、密着性、静電気特性が良好で、クラック発生のない塗膜を得ることができるメンテナンスフリー型石材タイルを提供する。

40

【0053】

また、この発明においては、12H相当以上の超硬質系ガラス質無機コーティング剤を得るために4官能シラン及び3官能シランと、エポキシ官能基シランカップリング剤と、平均粒径5～20nmのシリカゾルとを用いた材料設計仕様にした。そして1時間～1日位で、この12H相当以上の硬度が得られるようにするため、触媒を見直し、反応硬化性の高いリン酸やチタン系触媒及び/又はアルミニウム触媒を使用するようにしたことと、その触媒に適したシランを選定することにより、短時間で12H相当以上の硬度の立ち上がりが得られるようにした。最後に密着性の不安定性を解決するために、石材の成分であ

50

る炭酸カルシウムと比較的相性のよいエポキシ官能基を有するシランカップリング剤を含有させる仕様にしたことと、上記、組成のシランについて、シランカップリング剤と比較して分子量の小さいシランを使用することで、石材内部への浸透性を高め、アンカー効果により高密着な状態が作り出せるようにした。つまり、エポキシ官能基シランカップリング剤による化学的な結合と、分子量の小さいシランの使用により、石材内部への浸透性を高め、アンカー効果（物理的密着）を高めた二重密着により、大理石との高密着な状態が得られるようにした。その結果、塗布後、12H相当以上の高硬度塗膜を1時間～1日位で得られ、後処理であるダイヤモンド砥石による研磨処理が可能となり、表面粗さ $R_{max} 0.8s$ 以下であって鏡面光沢度が80以上ある仕上がりが見られるようになった。それにより、一般的な研磨の10倍～20倍位の極めて優れた光沢維持性を有すると共に、鏡面光沢度、深みのある質感、防汚性、防水性、耐摩耗性、透明性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐油性などが得られ、タイルのひび割れなどの欠損を予防し、長期に渡って光沢を維持することが出来るメンテナンスフリー型石材タイル用コーティング剤が得られる。また、滑り抵抗係数値として、一般的には危険領域はCSR値=0.4以下とされているが、上記のように鏡面度の高い仕上がりになっていること、コロイダルシリカを20wt%～40wt%加えていること、更に比較的撥水性の弱いエポキシ官能基のシランカップリング剤を使用していることなどにより、滑り特性をCSR値測定で乾式0.6以上、湿式0.5以上が達成され、滑り性を大幅に改善させ、転倒事故などの発生を抑制することも出来る超硬質系メンテナンスフリー型石材タイル用コーティング剤が得られる。

10

20

30

【0054】

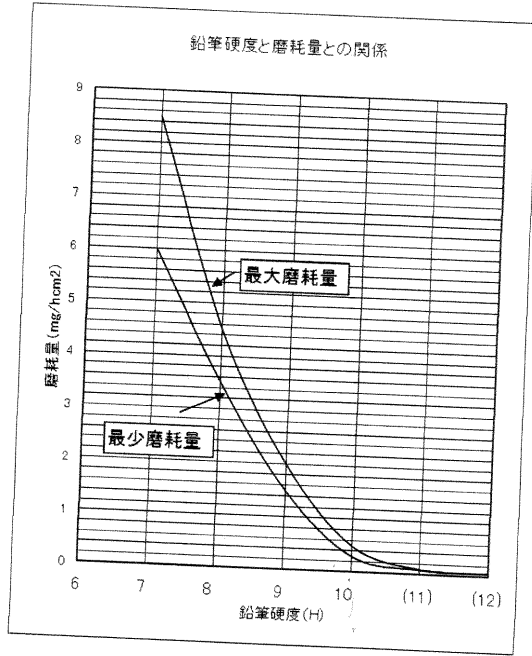
さらに、この発明においては、予めダイヤモンド研磨で石材表面を荒らすことにより、石材内部への浸透性を高め、高密着な塗膜が形成出来るようにした。コーティング剤の粘度 $3cSt \sim 6cSt (mm^2/s)$ に調整しているため、流動性を向上させることが出来、塗布後のレベリング性を向上させることにより、後処理をしなくてもある程度は鏡面度の高いコーティング層を形成出来ることや、比較的吸水率の低い大理石内部にコーティング剤を浸透させ、石材自体との高密着性を得ることが出来る。さらに、上記組成の塗膜面をコーティング後約1時間～1日位で、表面粗さ $R_{max} 0.8s$ 以下であって鏡面光沢度が80以上となるように研磨することで鏡面状態に作り変えることが出来る。それにより、鏡面光沢度に優れ、一般石材面の10倍～20倍位の極めて優れた光沢維持性を維持することができ、高硬度・深みのある質感・防汚性・防水性・耐摩耗性・透明性・防ひび割れ・防滑り性を極めて長期に渡って維持出来るメンテナンスフリー型石材タイルの製造方法が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】図1は鉛筆硬度試験と耐摩耗試験の相関データ

【 図 1 】



 フロントページの続き

| (51) Int.Cl. | F I | | | テーマコード (参考) | | |
|--------------------------------|---------|-------|--|-------------|--|--|
| B 0 5 D 7/00 (2006.01) | B 0 5 D | 7/00 | | C | | |
| B 0 5 D 3/00 (2006.01) | B 0 5 D | 3/00 | | D | | |
| B 0 5 D 3/12 (2006.01) | B 0 5 D | 3/12 | | B | | |
| B 2 4 D 3/00 (2006.01) | B 2 4 D | 3/00 | | 3 2 0 B | | |
| C 0 4 B 41/49 (2006.01) | C 0 4 B | 41/49 | | | | |

Fターム(参考) 4J038 AA011 DL031 HA441 JC30 JC38 KA04 MA06 NA11 NA12 NA27
PA18 PC04