



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116997620 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 03

(21) 申请号 202280019337.X

(22) 申请日 2022.03.04

(30) 优先权数据

2021-037540 2021.03.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/009284 2022.03.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/191049 JA 2022.09.15

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 中谷安利 今田博丈

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 王博 武肫

(51) Int.Cl.

G09D 127/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

粉体状底漆组合物

(57) 摘要

提供一种能够在层叠涂膜中抑制起泡的产生的粉体状底漆组合物。一种粉体状底漆组合物,其特征在于,包含平均粒径为5~100 μm的熔融性氟树脂粉末和聚醚砜粉末,上述熔融性氟树脂粉末与上述聚醚砜粉末的重量比为50:50~95:5。

1. 一种粉体状底漆组合物,其特征在于,包含平均粒径为 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的熔融性氟树脂粉末和聚醚砜粉末,

所述熔融性氟树脂粉末与所述聚醚砜粉末的重量比为 $50:50\sim 95:5$ 。

2. 根据权利要求1所述的粉体状底漆组合物,其中,熔融性氟树脂的熔体流动速率为 $0.1\text{g}/10\text{分钟}\sim 50\text{g}/10\text{分钟}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的粉体状底漆组合物,其中,熔融性氟树脂为全氟聚合物。

4. 一种底漆皮膜,其由权利要求1~3中任一项所述的粉体状底漆组合物形成。

5. 一种层叠体,其在权利要求4所述的底漆皮膜上设置有包含熔融性氟树脂的皮膜。

6. 一种涂装物品,其在金属基材上设置有权利要求5所述的层叠体。

7. 一种涂装物品,其中,金属基材为配管、管道或导管,在其内表面设置有权利要求5所述的层叠体。

## 粉体状底漆组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及粉体状底漆组合物。

### 背景技术

[0002] 通常,利用氟树脂所具有的优异的耐热性、耐化学药品性、阻燃性等,作为化学工厂、半导体工厂中的耐腐蚀衬里用涂覆材料,广泛使用了氟树脂、特别是全氟聚合物。但是,全氟聚合物与金属的密合性差,因此多数情况下,在金属基材的表面设置对金属基材的密合性优异的底漆层作为包含全氟聚合物的面涂层的底涂层。

[0003] 目前,已知有各种底漆,其将各种金属基材与以四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)颗粒或四氟乙烯/六氟丙烯共聚物(FEP)颗粒等熔融性全氟聚合物为主成分的面厚50 $\mu\text{m}$ 以上的面涂层粘接。例如有将有机溶剂作为分散介质的底漆、包含酰胺系树脂作为粘结剂树脂的主成分的粉体状底漆等。

[0004] 专利文献1中公开了包含含酰胺基的高分子化合物(A)、抗氧化性物质(B)和氟树脂(C)的液态涂料组合物。具体而言,公开了使用聚酰胺酰亚胺的有机溶剂系底漆组合物。

[0005] 专利文献2中公开了将高分子材料、以及平均粒径为5 $\mu\text{m}$ ~30 $\mu\text{m}$ 的熔融性氟树脂以特定比率混配而得到的底漆组合物,所述高分子材料为酰胺酰亚胺树脂、酰亚胺树脂、醚酰亚胺树脂或聚醚砜树脂。

[0006] 专利文献3中公开了包含具有酰胺基和/或酰亚胺基的高分子化合物(A)、抗氧化性物质(B)和氟树脂(C)的粉体状底漆组合物。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2004/048489号

[0010] 专利文献2:日本特开2008-45140号公报

[0011] 专利文献3:国际公开第2009/119493号

### 发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 本发明的目的在于提供一种能够在包含全氟聚合物层的层叠皮膜中抑制起泡的产生的粉体状底漆组合物。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本发明为一种粉体状底漆组合物,其特征在于,包含平均粒径为5 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ 的熔融性氟树脂粉末和聚醚砜粉末,上述熔融性氟树脂粉末与上述聚醚砜粉末的重量比为50:50~95:5。

[0016] 熔融性氟树脂的熔体流动速率优选为0.1~50g/10分钟。

[0017] 熔融性氟树脂优选为全氟聚合物。

[0018] 本发明也为一种底漆皮膜,其由上述粉体状底漆组合物形成。

[0019] 本发明也为一种层叠体,其在上述底漆皮膜上设置有包含熔融性全氟聚合物的皮膜。

[0020] 本发明也为一种涂装物品,其在金属基材上设置有上述层叠体。

[0021] 本发明也为一种涂装物品,其中,金属基材为配管、管道或导管,在其内表面设置有上述层叠体。

[0022] 发明效果

[0023] 根据本发明,可以提供能够在层叠涂膜中抑制起泡的产生的粉体状底漆组合物。因此,可以延长熔融性全氟聚合物皮膜的使用寿命。

### 具体实施方式

[0024] 以下对本发明进行详细说明。

[0025] 本发明的粉体状底漆组合物的特征在于,包含平均粒径为 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的熔融性氟树脂粉末和聚醚砜粉末,上述熔融性氟树脂粉末与上述聚醚砜(PES)粉末的重量比为50:50~95:5。

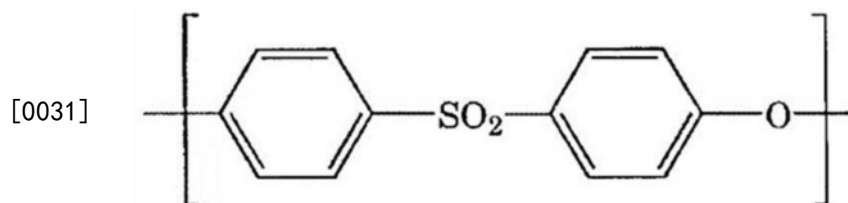
[0026] 在底漆组合物中,当为液态底漆时,期望为水性底漆;然而,在使用水作为分散介质的底漆组合物中,在熔融性氟树脂颗粒的分散稳定性方面存在问题。另外,在包含酰胺系树脂、酰亚胺系树脂的粉末作为粘结剂树脂的主成分的粉体状底漆组合物中,存在着在与面涂层的层叠涂膜中容易发生起泡的问题。

[0027] 因此,本发明发现:使用PES粉末作为粘结剂树脂时能够抑制起泡的产生。起泡是在层叠涂膜的密合性不充分的情况下等,水蒸气等水分侵入层叠涂膜内而产生的涂膜的膨胀,但PES的熔融流动性优异,因此容易确保与金属基材的高密合力,因此水分的透过性变小,因此能够抑制起泡的发生。

[0028] 如上所述,本发明的粉体状底漆组合物使用聚醚砜(PES)粉末作为耐热性树脂粉末。

[0029] PES为由具有下述通式表示的重复单元的聚合物构成的树脂。

[0030] [化1]



[0032] 作为PES,没有特别限定,例如优选使用通过使二卤代二苯基化合物与二元酚化合物缩聚、或者使二元酚的碱金属二盐与二卤代二苯基化合物缩聚而得到的物质。

[0033] 作为所述二卤代二苯基化合物,可以举出具有磺基的二卤代二苯基化合物,例如4,4'-二氯二苯基砜、4,4'-二氟二苯基砜等二卤代二苯基砜类,1,4-双(4-氯苯磺酰基)苯、1,4-双(4-氟苯磺酰基)苯等双(卤代苯磺酰基)苯类,4,4'-双(4-氯苯磺酰基)联苯、4,4'-双(4-氟苯磺酰基)联苯等双(卤代苯磺酰基)联苯类等。其中,从容易获得的方面出发,优选二卤代二苯基砜类,更优选4,4'-二氯二苯基砜或4,4'-二氟二苯基砜,特别优选4,4'-二氯二苯基砜。这些二卤代二苯基化合物可以混合使用两种以上。

[0034] 作为上述二元酚化合物,除了氢醌、儿茶酚、间苯二酚、4,4'-联苯酚以外,还可以举出2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)甲烷、2,2-双(4-羟基苯基)乙烷等双(4-羟基苯基)烷烃类、4,4'-二羟基二苯基砜等二羟基二苯基砜类、4,4'-二羟基二苯基醚等二羟基二苯基醚类、或者它们的苯环的氢原子的至少一个被甲基、乙基、丙基等低级烷基、甲氧基、乙氧基、丙氧基等低级烷氧基、或者氯原子、溴原子、氟原子等卤素原子取代而成的化合物。特别是从价格和获得的容易性出发,优选氢醌、4,4'-联苯酚、2,2-双(4-羟基苯基丙烷)、4,4'-二羟基二苯基醚或4,4'-二羟基二苯基砜,特别优选4,4'-二羟基二苯基砜。上述二元酚化合物可以混合使用两种以上。

[0035] 本发明中使用的PES优选为二元酚化合物和二卤代二苯基砜化合物实质上以等摩尔量使用而缩聚而成的物质。

[0036] PES粉末的平均粒径优选为0.1~50 $\mu\text{m}$ ,更优选为1~30 $\mu\text{m}$ 。如果PES颗粒的平均粒径为该范围,则能够兼顾与金属基材的密合性和涂装性。

[0037] 上述平均粒径是通过激光衍射法测定的值。具体而言,是通过Microtrac公司制MT-3300II测定的体积基准的中值粒径。

[0038] 作为本发明中使用的上述熔融性氟树脂,可举出通过使用1种或2种以上的例如三氟氯乙烯等氯氟乙烯单体;三氟乙烯等氟乙烯单体;四氟乙烯、六氟丙烯、全氟(烷基乙烯基醚)等全氟单体等作为单体成分进行聚合而得到的熔融性氟树脂等。作为上述单体成分,可以进一步包含乙烯、丙烯等乙烯基单体中的1种或2种以上。对于上述全氟单体,其主链由碳原子和氟原子以及根据情况的氧原子构成,不具有CH或CH<sub>2</sub>,包含全氟乙烯基单体和全氟(烷基乙烯基醚)单体。上述氧原子通常为醚氧。

[0039] 另外,作为上述熔融性氟树脂,可以使用具有羟基、羰基等官能团的单体或具有环状结构的单体作为与单体成分少量共聚的共聚单体。作为上述环状结构,例如可举出具有环状缩醛结构等环状醚结构的结构等,优选为构成上述环状醚结构的至少2个碳原子成为上述熔融性氟树脂的主链的一部分的结构。

[0040] 作为上述熔融性氟树脂,例如可举出乙烯/四氟乙烯共聚物[ETFE]、乙烯/三氟氯乙烯共聚物、丙烯/四氟乙烯共聚物等烯烃/氟代烯烃共聚物;四氟乙烯/六氟丙烯共聚物[FEP]、四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物[PFA]等全氟聚合物。上述全氟聚合物以上述全氟单体为单体成分。

[0041] 作为上述熔融性氟树脂,根据用途而不同,优选上述全氟聚合物。作为上述全氟聚合物,更优选使用四氟乙烯作为共聚单体共聚而成的物质,作为其它共聚单体的上述全氟单体没有特别限定。特别地,FEP或PFA是优选的,因为FEP或PFA在与作为基材的金属的密合和与作为面涂层的全氟聚合物皮膜或层压的全氟聚合物膜的层间密合中可获得优选的结果。

[0042] 作为上述熔融性氟树脂,需要为熔融性。若为熔融性,则可以通过后述的烧成进行熔融而成膜。

[0043] 熔融性氟树脂的熔融性通常由作为流动性指标的MFR表示。MFR是根据ASTMD 3159在5Kg的负荷下从直径2mm的喷嘴挤出10分钟的重量的重量。当上述熔融性氟树脂为PFA、FEP等全氟聚合物时,MFR在372 $^{\circ}\text{C}$ 下测定;当熔融性氟树脂为ETFE时,MFR在297 $^{\circ}\text{C}$ 下测定。

[0044] 上述熔融性氟树脂的MFR优选为0.1~50g/10分钟。

[0045] 如果在上述熔体流动速率的范围内,所得的底漆皮膜和熔融性全氟聚合物皮膜之间的密合性由于熔融性氟树脂的流动性而进一步提高。

[0046] 特别地,上述全氟聚合物的MFR优选为1~40g/10分钟。更优选的下限为10g/10分钟,更优选的上限为30g/10分钟。

[0047] 如果在上述熔体流动速率的范围内,则能够兼顾层间密合性和耐腐蚀性。

[0048] 上述熔融性氟树脂可以通过调整上述分子量而具有上述范围内的熔体流动速率。

[0049] 上述熔融性氟树脂粉末的平均粒径为5 $\mu$ m~100 $\mu$ m。平均粒径偏离该范围时,有时涂装性、涂着效率降低。另外,有时难以抑制起泡的产生。上述平均粒径的优选的下限为10 $\mu$ m,更优选的下限为15 $\mu$ m,进一步优选的下限为20 $\mu$ m。优选的上限为90 $\mu$ m。

[0050] 上述平均粒径是通过激光衍射法测定的值。具体而言,是通过Microtrac公司制MT-3300II测定的体积基准的中值粒径。

[0051] 上述熔融性氟树脂粉末的制造方法没有特别限定,例如可以通过乳液聚合等以往公知的聚合方法等进行共聚而得到。根据需要将通过共聚获得的熔融性氟树脂粉碎成具有在上述范围内的平均粒径的熔融性氟树脂粉末。作为上述粉碎的方法,没有特别限定,例如可以使用以往公知的方法。例如,可以举出下述方法等:将通过上述乳液聚合法得到的熔融性氟树脂干燥粉末用辊压缩成片状、通过粉碎机粉碎并分级。

[0052] 上述熔融性氟树脂粉末与聚醚砜粉末的固体成分质量比为50:50~95:5。若上述熔融性氟树脂粉末过少,则所得的底漆皮膜与熔融性氟树脂皮膜的密合性降低而引起层间剥离;若过多,则上述底漆皮膜与被涂装物的密合力降低。上述固体成分质量比的优选的下限为70:30,更优选的下限为76:24;优选的上限为85:15。

[0053] 本发明的粉体状底漆组合物优选进一步含有选自硫酸钡、碳酸钙等金属盐粉末中的至少1种。若含有它们,则进一步抑制层叠涂膜的起泡的产生。

[0054] 上述金属盐粉末的平均粒径优选为0.1~50 $\mu$ m,更优选为0.1~10 $\mu$ m。若耐热性树脂颗粒的粒径为该范围,则可确保被涂装物与包含全氟聚合物的面涂层的高密合力。

[0055] 上述平均粒径是通过激光衍射法测定的值。具体而言,是通过Microtrac公司制MT-3300II测定的体积基准的中值粒径。

[0056] 在本发明的粉体状底漆组合物中含有上述金属盐粉末的情况下,相对于上述熔融性氟树脂粉末的固体成分,优选为1~20质量%。更优选的下限为3质量%,更优选的上限为10质量%。

[0057] 本发明的粉体状底漆组合物可以含有热稳定剂。本发明的粉体状底漆组合物含有上述热稳定剂,由此可以防止在形成熔融性氟树脂涂膜时由于加热等引起的上述熔融性氟树脂粉末的氧化,从而减少热劣化,其结果,可以进一步提高密合稳定性。

[0058] 作为上述热稳定剂,从防止上述熔融性氟树脂粉末的氧化的观点出发,优选为胺系抗氧化剂和/或有机含硫化合物。

[0059] 作为上述胺系抗氧化剂,可以举出例如分子中具有苯基、萘基等芳香族性烃基的芳香族胺,可以举出例如N,N'-二苯基对苯二胺、N,N'-二-2-萘基对苯二胺、二苯胺与二异丁烯的反应产物等苯二胺系化合物;二萘胺、苯基- $\alpha$ -萘胺、苯基- $\beta$ -萘胺、4,4'-双( $\alpha$ , $\alpha'$ -二甲基苄基)二苯胺、苯基环己基对苯二胺、苯乙烯化二苯胺等其他芳香族仲胺化合物等。

[0060] 作为上述胺系抗氧化剂,可以举出具有以苯并三唑为基本骨架的化学结构的苯并

三唑系化合物,可以形成金属盐等盐。作为上述苯并三唑系化合物,没有特别限定,可以举出例如苯并三唑、2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-四辛基苯基)苯并三唑等。

[0061] 作为上述有机含硫化合物,可以举出例如2-巯基苯并咪唑、2-巯基甲基苯并咪唑等巯基苯并咪唑系化合物;2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑的环己胺盐、二硫化二苯并噻唑、2-(N,N'-二乙基硫代氨基甲酰基硫代)苯并噻唑、2-(4'-吗啉基二硫代)苯并噻唑、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-氧联二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N'-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N'-二异丙基苯并噻唑-2-次磺酰胺等巯基苯并噻唑系化合物;2-巯基咪唑啉等巯基咪唑啉系化合物;五亚甲基二硫代氨基甲酸、二硫代氨基甲酸甲基哌啶、二甲基二硫代氨基甲酸、二乙基二硫代氨基甲酸、二丁基二硫代氨基甲酸、N-乙基-N-苯基二硫代氨基甲酸等二硫代氨基甲酸类等,它们例如可以为Zn、Sn、Cd、Cu、Fe等的金属盐;哌啶盐、哌啶盐等有机盐等。

[0062] 作为上述有机含硫化合物,可以举出例如秋兰姆系化合物,可以举出例如一硫化四甲基秋兰姆等一硫化秋兰姆;二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆等二硫化秋兰姆;四硫化双五亚甲基秋兰姆等其他秋兰姆系化合物等。

[0063] 另外,作为上述有机含硫化合物,例如优选与氮原子键合的氢原子的至少1个可以被碳原子数1~6的饱和或不饱和的烃基取代的硫脲,可以为硫脲、N,N'-二乙基硫脲、N,N'-二丁基硫脲、二月桂基硫脲、N,N'-二苯基硫脲等硫脲衍生物等。

[0064] 作为上述热稳定剂,其中,从要求本发明的粉体状底漆组合物、熔融性氟树脂涂料中所含的熔融性氟树脂的熔点附近的温度以上、例如约250℃以上的高温下的稳定性的方面出发,优选含芳香环化合物,更优选芳香族胺、巯基苯并噻唑系化合物和巯基苯并咪唑系化合物等。

[0065] 上述热稳定剂可以通过现有公知的方法制造,通常可以使用市售品。

[0066] 作为上述热稳定剂,可以使用1种或组合使用2种以上。在组合使用的情况下,上述热稳定剂的质量为所组合的全部热稳定剂的总质量。

[0067] 在本发明的粉体状底漆组合物中含有上述热稳定剂的情况下,从热稳定效果和防止由上述热稳定剂的分解导致的发泡的方面出发,相对于上述熔融性氟树脂粉末的固体成分,优选为0.001质量%~5质量%。更优选的下限为0.003质量%,更优选的上限为2质量%。

[0068] 根据需要,本发明的熔融性氟树脂涂料用底漆还可以含有添加剂。作为上述添加剂,没有特别限定,可以举出例如通常的涂料的底漆中使用的添加剂等。上述添加剂可以举出例如颜料、填充材料、流平剂、固体润滑剂、水分吸收剂、表面调节剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、增塑剂、防发花剂、防擦伤剂、防霉剂、抗菌剂、抗氧化剂、抗静电剂、硅烷偶联剂等。

[0069] 作为上述添加剂,具体而言,可以举出例如碳、氧化钛、三氧化二铁、云母等着色颜料、防锈颜料、烧成颜料、体质颜料、光亮性扁平颜料、鳞片状颜料、木粉、石英砂、炭黑、粘土、滑石、金刚石、氟化金刚石、刚玉、硅石、氮化硼、碳化硼、碳化硅、熔融氧化铝、电气石、翡翠、锆、氧化锆、碳化锆、金绿宝石、黄玉、绿柱石、石榴石、玻璃、玻璃粉、云母粉、金属粉(金、银、铜、铂、不锈钢、铝等)、各种增强材料、各种填充料、导电性填料等。

[0070] 上述添加剂的含量相对于上述粉体状底漆组合物优选为0~10.0质量%,更优选

为0~5.0质量%。

[0071] 本发明的粉体状底漆组合物例如通过以往公知的方法等制备。例如,可以通过利用混合机将上述熔融性氟树脂粉末和聚醚砜粉末、以及根据需要的热稳定剂等混合来制备。作为混合机,没有特别限定,可以使用通常的V型混合机、亨舍尔混合机等。

[0072] 本发明的粉体状底漆组合物用于形成设置在熔融性全氟聚合物皮膜的下层的底漆皮膜,优选用于形成以与熔融性全氟聚合物皮膜的下层直接接触的方式设置的底漆皮膜。需要说明的是,熔融性全氟聚合物皮膜的下层是指该熔融性全氟聚合物皮膜和被涂装物(基材)之间。稍后对上述熔融性全氟聚合物皮膜进行说明。

[0073] 另外,本发明的粉体状底漆组合物优选直接涂布于被涂装物。

[0074] 通过将本发明的粉体状底漆组合物涂布于被涂装物上并适当进行加热,能够形成底漆皮膜。

[0075] 作为上述被涂装物,只要能够形成熔融性全氟聚合物皮膜就没有特别限定。

[0076] 本发明的粉体状底漆组合物优选直接涂布在由金属或非金属无机材料构成的基材上,或者涂布在由耐热性树脂构成的层(以下也称为耐热层)上,更优选直接涂布在由金属或非金属无机材料构成的基材上。

[0077] 作为上述金属,可以举出铁、铝、铜等金属单质和它们的合金类等。作为上述合金类,可以举出不锈钢(SUS)等。作为上述非金属无机材料,可以举出珐琅、玻璃、陶瓷等。上述基材可以与金属或非金属无机材料一起包含其他材料。

[0078] 作为上述基材,优选由金属构成,更优选由铝或不锈钢构成。

[0079] 本发明的粉体状底漆组合物特别适合用于金属基材。作为上述金属基材,具体而言,可举出配管、管道、导管等工业部件相关用途等。在它们的内表面涂布粉体状底漆组合物。将本发明的粉体状底漆组合物用于上述金属基材在能够确保高粘接力的方面是有利的。

[0080] 根据需要,可以对上述被涂装物预先实施清洗、喷砂等表面处理。上述喷砂是吹喷硅砂、氧化铝粉等砂的操作,使被涂装物的表面粗糙化,因此从提高密合性的方面出发,优选进行。

[0081] 作为涂布到上述被涂装物的方法,没有特别限定,可以根据被涂装物的形态等适当选择,可以举出例如静电涂装等现有公知的方法等。上述涂布可以按照干燥膜厚为20 $\mu\text{m}$ ~150 $\mu\text{m}$ 的方式进行。也可以在上述涂布时进行加热,例如可以在60 $^{\circ}\text{C}$ ~120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行涂布。

[0082] 本发明还涉及由本发明的粉体状底漆组合物形成的底漆皮膜。

[0083] 本发明的底漆皮膜与被涂装物和熔融性全氟聚合物皮膜的密合性优异。

[0084] 上述底漆皮膜的膜厚优选为20 $\mu\text{m}$ ~150 $\mu\text{m}$ 。更优选为50 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ 。

[0085] 通过在上述底漆皮膜上涂布熔融性全氟聚合物涂料并进行加热烧成,能够形成熔融性全氟聚合物皮膜。

[0086] 本发明还涉及一种层叠体,其在底漆皮膜上设置有包含熔融性全氟聚合物的皮膜。

[0087] 上述熔融性全氟聚合物涂料以熔融性全氟聚合物为主要成分,可以根据需要适当含有添加剂等其他成分,没有特别限定。

[0088] 作为用于上述熔融性全氟聚合物涂料的熔融性全氟聚合物,更优选使用四氟乙烯



作为共聚单体进行共聚而获得,并且作为其它共聚单体的上述全氟单体没有特别限定。

[0089] 另外,可以使用与粉体状底漆组合物中的熔融性氟树脂相同的材料,也可以使用不同的材料。

[0090] 上述熔融性全氟聚合物涂料优选为粉体涂料。作为上述粉体涂料的制法,没有特别限定,可以举出例如现有公知的方法等,可以使用根据需要需将熔融性全氟聚合物和其他成分熔融混炼后进行粉碎的方法、利用对上述熔融性全氟聚合物粉末的粉碎方法所说明的方法进行粉碎并分级的方法等。

[0091] 然而,在经过对氟树脂颗粒的液体分散液进行喷雾干燥的工序制备粉体涂料的方法中,用于使液体分散液稳定化的表面活性剂有时会残留在粉体涂料中,进而残留在所涂布的皮膜中。这种情况下,全氟聚合物皮膜的耐热性、耐化学药品性受损,因此不优选。

[0092] 上述粉体涂料可以作为通常利用静电涂装法形成膜厚为 $20\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的薄涂皮膜的涂料、通常利用静电涂装法形成膜厚为 $100\mu\text{m}\sim 1500\mu\text{m}$ 的厚涂皮膜的涂料、通常利用回转内衬成型法形成膜厚为 $1000\mu\text{m}\sim 5000\mu\text{m}$ 的厚涂皮膜的涂料等使用。为了通过静电涂装法得到厚涂皮膜,大多重复2次以上将粉体涂料涂布于被涂物后进行加热烧成而制膜的工序。

[0093] 通过静电涂装法形成薄涂皮膜的粉体涂料中包含的熔融性全氟聚合物的平均粒径优选为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。若平均粒径小于 $5\mu\text{m}$ ,则在涂布的情况下容易产生静电排斥,存在难以得到平滑皮膜的倾向,即使平均粒径超过 $50\mu\text{m}$ ,也存在难以得到平滑皮膜的倾向。更优选的平均粒径的范围为 $10\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 。

[0094] 通过静电涂装法形成厚涂皮膜的粉体涂料中包含的熔融性全氟聚合物的平均粒径优选为 $20\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。若平均粒径小于 $20\mu\text{m}$ ,则存在难以得到厚涂皮膜的倾向,若平均粒径超过 $100\mu\text{m}$ ,则存在涂布效率降低的倾向。更优选的平均粒径的范围为 $30\mu\text{m}\sim 90\mu\text{m}$ 。

[0095] 通过回转内衬成型法形成厚涂皮膜的粉体涂料中包含的熔融性全氟聚合物的平均粒径优选为 $150\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 。若平均粒径小于 $150\mu\text{m}$ 或平均粒径超过 $500\mu\text{m}$ ,则存在皮膜中容易残留气泡的倾向,存在难以得到平滑皮膜的倾向。更优选的平均粒径的范围为 $200\mu\text{m}\sim 450\mu\text{m}$ 。

[0096] 上述粉末涂料的平均粒径是通过激光衍射法测定的值。具体而言,是通过Microtrac公司制MT-3300II测定的体积基准的中值粒径。

[0097] 本发明中使用的粉体涂料可以在涂布于被涂物后,通过加热烧成而制膜等进行施工,之后作为耐腐蚀衬层等用于各种用途。本发明中使用的粉体涂料通过在本发明的范围内如上所述调整平均粒径、熔体流动速率等,能够制成适合于上述涂布方法、得到烧成后的膜厚的粉体涂料。

[0098] 本发明还涉及一种涂装物品,其在被涂物上设置有层叠体,该层叠体具有形成于上述被涂物上的本发明的底漆皮膜和形成于上述底漆皮膜上的熔融性全氟聚合物皮膜。

[0099] 本发明的涂装物品中,上述底漆皮膜与上述被涂物和上述熔融性全氟聚合物皮膜的密合性优异。另外,抑制了上述层叠涂膜的起泡的发生。

[0100] 特别是,本发明还涉及一种涂装物品,其在金属基材上设置有上述层叠体。优选制成在作为金属基材的配管、导管、管道等的内表面设置有上述层叠体的涂装物品。

[0101] 关于上述被涂物、上述底漆皮膜、上述熔融性全氟聚合物皮膜,如上所述。

[0102] 本发明的涂装物品中,优选上述被涂装物与上述底漆皮膜直接接触。另外,优选上述底漆皮膜与上述全氟聚合物皮膜直接接触。另外,也可以在上述熔融性全氟聚合物皮膜上进一步设置层,但优选上述熔融性全氟聚合物皮膜为最外层。

[0103] 实施例

[0104] 以下基于实施例对本发明进行具体说明。

[0105] 在以下的实施例中,在没有特别提及的情况下,“份”、“%”分别表示“质量份”、“质量%”。

[0106] (实施例1)

[0107] 将PFA粉末(A)(MFR:27g/10min、平均粒径:38 $\mu$ m)700g、聚醚砜粉末(平均粒径:10 $\mu$ m)300g混合,得到PFA粉体状底漆组合物。

[0108] 使用作为80目的氧化铝的TOSAMERY(宇治电化工业公司制造),以0.5MPa的压力对经脱脂的SUS 304基材(200mm $\times$ 200mm $\times$ 1.5mm)进行喷砂,利用空气去除喷砂粉后,利用静电粉体涂装法,以膜厚成为30 $\mu$ m $\sim$ 50 $\mu$ m的方式涂装由上述所得的PFA粉体状底漆组合物,在350 $^{\circ}$ C烧成30分钟。

[0109] 接着,对PFA粉体涂料(MFR:27g/10min、平均粒径:38 $\mu$ m)进行静电涂装,在350 $^{\circ}$ C烧成30分钟,反复进行该工序,得到具有约300 $\mu$ m厚度的涂装膜的涂装物品。

[0110] 对于该涂装物品,通过利用山崎式内衬测试仪的渗透试验(试验液:纯水、内部温度:100 $^{\circ}$ C、外部温度:20 $^{\circ}$ C、试验时间:24小时),评价涂装膜发生起泡的面积的比例。

[0111] (实施例2)

[0112] 使用FEP粉末(MFR:19g/10min、平均粒径:45 $\mu$ m)代替PFA粉(A),除此以外,实施与实施例1同样的步骤,得到FEP粉体状底漆组合物。

[0113] 然后,使用FEP粉体涂料(MFR:19g/10min、平均粒径:45 $\mu$ m)代替PFA粉体涂料,除此以外,按照与实施例1同样的步骤制作涂装物品,评价了涂装膜中发生起泡的面积的比例。

[0114] (实施例3)

[0115] 向实施例1中得到的PFA粉体底漆组合物中进一步添加碳酸钙粉末(平均粒径:1 $\mu$ m)50g并混合,除此以外,实施与实施例1同样的步骤,得到PFA粉体状底漆组合物。然后,按照与实施例1同样的步骤制作涂装物品,评价了涂装膜中发生起泡的面积的比例。

[0116] (实施例4)

[0117] 使用FEP粉末(MFR:19g/10min、平均粒径:45 $\mu$ m)代替PFA粉末(A),进一步添加硫酸钡粉末(平均粒径:1 $\mu$ m)50g并混合,除此以外,实施与实施例1同样的步骤,得到FEP粉体状底漆组合物。

[0118] 然后,使用FEP粉体涂料(MFR:19g/10min、平均粒径:45 $\mu$ m)代替PFA粉体涂料,除此以外,按照与实施例1同样的步骤制作涂装物品,评价了涂装膜中发生起泡的面积的比例。

[0119] (实施例5)

[0120] 使用PFA粉末(B)(MFR:24g/10min、平均粒径:17 $\mu$ m)代替PFA粉末(A)(MFR:27g/10min、平均粒径:38 $\mu$ m),除此以外,实施与实施例1相同的步骤而获得PFA粉体状底漆组合物。

[0121] 然后,按照与实施例1同样的步骤制作涂装物品,评价了涂装膜中发生起泡的面积的比例。

[0122] (实施例6)

[0123] 使用PFA粉末(C) (MFR:6g/10min、平均粒径:32 $\mu$ m)代替PFA粉末(A) (MFR:27g/10min、平均粒径:38 $\mu$ m),除此以外,实施与实施例1相同的步骤而获得PFA粉体状底漆组合物。

[0124] 然后,按照与实施例1同样的步骤制作涂装物品,评价了涂装膜中发生起泡的面积的比例。

[0125] (实施例7)

[0126] 使用PFA粉末(D) (MFR:46g/10min、平均粒径:33 $\mu$ m)代替PFA粉末(A) (MFR:27g/10min、平均粒径:38 $\mu$ m),除此以外,实施与实施例1相同的步骤而获得PFA粉体状底漆组合物。

[0127] 然后,按照与实施例1同样的步骤制作涂装物品,评价了涂装膜中发生起泡的面积的比例。

[0128] (比较例1)

[0129] 使用聚酰胺酰亚胺粉末(酸值:80mgKOH/g、平均粒径:20 $\mu$ m)代替聚醚砜粉末,除此以外,实施与实施例1同样的步骤,得到PFA粉体状底漆组合物。

[0130] 然后,按照与实施例1同样的步骤制作涂装物品,评价了涂装膜中发生起泡的面积的比例。

[0131] (比较例2)

[0132] 代替聚醚砜粉末,使用聚酰胺酰亚胺粉末(酸值:80mgKOH/g、平均粒径:20 $\mu$ m)和聚苯硫醚粉末(基于ASTM D1238的MFR:5000g/10min、平均粒径:35 $\mu$ m),除此以外,实施与实施例1同样的步骤,得到PFA粉体状底漆组合物。

[0133] 然后,按照与实施例1同样的步骤制作涂装物品,评价了涂装膜中发生起泡的面积的比例。

[0134] (比较例3)

[0135] 将PFA粉末(A) (MFR:27g/10min、平均粒径:38 $\mu$ m)400g、聚醚砜粉末(平均粒径:10 $\mu$ m)600g混合,得到PFA粉体状底漆组合物。

[0136] 然后,按照与实施例1同样的步骤制作涂装物品,评价了涂装膜中发生起泡的面积的比例。

[0137] (比较例4)

[0138] 将PFA粉末(A) (MFR:27g/10min、平均粒径:38 $\mu$ m)970g、聚醚砜粉末(平均粒径:10 $\mu$ m)30g混合,得到PFA粉体状底漆组合物。

[0139] 然后,按照与实施例1同样的步骤制作涂装物品,评价了涂装膜中发生起泡的面积的比例。

[0140] [表1]

[0141]

	熔融性氟树脂		粘结剂树脂		[氟/粘结剂]比	添加剂	面涂层的熔融性氟树脂		内衬测试评价 100℃×24小时浸渍后的起泡面积(%)	
	树脂	MFR(g/10min)	树脂	平均粒径(μm)			树脂	MFR(g/10min)		平均粒径(μm)
实施例1	PFA	27	PES	10	7/3	—	PFA	27	38	8.0%
实施例2	FEP	19	PES	10	7/3	—	FEP	19	45	8.5%
实施例3	PFA	27	PES	10	7/3	磷酸钙	PFA	27	38	7.9%
实施例4	FEP	19	PES	10	7/3	硫酸钡	FEP	19	45	7.4%
实施例5	PFA	24	PES	10	7/3	—	PFA	27	38	9.2%
实施例6	PFA	6	PES	10	7/3	—	PFA	27	38	9.8%
实施例7	PFA	46	PES	10	7/3	—	PFA	27	38	11.3%
比较例1	PFA	27	PAI	43	7/3	—	PFA	27	38	13.7%
比较例2	PFA	27	PAI+PPS	PAI:20 PPS:35	7/3	—	PFA	27	38	12.9%
比较例3	PFA	27	PES	10	4/6	—	PFA	27	38	12.5%
比较例4	PFA	27	PES	10	97/3	—	PFA	27	38	14.0%

[0142] 工业实用性

[0143] 本发明的粉体状底漆组合物具有上述构成,因此抑制了层叠涂膜的起泡的发生,

特别适合作为面向金属基材的粉体状底漆组合物。