

(21)申請案號：108106041

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 02 月 22 日

(51)Int. Cl. : C08L27/12 (2006.01)

(30)優先權：2018/02/23	日本	2018-030922
2018/05/29	日本	2018-102664
2018/09/05	日本	2018-166293

(71)申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)
日本

(72)發明人：細田朋也 HOSODA, TOMOYA (JP)；尾澤紀生 OZAWA, NORIO (JP)；佐藤崇 SATO, TAKASHI (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 56 頁

(54)名稱

積層體及其製造方法、以及成形體及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種積層體之製造方法，其可使用氟樹脂粉末形成耐磨耗性優異的被膜，且可抑制使用氟樹脂粉末形成被膜時的發泡。

本發明之製造方法係製造具有基材與設在基材之表面之被膜之積層體的方法，其係於基材之表面塗佈下述粉體組成物而形成被膜。

粉體組成物：以特定體積比率含有氟樹脂粉末與非氟樹脂粉末的粉體組成物，該氟樹脂粉末係由以具有含羰基之基團等且可熔融成形之氟樹脂為主成分的樹脂材料所構成，且 D50 為 0.01~100 μ m；該非氟樹脂粉末係由以聚芳基酮等非氟樹脂為主成分之樹脂材料所構成，且 D50 為 0.01~100 μ m。

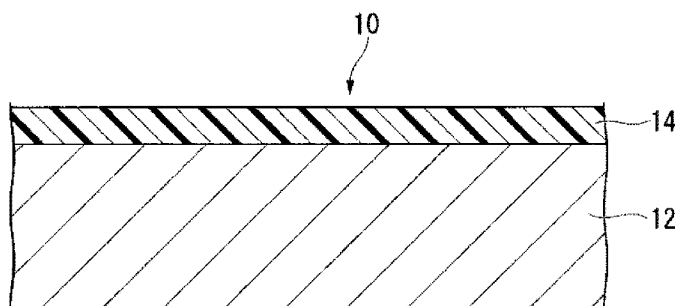
指定代表圖：

符號簡單說明：

10 . . . 積層體

12 . . . 基材

14 . . . 被膜



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

積層體及其製造方法、以及成形體及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明涉及一種積層體及其製造方法、以及成形體及其製造方法。

【先前技術】

【0002】發明背景

周知有一種使用氟樹脂粉末於基材表面形成被膜的技術(專利文獻1)。但，使用氟樹脂粉末所形成之被膜耐磨耗性不夠充分。而且，對基材使用具優異接著性的氟樹脂粉末形成被膜時，被膜容易發泡。

【0003】提升氟樹脂之成形體之耐磨耗性的方法，已有文獻提議一種將氟樹脂中摻混工程塑膠(engineer plastic)進行熔融捏合而成的樹脂組成物進行成形的的方法(專利文獻2、3)。

【0004】先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：國際公開第2017/111102號

專利文獻2：日本專利第4661205號公報

專利文獻3：國際專利公開第2013/125468號

【發明內容】

【0005】發明概要

發明欲解決之課題

但，將氟樹脂中摻混工程塑膠進行熔融捏合而成的捏合物粉碎時，樹脂組成物會原纖化。所以，很難製造由含有氟樹脂及工程塑膠之樹脂組成物所構成的粉末。

【0006】 而且，在將氟樹脂中摻混工程塑膠進行熔融捏合而成之樹脂組成物進行成形所得的成形體中，分散在成形體中之工程塑膠的分散粒徑很小，所以無法充分發揮藉工程塑膠所得之耐磨耗性的提升效果。

【0007】 本發明提供一種積層體之製造方法，其可用氟樹脂粉末形成耐磨耗性優異之被膜，且可抑制用氟樹脂粉末形成被膜時之發泡；一種耐磨耗性優異且已抑制發泡之具有含有氟樹脂之被膜的積層體；一種成形體之製造方法，其可用氟樹脂粉末形成耐磨耗性優異之成形體，且可抑制用氟樹脂粉末形成成形體時之發泡；及一種耐磨耗性優異且已抑制發泡之含有氟樹脂的成形體。

【0008】 用以解決課題之手段

本發明具有下述態樣。

<1>一種積層體之製造方法，係製造具有基材與設在前述基材表面之被膜之積層體，該製造方法係將下述粉體組成物塗佈於前述基材表面而形成前述被膜；

粉體組成物，其含有：氟樹脂粉末，係由以下述氟樹脂為主成分之樹脂材料構成，且D50為0.01~100 μ m；與非氟樹脂粉末，係由以下述非氟樹脂為主成分之樹脂材料構成，且D50為0.01~100 μ m；並且，相對於前述氟樹脂粉末之體積與前述非氟樹脂粉末之體積的合計，前述氟樹

脂粉末之體積比率為99~1體積%，相對於前述粉體組成物之體積，前述氟樹脂粉末之體積與前述非氟樹脂粉末之體積合計為80體積%以上；

氟樹脂：具有選自於由含羰基之基團、羥基、環氧基、醯胺基、胺基及異氰酸酯基所構成群組中之至少1種官能基且可熔融成形的氟樹脂；

非氟樹脂：選自於由聚芳基酮、熱塑性聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚芳硫醚、聚芳酯、聚砜、聚醚砜、液晶聚合物及硬化性樹脂之硬化物所構成群組之樹脂。

<2>如<1>之積層體之製造方法，其中前述氟樹脂粉末之D50為10~80 μ m，前述非氟樹脂粉末之D50為1~80 μ m。

<3>如<1>或<2>之積層體之製造方法，其中前述基材係由金屬構成。

<4>如<1>~<3>中任一項之積層體之製造方法，其藉由熔射法或粉體塗裝法將前述粉體組成物塗佈至前述基材表面。

<5>如<1>~<4>中任一項之積層體之製造方法，其中相對於前述氟樹脂粉末之體積與前述非氟樹脂粉末之體積的合計，前述氟樹脂粉末之體積比率為99~51體積%，且前述氟樹脂之熔點為260~320 $^{\circ}$ C。

【0009】 <6>一種積層體，具有基材與設在前述基材表面之被膜；前述被膜含有下述氟樹脂及下述非氟樹脂，

且相對於前述氟樹脂之體積與前述非氟樹脂之體積的合計，前述氟樹脂之體積比率為99~1體積%，相對於前述被膜之體積，前述氟樹脂之體積與前述非氟樹脂之體積合計為80體積%以上；

氟樹脂：具有選自於由含羰基之基團、羥基、環氧基、醯胺基、胺基及異氰酸酯基所構成群組中之至少1種官能基且可熔融成形的氟樹脂；

非氟樹脂：選自於由聚芳基酮、熱塑性聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚芳硫醚、聚芳酯、聚砜、聚醚砜、液晶聚合物及硬化性樹脂之硬化物所構成群組之樹脂。

<7>如<6>之積層體，其中前述基材係由金屬構成。

<8>如<6>或<7>之積層體，其中相對於前述氟樹脂之體積與前述非氟樹脂之體積的合計，前述氟樹脂之體積比率為99~51體積%，且前述氟樹脂之熔點為260~320℃。

<9>如<6>或<7>之積層體，其中相對於前述氟樹脂之體積與前述非氟樹脂之體積的合計，前述氟樹脂與前述非氟樹脂當中的一種樹脂的體積比率為99~60體積%，另一樹脂以粒子形式分散於該體積比率較高之樹脂中，且該另一樹脂之平均分散粒徑為10~100μ m。

【0010】<10>一種成形體之製造方法，係將下述粉體組成物進行壓縮成形；

粉體組成物，其含有：氟樹脂粉末，係由以下述氟樹脂為主成分之樹脂材料構成，且D50為0.01~100μ m；與

非氟樹脂粉末，係由以下述非氟樹脂為主成分之樹脂材料構成，且D50為0.01~100 μ m；並且，相對於前述氟樹脂粉末之體積與前述非氟樹脂粉末之體積的合計，前述氟樹脂粉末之體積比率為99~1體積%，相對於前述粉體組成物之體積，前述氟樹脂粉末之體積與前述非氟樹脂粉末之體積合計為80體積%以上；

氟樹脂：具有選自於由含羰基之基團、羥基、環氧基、醯胺基、胺基及異氰酸酯基所構成群組中之至少1種官能基且可熔融成形的氟樹脂；

非氟樹脂：選自於由聚芳基酮、熱塑性聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚芳硫醚、聚芳酯、聚砜、聚醚砜、液晶聚合物及硬化性樹脂之硬化物所構成群組之樹脂。

<11>如<10>之成形體之製造方法，其中前述氟樹脂粉末之D50為10~80 μ m，前述非氟樹脂粉末之D50為10~80 μ m。

<12>如<10>或<11>之成形體之製造方法，其中相對於前述氟樹脂粉末之體積與前述非氟樹脂粉末之體積的合計，前述氟樹脂粉末之體積比率為99~51體積%，且前述氟樹脂之熔點為260~320 $^{\circ}$ C。

【0011】 <13>一種成形體，含有下述氟樹脂及下述非氟樹脂，且相對於前述氟樹脂之體積與前述非氟樹脂之體積的合計，前述氟樹脂之體積比率為99~1體積%，相對於前述成形體之體積，前述氟樹脂之體積與前述非氟樹脂之

體積合計為80體積%以上；

氟樹脂：具有選自於由含羰基之基團、羥基、環氧基、醯胺基、胺基及異氰酸酯基所構成群組中之至少1種官能基且可熔融成形的氟樹脂；

非氟樹脂：選自於由聚芳基酮、熱塑性聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚芳硫醚、聚芳酯、聚砜、聚醚砜、液晶聚合物及硬化性樹脂之硬化物所構成群組之樹脂。

<14>如<13>之成形體，其中相對於前述氟樹脂之體積與前述非氟樹脂之體積的合計，前述氟樹脂之體積比率為99~51體積%，且前述氟樹脂之熔點為260~320°C。

<15>如<13>之成形體，其中相對於前述氟樹脂之體積與前述非氟樹脂之體積的合計，前述氟樹脂與前述非氟樹脂當中的一種樹脂的體積比率為99~60體積%，另一樹脂以粒子形式分散於該體積比率較高之樹脂中，且該另一樹脂之平均分散粒徑為10~100 μ m。

【0012】發明效果

根據本發明之積層體之製造方法，可用氟樹脂粉末形成耐磨耗性優異的被膜，且可抑制用氟樹脂粉末形成被膜時的發泡。

本發明之積層體具有耐磨耗性優異且已抑制發泡之含有氟樹脂的被膜。

根據本發明之成形體之製造方法，可用氟樹脂粉末形成耐磨耗性優異的成形體，且可抑制用氟樹脂粉末形成成

形體時的發泡。

本發明之成形體係耐磨耗性優異且已抑制發泡之含有氟樹脂的成形體。

【圖式簡單說明】

【0013】圖1係顯示本發明之積層體一例的截面圖。

【實施方式】

【0014】用以實施發明之形態

本說明書之用語意思及定義如下。

「可熔融成形」係指顯示出熔融流動性。

「顯示出熔融流動性」意指在荷重49N之條件下，比樹脂熔點高20℃以上之溫度中存在有MFR為0.1~1000g/10分鐘的溫度。

「MFR」為JIS K 7210-1：2014(符合國際規格ISO 1133-1：2011)所規定之熔融質量流量。

「熔點」係表示以示差掃描熱量測定(DSC)法測得之對應熔解峰最大值的溫度。

樹脂粉末之「D50」係利用雷射繞射散射法求得之體積基準累積50%徑長。即，利用雷射繞射散射法測定粒度分布，令粒子群之總體積為100%求出累積曲線後，於該累積曲線上累積體積為50%之點的粒徑。

分散在積層體之被膜及成形體中之樹脂粒子的「平均分散粒徑」係以下述方式求算。

利用掃描型電子顯微鏡(FE-SEM)等顯微鏡觀察積層體之被膜或成形體之截面或表面，拍下存在於顯微鏡像內

之n個(n=20以上)分散粒子的影像後，用軟體進行二值化求出分散粒子之面積，並將以分散粒子之面積為圓時的直徑作為分散粒徑，以其平均值為平均分散粒徑。

「酸酐殘基」係指以 $-C(=O)-O-C(=O)-$ 表示之基。

「(甲基)丙烯酸酯」係丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯之統稱，「(甲基)丙烯酸醯氧基」基係丙烯酸醯氧基與甲基丙烯酸醯氧基之統稱，「(甲基)丙烯酸醯胺」係丙烯酸醯胺與甲基丙烯酸醯胺之統稱。

「以單體為主體之單元」係單體1分子聚合而直接形成之原子團及將該原子團部分行化學轉換所得原子團的統稱。本說明書中，以單體為主體之單元亦僅表記為單體單元。

圖1中之尺寸比為說明之便，與實際不同。

【0015】本發明中之「具有選自於由含羰基之基團、羥基、環氧基、醯胺基、胺基及異氰酸酯基所構成群組中之至少1種官能基且可熔融成形的氟樹脂」以下亦稱「氟樹脂A」。而且，氟樹脂A所具有之上述官能基以下表記為「接著性官能基」。

同樣地，本發明中之「選自於由聚芳基酮、熱塑性聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚芳硫醚、聚芳酯、聚砜、聚醚砜、液晶聚合物及硬化性樹脂之硬化物所構成群組中之樹脂」以下亦稱「樹脂B」。

【0016】本發明中之「由以氟樹脂A為主成分之樹脂材料構成且D50為0.01~100 μ m之氟樹脂A的粉末」亦稱

「氟樹脂粉末X」。氟樹脂粉末X中之「以氟樹脂A為主成分之樹脂材料」表記為「樹脂材料I」。

同樣地，本發明中之「由以樹脂B為主成分之樹脂材料構成且D50為0.01~100 μ m之樹脂B的粉末」亦稱「樹脂粉末Y」。樹脂粉末Y中之「以樹脂B為主成分之樹脂材料」表記為「樹脂材料II」。

【0017】 <積層體>

圖1係顯示本發明之積層體一例的截面圖。

積層體10具有基材12及設在基材12之表面的被膜14。

【0018】 從容易以後述之熔射法或粉體塗裝法形成被膜的觀點來看，基材宜由金屬構成。金屬可舉鋁、鐵、鋅、錫、鈦、鉛、特殊鋼、不鏽鋼、銅、鎂、黃銅等。基材材質因應積層體用途等適宜選擇即可。基材亦可為含有2種以上所例示之金屬者。基材之形狀、尺寸等並無特別限定。

【0019】 被膜含有氟樹脂A及樹脂B。

被膜可在不損及本發明效果之範圍內，視需求含有氟樹脂A及樹脂B以外之成分。又，皮膜可含有2種以上氟樹脂A，亦可含有2種以上樹脂B。

【0020】 相對於氟樹脂A之體積與樹脂B之體積的合計，被膜中之氟樹脂A之體積比率為99~1體積%。氟樹脂A之體積比率只要為99體積%以下，被膜之耐磨耗性即佳。而且可抑制被膜中之發泡。氟樹脂A之體積比率只要為1體積%以上，被膜之滑動特性即佳。

【0021】相對於氟樹脂A之體積與樹脂B之體積的合計，被膜中之氟樹脂A之體積比率宜為99~51體積%，99~60體積%較佳，99~70體積%更佳。氟樹脂A之體積比率只要為前述範圍之上限值以下，被膜之耐磨耗性即佳。氟樹脂A之體積比率只要為前述範圍之下限值以上，即可充分發揮藉被膜中之氟樹脂A所得的低摩擦性、耐藥性等特性。

另，被膜若藉由氟樹脂A而成為低摩擦性，吾人認為亦能提升耐磨耗性。而且在前述範圍內樹脂B之體積比率若增加，基材與被膜之接著性便容易提升。

【0022】此外，欲使藉被膜中之樹脂B所得的耐磨耗性等特性充分發揮時，相對於氟樹脂A之體積與樹脂B之體積的合計，宜使氟樹脂A之體積比率為1~51體積%，1~40體積%較佳，1~30體積%更佳。

【0023】相對於被膜之體積，氟樹脂A之體積與樹脂B之體積的合計為80體積%以上，85體積%以上較佳，90體積%以上更佳。氟樹脂A之體積與樹脂B之體積的合計只要在前述範圍之下限值以上，即可在被膜中充分發揮藉氟樹脂A所得之特性，且被膜之耐磨耗性佳。

【0024】被膜中，相對於氟樹脂A之體積與樹脂B之體積的合計，氟樹脂之體積比率為99~60體積%時，分散在被膜中之樹脂B的平均分散粒徑為10~100 μ m，且宜為15~100 μ m，20~100 μ m較佳。此時，氟樹脂之體積比率為99~70體積%較佳。樹脂B之平均分散粒徑只要在前述範

圍之下限值以上，被膜之塗敷性即佳。樹脂B之平均分散粒徑只要在前述範圍之上限值以下，被膜之外觀即佳。

而且，被膜中相對於氟樹脂A之體積與樹脂B之體積的合計，樹脂B之體積比率為99~60體積%時，分散在被膜中之氟樹脂A的平均分散粒徑為10~100 μ m，且宜為15~100 μ m，20~100 μ m較佳。此時，樹脂B之體積比率為99~70體積%較佳。氟樹脂A之平均分散粒徑只要在前述範圍之下限值以上，被膜之外觀即佳。氟樹脂A之平均分散粒徑只要在前述範圍之上限值以下，被膜之塗敷性即佳。

【0025】 被膜之厚度宜為1~3000 μ m，且5~2500 μ m較佳，10~2000 μ m更佳。被膜之厚度因應所要求之積層體的特性等適宜設定即可。

譬如，令氟樹脂粉末X或樹脂粉末Y之D50為0.01~10 μ m時，被膜之厚度宜為10~50 μ m。

而且，令氟樹脂粉末X之D50為10~80 μ m、樹脂粉末Y之D50為1~80 μ m時，被膜之厚度宜為20~2000 μ m，50~1000 μ m較佳，100~500 μ m更佳。

另，在製造積層體中反覆進行粉體組成物之塗佈及燒成時，前述範圍係所得之各被膜的合計厚度。

【0026】 本發明之積層體亦可在不損及本發明效果之範圍內視需求具有其他層。

其他層可舉：僅含有氟樹脂A及樹脂B中之任一者的樹脂層、氟樹脂A及樹脂B兩者皆不含的樹脂層等。

【0027】 (氟樹脂A)

氟樹脂A具有接著性官能基。若從基材與被膜之接著性優異的觀點來看，接著性官能基宜以氟樹脂A之主鏈末端基及主鏈之側基中之至少一者的形式存在。氟樹脂A所具有之接著性官能基亦可為2種以上。

【0028】若從基材與被膜之接著性更為優異的觀點來看，氟樹脂A宜至少具有含羰基之基團作為接著性官能基。

含羰基之基團可舉：於烴基之碳原子間具有羰基之基、碳酸酯基、羧基、鹵代甲醯基、烷氧羰基、酸酐殘基、聚氟烷氧羰基、脂肪酸殘基等。若從基材與被膜之接著性更為優異的觀點來看，含羰基之基團宜為於烴基之碳原子間具有羰基之基、碳酸酯基、羧基、鹵代甲醯基、烷氧羰基及酸酐殘基，且羧基及酸酐殘基較佳。

【0029】於烴基之碳原子間具有羰基之基團其烴基可舉碳數2~8之伸烷基等。伸烷基之碳數係不含構成羰基之碳之狀態下的碳數。伸烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。

鹵代甲醯基係以 $-C(=O)-X$ (惟，X為鹵素原子)表示。鹵代甲醯基之鹵素原子可列舉氟原子、氯原子等，且以氟原子為宜。

烷氧羰基之烷氧基可為直鏈狀亦可為支鏈狀，以碳數1~8之烷氧基為佳，且甲氧基或乙氧基較佳。

【0030】氟樹脂A之熔點宜為260~320℃，且280~320℃較佳，295~315℃更佳，295~310℃尤佳。氟樹脂A之熔點只要在前述範圍之下限值以上，被膜之耐熱

性即佳。氟樹脂A之熔點只要在前述範圍之上限值以下，氟樹脂A之熔融成形性即佳。

氟樹脂A之熔點可依據構成氟樹脂A之單元的種類或比率、氟樹脂A之分子量等作調整。譬如，TFE單元比率愈多，有熔點愈高之傾向。

【0031】 氟樹脂A在比氟樹脂A之熔點高20℃以上之溫度下的MFR宜為0.1~1000g/10分鐘，0.5~100g/10分鐘較佳，1~30g/10分鐘更佳，5~20g/10分鐘尤佳。測定溫度宜為比熔點高50℃以上之溫度，且高50~80℃之溫度較佳。譬如，實施例中所用之含氟共聚物(A1-1)的熔點為300℃，測定溫度為372℃，乃比熔點高72℃的溫度。

MFR只要在前述範圍之下限值以上，氟樹脂A之熔融成形性即佳，且被膜的外觀良好。MFR只要在前述範圍之上限值以下，被膜的機械強度即佳。

MFR係氟樹脂A的分子量尺標，MFR大即表示分子量小，MFR小即表示分子量大。

氟樹脂A之MFR可利用氟樹脂A之製造條件作調整。譬如，於單體聚合時若縮短聚合時間，則有MFR變大之傾向。

【0032】 若從基材與被膜之接著性更為優異的觀點來看，氟樹脂A宜為具有具接著性官能基之單元(以下亦表記為「含接著性官能基之單元」)與以四氟乙烯(以下亦表記為「TFE」)為主體之單元的含氟共聚物(以下表記為「共聚物A1」)。

共聚物A1亦可具有含接著性官能基之單元及TFE單元以外之其他單元。

【0033】 含接著性官能基之單元宜為以含接著性官能基之單體為主體的單元。

含接著性官能基之單體所具有之接著性官能基可為1個亦可為2個以上。具有2個以上接著性官能基時，2個以上之接著性官能基各自可相同亦可互異。

含接著性官能基之單體宜為具有1個接著性官能基與1個聚合性碳-碳雙鍵之化合物。

【0034】 含接著性官能基之單體可舉：具有含羰基之基團的單體、含羥基之單體、含環氧基之單體、含異氰酸酯基之單體等。若從基材與被膜之接著性更為優異的觀點來看，含接著性官能基之單體宜為具有含羰基之基團的單體。

具有含羰基之基團的單體可舉：含酸酐殘基之環狀單體、含羧基之單體、乙烯基酯、(甲基)丙烯酸酯、 $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f1}}\text{CO}_2\text{X}^1$ (惟， R^{f1} 為碳數1~10之全氟伸烷基、或於碳數2~10之全氟伸烷基之碳原子間具有醚性氧原子之基， X^1 為氫原子或碳數1~3之烷基)等。

【0035】 含酸酐殘基之環狀單體可舉不飽和二羧酸酐等。不飽和二羧酸酐可舉伊康酸酐(以下亦表記為「IAH」)、檸康酸酐(以下亦表記為「CAH」)、5-降莖烯-2,3-二羧酸酐(別名：納迪克酸酐，以下亦稱「NAH」)、馬來酸酐等。

含羧基之單體可舉不飽和二羧酸(伊康酸、檸康酸、5-降茨烯-2,3-二羧酸、馬來酸等)、不飽和單羧酸(丙烯酸、甲基丙烯酸等)等。

乙烯基酯可舉乙酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、巴豆酸乙烯酯等。

(甲基)丙烯酸酯可舉(多氟烷基)丙烯酸酯、(多氟烷基)甲基丙烯酸酯等。

【0036】若從基材與被膜之接著性更為優異的觀點來看，具有含羧基之基團的單體宜為含酸酐殘基之環狀單體，且IAH、CAH及NAH較佳。若使用選自於由IAH、CAH及NAH所構成群組中之至少1種，則無需利用使用馬來酸酐時所需的特殊聚合方法(參照日本特開平11-193312號公報)，即可輕易地製造具有酸酐殘基之共聚物A1。若從被膜中共聚物A1與樹脂B之密著性優異的觀點來看，具有含羧基之基團的單體以NAH尤佳。

【0037】含羥基之單體可舉含羥基之乙烯基酯、含羥基之乙烯基醚、含羥基之烯丙基醚、含羥基之(甲基)丙烯酸酯、巴豆酸羥乙酯、烯丙醇等。

含環氧基之單體可舉不飽和環氧丙基醚(烯丙基環氧丙基醚、2-甲基烯丙基環氧丙基醚、乙烯基環氧丙基醚等)及不飽和環氧丙酯(丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯等)等。

含醯胺基之單體可舉(甲基)丙烯酸醯胺等。

含胺基之單體可舉二甲基胺乙基(甲基)丙烯酸酯等。

含異氰酸酯基之單體可舉2-(甲基)丙烯醯氧乙基異氰酸酯、2-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基)乙基異氰酸酯、1,1-雙((甲基)丙烯醯氧甲基)乙基異氰酸酯等。

含接著性官能基之單體亦可併用2種以上。

【0038】含接著性官能基之單元及TFE單元以外的其他單元，可舉以全氟(烷基乙烯基醚)(以下亦表記為「PAVE」)為主體之單元、以六氟丙烯(以下亦表記為「HFP」)為主體之單元、以含接著性官能基之單體、TFE、PAVE及HFP以外之單體為主體的單元等。

【0039】PAVE可舉 $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f}2}$ (惟， $\text{R}^{\text{f}2}$ 為碳數1~10之全氟烷基、或是於碳數2~10之全氟烷基之碳原子間具有醚性氧原子之基團)。

$\text{R}^{\text{f}2}$ 中之全氟烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。 $\text{R}^{\text{f}2}$ 之碳數宜為1~3。

$\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f}2}$ 可 舉 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (以下亦表記為「PPVE」)、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_8\text{F}$ 等，且以PPVE為宜。

PAVE亦可併用2種以上。

【0040】其他單體可舉其他含氟單體(惟，含接著性官能基之單體、TFE、PAVE及HFP除外)、其他非含氟單體(惟，含接著性官能基之單體除外)等。

【0041】其他含氟單體可舉：TFE及HFP除外之氟烯烴(氟乙烯、二氟亞乙烯(以下亦表記為「VdF」)、三氟乙

烯、氯三氟乙烯(以下亦表記為「CTFE」)等)、 $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f}3}\text{SO}_2\text{X}^3$ (惟, $\text{R}^{\text{f}3}$ 為碳數1~10之全氟伸烷基、或是於碳數2~10之全氟伸烷基之碳原子間具有醚性氧原子之基團, X^3 為鹵素原子或羥基)、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_p\text{OCF}=\text{CF}_2$ (惟, p 為1或2)、 $\text{CH}_2=\text{CX}^4(\text{CF}_2)_q\text{X}^5$ (惟, X^4 為氫原子或氟原子, q 為2~10之整數, X^5 為氫原子或氟原子)、全氟(2-亞甲基-4-甲基1,3-二噁茂烷)等。其他含氟單體亦可併用2種以上。

【0042】其他含氟單體以 VdF、CTFE 及 $\text{CH}_2=\text{CX}^4(\text{CF}_2)_q\text{X}^5$ 為佳。

$\text{CH}_2=\text{CX}^4(\text{CF}_2)_q\text{X}^5$ 可舉 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 等, 且以 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 及 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 為佳。

【0043】其他非含氟單體可舉碳數3以下之烯烴(乙烯、丙烯等)等, 且以乙烯及丙烯為宜, 乙烯尤佳。其他非含氟單體可單獨使用1種, 亦可將2種以上併用。

其他單體亦可將其他含氟單體與其他非含氟單體併用。

【0044】共聚物A1亦可具有接著性官能基作為主鏈末端基。作為主鏈末端基之接著性官能基宜為烷氧羰基、碳酸酯基、羧基、氟甲醯基、酸酐殘基、羥基。作為主鏈末端基之接著性官能基可適當選擇在製造共聚物A1時使用之自由基聚合引發劑、鏈轉移劑等來導入。

【0045】若從被膜之耐熱性佳的觀點來看，共聚物A1宜為下述共聚物A11及下述共聚物A12，且共聚物A11尤佳。

共聚物A11：具有含接著性官能基之單元、TFE單元與PAVE單元之含氟共聚物。

共聚物A12：具有含接著性官能基之單元、TFE單元與HFP單元之含氟共聚物。

【0046】共聚物A11更可視需求具有HFP單元及其他單體單元中之至少一者。即，共聚物A11可為：由含接著性官能基之單元、TFE單元與PAVE單元所構成之共聚物；由含接著性官能基之單元、TFE單元、PAVE單元與HFP單元所構成之共聚物；由含接著性官能基之單元、TFE單元、PAVE單元與其他單體單元所構成之共聚物；或由含接著性官能基之單元、TFE單元、PAVE單元、HFP單元與其他單體單元所構成之共聚物。

【0047】若從基材與被膜之接著性更為優異的觀點來看，共聚物A11宜為具有以具有含羰基之基團之單體為主體之單元、TFE單元與PAVE單元的共聚物，且具有以含酸酐殘基之環狀單體為主體之單元、TFE單元與PAVE單元的共聚物尤佳。共聚物A11的理想具體例可舉下述物。

具有TFE單元、PPVE單元與NAH單元之共聚物、
具有TFE單元、PPVE單元與IAH單元之共聚物、
具有TFE單元、PPVE單元與CAH單元之共聚物。

【0048】相對於構成共聚物A11之總單元，共聚物

A11中含接著性官能基之單元的比率宜為0.01~3莫耳%，0.03~2莫耳%較佳，0.05~1莫耳%更佳。含接著性官能基之單元的比率只要在前述範圍之下限值以上，被膜中之共聚物A11與樹脂B之密著性即佳，且基材與被膜之接著性更為優異。含接著性官能基之單元的比率只要在前述範圍之上限值以下，被膜之耐熱性、色調等即佳。

【0049】相對於構成共聚物A11之總單元，共聚物A11中TFE單元的比率宜為90~99.89莫耳%，95~99.47莫耳%較佳，96~98.95莫耳%更佳。TFE單元的比率只要在前述範圍之下限值以上，共聚物A11之電性特性(低介電係數等)、耐熱性、耐藥性等佳即佳。TFE單元的比率只要在前述範圍之上限值以下，共聚物A11之熔融成形性等即佳。

【0050】相對於構成共聚物A11之總單元，共聚物A11中PAVE單元的比率宜為0.1~9.99莫耳%，0.5~9.97莫耳%較佳，1~9.95莫耳%更佳。PAVE單元的比率只要在前述範圍內，共聚物A11之熔融成形性即佳。

共聚物A11中含接著性官能基之單元、TFE單元及PAVE單元的合計宜為90莫耳%以上，95莫耳%以上較佳，98莫耳%以上更佳。含接著性官能基之單元、TFE單元及PAVE單元的合計上限值為100莫耳%。

【0051】共聚物A12更可視需求具有PAVE單元及其他單體單元中之至少一者。即，共聚物A12可為：由含接著性官能基之單元、TFE單元與HFP單元所構成之共聚物；由含接著性官能基之單元、TFE單元、HFP單元與

PAVE單元所構成之共聚物；由含接著性官能基之單元、TFE單元、HFP單元與其他單體單元所構成之共聚物；或由含接著性官能基之單元、TFE單元、HFP單元、PAVE單元與其他單體單元所構成之共聚物。

【0052】若從基材與被膜之接著性更為優異的觀點來看，共聚物A12宜為具有以具有含羰基之基團之單體為主體的單元、TFE單元與HFP單元的共聚物，且具有以含酸酐殘基之環狀單體為主體的單元、TFE單元與HFP單元的共聚物尤佳。共聚物A12的理想具體例可舉下述物。

具有TFE單元、HFP單元與NAH單元之共聚物、
具有TFE單元、HFP單元與IAH單元之共聚物、
具有TFE單元、HFP單元與CAH單元之共聚物。

【0053】相對於構成共聚物A12之總單元，共聚物A12中含接著性官能基之單元的比率宜為0.01~3莫耳%，0.02~2莫耳%較佳，0.05~1.5莫耳%更佳。含接著性官能基之單元的比率只要在前述範圍之下限值以上，被膜中之共聚物A12與樹脂B之密著性即佳，且基材與被膜之接著性更為優異。含接著性官能基之單元的比率只要在前述範圍之上限值以下，被膜之耐熱性、色調等即佳。

【0054】相對於構成共聚物A12之總單元，共聚物A12中TFE單元的比率宜為90~99.89莫耳%，91~98莫耳%較佳，92~96莫耳%更佳。TFE單元的比率只要在前述範圍之下限值以上，共聚物A12之電性特性(低介電係數等)、耐熱性、耐藥性等佳即佳。TFE單元的比率只要在前

述範圍之上限值以下，共聚物A12之熔融成形性等即佳。

【0055】相對於構成共聚物A12之總單元，共聚物A12中HFP單元的比率宜為0.1~9.99莫耳%，1~9莫耳%較佳，2~8莫耳%更佳。HFP單元的比率只要在前述範圍內，共聚物A12之熔融成形性即佳。

共聚物A12中含接著性官能基之單元、TFE單元及HFP單元的合計宜為90莫耳%以上，95莫耳%以上較佳，98莫耳%以上更佳。含接著性官能基之單元、TFE單元及HFP單元的合計上限值為100莫耳%。

【0056】共聚物A1中之各單元比率可利用熔融核磁共振(NMR)分析等的NMR分析、氟含量分析、紅外線吸收光譜分析求得。譬如，可如日本特開2007-314720號公報中記載，使用紅外線吸收光譜分析等方法求出構成共聚物A1之全部單元中的含接著性官能基之單元的比率(莫耳%)。

【0057】共聚物A1之製造方法可列舉如下述方法。

- 使含接著性官能基之單體及TFE以及視需求之PAVE、FEP、其他單體聚合的方法。

- 將具有具藉由熱分解而生成接著性官能基之官能基之單元與TFE單元的共聚物加熱，而將可生成接著性官能基之官能基熱分解，使接著性官能基(譬如羧基)生成的方法。

- 對具有TFE單元之共聚物接枝聚合具有接著性官能基之單體的方法。

共聚物A1之製造方法以使含接著性官能基之單體及TFE以及視需求之PAVE、FEP、其他單體聚合的方法為佳。

【0058】 聚合方法宜使用自由基聚合引發劑之聚合方法。

聚合時，為了控制共聚物A1之分子量及熔融黏度，亦可使用鏈轉移劑。

亦可於自由基聚合引發劑及鏈轉移劑中之至少一者使用具有接著性官能基之化合物。藉由使用具有接著性官能基之化合物，可將接著性官能基導入共聚物A1之主鏈末端。

【0059】 聚合法可列舉塊狀聚合法、使用有機溶劑之溶液聚合法、使用水性介質及因應需求之適當有機溶劑的懸浮聚合法、使用水性介質與乳化劑之乳化聚合法，且以溶液聚合為宜。

在溶液聚合中使用之有機溶劑可舉全氟碳、氫氟碳、氫氯氟碳、氫氟醚等。

【0060】 聚合溫度宜為0~100℃，且以20~90℃較佳。

聚合壓力宜為0.1~10MPa，且0.5~3MPa較佳。

聚合時間宜為1~30小時。

使用含酸酐殘基之環狀單體作為含接著性官能基之單體時，相對於全部單體，聚合中之含酸酐殘基之環狀單體的比率宜為0.01~5莫耳%，且0.1~3莫耳%較佳，0.1~2莫耳%更佳。含酸酐殘基之環狀單體的比率只要在前述範

圍內，聚合速度即適宜。含酸酐殘基之環狀單體的比率若太高，有聚合速度降低之傾向。隨著含酸酐殘基之環狀單體因聚合被消耗，宜對聚合槽內連續或間歇性地供給所消耗之量，以使含酸酐殘基之環狀單體的比率維持在前述範圍內。

【0061】(樹脂B)

樹脂B係選自於由聚芳基酮、熱塑性聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚芳硫醚、聚芳酯、聚砜、聚醚砜、液晶聚合物及硬化性樹脂之硬化物所構成群組之樹脂。

該等樹脂(硬化性樹脂之硬化物以外)係與氟樹脂A為非相溶性之樹脂，所以即使將氟樹脂A之粉末與樹脂B之粉末的混合物加熱至其等樹脂之熔點以上而熔融，冷卻後其等樹脂依舊分離，不會成為均勻的混合樹脂。尤其，當兩樹脂粉末之摻混比率差異很大時，摻混比率較少的樹脂會成為粒子而形成具有海島結構之混合樹脂。相對於兩樹脂之氟樹脂A之體積與樹脂B之體積的合計，構成海島結構中之海的樹脂體積比率宜為99~60體積%，且99~70體積%較佳。

另，當樹脂B為硬化性樹脂之硬化物時，樹脂B是以粉末粒子的狀態與氟樹脂A共存。

【0062】聚芳基酮係於分子內具有芳香環、醚鍵及酮鍵者。聚芳基酮可舉聚醚酮、聚醚醚酮(以下亦表記為「PEEK」)、聚醚酮酮(以下亦表記為「PEKK」)等。若從被膜成形性、與基材之接著性、取得性的觀點來看，聚

芳基酮宜為PEEK、PEKK。PEEK與PEKK可視用途、目的適宜選擇，惟使用PEEK時耐磨耗性較佳，比起使用PEKK之情況更能製得表面平滑性優異的被膜。

【0063】熱塑性聚醯亞胺係於將芳香族四羧酸二酐與芳香族二胺聚縮合時，導入醯亞胺基以外之熱穩定的官能基、芳香族原子團以使醯亞胺基之比率降低之物。

【0064】聚醯胺醯亞胺可舉將芳香族二羧酸與芳香族二異氰酸酯聚縮合所得之物、將芳香族酸酐與芳香族二異氰酸酯聚縮合所得之物等。芳香族二羧酸可舉異酞酸、對酞酸等。芳香族酸酐可舉偏苯三甲酸酐等。芳香族二異氰酸酯可舉4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、鄰甲苯二異氰酸酯、間二甲苯二異氰酸酯等。

【0065】聚醚醯亞胺係分子內具有醯亞胺鍵與醚鍵者。聚醚醯亞胺可舉將2,2-雙{4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐與間苯二胺聚縮合所得之物等。

【0066】聚芳硫醚可舉具有-A-S-(惟，A為伸芳基)所示之單元者。聚芳硫醚中之-A-S-單元的比率宜為70莫耳%以上。伸芳基可舉對伸苯基、間伸苯基、鄰伸苯基、烷基取代伸苯基、苯基取代伸苯基、鹵素取代伸苯基、胺基取代伸苯基、醯胺基取代伸苯基、p,p'-二伸苯磺基、p,p'-伸聯苯基、p,p'-伸聯苯醚基等。聚芳硫醚可為交聯型亦可為線性型。

【0067】聚芳酯可舉雙酚A等二元酚與對酞酸、異酞

酸等芳香族二羧酸聚縮合所得之物等。

聚砜可舉雙酚A與4,4'-二氯二苯砜聚縮合所得之物等。

聚醚砜可舉二鹵二苯砜與雙酚聚縮合所得之物等。

【0068】液晶聚合物可舉對羥苯甲酸-聚對苯二甲酸乙二酯共聚物、羥萘甲酸-對羥苯甲酸共聚物、聯苯酚-苯甲酸-對羥苯甲酸等之液晶聚酯等。

【0069】硬化性樹脂宜為熱硬化性樹脂。熱硬化性樹脂可舉熱硬化性聚醯亞胺、環氧樹脂、丙烯酸樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、尿素樹脂等。熱硬化性聚醯亞胺之硬化物可舉將以聚醯亞胺前驅物為主成分之清漆進行熱處理後之物，該聚醯亞胺前驅物係將芳香族二胺與芳香族四羧酸及其酐中之至少一者聚縮合所得。

另，在本發明中，係將該等硬化性樹脂硬化後所得者作為樹脂B使用。即使將硬化前之硬化性樹脂作為樹脂B使用，硬度仍低，無法對耐磨耗性之提升有所貢獻。

【0070】樹脂B為硬化性樹脂之硬化物以外時，熔點宜為200°C以上，且210~400°C較佳。樹脂B之熔點只要在前述下限值以上，即可提升被膜之耐熱性。若在上限值以下，樹脂B之熔融成形性即佳。

樹脂B之比重宜為1.1以上，且1.20~2.0較佳，1.3~2.0更佳。樹脂B之比重只要在前述下限值以上，被膜之耐磨耗性即佳。若在上限值以下，便容易與氟樹脂A均勻混合。

【0071】將樹脂B溶解於有機溶劑中做成樹脂溶液並

與氟樹脂A之粉末混合時，氟樹脂A之粉末會沉降而無法存在於被膜表面，容易變得無法發揮低摩擦性、耐藥性等氟樹脂之效果。

本發明之製造方法係將樹脂B也做成粉末狀，而可發揮樹脂B與氟樹脂A各自的效果。

【0072】(其他成分)

被膜亦可含有之其他成分可舉紫外線吸收劑、顏料、光穩定劑、消光劑、界面活性劑、調平劑、表面調整劑、除氣劑、充填材、熱穩定劑、增稠劑、分散劑、抗靜電劑、防鏽劑、矽烷耦合劑、防汗劑、低汙染化處理劑等。

就紫外線吸收劑而言，有機系紫外線吸收劑、無機系紫外線吸收劑中之任一紫外線吸收劑皆可使用。

顏料宜為光澤顏料、防鏽顏料、著色顏料及體質顏料。

充填材可舉玻璃纖維、碳纖維、玻璃纖維粉碎粒子、碳纖維粉碎粒子、有機粒子、無機粒子等。

【0073】<粉體組成物>

用於本發明之積層體之製造方法或本發明之成形體之製造方法的粉體組成物含有氟樹脂粉末X與樹脂粉末Y。

粉體組成物亦可在不損及本發明效果之範圍內，視需求含有氟樹脂粉末X及樹脂粉末Y以外之其他粉末。

粉體組成物可藉由將氟樹脂粉末X、樹脂粉末Y、視需求之其他粉末以預定體積比之方式加以混合而調製。

【0074】相對於氟樹脂粉末X之體積與樹脂粉末Y之

體積的合計，粉體組成物中之氟樹脂粉末X之體積比率為99~1體積%。氟樹脂粉末X之體積比率只要為99體積%以下，被膜之耐磨耗性即佳。而且可抑制形成被膜時之發泡。氟樹脂粉末X之體積比率只要在1體積%以上，被膜之滑動特性即佳。

【0075】相對於氟樹脂粉末X之體積與樹脂粉末Y之體積的合計，粉體組成物中之氟樹脂粉末X之體積比率宜為99~51體積%，且99~60體積%較佳，99~70體積%更佳。氟樹脂粉末X之體積比率只要在前述範圍之上限值以下，被膜之耐磨耗性即佳。氟樹脂粉末X之體積比率只要在前述範圍之下限值以上，即可充分發揮藉被膜中之氟樹脂A所得的低摩擦性、耐藥性等特性。而且在前述範圍內樹脂粉末Y之體積比率若增加，基材與被膜之接著性便容易提升。

【0076】此外，欲使藉被膜中之樹脂B所得的耐磨耗性等特性充分發揮時，相對於氟樹脂粉末X之體積與樹脂粉末Y之體積的合計，宜使氟樹脂粉末X之體積比率為1~51體積%，1~40體積%較佳，1~30體積%更佳。

【0077】相對於粉體組成物之體積，氟樹脂粉末X之體積與樹脂粉末Y之體積的合計為80體積%以上，且85體積%以上較佳，90體積%以上更佳。氟樹脂粉末X之體積與樹脂粉末Y之體積的合計只要在前述範圍之下限值以上，在被膜中即可充分發揮藉氟樹脂A所得之特性，且被膜之耐磨耗性佳。

【0078】(氟樹脂粉末X)

氟樹脂粉末X係由以氟樹脂A為主成分之樹脂材料I構成。

以氟樹脂A為主成分之樹脂材料I意指樹脂材料I中之氟樹脂A的比率為80質量%以上。氟樹脂A之比率宜相對於樹脂材料I為85質量%以上，且90質量%以上較佳，100質量%尤佳。氟樹脂A若為主成分，在被膜中即可充分發揮藉氟樹脂A所得之特性。

【0079】樹脂材料I中所含氟樹脂A可為2種以上。

樹脂材料I宜不含樹脂B。因為含有氟樹脂A及樹脂B之樹脂材料在粉碎時容易原纖化，很難製造樹脂粉末。

樹脂材料I更可在不損及本發明效果之範圍內，視需求含有氟樹脂A以外之成分(惟，樹脂B除外)。

【0080】 氟樹脂粉末X亦可為含有2種以上樹脂粒子之粉末。譬如，亦可為含有由第1樹脂材料I所構成之樹脂粒子及由與第1樹脂材料I不同之第2樹脂材料I所構成之樹脂粒子的氟樹脂粉末。第1樹脂材料I與第2樹脂材料I譬如為氟樹脂A之種類不同、氟樹脂A之含有比率不同、氟樹脂A以外之成分不同等組成不同的材料。

而且，氟樹脂粉末X亦可含有2種以上氟樹脂粉末X。譬如，當樹脂材料I相同時，亦可為個別製造之D50不同的氟樹脂粉末X之混合物。

【0081】 氟樹脂粉末X之D50為0.01~100 μ m，且10~80 μ m為佳，20~50 μ m較佳。氟樹脂粉末X之D50只

要在前述範圍之下限值以上，被膜之成形性即佳。氟樹脂粉末X之D50只要在前述範圍之上限值以下，被膜之外觀即佳。

【0082】 氟樹脂粉末X譬如可以下述方法製造。

- 藉由溶液聚合法、懸浮聚合法或乳化聚合法製得氟樹脂A後，去除有機溶劑或水性介質，回收粒狀的氟樹脂A，並視需求將粒狀的氟樹脂A粉碎且視需求將粉碎物分級的方法。

- 將氟樹脂A熔融捏合、或視需求將氟樹脂A與其他成分熔融捏合後，將捏合物予以粉碎，並視需求將粉碎物分級的方法。

【0083】 (樹脂粉末Y)

樹脂粉末Y係由以樹脂B為主成分之樹脂材料II構成。

以樹脂B為主成分之樹脂材料II意指樹脂材料II中之樹脂B的比率為80質量%以上。樹脂B之比率宜相對於樹脂材料II為85質量%以上，且90質量%以上較佳，100質量%尤佳。樹脂B若為主成分，被膜之耐磨耗性即佳。而且可抑制被膜中之發泡。

【0084】 樹脂材料II中所含樹脂B亦可為2種以上。

樹脂材料II宜不含氟樹脂A。因為包含氟樹脂A及樹脂B之樹脂材料在粉碎時容易原纖化，很難製造樹脂粉末。

樹脂材料II更可在不損及本發明效果之範圍內，視需求含有樹脂B以外之成分(惟，氟樹脂A除外)。

【0085】 樹脂粉末Y亦可為含有2種以上樹脂粒子之

粉末。譬如，亦可為含有由第1樹脂材料II所構成之樹脂粒子及由與第1樹脂材料II不同之第2樹脂材料II所構成之樹脂粒子的樹脂粉末Y。第1樹脂材料II與第2樹脂材料II譬如為樹脂B之種類不同、樹脂B之含有比率不同、樹脂B以外之成分不同等組成不同的材料。

而且，樹脂粉末Y亦可含有2種以上樹脂粉末Y。譬如，當樹脂材料II相同時，亦可為個別製造之D50不同的樹脂粉末Y之混合物。

【0086】樹脂粉末Y之D50為0.01~100 μ m，且1~80 μ m為佳，5~50 μ m較佳；樹脂粉末Y之D50只要在前述範圍之下限值以上，被膜之耐磨耗性即佳。而且可抑制被膜中之發泡。樹脂粉末Y之D50只要在前述範圍之上限值以下，被膜之外觀即佳。尤其，樹脂粉末Y之D50若小於氟樹脂粉末X之D50，從表面平滑性之面向來看為宜。

【0087】樹脂粉末Y譬如可以下述方法製造。

- 藉由溶液聚合法、懸浮聚合法或乳化聚合法製得樹脂B後，去除有機溶劑或水性介質，回收粒狀的樹脂B，並視需求將粒狀的樹脂B粉碎且視需求將粉碎物分級的方法。

- 將樹脂B熔融捏合、或視需求將樹脂B與其他成分熔融捏合後，將捏合物予以粉碎，並視需求將粉碎物分級的方法。

- 使硬化性樹脂硬化做成硬化物、或視需求使硬化性樹脂與其他成分之混合物硬化做成硬化物後，將硬化物予

以粉碎，並視需求將粉碎物分級的方法。

【0088】(其他粉末)

粉體組成物亦可含有之其他粉末可舉：以氟樹脂A以外之氟樹脂為主成分的氟樹脂粉末、以樹脂B以外之非氟樹脂為主成分的非氟樹脂粉末、金屬粉末、無機化合物粉末等。

【0089】粉體組成物可藉由將氟樹脂粉末X與樹脂粉末Y混合而製得。混合方法可使用公知方法。

混合時之溫度宜為比氟樹脂及樹脂B之任一熔點都低的溫度。藉由在前述溫度範圍，混合時樹脂就不會溶解而可均勻混合。

【0090】<積層體之製造方法>

本發明之積層體之製造方法係將粉體組成物塗佈於基材表面而形成被膜的方法。

【0091】塗佈方法可舉熔射法、粉體塗裝法、以使用溶劑之分散液進行塗敷等，若從裝置之簡便性觀點來看，以熔射法或粉體塗裝法為佳，粉體塗裝法尤佳。

【0092】粉體塗裝法可舉靜電塗裝法、靜電噴附法、靜電浸漬法、噴霧法、流動浸漬法、旋轉加襯(rotolining)、噴附法、噴塗法等，若從裝置之簡便性觀點來看，以使用粉體塗裝槍之靜電塗裝法為佳。

【0093】燒成可與粉體組成物之塗佈同時，亦可在塗佈粉體組成物之後，並且可反覆進行粉體組成物之塗佈及燒成。

燒成溫度宜為氟樹脂A之熔點以上，且180~400℃較佳，200~395℃更佳，320~390℃更佳。藉由燒成溫度為氟樹脂A之熔點以上，被膜可有優異的耐磨耗性。

其中，燒成溫度若在氟樹脂A之熔點以上、且在樹脂B之玻璃轉移溫度或熔點以上，則從被膜之外觀優異的觀點來看為宜。

燒成時間宜為1~80分鐘，且2~60分鐘較佳。

塗佈及燒成之次數宜為1~40次，且1~30次較佳，1~20次更佳。

進行多次燒成時，燒成時間與燒成次數可根據目標厚度來適宜選擇。譬如，1次之塗裝厚度為20~80μ m左右時，燒成時間宜為1~20分鐘，且3~15分鐘較佳。

對已加熱之基材塗佈、噴附粉體組成物、或將已加熱之基材浸漬於粉體組成物中、又或是利用旋轉加襯法，皆可形成被膜，此時的基材溫度為180~400℃較佳，200~395℃更佳，320~390℃更佳。

【0094】藉由在形成被膜後進行退火處理，可進一步改良被膜之耐磨耗性。退火處理之溫度宜為260~300℃，且270~290℃較佳。退火處理之時間宜為1~48小時，且12~36小時較佳，20~30小時更佳。

【0095】<成形體>

本發明之成形體含有氟樹脂A及樹脂B。而且，成形體可含有2種以上氟樹脂A，亦可含有2種以上樹脂B。

本發明之成形體可在不損及本發明效果之範圍內，視

需求含有氟樹脂A及樹脂B以外之其他成分。

本發明之成形體的形狀、尺寸等並無特別限定。

【0096】相對於氟樹脂A之體積與樹脂B之體積的合計，氟樹脂A之體積比率為99~1體積%。氟樹脂A之體積比率只要在99體積%以下，成形體之耐磨耗性即佳。而且可抑制成形體之發泡。氟樹脂A之體積比率只要在1體積%以上，在成形體中即可充分發揮藉氟樹脂A所得之特性。

【0097】相對於氟樹脂A之體積與樹脂B之體積的合計，成形體中之氟樹脂A之體積比率宜為99~51體積%，99~60體積%較佳，99~70體積%更佳。氟樹脂A之體積比率只要為前述範圍之上限值以下，成形體之耐磨耗性即佳。氟樹脂A之體積比率只要為前述範圍之下限值以上，即可充分發揮藉成形體中之氟樹脂A所得的低摩擦性、耐藥性等特性。

【0098】另，欲使藉成形體中之樹脂B所得的耐磨耗性等特性充分發揮時，相對於氟樹脂A之體積與樹脂B之體積的合計，宜使氟樹脂A之體積比率為1~51體積%，1~40體積%較佳，1~30體積%更佳。

【0099】相對於成形體之體積，氟樹脂A之體積與樹脂B之體積的合計為80體積%以上，85體積%以上較佳，90體積%以上更佳。氟樹脂A之體積與樹脂B之體積的合計只要在前述範圍之下限值以上，在成形體中即可充分發揮藉氟樹脂A所得之特性，且成形體之耐磨耗性佳。

【0100】成形體中，相對於氟樹脂A之體積與樹脂B

之體積的合計，氟樹脂之體積比率為99~60體積%時，分散在成形體中之樹脂B的平均分散粒徑為10~100 μ m，且宜為15~100 μ m，20~100 μ m較佳。此時，氟樹脂之體積比率為99~70體積%較佳。樹脂B之平均分散粒徑只要在前述範圍之下限值以上，成形體之耐磨耗性即佳。樹脂B之平均分散粒徑只要在前述範圍之上限值以下，成形體之外觀即佳。

而且成形體中，相對於氟樹脂A之體積與樹脂B之體積的合計，樹脂B之體積比率為99~60體積%時，分散在成形體中之氟樹脂A的平均分散粒徑為10~100 μ m，且宜為15~100 μ m，20~100 μ m較佳。此時，樹脂B之體積比率為99~70體積%較佳。氟樹脂A之平均分散粒徑只要在前述範圍之下限值以上，成形體之外觀即佳。氟樹脂A之平均分散粒徑只要在前述範圍之上限值以下，成形體之耐磨耗性即佳。

【0101】<成形體之製造方法>

本發明之成形體之製造方法係將粉體組成物進行壓縮成形之方法。

壓縮成形可舉將粉體組成物放入模具模槽後，將模具加熱的同時以模具加壓粉體組成物的方法。

加熱溫度宜為氟樹脂A之熔點以上，且180~400 $^{\circ}$ C較佳，200~360 $^{\circ}$ C更佳。

壓力宜為1~50Pa，且5~20Pa較佳。

加壓時間宜為1~80分鐘，且2~60分鐘較佳。

實施例

【0102】以下，以實施例詳細說明本發明，惟本發明不受該等限定。

例2、3、5、6、8~13、15~18、20~24、26~43為實施例，例1、4、7、14、19、25、44為比較例。

【0103】(含氟共聚物中之各單元比率)

NAH單元之比率可藉由紅外線吸收光譜分析求得。NAH單元以外之單元比率可藉由熔融NMR分析及氟含量分析求得。

【0104】(紅外線吸收光譜分析)

將含氟共聚物壓製成形而獲得厚度 $200\mu\text{ m}$ 之薄膜。利用紅外線分光法分析薄膜而獲得紅外線吸收光譜。紅外線吸收光譜中，含氟聚合物中之NAH單元的吸收峰出現在 1778 cm^{-1} 。測定該吸收峰之吸光度，並使用NAH之莫耳吸光係數 $20810\text{ mol}^{-1} \cdot \text{ L} \cdot \text{ cm}^{-1}$ ，求出含氟共聚物中之NAH單元的比率。

【0105】(熔點)

用示差掃描熱量計(Seiko Instruments Inc.製，DSC-7020)記錄含氟共聚物在 10° C /分鐘之速度下升溫時的熔解峰，並以對應最大値之溫度($^{\circ}\text{ C}$)作為熔點。

【0106】(MFR)

使用熔融指數測定儀(Technol Seven Co.,Ltd.製)，測定在 372° C 、49N荷重下從直徑2mm且長8mm之噴嘴流出10分鐘之含氟共聚物的質量(g)，作為MFR。

【0107】(含氟共聚物之D50)

由上依序重疊2.000網目篩(孔徑2.400mm)、1.410網目篩(孔徑1.705mm)、1.000網目篩(孔徑1.205mm)、0.710網目篩(孔徑0.855mm)、0.500網目篩(孔徑0.605mm)、0.250網目篩(孔徑0.375mm)、0.149網目篩(孔徑0.100mm)、接料盤。將含氟共聚物放入最上層之篩中，以振盪器過篩30分鐘。測定殘留在各篩上之含氟共聚物質量，並將對應各孔徑值之通過質量之累計列於圖表中，求出通過質量之累計為50%之粒徑並將之作為含氟共聚物之D50。

【0108】(樹脂粉末之D50)

使用雷射繞射散射式粒度分布測定裝置(堀場製作所公司製，LA-920測定器)，使樹脂粉末分散於水中後測定粒度分布，算出樹脂粉末之D50。

(樹脂粒子之平均分散粒徑)

根據分散在前述積層體之被膜及成形體中的樹脂粒子之「平均分散粒徑」的測定法進行測定。

【0109】(被膜外觀)

以肉眼觀察積層體之被膜，按下述基準進行評估。

○(良)：被膜未見發泡。

×(不良)：被膜上可見發泡。

【0110】(耐磨耗性試驗1)

針對試驗片之被膜，使用泰伯磨耗試驗機(安田精機製作所公司製，TABER TYPE ABRASION TESTER)，在

磨耗輪：H22、荷重：1000g(9.8N)、旋轉數：60旋轉/分鐘、溫度：23℃、濕度：50%RH之條件下實施磨耗試驗。測定1000旋轉後之被膜的質量變化並換算成體積，作為被膜之磨耗量(磨耗量1)。

(耐磨耗性試驗2、動摩擦係數)

針對試驗片之被膜，使用Orientec Co.,LTD.製摩擦磨耗試驗機，利用根據JIS K-7218之松原式摩擦測定法(圓筒平面型、O形環型)實施試驗。在室溫下，在壓力：0.69MPa、轉速：0.5m/sec、試驗時間：30分鐘之條件下使對象材料之環(材質：S45Cs(1.5S)、接觸面積：2cm²)接觸試驗片，測定試驗片之磨耗量(磨耗量2)、動摩擦係數。

耐磨耗性試驗1與耐磨耗性試驗2可根據設想的用途分類使用。另，在本實施例、比較例中，耐磨耗性試驗2比較容易看到耐磨耗性之傾向。

(表面平滑性)

針對試驗片之被膜，使用小坂研究所製表面粗度測定器SE-30H來測定表面平滑性(Ra)。

(剝離強度測定)

針對試驗片之被膜，於表面使用美工刀以10mm間隔劃出割痕，並將部分被膜層剝離後，將之固定於拉伸試驗機(A&D Co., Ltd.製TENSILON UTM4L)之夾頭，測定在拉伸速度50mm/分鐘下進行90度剝離時的剝離強度(N/cm)。

【0111】(氟樹脂A)

參照國際公開第2016/017801號來製造含氟共聚物(A1-1)。

含氟共聚物(A1-1)中之各單元比率為NAH單元/TFE單元/PPVE單元=0.1/97.9/2.0(莫耳%)。含氟共聚物(A1-1)之熔點為300°C，比重為2.13，MFR為17.6g/10分鐘。含氟共聚物(A1-1)之D50為1554μ m。

【0112】(氟樹脂粉末X)

使用轉磨機(Fritsch Co.,Ltd.製，Variable Speed Rotor Mill P-14)，在旋轉數1300rpm之條件下將粒狀的含氟共聚物(A1-1)予以粉碎。將所得粉碎物過篩後，回收通過篩大小0.5mm者而獲得氟樹脂粉末X-1。氟樹脂粉末(X-1)之D50為22.08μ m，比重為2.13。

【0113】(樹脂粉末Y)

樹脂粉末(Y-1)：VICTREX公司製，PEEK 150FP，D50：50μ m，比重：1.3。

樹脂粉末(Y-2)：Daicel-Evonik Ltd.製，PEEK，VESTAKEEP 2000 UFP20，D50：20μ m，比重：1.3。

樹脂粉末(Y-3)：住友化學公司製，PES SUMIKAEXCEL 5003MP，D50：45μ m，比重1.37。

樹脂粉末(Y-4)：住友化學公司製，PES SUMIKAEXCEL 4100MP，D50：25μ m，比重1.37。

樹脂粉末(Y-5)：Solvay公司製，PPS Ryton V-1，D50：30μ m，比重1.35。

樹脂粉末(Y-6)：SABIC公司製，PEI

ULTEM1000F3SP-1000，D50：50 μ m，比重1.27。

樹脂粉末(Y-7)

利用AS ONE CO.製冷凍粉碎機TPH-01將Arkema公司製PEKK樹脂KEPSTAN 6002粉碎而獲得由PEKK所構成之樹脂粉末(Y-7)。樹脂粉末(Y-7)之D50：34 μ m，比重為1.27。

【0114】 (例2、3)

在表1所示摻混(體積%)下於塑膠夾鏈袋計量氟樹脂粉末X，接著計量樹脂粉末Y，進行預備混合。摻混(體積%)之計算係使用上述比重。

將總量投入榨汁攪拌機(juicer mixer)中，在25℃下攪拌30秒鐘而獲得粉體組成物。

【0115】 於長125mm、寬125mm、厚度1mm之鋁板(JIS A 5052)表面，使用電暈充電式粉體靜電塗裝機(ASAHI SUNAC Co.製，XR3-100DFM)靜電塗裝粉體組成物。將附粉體組成物之鋁板垂吊在精密熱風恆溫槽(東上熱學公司製)中，並以330℃進行10分鐘燒成。重複5次靜電塗裝及燒成後獲得厚度300 μ m之試驗片。將被膜之外觀及耐磨耗性試驗1(磨耗量1)的結果列於表1。

【0116】 (例5、6、8、9)

除了變更燒成溫度以外，以與例2、3同樣方式獲得試驗片。將被膜之外觀及耐磨耗性試驗1的結果列於表1。

【0117】 (例1、4、7)

除了僅使用氟樹脂粉末(X-1)來替代粉體組成物以

【0135】(例44)

將未硬化之環氧樹脂的Mitsubishi Chemical Co.製環氧樹脂1007冷凍粉碎而獲得平均粒徑 $28\mu\text{ m}$ 之由環氧樹脂所構成的粉體。

除了使用前述由環氧樹脂所構成之粉體來替代例2之樹脂粉末(Y-1)以外，以與例2同樣地製得粉體組成物。雖與例2同樣地將前述粉體組成物形成成被膜，但被膜之磨耗量(mm^3)(磨耗量1)為14.2，與例1相較下，耐磨耗性未見改善。

【0136】從表1可知，不含樹脂粉末Y之例1耐磨耗性很低，至於例4、例7則於塗膜發現發泡，連耐磨耗性都無法測定。相對地，例2、3、5、6、8、9中可知被膜外觀、耐磨耗性皆很優異。

從表2可知，在例12與例13之比較中，藉由退火處理，耐磨耗性獲得了進一步提升。

從表3、表9可確認即使變更樹脂B之種類，耐磨耗性提升及低磨耗性提升之效果不變。

另，從表3之例15~18可知，樹脂粉末Y之D50小者，表面平滑性較佳。

從表4可知，比起含有樹脂B之例20、21，不含樹脂B之例19的剝離強度較低，接著性較低。

而且可知，藉由樹脂B之量增加，接著性變得較高。

從表5可知，比起含有氟樹脂A之例22~24、26，不含氟樹脂A之例25的動摩擦係數較高、低摩擦性差，而且耐

磨耗性也不良。

從表6可知，本發明之積層體的被膜即使於其上設置第2層，其與基材之接著性依舊良好。

從表7、8可知，即使改變燒成條件，仍可獲得剝離強度高、接著性優異的積層體。

【0137】產業上之可利用性

以本發明之製造方法製得的積層體可有效作為建築用外裝構件(鋁複合板、帷幕牆用鋁板、帷幕牆用鋁框、鋁窗框)、半導體之製程零件、食品之製程零件、滑動零件(汽車、飛機等輸送機器用滑動零件、家電用滑動零件、產業機械用滑動零件)、軸承零件、熱交換器等。

此外，在此係引申已於2018年02月23日提申之日本專利申請案2018-030922號、已於2018年05月29日提申之日本專利申請案2018-102664號及已於2018年09月05日提申之日本專利申請案2018-166293號之說明書、申請專利範圍、摘要及圖式之全部內容，並納入作為本發明說明書之揭示。

【符號說明】

【0138】 10... 積層體

12... 基材

14... 被膜



【發明摘要】

【中文發明名稱】

積層體及其製造方法、以及成形體及其製造方法

【中文】

本發明提供一種積層體之製造方法，其可使用氟樹脂粉末形成耐磨耗性優異的被膜，且可抑制使用氟樹脂粉末形成被膜時的發泡。

本發明之製造方法係製造具有基材與設在基材之表面之被膜之積層體的方法，其係於基材之表面塗佈下述粉體組成物而形成被膜。

粉體組成物：以特定體積比率含有氟樹脂粉末與非氟樹脂粉末的粉體組成物，該氟樹脂粉末係由以具有含羰基之基團等且可熔融成形之氟樹脂為主成分的樹脂材料所構成，且 D50 為 0.01~100 μ m；該非氟樹脂粉末係由以聚芳基酮等非氟樹脂為主成分之樹脂材料所構成，且 D50 為 0.01~100 μ m。

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10...積層體

12...基材

14...被膜

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種積層體之製造方法，係製造具有基材與設在前述基材表面之被膜之積層體，該製造方法係將下述粉體組成物塗佈於前述基材表面而形成前述被膜；

粉體組成物，其含有：

氟樹脂粉末，係由以下述氟樹脂為主成分之樹脂材料構成，且D50為0.01~100 μ m；與

非氟樹脂粉末，係由以下述非氟樹脂為主成分之樹脂材料構成，且D50為0.01~100 μ m；

並且，相對於前述氟樹脂粉末之體積與前述非氟樹脂粉末之體積的合計，前述氟樹脂粉末之體積比率為99~1體積%，相對於前述粉體組成物之體積，前述氟樹脂粉末之體積與前述非氟樹脂粉末之體積合計為80體積%以上；

氟樹脂：具有選自於由含羰基之基團、羥基、環氧基、醯胺基、胺基及異氰酸酯基所構成群組中之至少1種官能基且可熔融成形的氟樹脂；

非氟樹脂：選自於由聚芳基酮、熱塑性聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚芳硫醚、聚芳酯、聚砜、聚醚砜、液晶聚合物及硬化性樹脂之硬化物所構成群組之樹脂。

【第2項】 如請求項1之積層體之製造方法，其中前述氟樹脂粉末之D50為10~80 μ m，前述非氟樹脂粉末之D50為1~80 μ m。

【第3項】 如請求項1或2之積層體之製造方法，其中

前述基材係由金屬構成。

【第4項】 如請求項1至3中任一項之積層體之製造方法，其藉由熔射法或粉體塗裝法將前述粉體組成物塗佈至前述基材表面。

【第5項】 如請求項1至4中任一項之積層體之製造方法，其中相對於前述氟樹脂粉末之體積與前述非氟樹脂粉末之體積的合計，前述氟樹脂粉末之體積比率為99~51體積%，且前述氟樹脂之熔點為260~320°C。

【第6項】 一種積層體，具有基材與設在前述基材表面之被膜；

前述被膜含有下述氟樹脂及下述非氟樹脂，且相對於前述氟樹脂之體積與前述非氟樹脂之體積的合計，前述氟樹脂之體積比率為99~1體積%，相對於前述被膜之體積，前述氟樹脂之體積與前述非氟樹脂之體積合計為80體積%以上；

氟樹脂：具有選自於由含羰基之基團、羥基、環氧基、醯胺基、胺基及異氰酸酯基所構成群組中之至少1種官能基且可熔融成形的氟樹脂；

非氟樹脂：選自於由聚芳基酮、熱塑性聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚芳硫醚、聚芳酯、聚砜、聚醚砜、液晶聚合物及硬化性樹脂之硬化物所構成群組之樹脂。

【第7項】 如請求項6之積層體，其中前述基材係由金屬構成。

【第8項】 如請求項6或7之積層體，其中相對於前述氟樹脂之體積與前述非氟樹脂之體積的合計，前述氟樹脂之體積比率為99~51體積%，且前述氟樹脂之熔點為260~320℃。

【第9項】 如請求項6或7之積層體，其中相對於前述氟樹脂之體積與前述非氟樹脂之體積的合計，前述氟樹脂與前述非氟樹脂當中的一種樹脂的體積比率為99~60體積%，另一樹脂以粒子形式分散於該體積比率較高之樹脂中，且該另一樹脂之平均分散粒徑為10~100μ m。

【第10項】 一種成形體之製造方法，係將下述粉體組成物進行壓縮成形；

粉體組成物，其含有：

氟樹脂粉末，係由以下述氟樹脂為主成分之樹脂材料構成，且D50為0.01~100μ m；與

非氟樹脂粉末，係由以下述非氟樹脂為主成分之樹脂材料構成，且D50為0.01~100μ m；

並且，相對於前述氟樹脂粉末之體積與前述非氟樹脂粉末之體積的合計，前述氟樹脂粉末之體積比率為99~1體積%，相對於前述粉體組成物之體積，前述氟樹脂粉末之體積與前述非氟樹脂粉末之體積合計為80體積%以上；

氟樹脂：具有選自於由含羰基之基團、羥基、環氧基、醯胺基、胺基及異氰酸酯基所構成群組中之至少1種官能基且可熔融成形的氟樹脂；

非氟樹脂：選自於由聚芳基酮、熱塑性聚醯亞胺、聚

醯胺醯亞胺、聚醯醯亞胺、聚芳硫醚、聚芳酯、聚砜、聚醚砜、液晶聚合物及硬化性樹脂之硬化物所構成群組之樹脂。

【第11項】如請求項10之成形體之製造方法，其中前述氟樹脂粉末之D50為10~80 μ m，前述非氟樹脂粉末之D50為1~80 μ m。

【第12項】如請求項10或11之成形體之製造方法，其中相對於前述氟樹脂粉末之體積與前述非氟樹脂粉末之體積的合計，前述氟樹脂粉末之體積比率為99~51體積%，且前述氟樹脂之熔點為260~320 $^{\circ}$ C。

【第13項】一種成形體，含有下述氟樹脂及下述非氟樹脂，且相對於前述氟樹脂之體積與前述非氟樹脂之體積的合計，前述氟樹脂之體積比率為99~1體積%，相對於前述成形體之體積，前述氟樹脂之體積與前述非氟樹脂之體積合計為80體積%以上；

氟樹脂：具有選自於由含羰基之基團、羥基、環氧基、醯胺基、胺基及異氰酸酯基所構成群組中之至少1種官能基且可熔融成形的氟樹脂；

非氟樹脂：選自於由聚芳基酮、熱塑性聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚芳硫醚、聚芳酯、聚砜、聚醚砜、液晶聚合物及硬化性樹脂之硬化物所構成群組之樹脂。

【第14項】如請求項13之成形體，其中相對於前述氟樹脂之體積與前述非氟樹脂之體積的合計，前述氟樹脂之

體積比率為 99~51 體積 %，且前述氟樹脂之熔點為 260~320°C。

【第15項】如請求項13之成形體，其中相對於前述氟樹脂之體積與前述非氟樹脂之體積的合計，前述氟樹脂與前述非氟樹脂當中的一種樹脂的體積比率為 99~60 體積 %，另一樹脂以粒子形式分散於該體積比率較高之樹脂中，且該另一樹脂之平均分散粒徑為 10~100 μ m。

