



(10) 授权公告号 CN 113166581 B

(45) 授权公告日 2022.12.27

(21) 申请号 201980076891.X

(22) 申请日 2019.10.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113166581 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(30) 优先权数据
2018-220333 2018.11.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.05.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/041269 2019.10.21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/110515 JA 2020.06.04

(73) 专利权人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 山口诚太郎 中谷安利

(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 孟伟青 庞东成

(51) Int.Cl.
C09D 171/00 (2006.01)
A47J 36/02 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
C09D 177/00 (2006.01)
C09D 179/08 (2006.01)

(56) 对比文件
US 5312866 A, 1994.05.17
CN 103568419 A, 2014.02.12
US 5312866 A, 1994.05.17

审查员 金扬

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

被覆组合物和被覆物品

(57) 摘要

本发明提供可形成涂膜硬度和耐腐蚀性优异的涂膜的被覆组合物。一种被覆组合物,其是被用于烹调器具或厨房用品的被覆组合物,其特征在于,该被覆组合物包含芳香族聚醚酮树脂、以及选自由聚酰胺系树脂和聚酰亚胺系树脂组成的组中的至少一种耐热性树脂,上述芳香族聚醚酮树脂与上述耐热性树脂的质量比(芳香族聚醚酮树脂/耐热性树脂)为1/99~50/50,该被覆组合物被直接涂布在由金属或非金属无机材料形成的基材上。

1. 一种底漆用被覆组合物,其是被用于烹调器具或厨房用品的粉体状被覆组合物,其特征在于,

该底漆用被覆组合物包含芳香族聚醚酮树脂、以及耐热性树脂聚酰胺酰亚胺树脂,

所述芳香族聚醚酮树脂与所述耐热性树脂的质量比、即芳香族聚醚酮树脂/耐热性树脂为1/99~45/55,

该底漆用被覆组合物被直接涂布在由金属或非金属无机材料形成的基材上。

2. 一种底漆用被覆组合物,其是被用于烹调器具或厨房用品的液态被覆组合物,其特征在于,

该底漆用被覆组合物包含:芳香族聚醚酮树脂、耐热性树脂聚酰胺酰亚胺树脂、以及含水的液态介质,

所述芳香族聚醚酮树脂与所述耐热性树脂的质量比、即芳香族聚醚酮树脂/耐热性树脂为1/99~45/55,

该底漆用被覆组合物被直接涂布在由金属或非金属无机材料形成的基材上,

水相对于所述液态介质的比例为50~100质量%。

3. 如权利要求2所述的底漆用被覆组合物,其中,相对于所述底漆用被覆组合物100质量份,所述芳香族聚醚酮树脂的含量为0.5质量份~15质量份。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的底漆用被覆组合物,其中,该底漆用被覆组合物实质上不包含含氟聚合物。

5. 如权利要求1~3中任一项所述的底漆用被覆组合物,其中,所述芳香族聚醚酮树脂为选自由聚醚酮树脂、聚醚醚酮树脂、聚醚酮酮树脂、聚醚醚酮酮树脂和聚醚酮酯树脂组成的组中的至少一种。

6. 一种被覆物品,其是被用于烹调器具或厨房用品的被覆物品,其特征在于,其具有:
基材;

包含芳香族聚醚酮树脂、以及选自由聚酰胺系树脂和聚酰亚胺系树脂组成的组中的至少一种耐热性树脂(a)的底漆层(A);

包含含氟聚合物(b)和耐热性树脂(c)的含氟层(B);以及

包含含氟聚合物(d)的含氟层(C),

所述芳香族聚醚酮树脂与耐热性树脂(a)的质量比、即芳香族聚醚酮树脂/耐热性树脂(a)为1/99~45/55,

耐热性树脂(c)为选自由聚酰胺酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚醚砜树脂、聚醚酰亚胺树脂、芳香族聚醚酮树脂、芳香族聚酯树脂和聚芳硫醚树脂组成的组中的至少一种,

所述基材、底漆层(A)、含氟层(B)和含氟层(C)依序进行层积,

耐热性树脂(c)的含量为耐热性树脂(c)以及含氟聚合物(b)的固形体成分总量的15质量%~50质量%。

7. 如权利要求6所述的被覆物品,其中,底漆层(A)实质上不包含含氟聚合物。

8. 如权利要求6或7所述的被覆物品,其中,底漆层(A)中的所述芳香族聚醚酮树脂为选自由聚醚酮树脂、聚醚醚酮树脂、聚醚酮酮树脂、聚醚醚酮酮树脂和聚醚酮酯树脂组成的组中的至少一种。

9. 如权利要求6或7所述的被覆物品,其中,耐热性树脂(a)为选自由聚酰胺树脂、聚酰

胺酰亚胺树脂和聚酰亚胺树脂组成的组中的至少一种。

10. 如权利要求6或7所述的被覆物品,其中,

耐热性树脂(c)由聚醚砜树脂、以及选自由聚酰胺酰亚胺树脂和聚酰亚胺树脂组成的组中的至少一种构成,

所述聚醚砜树脂为所述聚醚砜树脂、所述聚酰胺酰亚胺树脂和所述聚酰亚胺树脂的总量的65质量%~85质量%。

11. 如权利要求6或7所述的被覆物品,其中,含氟聚合物(b)为选自由四氟乙烯均聚物、改性聚四氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物以及四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物组成的组中的至少一种。

12. 如权利要求6或7所述的被覆物品,其中,含氟聚合物(d)为选自由四氟乙烯均聚物、改性聚四氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物以及四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物组成的组中的至少一种。

13. 如权利要求6或7所述的被覆物品,其中,

底漆层(A)的膜厚为 $5\mu\text{m}$ ~ $90\mu\text{m}$,

含氟层(B)的膜厚为 $5\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$,

含氟层(C)的膜厚为 $10\mu\text{m}$ ~ $90\mu\text{m}$ 。

被覆组合物和被覆物品

技术领域

[0001] 本发明涉及被覆组合物和被覆物品。

背景技术

[0002] 聚四氟乙烯、四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物等氟树脂具有低摩擦系数,非粘性、耐热性等特性优异,因此被广泛用于煎锅或锅等烹调器具或厨房用品中。

[0003] 有人提出了将底涂涂料涂布在基材上并在所得到的底漆层上设置氟树脂层的提案(例如参照专利文献1和2)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特表2002-538958号公报

[0007] 专利文献2:中国专利申请公开第103465574号说明书

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 本发明的目的在于提供可形成涂膜硬度和耐腐蚀性优异的涂膜的被覆组合物。本发明的目的还在于涂膜硬度和耐腐蚀性优异的被覆物品。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明涉及一种被覆组合物,其是被用于烹调器具或厨房用品的被覆组合物,其特征在于,

[0012] 该被覆组合物包含芳香族聚醚酮树脂、以及选自由聚酰胺系树脂和聚酰亚胺系树脂组成的组中的至少一种耐热性树脂,

[0013] 上述芳香族聚醚酮树脂与上述耐热性树脂的质量比(芳香族聚醚酮树脂/耐热性树脂)为1/99~50/50,

[0014] 该被覆组合物被直接涂布在由金属或非金属无机材料形成的基材上。

[0015] 上述被覆组合物优选进一步包含水。

[0016] 相对于上述被覆组合物100质量份,上述芳香族聚醚酮树脂的含量优选为0.5~15质量份。

[0017] 上述被覆组合物还优选为粉体状。

[0018] 上述被覆组合物优选实质上不包含含氟聚合物。

[0019] 上述芳香族聚醚酮树脂优选为选自由聚醚酮树脂、聚醚醚酮树脂、聚醚酮酮树脂、聚醚醚酮酮树脂和聚醚酮酯树脂组成的组中的至少一种。

[0020] 上述耐热性树脂优选为选自由聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂和聚酰亚胺树脂组成的组中的至少一种。

[0021] 本发明还涉及一种被覆物品,其是被用于烹调器具或厨房用品的被覆物品,其特

征在于,其具有:

[0022] 基材;

[0023] 包含芳香族聚醚酮树脂、以及选自由聚酰胺系树脂和聚酰亚胺系树脂组成的组中的至少一种耐热性树脂(a)的底漆层(A);

[0024] 包含含氟聚合物(b)和耐热性树脂(c)的含氟层(B);以及

[0025] 包含含氟聚合物(d)的含氟层(C),

[0026] 上述芳香族聚醚酮树脂与耐热性树脂(a)的质量比(芳香族聚醚酮树脂/耐热性树脂(a))为1/99~50/50,

[0027] 耐热性树脂(c)为选自由聚酰胺酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚醚砜树脂、聚醚醚酰亚胺树脂、芳香族聚醚酮树脂、芳香族聚酯树脂和聚芳硫醚树脂组成的组中的至少一种,

[0028] 上述基材、底漆层(A)、含氟层(B)和含氟层(C)依序进行层积。

[0029] 底漆层(A)优选实质上不包含含氟聚合物。

[0030] 底漆层(A)中的上述芳香族聚醚酮树脂优选为选自由聚醚酮树脂、聚醚醚酮树脂、聚醚酮酮树脂和聚醚酮酯树脂组成的组中的至少一种。

[0031] 耐热性树脂(a)优选为选自由聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂和聚酰亚胺树脂组成的组中的至少一种。

[0032] 优选耐热性树脂(c)由聚醚砜树脂、以及选自由聚酰胺酰亚胺树脂和聚酰亚胺树脂组成的组中的至少一种构成,

[0033] 上述聚醚砜树脂为上述聚醚砜树脂、上述聚酰胺酰亚胺树脂和上述聚酰亚胺树脂的总量的65~85质量%。

[0034] 耐热性树脂(c)的含量优选为耐热性树脂(c)和含氟聚合物(b)的固体成分总量的15~50质量%。

[0035] 含氟聚合物(b)优选为选自由四氟乙烯均聚物、改性聚四氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物以及四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物组成的组中的至少一种。

[0036] 含氟聚合物(d)优选为选自由四氟乙烯均聚物、改性聚四氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物以及四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物组成的组中的至少一种。

[0037] 优选底漆层(A)的膜厚为5~90 μm 、含氟层(B)的膜厚为5~30 μm 、含氟层(C)的膜厚为10~90 μm 。

[0038] 发明的效果

[0039] 根据本发明,能够提供可形成优异的涂膜硬度和耐腐蚀性的涂膜的被覆组合物。根据本发明,还能够提供涂膜硬度和耐腐蚀性优异的被覆物品。

具体实施方式

[0040] 以下对本发明进行具体说明。

[0041] 本发明涉及一种被覆组合物,其是被用于烹调器具或厨房用品的被覆组合物,其特征在于,

[0042] 该被覆组合物包含芳香族聚醚酮树脂、以及选自由聚酰胺系树脂和聚酰亚胺系树脂组成的组中的至少一种耐热性树脂,

[0043] 上述芳香族聚醚酮树脂与上述耐热性树脂的质量比(芳香族聚醚酮树脂/耐热性

树脂)为1/99~50/50,

[0044] 该被覆组合物被直接涂布在由金属或非金属无机材料形成的基材上。

[0045] 本发明的被覆组合物能够提供涂膜硬度和耐腐蚀性优异的涂膜。

[0046] 本发明的被覆组合物还能够提供与基材的密合性优异的涂膜。

[0047] 上述芳香族聚醚酮树脂是包含由亚芳基、醚基[-O-]和羰基[-C(=O)-]构成的重复单元的树脂。作为上述芳香族聚醚酮树脂,可例示出聚醚酮树脂(PEK)、聚醚醚酮树脂(PEEK)、聚醚酮酮树脂(PEKK)、聚醚醚酮酮树脂(PEEKK)、聚醚酮酯树脂等。上述芳香族聚醚酮树脂可以单独使用1种、或者将2种以上组合使用。

[0048] 作为上述芳香族聚醚酮树脂,优选为选自由PEK、PEEK、PEKK、PEEKK和聚醚酮酯树脂组成的组中的至少一种,更优选为PEEK。

[0049] 上述耐热性树脂为选自由聚酰胺系树脂和聚酰亚胺系树脂组成的组中的至少一种。作为上述耐热性树脂,可以举出聚酰胺树脂(PA)、聚酰胺酰亚胺树脂(PAI)、聚酰亚胺树脂(PI)、聚醚酰亚胺树脂等。上述耐热性树脂可以单独使用1种、或者可以将2种以上组合使用。

[0050] 作为上述耐热性树脂,优选为选自由PA、PAI和PI组成的组中的至少一种,更优选为选自由PAI和PI组成的组中的至少一种,进一步优选为PAI。

[0051] PAI是由在分子结构中具有酰胺键和酰亚胺键的聚合物形成的树脂。作为上述PAI没有特别限定,例如可以举出由通过下述各反应得到的高分子量聚合物形成的树脂等:在分子内具有酰胺键的芳香族二胺与苯均四酸等芳香族四元羧酸的反应;偏苯三酸酐等芳香族三元羧酸与4,4'-二氨基苯基醚等二胺或二苯基甲烷二异氰酸酯等二异氰酸酯的反应;在分子内具有芳香族酰亚胺环的二元酸与二胺的反应;等等。从耐热性优异的方面出发,作为上述PAI,优选由在主链中具有芳香环的聚合物形成。

[0052] PI是由在分子结构中具有酰亚胺键的聚合物形成的树脂。作为上述PI没有特别限定,例如可以举出由通过均苯四酸二酐等芳香族四元羧酸酐的反应等而得到的高分子量聚合物形成的树脂等。从耐热性优异的方面出发,作为上述PI,优选由在主链中具有芳香环的聚合物形成的PI。

[0053] 本发明的被覆组合物中,上述芳香族聚醚酮树脂与上述耐热性树脂的质量比(芳香族聚醚酮树脂/耐热性树脂)为1/99~50/50。从得到涂膜硬度、耐腐蚀性以及与基材的密合性进一步优异的涂膜的方面出发,上述质量比优选为3/97~48/52、更优选为5/95~45/55。

[0054] 另外,相对于本发明的被覆组合物中的固体成分,上述芳香族聚醚酮树脂和上述耐热性树脂的总量优选为80~100质量%、更优选为90~100质量%。

[0055] 相对于上述被覆组合物中的固体成分的上述芳香族聚醚酮树脂和上述耐热性树脂的总量是指将上述被覆组合物涂布在基材上之后在80~100℃的温度下干燥并在380~400℃下烧制45分钟后的残渣中的上述芳香族聚醚酮树脂与上述耐热性树脂的总质量。

[0056] 本发明的被覆组合物可以为液态、也可以为粉体状。上述被覆组合物优选为液态。

[0057] 上述被覆组合物为液态的情况下,优选包含液态介质。上述液态介质优选为选自由水和有机液体组成的组中的至少一种。上述液态介质更优选包含水以及任选包含有机液体。

[0058] 本说明书中，“有机液体”是指为有机化合物并且在20℃左右的常温下为液体。

[0059] 上述液态介质主要由有机液体构成的情况下，上述芳香族聚醚酮树脂和上述耐热性树脂以颗粒的形式分散在上述液态介质中，溶解在上述液态介质中，或者这两者混合存在。作为上述有机液体，可以使用现有公知的有机溶剂等，可以单独使用，也可以合用两种以上。

[0060] 上述液态介质主要由有机液体构成是指有机液体相对于上述液态介质的比例为50~100质量%。

[0061] 上述液态介质主要由水构成的情况下，上述芳香族聚醚酮树脂和上述耐热性树脂以颗粒的形式分散在上述液态介质中。

[0062] 上述液态介质主要由水构成是指水相对于上述液态介质的比例为50~100质量%。

[0063] 上述被覆组合物为液态的情况下，上述芳香族聚醚酮树脂和上述耐热性树脂的颗粒的平均粒径优选为0.01~40 μm 。

[0064] 上述液态介质主要由水构成的情况下，为了使由上述芳香族聚醚酮树脂和上述耐热性树脂构成的颗粒分散稳定化，可以添加表面活性剂。作为上述表面活性剂，可以使用现有公知的物质。在上述被覆组合物中，为了使由上述芳香族聚醚酮树脂和上述耐热性树脂构成的颗粒分散稳定化，在添加上述表面活性剂的同时还可以合用上述有机液体。

[0065] 上述被覆组合物还可以为通过日本特公昭49-17017号公报中记载的方法等得到的有机溶胶。

[0066] 从与基材的密合性优异的方面出发，优选上述被覆组合物为液态，从环境问题的方面出发，更优选上述液态介质主要由水构成。上述被覆组合物包含水为适宜的方式之一。

[0067] 上述被覆组合物为液态的情况下，相对于上述被覆组合物100质量份，上述芳香族聚醚酮树脂的含量优选为0.5~15质量份、更优选为1.0~15质量份、进一步优选为1.2~10质量份、特别优选为1.5~5.0质量份。

[0068] 上述芳香族聚醚酮树脂的含量处于上述范围内时，可得到涂膜硬度、耐腐蚀性以及与基材的密合性更为优异的涂膜。

[0069] 上述被覆组合物为粉体状为优选的方式之一。该方式中不需要干燥工序，容易利用较少的涂装次数得到较厚的涂布膜。

[0070] 上述被覆组合物为粉体状的情况下，上述芳香族聚醚酮树脂和上述耐热性树脂的颗粒的平均粒径优选为1~50 μm 。

[0071] 本发明的被覆组合物中，除了上述芳香族聚醚酮树脂和上述耐热性树脂以外，还可以进一步包含添加剂。作为上述添加剂没有特别限定，例如可以举出流平剂、固体润滑剂、防沉降剂、水分吸收剂、表面活性剂、表面调整剂、触变性赋予剂、粘度调节剂、防凝胶化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、增塑剂、防发花剂、防结皮剂、防擦伤剂、防霉剂、抗菌剂、抗氧化剂、抗静电剂、硅烷偶联剂、着色剂(氧化铁、二氧化钛等)等。

[0072] 本发明的被覆组合物中，出于对所得到的被覆物品赋予特性、提高物性、增量等的目的，可以包含填充材料作为上述添加剂。作为上述特性和物性，可以举出强度、耐久性、耐候性、阻燃性、美观性等。

[0073] 作为上述填充材料没有特别限定，例如可以举出木粉、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、体质颜料、光亮性扁平颜料、鳞片状颜料、玻璃、玻璃粉、云母粉、金属粉(金、银、铜、铂、不锈钢等)、各种增强材料、各种增量材料、导电性填料等。

[0074] 上述添加剂的含量相对于上述被覆组合物优选为0.01~10.0质量%、更优选为0.1~5.0质量%。

[0075] 本发明的被覆组合物优选实质上不包含含氟聚合物。实质上不包含含氟聚合物是指,相对于上述芳香族聚醚酮树脂和上述耐热性树脂的总量,含氟聚合物的含量为5.0质量%以下。本发明的被覆组合物通过实质上不包含含氟聚合物,能够提供涂膜硬度、耐腐蚀性以及与基材的密合性优异的涂膜。

[0076] 本发明的被覆组合物更优选不包含含氟聚合物。

[0077] 本发明的被覆组合物直接涂布在由金属或非金属无机材料构成的基材上。

[0078] 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,可以举出不锈钢等。

[0079] 作为上述非金属无机材料,可以举出珐琅、玻璃、陶瓷等。

[0080] 作为上述基材,优选由金属构成,更优选由铝或不锈钢构成。

[0081] 上述基材可以根据需要进行脱脂处理、粗面化处理等表面处理。作为上述粗面化处理的方法没有特别限定,可以举出利用酸或碱进行的化学蚀刻、阳极氧化(耐酸铝处理)、喷砂等。上述表面处理可以根据上述基材或上述被覆组合物等的种类适宜地选择,例如优选为喷砂。

[0082] 上述基材可以是实施在380℃进行空烧来热分解除去油等杂质的脱脂处理后的基材。另外,也可以使用在表面处理上使用氧化铝喷抛材料实施了粗面化处理的铝基材。

[0083] 作为在上述基材上涂布上述被覆组合物方法没有特别限定,上述被覆组合物为液态的情况下,可以举出喷雾涂装、辊涂、利用刮刀的涂装、浸涂(浸渍)涂装、含浸涂装、旋转淋涂、幕式流涂等,其中优选喷雾涂装。上述被覆组合物为粉体状的情况下,可以举出静电涂装、流动浸渍法、旋转涂衬法等,其中优选静电涂装。

[0084] 在涂布上述被覆组合物后可以进行烧制,也可以不进行烧制。另外,上述被覆组合物为液态的情况下,在上述涂布后可以进一步进行干燥,也可以不进行干燥。

[0085] 上述干燥优选在70~300℃的温度进行5~60分钟。上述烧制优选在260~410℃的温度进行10~30分钟。

[0086] 上述被覆组合物为液态的情况下,优选将上述被覆组合物涂布在上述基材上之后进行干燥。另外,优选不进行烧制。

[0087] 上述被覆组合物为粉体状的情况下,优选将上述被覆组合物涂布在上述基材上之后进行烧制。

[0088] 本发明的被覆组合物优选涂布在包含含氟聚合物的层的下方。本发明的被覆组合物用于包含含氟聚合物的层的底涂(底漆)的方式为适宜的方式之一。

[0089] 本发明的被覆组合物被用于烹调器具或厨房用品。

[0090] 作为上述烹调器具,可以举出煎锅、压力锅、锅、条纹方煎盘、饭锅、烘箱、加热板、烤面包器、菜刀、煤气灶等。

- [0091] 作为上述厨房用品,可以举出电水壶、制冰盘、模具、除油烟机 etc。
- [0092] 本发明的被覆组合物在小于上述芳香族聚醚酮树脂的软化温度进行使用,特别优选用于要求涂膜的硬度和耐腐蚀性的饭锅中。
- [0093] 本发明的被覆组合物可以用于形成构成后述本发明的被覆物品的底漆层(A)。
- [0094] 本发明还涉及一种被覆物品,其是被用于烹调器具或厨房用品的被覆物品,其特征在于,其具有:
- [0095] 基材;
- [0096] 包含芳香族聚醚酮树脂、以及选自由聚酰胺系树脂和聚酰亚胺系树脂组成的组中的至少一种耐热性树脂(a)的底漆层(A);
- [0097] 包含含氟聚合物(b)和耐热性树脂(c)的含氟层(B);以及
- [0098] 包含含氟聚合物(d)的含氟层(C),
- [0099] 上述芳香族聚醚酮树脂与耐热性树脂(a)的质量比(芳香族聚醚酮树脂/耐热性树脂(a))为1/99~50/50,
- [0100] 耐热性树脂(c)为选自由聚酰胺酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚醚砜树脂、聚醚醚酰亚胺树脂、芳香族聚醚酮树脂、芳香族聚酯树脂和聚芳硫醚树脂组成的组中的至少一种,
- [0101] 上述基材、底漆层(A)、含氟层(B)和含氟层(C)依序进行层积。
- [0102] 本发明的被覆物品的涂膜硬度和耐腐蚀性优异。
- [0103] 本发明的被覆物品的层间密合性也优异。特别是上述基材与底漆层(A)的密合性优异。
- [0104] 作为上述基材的材料,可以举出铁、铝、铜等金属单质和它们的合金类等金属;珐琅、玻璃、陶瓷等非金属无机材料等。作为上述合金类,可以举出不锈钢等。
- [0105] 作为上述基材,优选由金属构成,更优选由铝或不锈钢构成。
- [0106] 构成本发明的被覆物品的底漆层(A)以特定的比例包含芳香族聚醚酮树脂和特定的耐热性树脂(a)。
- [0107] 作为构成底漆层(A)的上述芳香族聚醚酮树脂,可例示出与可用于上述本发明的被覆组合物中的芳香族聚醚酮树脂同样的物质。作为上述芳香族聚醚酮树脂,优选为选自由PEK、PEEK、PEKK、PEEKK和聚醚酮酯树脂组成的组中的至少一种,更优选为PEEK。
- [0108] 构成底漆层(A)的耐热性树脂(a)为选自由聚酰胺系树脂和聚酰亚胺系树脂组成的组中的至少一种。作为耐热性树脂(a),可例示出与可用于上述本发明的被覆组合物中的耐热性树脂同样的物质。只作为耐热性树脂(a),优选为选自由PA、PAI和PI组成的组中的至少一种,更优选为选自由PAI和PI组成的组中的至少一种,进一步优选为PAI。
- [0109] 底漆层(A)中,上述芳香族聚醚酮树脂与耐热性树脂(a)的质量比(芳香族聚醚酮树脂/耐热性树脂(a))为1/99~50/50。从进一步提高涂膜硬度、耐腐蚀性以及层间密合性的方面出发,上述质量比优选为3/97~48/52、更优选为5/95~45/55。
- [0110] 底漆层(A)中,除了上述芳香族聚醚酮树脂和耐热性树脂(a)以外,还可以进一步包含添加剂。作为上述添加剂,可例示出可用于上述本发明的被覆组合物中的添加剂。
- [0111] 上述添加剂的含量相对于底漆层(A)的总质量优选为0.01~10.0质量%、更优选为0.1~5.0质量%。
- [0112] 底漆层(A)优选实质上不包含含氟聚合物。实质上不包含含氟聚合物是指,相对于

上述芳香族聚醚酮树脂和耐热性树脂(a)的总量,含氟聚合物的含量为5.0质量%以下。本发明的被覆物品中,通过底漆层(A)实质上不包含含氟聚合物,涂膜硬度、耐腐蚀性以及层间密合性优异。

[0113] 底漆层(A)更优选不包含含氟聚合物。

[0114] 底漆层(A)的膜厚优选为5~90 μm 。若膜厚过薄,则容易产生针孔,被覆物品的耐腐蚀性可能会降低。若膜厚过厚,则容易产生裂纹,被覆物品的耐水蒸气性可能会降低。上述底漆层(A)由液态组合物形成的情况下,膜厚更优选的上限为60 μm 、进一步优选的上限为50 μm 。上述底漆层(A)由粉体状组合物形成的情况下,膜厚更优选的上限为80 μm 、进一步优选的上限为70 μm 。

[0115] 构成本发明的被覆物品的含氟层(B)包含含氟聚合物(b)、以及特定的耐热性树脂(c)。

[0116] 构成含氟层(B)的含氟聚合物(b)是具有与构成主链或侧链的碳原子直接键合的氟原子的聚合物。含氟聚合物(b)可以为非熔融加工性、也可以为熔融加工性。

[0117] 含氟聚合物(b)优选为通过将含氟单乙烯系不饱和烃(I)进行聚合而得到的聚合物。

[0118] 上述“含氟单乙烯系不饱和烃(I)(下文中也称为“不饱和烃(I)”)”是指在分子中具有1个利用氟原子取代了部分或全部氢原子的乙烯基的不饱和烃。

[0119] 上述不饱和烃(I)也可以是未被氟原子取代的氢原子的一部分或全部被选自由氯原子等氟原子以外的卤原子以及三氟甲基等氟代烷基组成的组中的至少一种所取代的物质。但是,上述不饱和烃(I)不包括后述的三氟乙烯。

[0120] 作为上述不饱和烃(I)没有特别限定,例如可以举出四氟乙烯[TFE]、六氟丙烯[HFP]、三氟氯乙烯[CTFE]、偏二氟乙烯[VdF]、氟乙烯[VF]等,这些可以使用1种或2种以上。

[0121] 含氟聚合物(b)可以是上述不饱和烃(I)的均聚物。作为上述不饱和烃(I)的均聚物,例如可以举出四氟乙烯均聚物[TFE均聚物]、聚三氟氯乙烯[PCTFE]、聚偏二氟乙烯[PVdF]、聚氟乙烯[PVF]等。TFE均聚物为非熔融加工性。

[0122] 含氟聚合物(b)可以是上述不饱和烃(I)的共聚物。作为上述共聚物,例如可以举出2种以上的上述不饱和烃(I)的共聚物、至少一种上述不饱和烃(I)与可与上述不饱和烃(I)共聚的不饱和化合物(II)的共聚物。

[0123] 本发明中,通过仅将1种或2种以上的上述不饱和烃(I)聚合而得到的聚合物能够作为含氟聚合物(b)使用,与此相对,通过仅将1种或2种以上的不饱和化合物(II)聚合而得到的聚合物不能作为含氟聚合物(b)使用。从这方面出发,上述不饱和化合物(II)与上述不饱和烃(I)不同。

[0124] 作为上述不饱和化合物(II)没有特别限定,例如可以举出三氟乙烯[3FH];乙烯[Et]、丙烯[Pr]等单乙烯系不饱和烃等。这些可以使用1种或2种以上。

[0125] 作为上述不饱和烃(I)的共聚物的具体例没有特别限定,可以举出TFE/HFP共聚物[FEP]、TFE/CTFE共聚物、TFE/VdF共聚物、TFE/3FH共聚物、Et/TFE共聚物[ETFE]、TFE/Pr共聚物等TFE系共聚物;VdF/HFP共聚物;VdF/TFE/HFP共聚物;Et/CTFE共聚物[ECTFE];Et/HFP共聚物;等等。

[0126] 本说明书中,上述“TFE系共聚物”是指将TFE和TFE以外的其他单体中的1种或2种

以上进行共聚而得到的共聚物。上述TFE系共聚物中,通常优选的是,上述TFE系共聚物中的基于TFE以外的其他单体的聚合单元的比例超过基于TFE的聚合单元和基于上述其他单体的聚合单元的总质量的1质量%。

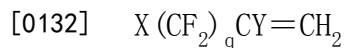
[0127] 上述TFE系共聚物中的上述TFE以外的其他单体可以是下述能够与TFE共聚的其他单体(III)。作为上述其他单体(III),优选为选自由下述通式



[0129] (式中,X表示-H、-Cl或-F,m表示1~6的整数,n表示0或1的整数)所表示的化合物(其中不包括HFP)、下述通式



[0131] (式中,p表示1或2的整数)所表示的化合物、以及下述通式



[0133] (式中,X与上述相同,Y表示-H或-F,q表示1~6的整数)所表示的化合物组成的组中的至少一种单体。这些可以使用1种或2种以上。

[0134] 作为使用了上述其他单体(III)的TFE系共聚物,可以举出TFE/全氟(烷基乙烯基醚)[PAVE]共聚物[PFA]等。作为PFA,也可以使用利用国际公开第2002/088227号中记载的方法进行了氟化的PFA。

[0135] 含氟聚合物(b)还可以为改性聚四氟乙烯[改性PTFE]。本说明书中,上述“改性PTFE”是指将不会对所得到的共聚物赋予熔融加工性的程度的少量的共聚单体与TFE进行共聚而成的物质。作为上述共聚单体没有特别限定,可以举出上述不饱和烃(I)中的HFP、CTFE等,可以举出上述不饱和化合物(II)中的3FH等,可以举出上述其他单体(III)中的PAVE、全氟(烷氧基乙烯基醚)、(全氟烷基)乙烯等。上述共聚单体可以使用1种或2种以上。

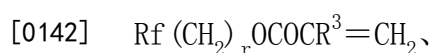
[0136] 上述改性PTFE中包含的基于上述共聚单体的聚合单元的比例例如优选为基于TFE的聚合单元与基于上述共聚单体的聚合单元的总质量的0.001~1质量%。上述比例在使用PAVE、全氟(烷氧基乙烯基醚)等作为上述共聚单体的情况下特别合适。

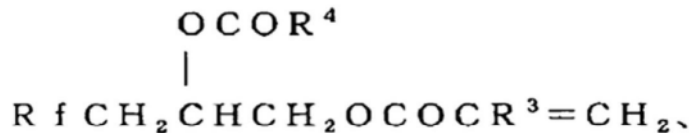
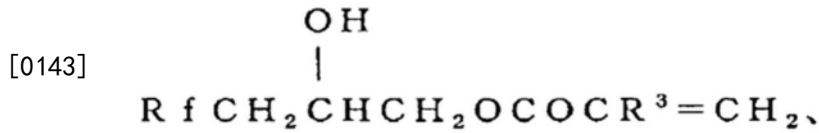
[0137] 作为含氟聚合物(b),可以为1种或2种以上,可以为上述不饱和烃(I)的均聚物中的一种与上述不饱和烃(I)的共聚物中的一种或两种以上的混合物、或者为上述不饱和烃(I)的共聚物中的两种以上的混合物。

[0138] 作为上述混合物,例如可以举出TFE均聚物与上述TFE系共聚物的混合物、属于上述TFE系共聚物的两种以上的共聚物的混合物等,作为这样的混合物,例如可以举出TFE均聚物与PFA的混合物、TFE均聚物与FEP的混合物、TFE均聚物与PFA和FEP的混合物、PFA与FEP的混合物等。

[0139] 含氟聚合物(b)还可以为通过将具有全氟烷基的含全氟烷基烯键式不饱和单体(IV)(下文中也称为“不饱和单体(IV)”)聚合而得到的物质。上述不饱和单体(IV)是由下述通式所表示的物质。

[0140] [化1]





[0144] $Rf(CH_2)_sCOOCH=CH_2,$

[0145] $RfCH=CH(CH_2)_rOCOCR^3=CH_2$

[0146] (式中, Rf表示碳原子数4~20的全氟烷基, R¹表示-H或碳原子数1~10的烷基, R²表示碳原子数1~10的亚烷基, R³表示-H或甲基, R⁴表示碳原子数1~17的烷基, r表示1~10的整数, s表示0~10的整数)。

[0147] 含氟聚合物(b)可以为上述不饱和单体(IV)的均聚物,也可以为上述不饱和单体(IV)与能够与上述不饱和单体(IV)共聚的单体(V)的共聚物。

[0148] 作为上述单体(V)没有特别限定,可以举出(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、N-羟甲基丙烷丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺、烷基的碳原子数为1~20的(甲基)丙烯酸的烷基酯等(甲基)丙烯酸衍生物;乙烯、氯乙烯、氟乙烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯等取代或非取代乙烯;烷基的碳原子数为1~20的烷基乙烯基醚、烷基的碳原子数为1~20的卤代烷基乙烯基醚等乙烯基醚类;烷基的碳原子数为1~20的乙烯基烷基酮等乙烯基酮类;马来酸酐等脂肪族不饱和多元羧酸及其衍生物;丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等多烯等。

[0149] 含氟聚合物(b)例如可以通过使用乳液聚合等现有公知的聚合方法来得到。

[0150] 作为含氟聚合物(b),从所得到的被覆物品的耐腐蚀性和耐水蒸气性优异的方面出发,优选为选自由TFE均聚物、改性PTFE和上述TFE系共聚物组成的组中的至少一种聚合物。作为上述TFE系共聚物,优选为选自由FEP和PFA组成的组中的至少一种共聚物。

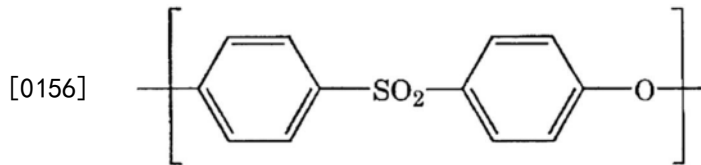
[0151] 出于上述原因,作为含氟聚合物(b),优选为选自由TFE均聚物、改性PTFE、FEP和PFA组成的组中的至少一种,更优选为选自由TFE均聚物、改性PTFE和FEP组成的组中的至少一种,进一步优选为选自由TFE均聚物和改性PTFE组成的组中的至少一种。

[0152] 构成含氟层(B)的耐热性树脂(c)为选自由聚酰胺酰亚胺树脂(PAI)、聚酰亚胺树脂(PI)、聚醚砜树脂(PES)、聚醚酰亚胺树脂、芳香族聚醚酮树脂、芳香族聚酯树脂和聚芳硫醚树脂组成的组中的至少一种。

[0153] 关于PAI和PI如上所述。

[0154] PES为由具有下述通式:

[0155] [化2]



[0157] 所表示的重复单元的聚合物构成的树脂。作为PES没有特别限定,例如可以举出由通过二氯二苯砒与双酚的缩聚得到的聚合物构成的树脂等。

[0158] 作为耐热性树脂(c)的上述芳香族聚醚酮树脂是包含由亚芳基和醚基[-O-]和羰基[-C(=O)-]构成的重复单元的树脂。作为上述芳香族聚醚酮树脂,可例示出聚醚酮树脂(PEK)、聚醚醚酮树脂(PEEK)、聚醚酮酮树脂(PEKK)、聚醚醚酮酮树脂(PEEKK)、聚醚酮酯树脂等。上述芳香族聚醚酮树脂可以单独使用1种、或者可以将2种以上组合使用。

[0159] 作为上述芳香族聚醚酮树脂,优选为选自由PEK、PEEK、PEKK、PEEKK和聚醚酮酯树脂组成的组中的至少一种,更优选PEEK。

[0160] 耐热性树脂(c)优选为选自由PAI、PI和PES组成的组中的至少一种树脂。由此与底漆层(A)的密合性优异,即使在形成烹调器具或厨房用品时所进行的烧制时的温度下也具有充分的耐热性,所得到的烹调器具或厨房用品的耐腐蚀性和耐水蒸气性优异。

[0161] PAI、PI和PES分别可以是由1种或2种以上构成的物质。

[0162] 耐热性树脂(c)中,从耐腐蚀性优异的方面出发,优选由PES以及选自由PAI和PI组成的组中的至少一种构成。换言之,耐热性树脂(c)可以为PES与PAI的混合物、PES与PI的混合物、或者PES与PAI和PI的混合物。耐热性树脂(c)特别优选为PES和PAI的混合物。

[0163] 耐热性树脂(c)由PES以及选自由PAI和PI组成的组中的至少一种构成的情况下,PES优选为PES与选自由PAI和PI组成的组中的至少一种的总量的65~85质量%。更优选为70~80质量%。

[0164] 耐热性树脂(c)的含量优选为耐热性树脂(c)和含氟聚合物(b)的固体成分总量的15~50质量%,更优选为15~40质量%、进一步优选为15~30质量%。

[0165] 上述“耐热性树脂(c)和含氟聚合物(b)的固体成分总量”是指将包含耐热性树脂(c)和含氟聚合物(b)的中涂用组合物(ii)涂布在基材上之后在80~100℃的温度下干燥并在380~400℃下烧制45分钟后的残渣中的耐热性树脂(c)和含氟聚合物(b)的总质量。

[0166] 含氟层(B)中,除了含氟聚合物(b)和耐热性树脂(c)以外,还可以包含添加剂。作为上述添加剂没有特别限定,例如可以使用在本发明的被覆组合物中例示出的添加剂。

[0167] 上述添加剂的含量相对于含氟层(B)的总质量优选为0.01~30质量%、更优选为0.1~20质量%。

[0168] 含氟层(B)中,出于对所得到的被覆物品赋予特性、提高物性、增量等的目的,可以包含填充材料作为上述添加剂。作为上述特性和物性,可以举出强度、耐久性、耐候性、阻燃性、美观性等。

[0169] 作为上述填充材料没有特别限定,例如可以举出木粉、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、体质颜料、光亮性扁平颜料、鳞片状颜料、玻璃、玻璃粉、云母粉、金属粉(金、银、铜、铂、不锈钢等)、各种增强材料、各种增量材料、导电性填料等。

[0170] 上述填充材料相对于含氟层(B)的总质量优选为0.01~40质量%、更优选为0.05~30质量%、进一步优选为0.1~10质量%。

[0171] 含氟层(B)的膜厚优选为5~30 μm 。膜厚若过薄,则所得到的被覆物品的耐磨耗性可能不充分。膜厚若过厚,则透过的水分难以从含氟层(B)穿过,被覆物品的耐水蒸气性可能会降低。含氟层(B)的膜厚更优选的上限为20 μm 。

[0172] 含氟层(C)包含含氟聚合物(d)。

[0173] 作为构成含氟层(C)的含氟聚合物(d),可以使用作为含氟聚合物(b)例示出的聚合物。作为含氟聚合物(d),其中优选为选自由TFE均聚物、改性PTFE、FEP和PFA组成的组中的至少一种,更优选为选自由TFE均聚物、改性PTFE和PFA组成的组中的至少一种,进一步优选为PFA。

[0174] 含氟层(C)中,除了含氟聚合物(c)以外,还可以包含添加剂。作为上述添加剂没有特别限定,例如可以使用在本发明的被覆组合物中例示出的添加剂。

[0175] 上述添加剂的含量相对于含氟层(C)的总质量优选为0.01~30质量%、更优选为0.1~20质量%。

[0176] 含氟层(C)中,出于对所得到的被覆物品赋予特性、提高物性、增量等的目的,可以包含填充材料作为上述添加剂。作为上述特性和物性,可以举出强度、耐久性、耐候性、阻燃性、美观性等。作为填充材料使用具有光亮感的材料的情况下,本发明的被覆物品具有良好的光亮感。

[0177] 作为上述填充材料没有特别限定,例如可以举出木粉、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、体质颜料、光亮性扁平颜料、鳞片状颜料、玻璃、玻璃粉、云母粉、金属粉(金、银、铜、铂、不锈钢等)、各种增强材料、各种增量材料、导电性填料等。作为上述填充材料,在要求本发明的含氟层积体具有光亮感的情况下,优选光亮性填充材料。上述“光亮性填充材料”是能够对所得到的含氟层积体赋予光亮感的填充材料。

[0178] 上述填充材料相对于含氟聚合物(c)的总质量优选为0.01~40质量%、更优选为0.05~30质量%、进一步优选为0.1~10质量%。

[0179] 含氟层(C)的膜厚优选为10~90 μm 。若膜厚过薄,则被覆物品的耐腐蚀性可能会降低。若膜厚过厚,则被覆物品处于水蒸气存在下时,水蒸气容易残留于被覆物品中,耐水蒸气性可能会变差。上述含氟层(C)由液态组合物形成的情况下,膜厚更优选的上限为60 μm 、进一步优选的上限为50 μm 、特别优选的上限为40 μm 。含氟层(C)由粉体状组合物形成的情况下,膜厚更优选的上限为80 μm 、进一步优选的上限为70 μm 、特别优选的上限为60 μm 。

[0180] 底漆层(A)的膜厚为5~90 μm 、含氟层(B)的膜厚为5~30 μm 、含氟层(C)的膜厚为10~90 μm 的方式为本发明中的合适方式之一。

[0181] 本发明的被覆物品中,上述基材、底漆层(A)、含氟层(B)和含氟层(C)依叙进行层积。

[0182] 换言之,在上述基材上设置底漆层(A),在底漆层(A)上设置含氟层(B),在含氟层(B)上设置含氟层(C)。

[0183] 底漆层(A)优选与上述基材直接相接。

- [0184] 含氟层(B)可以与底漆层(A)直接相接,也可以隔着其他层相接,优选直接相接。
- [0185] 含氟层(C)可以与含氟层(B)直接相接,也可以隔着其他层相接,优选直接相接。
- [0186] 在含氟层(C)上也可以进一步设置层,但优选含氟层(C)为最外层。
- [0187] 可以在底漆层(A)的上表面、含氟层(B)的上表面或者这两面施以文字、图等印刷。
- [0188] 本发明的被覆物品被用于烹调器具或厨房用品中。
- [0189] 关于上述烹调器具和上述厨房用品如上文所述。本发明的被覆物品特别优选被用于饭锅。
- [0190] 本发明的被覆物品还优选为烹调器具、厨房用品或其构成部件,进一步优选为饭锅或其构成部件。
- [0191] 本发明的被覆物品例如可以通过包括下述工序的方法来制造:工序(1),在基材上涂布底漆用被覆组合物(i),由此形成底漆涂布膜(Ap);工序(2),在底漆涂布膜(Ap)上涂布含氟涂料(ii),由此形成涂布膜(Bp);工序(3),在涂布膜(Bp)上涂布含氟涂料(iii),由此形成涂布膜(Cp);以及工序(4),对由底漆涂布膜(Ap)、涂布膜(Bp)和涂布膜(Cp)构成的涂布膜层积体进行烧制,由此形成有上述基材、底漆层(A)、含氟层(B)和含氟层(C)构成的被覆物品。
- [0192] 工序(1)是通过在基材上涂布底漆用被覆组合物(i)而形成底漆涂布膜(Ap)的工序。
- [0193] 工序(1)中,底漆用被覆组合物(i)优选包含芳香族聚醚酮树脂、以及选自聚酰胺系树脂和聚酰亚胺系树脂组成的组中的至少一种耐热性树脂(a)。更优选上述芳香族聚醚酮树脂与耐热性树脂(a)的质量比(芳香族聚醚酮树脂/耐热性树脂(a))为1/99~50/50。
- [0194] 底漆用被覆组合物(i)也可以进一步任选包含添加剂。
- [0195] 关于上述芳香族聚醚酮树脂、耐热性树脂(a)和上述添加剂如上文所述。
- [0196] 作为底漆用被覆组合物(i),优选使用上述本发明的被覆组合物。
- [0197] 作为在上述基材上涂布底漆用被覆组合物(i)的方法没有特别限定,在底漆用被覆组合物(i)为液态的情况下,可以举出喷雾涂装、辊涂、利用刮刀的涂装、浸涂(浸渍)涂装、含浸涂装、旋转淋涂、幕式流涂等,其中优选喷雾涂装。底漆用被覆组合物(i)为粉体状的情况下,可以举出静电涂装、流动浸渍法、旋转涂衬法等,其中优选静电涂装。
- [0198] 在工序(1)中的底漆用被覆组合物(i)的涂布后、在进行工序(2)之前可以进行烧制、也可以不进行烧制。另外,在底漆用被覆组合物(i)为液态的情况下,在上述涂布后可以进一步进行干燥,也可以不进行干燥。
- [0199] 工序(1)中,上述干燥优选在70~300℃的温度下进行5~60分钟。上述烧制优选在260~410℃的温度下进行10~30分钟。
- [0200] 底漆用被覆组合物(i)为液态的情况下,优选在工序(1)中涂布在上述基材上之后进行干燥。另外,由于在后述的工序(4)中进行涂布膜层积体的烧制,因此该工序中优选不进行烧制。
- [0201] 底漆用被覆组合物(i)为粉体状的情况下,工序(1)中,优选在涂布于上述基材上之后进行烧制。
- [0202] 底漆涂布膜(Ap)是通过在上述基材上涂布底漆用被覆组合物(i)之后根据需要进行干燥或烧制而形成的。底漆涂布膜(Ap)在所得到的被覆物品中成为底漆层(A)。

[0203] 工序(2)是通过在底漆涂布膜(Ap)上涂布含氟涂料(ii)而形成涂布膜(Bp)的工序。

[0204] 工序(2)中的含氟涂料(ii)优选包含含氟聚合物(b)、以及选自聚酰胺酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚醚砜树脂、聚醚酰亚胺树脂、芳香族聚醚酮树脂、芳香族聚酯树脂和聚芳硫醚树脂组成的组中的至少一种耐热性树脂(c)。

[0205] 含氟涂料(ii)也可以进一步任选包含添加剂。

[0206] 关于含氟聚合物(b)、耐热性树脂(c)和上述添加剂如上文所述。

[0207] 含氟涂料(ii)可以为粉末涂料、也可以为水性涂料等液态涂料。含氟涂料(ii)为液态涂料的情况下,优选为含氟聚合物(b)的颗粒和耐热性树脂(c)的颗粒分散在液态介质中的液态涂料,更优选为含氟聚合物(b)的颗粒和耐热性树脂(c)的颗粒分散在主要由水构成的水性介质中的水性涂料。

[0208] 关于含氟涂料(ii)中的含氟聚合物(b)的颗粒和耐热性树脂(c)的颗粒的平均粒径,优选在液态涂料时为 $0.01\sim 40\mu\text{m}$,在粉末涂料时为 $1\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0209] 含氟聚合物(b)为熔融加工性的情况下,出于使球晶微细化的目的,含氟涂料(ii)可以包含少量的PTFE(TFE均聚物和改性PTFE中的至少一者)。这种情况下,PTFE的含量相对于含氟聚合物(b)优选为 $0.01\sim 10.0$ 质量%。

[0210] 作为在底漆涂布膜(Ap)上涂布含氟涂料(ii)的方法没有特别限定,可以举出与底漆用被覆组合物(i)的涂布方法相同的方法等。含氟涂料(ii)为粉末涂料的情况下,优选静电涂装。

[0211] 工序(2)中,在将含氟涂料(ii)涂布在上述基材上之后可以进行干燥或烧制。工序(2)中的干燥或烧制优选在与工序(1)中的干燥或烧制同样的条件下进行。

[0212] 在将含氟涂料(ii)涂布在底漆涂布膜(Ap)上之后,优选不进行烧制。这是由于,在后述的工序(4)中进行涂布膜层积体的烧制时,可以同时进行全部涂布膜的烧制。

[0213] 涂布膜(Bp)通过在底漆涂布膜(Ap)上涂布含氟涂料(ii)之后根据需要进行干燥或烧制来形成。涂布膜(Bp)在所得到的被覆物品中成为含氟层(B)。

[0214] 工序(3)是通过在涂布膜(Bp)上涂布含氟涂料(iii)而形成涂布膜(Cp)的工序。

[0215] 工序(3)中的含氟涂料(iii)优选包含含氟聚合物(d)。

[0216] 含氟涂料(iii)还可以进一步任选包含添加剂。

[0217] 关于含氟聚合物(d)和上述添加剂如上文所述。

[0218] 含氟涂料(iii)可以为粉末涂料,也可以为水性涂料等液态涂料。从不需要干燥工序、容易利用较少的涂装次数得到较厚的涂布膜的方面出发,优选为粉末涂料。含氟涂料(iii)为液态涂料的情况下,优选为含氟聚合物(d)的颗粒分散在液态介质中的液态涂料,更优选为含氟聚合物(d)的颗粒分散在主要由水构成的水性介质中的水性涂料。

[0219] 关于含氟涂料(iii)中的含氟聚合物(d)的颗粒的平均粒径,优选液体涂料时为 $0.01\sim 40\mu\text{m}$ 、粉末涂料时为 $1\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0220] 含氟聚合物(d)为熔融加工性的情况下,出于使球晶微细化的目的,含氟涂料(iii)也可以包含少量的PTFE(TFE均聚物和改性PTFE中的至少一者)。这种情况下,PTFE的含量相对于含氟聚合物(d)优选为 $0.01\sim 10.0$ 质量%。

[0221] 另外,含氟涂料(iii)优选不含有着色颜料。着色颜料可能成为耐腐蚀性恶化的原

因,因此在含氟涂料(iii)不含有着色颜料时,所得到的被覆物品具有更优异的耐腐蚀性和耐水蒸气性。

[0222] 作为在涂布膜(Bp)上涂布含氟涂料(iii)的方法没有特别限定,可以举出与上述底漆用被覆组合物(i)的涂布方法相同的方法等。含氟涂料(iii)为粉末涂料的情况下,优选静电涂装。

[0223] 涂布膜(Cp)可以通过在上述涂布后根据需要进行干燥或烧制来形成。工序(3)中的干燥或烧制优选在与工序(1)中的干燥或烧制同样的条件下进行。涂布膜(Cp)在所得到的被覆物品中成为含氟层(C)。

[0224] 工序(4)是通过由底漆涂布膜(Ap)、涂布膜(Bp)和涂布膜(Cp)构成的涂布膜层积体进行烧制而形成由上述基材、底漆层(A)、层(B)和层(C)构成的被覆物品的工序。

[0225] 工序(4)中的烧制优选在与工序(1)~(3)中的烧制同样的条件下进行。

[0226] 上述制造方法也可以在形成底漆涂布膜(Ap)的工序(1)之后、形成上述涂布膜(Bp)的工序(2)之后、或者这两工序之后具有印刷文字、图等的工序。例如在被覆物品为饭锅的情况下,上述文字、图等为表示水量的文字和线等。

[0227] 作为上述印刷方法没有特别限定,例如可以举出转移印刷。作为上述印刷中使用的印刷油墨没有特别限定,例如可以举出由PES、TFE均聚物和氧化钛构成的组合物。

[0228] 实施例

[0229] 接着举出实施例更详细地说明本发明,但本发明并不仅限于这些实施例。“%”、“份”分别表示质量%、质量份。

[0230] 制造例1聚醚醚酮水性分散体的制备

[0231] 将依据ASTM D1238在400℃、负荷2.16kg的条件下测定的MFR(熔体质量流动速率, Melt Mass Flow Rate)为36g/10分钟且平均粒径为10 μ m的聚醚醚酮35份、聚醚系非离子型表面活性剂4.7份、三乙二醇10份、丙二醇10份、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇0.25份、2-乙基己醇0.25份、去离子水39.8份利用砂磨机粉碎1小时,得到PEEK浓度为约35%的PEEK水性分散体。

[0232] 制造例2聚酰胺酰亚胺树脂水性分散体的制备

[0233] 将固体成分29%的聚酰胺酰亚胺树脂[PAI]清漆(包含71%的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP))投入到水中,使PAI析出。将其在球磨机中粉碎48小时,得到PAI水性分散体。所得到的PAI水性分散体的固体成分为20%。

[0234] 制造例3聚醚砜树脂水性分散体的制备

[0235] 将数均分子量约24000的聚醚砜树脂[PES]60份和去离子水60份在陶瓷球磨机中搅拌约10分钟,直至由PES构成的颗粒完全被粉碎。接着添加NMP 180份,进一步粉碎48小时,得到分散体。将所得到的分散体进一步用砂磨机粉碎1小时,得到PES浓度为约20%的PES水性分散体。

[0236] 制造例4底涂用被覆组合物的制备

[0237] 将制造例1中得到的PEEK水性分散体以及制造例2中得到的PAI水性分散体按照PEEK为PEEK与PAI的固体成分总量的25%的方式进行混合,添加相对于聚合物的固体成分为0.5%的甲基纤维素作为增稠剂,添加相对于聚合物的固体成分为5%的聚醚系非离子型表面活性剂作为分散稳定剂,添加相对于聚合物的固体成分为2.5%的乙氧基化2,4,7,9-

四甲基-5-癸炔-4,7-二醇作为表面调整剂,得到固体成分为20%的水性分散液。

[0238] 制造例5中涂用被覆组合物的制备

[0239] 将制造例3中得到的PES水性分散体以及制造例2中得到的PAI水性分散体按照PES为PES与PAI的固体成分总量的75%的方式进行混合,按照PES和PAI为PES、PAI和TFE均聚物的固体成分总量的25%的方式向其中加入四氟乙烯均聚物[TFE均聚物]水性分散体(平均粒径 $0.28\mu\text{m}$ 、固体成分60%、含有相对于TFE均聚物为6%的聚醚系非离子型表面活性剂作为分散剂),添加相对于TFE均聚物的固体成分为0.7%的甲基纤维素作为增稠剂,添加相对于TFE均聚物的固体成分为6%的聚醚系非离子型表面活性剂作为分散稳定剂,得到聚合物的固体成分为34%的水性分散液。

[0240] 制造例6面涂用被覆组合物的制备

[0241] 将四氟乙烯均聚物[TFE均聚物]水性分散体(平均粒径 $0.28\mu\text{m}$ 、固体成分60%、含有相对于TFE均聚物为6%的聚醚系非离子型表面活性剂作为分散剂)77.0份、甘油4.7份、丙烯酸类树脂乳液(包含丙烯酸丁酯系树脂,平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、固体成分40%)13.4份、聚醚系非离子型表面活性剂3.9份、月桂基硫酸钠的25%水溶液1.0份混合,得到固体成分为46%的水性分散液。

[0242] 实施例1

[0243] 将铝板(A-1050P)的表面用丙酮脱脂后,按照依据JIS B 1982测定的表面粗糙度Ra值为 $2.5\sim 4.0\mu\text{m}$ 的方式进行喷砂,使表面粗面化。通过鼓风除去表面的灰尘后,使用RG-2型重力式喷雾枪(商品名、ANEST岩田公司制造、喷嘴径1.0mm)按照干燥膜厚为约 $10\mu\text{m}$ 的方式以喷射压力0.2MPa喷雾涂装制造例4中得到的底涂用被覆组合物。将所得到的铝板上的涂布膜在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 下干燥15分钟,冷却到室温。将制造例5中得到的中涂用被覆组合物按照干燥膜厚为约 $10\mu\text{m}$ 的方式与底涂用被覆组合物同样地喷雾涂装至所得到的底漆涂布膜上。将所得到的涂布膜在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 下干燥15分钟,冷却到室温。将制造例6中得到的面涂用被覆组合物按照烧制膜厚为约 $20\mu\text{m}$ 的方式与底涂用被覆组合物同样地喷雾涂装至所得到的涂布膜上。将所得到的涂布膜在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 下干燥15分钟后,在 380°C 下烧制20分钟,进行冷却,得到试验用涂装板。所得到的试验用涂装板在铝板上形成了底涂层、中涂层和由PTFE构成的面涂层。

[0244] 实施例2

[0245] 除了按照PEEK为PEEK与PAI的固体成分总量的40%的方式进行混合以外,与制造例4同样地制造底涂用被覆组合物。除了使用该底涂用被覆组合物以外,与实施例1同样地制作试验用涂装板。

[0246] 实施例3

[0247] 在施加电压40KV、压力0.08MPa的条件下静电涂装作为面涂用被覆组合物的PFA粉末涂料(商品名:ACX-34、大金工业公司制造),在 380°C 下烧制20分钟,形成膜厚为约 $40\mu\text{m}$ 的由PFA构成的面涂层,除此以外与实施例1同样地得到试验用涂装板。所得到的试验用涂装板在铝板上形成了底涂层、中涂层和由PFA构成的面涂层。

[0248] 实施例4

[0249] 将铝板(A-1050P)的表面用丙酮脱脂后,按照依据JIS B 1982测定的表面粗糙度Ra值为 $2.5\sim 4.0\mu\text{m}$ 的方式进行喷砂,使表面粗面化。通过鼓风除去表面的灰尘后,在施加电

压60KV、压力0.08MPa的条件按照烧制后的膜厚为60 μ m的方式静电涂装粉末涂料(该粉末涂料是在聚酰胺酰亚胺粉体(平均粒径34 μ m)中混合聚醚醚酮粉体(平均粒径30 μ m)以使该聚醚醚酮为聚酰胺酰亚胺与聚醚醚酮的总量的25%而成的)。在380 $^{\circ}$ C下烧制20分钟后,进行冷却,得到形成有底涂涂膜的涂装板。中涂和面涂与实施例1同样地进行涂装。在铝板上形成了由底涂层、中涂层和PTFE构成的面涂层。

[0250] (评价方法)

[0251] 对于所得到的试验用涂装板的涂膜进行下述测定和评价。将结果示于表1。

[0252] 膜厚

[0253] 使用高频式膜厚计(商品名:LZ-300C、Kett科学研究所制)进行测定。

[0254] 耐腐蚀试验

[0255] 将所得到的试验用涂装板浸渍在将氯化钠200g溶解在水800g中而得到的溶液中,在98 $^{\circ}$ C保温300小时后,目视观察是否有气泡的发生等异常。将无气泡的发生等异常的情况记为合格,将确认到气泡的发生等异常的情况记为不合格。

[0256] 铅笔硬度试验

[0257] 依据JIS K 5400-8.4.1,使用铅笔划痕硬度试验机(安田精机公司制造),在室温下测定涂膜产生达到基材的破损的硬度。

[0258] 比较例1

[0259] 除了按照PEEK为PEEK与PAI的固体成分总量的75%的方式进行混合以外,与制造例4同样地制造底涂用被覆组合物。除了使用该底涂用被覆组合物以外,与实施例1同样地制作试验用涂装板。使用所得到的试验用涂装板,进行与实施例1相同的测定和评价。将结果示于表1。

[0260] 比较例2

[0261] 除了按照PEEK为PEEK与PAI的固体成分总量的100%的方式进行混合以外,与制造例4同样地制造底涂用被覆组合物。除了使用该底涂用被覆组合物以外,与实施例1同样地制作试验用涂装板。使用所得到的试验用涂装板,进行与实施例1相同的测定和评价。将结果示于表1。

[0262]

[表 1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2
底涂 膜厚(μm)	PEEK/PAI=25/75 (水性涂料) 10	PEEK/PAI=40/60 (水性涂料) 10	PEEK/PAI=25/75 (水性涂料) 10	PEEK/PAI=25/75 (粉体涂料) 60	PEEK/PAI=75/25 (水性涂料) 10	PEEK/PAI=100/0 (水性涂料) 10
中涂 膜厚 10μm	PAI/PES/PTFE= 6.25/18.75/75 (水性涂料)	PAI/PES/PTFE= 6.25/18.75/75 (水性涂料)	PAI/PES/PTFE= 6.25/18.75/75 (水性涂料)	PAI/PES/PTFE= 6.25/18.75/75 (水性涂料)	PAI/PES/PTFE= 6.25/18.75/75 (水性涂料)	PAI/PES/PTFE= 6.25/18.75/75 (水性涂料)
面涂 膜厚(μm)	PTFE(水性涂料) 20	PTFE(水性涂料) 20	PFA(粉体涂料) 40	PTFE(水性涂料) 20	PTFE(水性涂料) 20	PTFE(水性涂料) 20
铅笔硬度	9H 以上	9H 以上	9H 以上	9H 以上	B	3B
耐腐蚀性	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格