



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101896334 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 24

(21) 申请号 200880120262. 4

(22) 申请日 2008. 12. 18

(30) 优先权数据

61/009470 2007. 12. 28 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/087507 2008. 12. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02009/085997 EN 2009. 07. 09

(71) 申请人 美国圣戈班性能塑料公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 A·P·纳多 区端力 M·W·西蒙

A·P·小帕格利亚诺

A·M·迪奥塔蒂

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 顾敏

(51) Int. Cl.

B32B 1/08 (2006. 01)

B32B 25/02 (2006. 01)

B32B 25/08 (2006. 01)

B32B 25/20 (2006. 01)

F16L 11/08 (2006. 01)

B29C 47/06 (2006. 01)

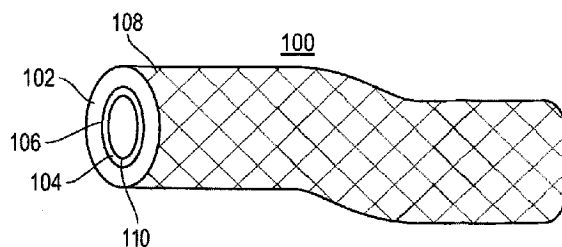
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 1 页

(54) 发明名称

增强的管材

(57) 摘要

本披露是针对一种管材。这种管材包括一种硅氧烷弹性体以及基本上包埋在该硅氧烷弹性体中的至少一个增强构件。本披露还针对包括一个第一层以及与该第一层相邻的一个第二层的一种管材。该第一层包括一个氟聚合物的衬里并且该第二层包括一种硅氧烷弹性体以及基本上包埋在该硅氧烷弹性体中的至少一个增强构件。本披露进一步针对制造上述管材的一种方法。



1. 一种管材,包括:
一个第一层,该层包括一个氟聚合物的衬里;以及
与该第一层相邻的一个第二层,该第二层包括一种硅氧烷弹性体以及基本上包埋在该硅氧烷弹性体覆盖体中的至少一个增强构件。
2. 如权利要求1所述的管材,其中该增强构件是聚酯、粘附性改性的聚酯、聚酰胺、聚芳酰胺、不锈钢、以及它们的任意组合。
3. 如权利要求2所述的管材,其中该增强构件是编织的聚酯。
4. 如权利要求1至3中任一项所述的管材,其中该硅氧烷弹性体包括高稠度橡胶或者液体硅橡胶。
5. 如权利要求4所述的管材,其中该硅氧烷弹性体是自粘性。
6. 如权利要求1至5中任一项所述的管材,其中该氟聚合物的衬里包括选自下组的一种氟聚合物,该组的构成为:一种聚四氟乙烯(PTFE)、氟化的乙烯丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯与全氟丙基乙烯基醚的一种共聚物(PFA)、四氟乙烯与全氟甲基乙烯基醚的一种共聚物(MFA)、一种乙烯-四氟乙烯的共聚物(ETFE)、一种乙烯-氯三氟乙烯的共聚物(ECTFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、以及一种四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯的三聚物(THV)。
7. 如权利要求1-6至10中任一项所述的管材,具有大于约270.0psi的破裂压力。
8. 一种形成多层管材的方法,该方法包括:
提供一个氟聚合物的衬里;并且
提供在该氟聚合物的衬里上面的一个硅氧烷弹性体覆盖层,该硅氧烷弹性体覆盖层包括基本上包埋在该硅氧烷弹性体覆盖层中的一个增强构件。
9. 如权利要求8所述的方法,其中该增强构件是聚酯、粘附性被改性的聚酯、聚酰胺、聚芳酰胺、不锈钢、以及它们的任意组合。
10. 如权利要求8-9所述的方法,其中该氟聚合物的衬里包括一个外表面,该方法进一步包括在挤出该弹性体的覆盖层的步骤之前对该外表面进行处理。
11. 如权利要求8至10中任一项所述的方法,其中,提供该硅氧烷弹性体覆盖层包括挤出、心轴包绕、或将该硅氧烷弹性体覆盖层在一个心轴上挤出在该氟聚合物的衬里上。
12. 如权利要求8至11中任一项所述的方法,其中该硅氧烷弹性体是与该增强构件共挤出的。
13. 如权利要求12所述的方法,进一步包括以下步骤:在与该硅氧烷弹性体共挤出的步骤之前将该增强构件加热至从约225°F到约350°F的温度。
14. 如权利要求8至13所述的方法,进一步包括将该多层管材加热至从约125°C到约200°C的温度。
15. 一种管材,包括一种硅氧烷弹性体以及基本上包埋在该硅氧烷弹性体中的至少一个聚酯增强构件。

增强的管材

发明领域

[0001] 本发明总体上涉及增强的管材以及用于制造此类管材的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 生物制药公司在保持主要资本设备的安全、无菌性以及运作上进行了投资。例如，在就地蒸汽处理或就地清洗的生物制药方法中流体连接器或管道被用于从一个设备到另一个的工艺流程。此类方法要求可以经受在高温和 / 或苛性的条件下的高压应用并且仍提供高纯度以及低的可提取物以及优异的化学和生物的阻隔性能特性的流体连接器。

[0004] 因此，将令人希望的是既提供一种改进的管材并且还提供一种用于制造这种管材的方法。

[0005] 发明概述

[0006] 在一个具体实施方案中，一种管材包括一个第一层，该层包括一个氟聚合物的衬里以及与该第一层相邻的一个第二层。该第二层包括一种硅氧烷弹性体以及基本上包埋在该硅氧烷弹性体中的至少一个增强构件。

[0007] 在另一个实施方案中，一种管材包括一个第一层（该层包括一个氟聚合物的衬里）、以及与该第一层相邻的一个第二层。该第二层包括一种高稠度橡胶硅氧烷弹性体以及基本上包埋在该硅氧烷弹性体中的一种聚酯编织物。

[0008] 在另一个示例性实施方案中，一种用于形成多层管材的方法包括提供一种氟聚合物的衬里并且提供在该氟聚合物的衬里上面的一个硅氧烷弹性体覆盖体，该硅氧烷弹性体覆盖体包括基本上包埋在该硅氧烷弹性体覆盖体中的一个增强构件。在另一个示例性实施方案中，一种用于形成多层管材的方法包括提供一种氟聚合物的衬里并且提供在该氟聚合物的衬里上面的一种高稠度橡胶硅氧烷弹性体的覆盖体，该硅氧烷弹性体的覆盖体包括基本上包埋在该硅氧烷弹性体覆盖体中的一种聚酯编织物。

[0009] 在另一个实施方案中，一种管材包括一种硅氧烷弹性体以及基本上包埋在该硅氧烷弹性体中的至少一个聚酯增强构件。

[0010] 虽然在此披露了多个实施方案，但是对于本领域的普通技术人员而言本发明的另外的实施方案从以下详细说明中将变得清楚。如将会看清楚的是，本发明能够在不同的显而易见的方面中进行变更，全部无需背离本发明的精神和范围。因此，以下详细说明应视为本质上是说明性的而非限制性的。

[0011] 附图简要说明

[0012] 通过参见附图可以更好地理解本披露，并且使其许多特征和优点对于本领域技术人员变得清楚。

[0013] 图 1 和图 2 包括示例性增强的管材的图示。

[0014] 图 3 包括代表管材的性能的数据的图解说明。

[0015] 详细说明

[0016] 在本说明书和权利要求书中，术语“包括”以及“包含”是开放性的术语并且应被解释为是指“包括，但不限于……”。这些术语涵盖了更加限制性的术语“基本上由... 构

成”以及“由... 构成”。

[0017] 在一个实施方案中,一种管材包括具有至少一个增强构件的一种弹性体。在另一个实施方案中,该增强的管材包括一种氟聚合物的衬里以及具有至少一个增强构件的一种弹性体。在一个具体实施方案中,该增强的管材包括一个多层管材,该管材包括一个氟聚合物的衬里以及具有基本上包埋在该硅氧烷弹性体覆盖体中的至少一个聚酯增强构件的一种硅氧烷弹性体。该氟聚合物的衬里包括一个内表面,该内表面限定了该管材的中心管腔。在一个实施方案中,该硅氧烷弹性体包括高稠度橡胶。在一个示例性实施方案中,该高稠度橡胶是自粘性的。

[0018] 在一个示例性实施方案中,该管材包括一种弹性体材料。一种示例性的弹性体可以包括天然或合成来源的可交联的弹性体聚合物。例如,一种示例性的弹性体材料可以包括硅氧烷、天然橡胶、氨基甲酸酯、烯属弹性体、二烯弹性体、烯属以及二烯弹性体的共混物、氟弹性体、全氟弹性体、或它们的任意组合。

[0019] 在一个示例性实施方案中,该弹性体材料是一种硅氧烷配制品。该硅氧烷配制品可以是例如使用一种非极性硅氧烷聚合物形成的。在一个实例中,该硅氧烷聚合物可以包括聚烷基硅氧烷类,如由一种前体形成的硅氧烷聚合物,该前体是如二甲基硅氧烷、二乙基硅氧烷、二丙基硅氧烷、甲基乙基硅氧烷、甲基丙基硅氧烷、或它们的组合。在一个具体的实施方案中,该聚烷基硅氧烷包括一种聚二烷基硅氧烷,如聚二甲基硅氧烷 (PDMS)。总体上讲,该硅氧烷聚合物是非极性的并且没有诸如氯和氟的卤化物官能团,而且没有苯基官能团。可替代地,该硅氧烷聚合物可以包括卤化物官能团或者苯基官能团。例如,该硅氧烷聚合物可以包括氟硅氧烷或苯基硅氧烷。

[0020] 在一个实施方案中,该硅氧烷聚合物是一种铂催化的硅氧烷配制品。可替代地,该硅氧烷聚合物可以是一种过氧化物催化的硅氧烷配制品。在另一个实施方案中,该硅氧烷聚合物是一种铂以及过氧化物催化的硅氧烷配制品。该硅氧烷聚合物可以是一种液体硅橡胶 (LSR) 或一种高稠度树胶 (HCR)。在一个具体的实施方案中,该硅氧烷聚合物是一种铂催化的 LSR。在另一个实施方案中,该硅氧烷聚合物是由一个二部分式反应系统形成的一种 LSR。LSR 的具体实施方式包括来自 Wacker Silicone of Adrian 的 Wacker3003、来自 Rhodia Silicones of Ventura, CA 的 MI 和 Rhodia 4360。在另一个实例中,该硅氧烷聚合物是一种 HCR,如从 GE Plastics 可获得的 GE 94506HCR。在一个具体的实施方案中,该硅氧烷聚合物是一种过氧化物催化的 HCR。

[0021] 当该弹性体材料是一种硅氧烷弹性体时,该硅氧烷聚合物的肖氏 A 硬度 (肖氏 A 级) 可以是小于 75,如约 20 至约 50、如约 30 至约 50、或者约 40 至约 50

[0022] 在一个实施方案中,可以使用自粘性硅氧烷聚合物。自粘性硅氧烷聚合物与常规的硅氧烷相比典型地具有对基质的改进的粘附性。自粘性硅氧烷聚合物的具体实施方式包括从 GE Plastics 可获得的 GE LIMS 8040 以及从 Shin-Etsu 可获得的 KE2090-40。

[0023] 在一个实施方案中,可以使用一种助黏附剂来对硅氧烷弹性体给予自粘特性。在一个实施方案中,该助黏附剂包括硅烷类、一种含胺的烷基三烷氧基硅烷、或硅倍半氧烷类。如在此使用的术语“硅倍半氧烷”在本领域中是已知的并且是一个属类名称,它展示了一种化合物,其中每个硅原子都键合至三个氧原子上并且每个氧原子都键合至两个硅原子上。在本发明中,这个术语是用作具有一种硅倍半氧烷结构的通用术语。在一个实施方案

中,该助黏附剂可能包括多个 $R_2SiO_{2/2}$ 单元、 $R_3SiO_{1/2}$ 单元以及 $SiO_{4/2}$ 单元,其中 R 是一个烷基、烷氧基、苯基、或它们的任何组合。在一个实施方案中,该硅倍半氧烷可以包括预水解的硅倍半氧烷的多种预聚合物、单体、或低聚物。

[0024] 该硅倍半氧烷可以是一种“含胺的硅倍半氧烷”并且旨在包括具有式 $RSiO_{3/2}$ 的含硅的材料,其中 R 是包括一种胺(氨基)官能度的一个烷基基团。具体地将,该 R 基团可能是以胺官能度封端的。适当的 R 基团包括 C1 至 C6 的烃链,可以是支链的或无支链的。适当的烃链的实例是例如但不限于:甲基、乙基、或丙基的基团。典型地,该含胺的硅倍半氧烷具有按重量计至少约 30.0% 的含胺的烷基含量。

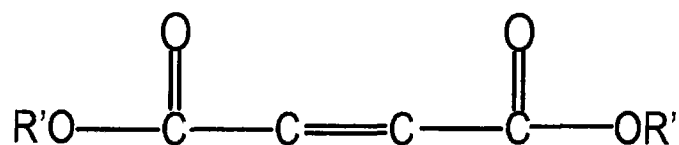
[0025] 适当的含胺的硅倍半氧烷的商业供应商包括 Momentive 和 Degussa。商业产品的实例包括 SF1706 (Momentive)、**Hydrosil®** 1151 (氨基丙基硅倍半氧烷)、**Hydrosil®** 2627 (氨基丙基共烷基硅倍半氧烷)、**Hydrosil®** 2776、**Hydrosil®** 2909 以及 **Hydrosil®** 1146 (Degussa)。

[0026] 在一个实施方案中,该助黏附剂是一种含胺的烷基三烷氧基硅烷。适当的含胺的烷基三烷氧基硅烷的商业供应商包括 Momentive、Dow Corning 以及 Degussa。商业产品的实例包括 **Silquest®** 1100 (Momentive)、**Dynasylan®** AMMO、**Dynasylan®** AMEO、**Dynasylan®** DAMO (Degussa)、Z-6011 硅烷以及 Z6020 硅烷 (Dow Corning)。

[0027] 另外,该硅倍半氧烷或硅烷可以具有令人希望的处理特性,如粘度。具体地讲,粘度可以提供改进的原位处理,如在配制品的混合或挤出过程中。例如,该硅倍半氧烷或硅烷的粘度可以是大约 1.0 厘沱 (cSt) 至大约 8.0cSt,如大约 2.0cSt 至大约 4.0cSt,或者大约 3.0cSt 至大约 7.0cSt。在一个实例中,该硅倍半氧烷或硅烷的粘度可以是高达大约 100.0cSt,或者甚至大于约 100.0cSt。

[0028] 在另一个实施方案中,该助黏附剂可以包括不饱和脂肪族羧酸类的一种酯。不饱和脂肪族羧酸类的示例性酯类包括马来酸的 C1 至 C8 烷基酯类以及富马酸的 C1 至 C8 烷基酯类。在一个实施方案中,该烷基基团是甲基或乙基。在一个实例中,该马来酸是具有以下通式的一种酯:

[0029]



[0030] 其中 R' 是一个 C1 至 C8 烷基基团。在一个实施方案中, R' 是甲基或乙基。在一个具体的实施方案中,该助黏附剂是马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、或它们的任意组合。

[0031] 在一个实施方案中,可以向该硅氧烷配制品中加入一种或多种上述助黏附剂。例如,该助黏附剂可以包括硅倍半氧烷以及不饱和脂肪族羧酸的酯的一种混合物。在一个实施方案中,硅倍半氧烷是一种有机硅倍半氧烷,其中有机的基团是一个 C1 至 C18 烷基。在一个实施方案中,助黏附剂是有机硅倍半氧烷以及马来酸二乙酯的一种混合物。在另一个实施方案中,助黏附剂是有机硅倍半氧烷以及马来酸二甲酯的一种混合物。在一个具体的实施方案中,有机硅倍半氧烷以及不饱和脂肪族羧酸的酯的混合物是约 1.5 : 1.0 至约 1.0 : 1.0 的重量比。

[0032] 总体上讲,该助黏附剂是以有效的量值存在以提供一种结合到基质上的粘合剂配

制品；它是自粘性的。在一个实施方案中，一个“有效的量值”是该弹性体的总重量的约 0.1wt% 至约 5.0wt%，如约 1.0wt% 至约 3.0wt%、或者约 2.0wt% 至约 1.0wt%、或者约 0.5wt% 至约 1.5wt%。

[0033] 典型地，向该组合中加入的硅倍半氧烷助黏附剂是用核磁共振 (NMR) 可检测出的。硅配制品的 ^{29}Si NMR 波谱在约 -53ppm 至约 -57ppm 以及约 -62ppm 至约 -65ppm 处具有两组区分开的峰，它们分别对应于 $\text{RSiO}_{2/2}(\text{OH})$ 单元以及 $\text{RSiO}_{3/2}$ 单元。

[0034] 包括该助黏附剂的这些组合物展现出对基质的改进的粘附性。典型的基质包括聚合物材料，例如热塑性塑料以及热固性材料。一种示例性的聚合物材料包括聚酰胺、聚芳酰胺、聚酰亚胺、聚烯烃、聚氯乙烯、丙烯酸聚合物、二烯烃单体聚合物、聚碳酸酯 (PC)、聚醚醚酮 (PEEK)、氟聚合物、聚酯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氨酯、聚合的乙基乙烯醇 (EVOH)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、热塑性共混物、或它们的任意组合。另外的聚合物材料可以包括硅氧烷类、酚醛树脂类、环氧树脂类、或它们的任意组合。在一个具体的实施方案中，该基质包括氟聚合物、聚酯、或它们的任意组合。

[0035] 在一个实施方案中，该基质可以是一种具有反应官能度的聚合物材料。如在此使用的短语“具有反应官能度的聚合物材料”是旨在包括固有地具有官能度或者可能通过本领域中已知的方法进行处理而赋予官能度的多种基质，如一个羟基基团、一个胺基团、一个羧基基团、一个自由基等等，使得在助黏附剂与基质的至少表面之间可能发生一种相互作用。例如，聚合的乙基乙烯醇 (EVOH) 包括遍及该聚合结构的羟基基团，它们能与该助黏附剂进行反应。然后该自粘性组合物可以进一步与包括一种适合于附着的基团的一种基质进行反应，如一个羟基基团、一种胺、一种羧酸、等等。在另一个实施方案中，热塑性聚氨酯类具有残余的异氰酸酯，它们可以与该助黏附剂的胺官能度进行反应，而该助黏附剂然后可以进一步与一种基质的表面上一个羟基进行反应。

[0036] 在一个实例中，该基质是一个增强构件。在一个具体的实施方案中，该基质是一种硅氧烷聚合物，它包括基本上包埋在该硅氧烷弹性体中的增强构件。在一个具体的实施方案中，该增强构件可以是聚酯、粘附性改性的聚酯、聚酰胺、聚芳酰胺、不锈钢、或它们的任意组合。在一个示例性实施方案中，其中该增强构件是聚酯，该聚酯是编织的，其中聚酯纱线的多个股是编结的。在一个示例性实施方案中，其中该增强构件是不锈钢，这种不锈钢是螺旋状缠绕的不锈钢丝。在一个实施方案中，该增强构件是编织的聚酯以及螺旋状缠绕的不锈钢丝的一种组合。如在此使用的，“基本上包埋在”是指一个增强构件，其中该增强构件的总表面积的至少 25%、如至少约 50%、或甚至 75% 是直接与该硅氧烷弹性体相接触。

[0037] 在一个实例中，该基质是一种氟聚合物。在一个实例中，该氟聚合物可以由一种均聚物、共聚物、三聚物、或由一种单体形成的聚合物共混物制成的，该单体是诸如四氟乙烯、六氟丙稀、氯三氟乙烯、三氟乙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯、全氟丙基乙烯醚、全氟甲基乙烯醚、或它们的任何组合。例如，该氟聚合物是聚四氟乙烯 (PTFE)。在一个实施方案中，该聚四氟乙烯 (PTFE) 可以是糊剂挤出的、割片的、膨胀的、双轴拉伸的，或是一种定向的聚合物膜。在另一个实施方案中，该 PTFE 是无原纤维的。如在此使用的，“无原纤维的”是指一种不含有原纤维的结构。在一个示例性实施方案中，该氟聚合物是一种可热收缩的聚四氟乙烯 (PTFE)。本披露的可热收缩的 PTFE 具有一个拉伸比，它被定义为经过拉伸的尺寸与未经过拉伸的尺寸之比，为不大于约 4 : 1，如不大于约 3 : 1、不大于约 2.5 : 1、或者不大于

约 2 : 1。在一个实例中,该可热收缩的 PTFE 可以是单向拉伸的。可替代地,该可热收缩的 PTFE 可以是双轴拉伸的。具体地讲,该拉伸比可以是在约 1.5 : 1 和约 2.5 : 1 之间。在一个示例性实施方案中,该可热收缩的 PTFE 没有被拉伸为一种节和原纤维结构。相比之下,膨胀的 PTFE 总体上是以约 4 : 1 的比率双轴膨胀的以形成节和原纤维结构。因此,本披露的可热收缩的 PTFE 维持了化学耐受性并且实现了柔性。在一个实施方案中,该可热收缩的 PTFE 具有的拉伸模量为在 100% 拉伸时小于约 3000psi,如小于约 2500psi、或小于约 2000psi。

[0038] 在一个实施方案中,该氟聚合物具有高的挠曲性。高挠曲性的 PTFE,如 Zeus 的高挠曲 PTFE 产品,维持了挠曲并且维持了化学耐受性。此外,高挠曲的 PTFE 没有被拉伸为一种节和原纤维结构。使用 M. I. T. 折叠/弯曲耐久性试验,在用 4.5 磅的负荷测试时,一种高挠曲的 PTFE 典型地具有的挠曲循环大于 3.0 百万次循环,如大于 4.0 百万次循环、如大于 5.0 百万次循环、如大于 6.0 百万次循环、或甚至大于 6.5 百万次循环。在用 4.5 磅的负荷测试时,可热收缩的 PTFE 具有的挠曲循环大于 3.0 百万次循环,如大于 4.0 百万次循环、如大于 5.0 百万次循环、或甚至大于 5.5 百万次循环。相比之下,在用 4.0 磅的负荷测试时,该标准 PTFE 诸如 Zeus 的标准 PTFE 产品具有的挠曲循环小于约 2.5 百万次循环。此外,在用 4.5 磅的负荷测试时,具有约 4 : 1 的拉伸比的可热收缩的 PTFE 具有的挠曲循环小于约 2.0 百万次循环。

[0039] 另外的示例性的氟聚合物包括一种氟化的乙烯-丙烯共聚物 (FEP)、四氟乙烯和全氟丙基乙烯基醚的一种共聚物 (PFA)、四氟乙烯和全氟甲基乙烯基醚的一种共聚物 (MFA)、乙烯和四氟乙烯的一种共聚物 (ETFE)、乙烯和氯三氟乙烯的一种共聚物 (ECTFE)、聚三氟氯乙烯 (PCTFE)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、一种包括四氟乙烯、六氟丙烯、以及偏二氟乙烯的三聚物 (THV),或它们的任何共混物或任何合金。例如,该氟聚合物可以包括 FEP。在另一个实例中,该氟聚合物可以包括 PVDF。在一个示例性实施方案中,该氟聚合物可以通过诸如电子束的辐射可交联的一种聚合物。一种示例性的可交联的氟聚合物可以包括 ETFE、THV、PVDF、或它们的任何组合。一种 THV 树脂是从 Dyneon 3M Corporation Minneapolis, Minn 可获得的。一种 ECTFE 聚合物是从 Ausimont Corporation(意大利)在商品名 Halar 下可获得的。其他在此使用的氟聚合物可以从 Daikin(日本)和 DuPont(美国)获得。具体地讲,FEP 氟聚合物类是从 Daikin 可商购的,如 NP-12X。

[0040] 在一个实施方案中,该氟聚合物的衬里是按照与编结的心轴相反地进行糊剂挤出的。糊剂挤出是典型地包括挤出润滑剂与氟聚合物粉末的一种糊剂的方法。在一个实例中,该氟聚合物粉末是一种通过施加剪力而被原纤维化的精细 PTFE 粉末。这种糊剂是在低温(例如,不超过 75°C)下挤出的。在一个实施方案中,该糊剂是以一种管材的形式被挤出以形成该衬里。一旦糊剂被挤出,PTFE 可以被拉伸至小于约 4 : 1 的比率以便形成可热收缩的 PTFE。具体地讲,可热收缩的 PTFE 可以通过向糊剂挤出的管材加压而被单向拉伸的。

[0041] 相比之下,膨胀的 PTFE 是典型地在一个心轴上形成的。典型地,PTFE 的薄片被膨胀,如双向拉伸,并且然后绕着该心轴缠绕。因为膨胀的 PTFE 的节和原纤维结构,氟塑料片可以用膨胀的 PTFE 的薄片来进行交替并且缠绕。随后,将该心轴加热至足以将这种多层体粘结在一起的一个温度并且生产一种膨胀的 PTFE 衬里。

[0042] 在一个实例中,这些可热收缩的 PTFE 衬里具有有利的物理特性,如令人希望的断

裂伸长率。这种衬里的断裂伸长率是直到衬里失效（即，断裂）的伸长的量度。在一个示例性实施方案中，该衬里可以展现的断裂伸长率是基于修改的 ASTM D638 类型 5 样品测试方法为至少约 250%，如至少约 300%、或至少约 400%。

[0043] 总体上讲，包括该助黏附剂的自粘性配制品展现了对一种基质所希望的粘附性而无需对该基质表面进行进一步处理。可替代地，可以对该基质进行处理以进一步增强粘附性。在一个实施方案中，在基质与自粘性组合物之间的粘附性可以通过使用基质的多种可商购的表面处理得以改进。一种示例性的表面处理可以包括化学蚀刻、物理-机械蚀刻、等离子蚀刻、电晕处理、化学气相沉积、或它们的任意组合。在一个实施方案中，化学蚀刻包括钠氨和钠萘。一种示例性的物理机械蚀刻可以包括喷砂以及喷气磨蚀。在另一个实施方案中，等离子蚀刻包括反应性等离子体，诸如氢、氧、乙炔、甲烷、以及它们与氮、氩、以及氦的混合物。电晕处理可以包括反应性的烃类蒸气诸如丙酮。在一个实施方案中，化学气相沉积包括使用丙烯酸酯类、偏二氯乙烯、以及丙酮。一旦物品形成，则该物品可以经受一个后固化处理，如一种热处理或辐射固化。热处理典型地发生在大约 125℃ 至大约 200℃ 的温度下。在一个实施方案中，该热处理是在大约 150℃ 至大约 180℃ 的温度下。典型地，该热处理发生约 5 分钟至约 10 小时的时间段，如约 10 分钟至约 30 分钟、或可替代地约 1 小时至约 4 小时。

[0044] 在一个实施方案中，一旦物品形成就可以进行辐射交联或辐射固化。辐射可以有效地交联自粘性组合物。自粘性组合物中的聚合物分子的层内交联提供了一种固化的组合物并且对该物品的组合物给予了结构强度。此外，辐射可以完成自粘性组合物与基质之间的一种粘接，诸如通过层内交联。在一个具体实施方案中，在基质与自粘性组合物之间的层内交联结合的组合物呈现了一种整体化的复合物，它是高度耐分层的、具有一个高品质的抗粘附的且保护性的表面、结合了最小量的抗粘附材料、并且对于方便该物品的处理和配置仍是物理上有实质性意义的。在一个具体的实施方案中，该辐射可以是紫外的电磁辐射，它具有的波长在 170nm 与 400nm 之间，如大约 170nm 至大约 220nm。在一个实例中，使用至少大约 120J/cm² 的辐射可以完成交联。

[0045] 在一个示例性实施方案中，该自粘性组合物在应用于一种基质上时有利地展现出令人希望的抗剥强度。具体地讲，该抗剥强度可以是显著地高否则该有层的结构可能在测试过程中展现出内聚破坏。如在此使用的“内聚破坏”表示该自粘性组合物或该基质在该自粘性组合物与该基质之间的粘结破坏之前发生破裂。在一个实施方案中，在任何后固化之前在室温下的标准“180°”-剥离配置中测试时，该物品具有至少约 0.9 磅每英寸 (ppi)、或甚至足以导致内聚破坏的抗剥强度，或者在后固化之后再粘附在一个聚合物基质上时可能具有至少约 10.0ppi 的抗剥强度。例如，在后固化处理之前，当粘附到聚碳酸酯上时，该自粘性组合物可能展现至少约 0.6ppi 的抗剥强度，如至少 4.0ppi、或甚至至少约 10.0ppi。在处理之后，当粘附到 EVOH（乙烯乙烯醇树脂）时，该自粘性组合物可能展现至少约 10.0ppi 的抗剥强度，如至少 16.0ppi、或甚至在测试过程中内聚破坏。在另一个实例中，当该基质是 PVDF 并且在任何后固化之前时，该物品的抗剥强度可能为至少约 2.0ppi，如至少约 7.0ppi、至少约 13.0ppi、或甚至足以在测试过程中导致内聚破坏。当该基质是聚醚醚酮时，该物品可能具有的抗剥强度为至少约 2.9ppi，如至少约 8.0ppi、如至少约 12.0ppi、或甚至足以在后固化处理之后在测试过程中导致内聚破坏。当该基质是聚酯时，该物品可能具有

的抗剥强度为至少约 0.8ppi, 如约 22.0ppi 或甚至在任何后固化之前内聚破坏。在处理之后, 当粘附到聚酯时, 该自粘性组合物可展现至少约 65.0ppi 的抗剥强度, 或甚至在测试过程中内聚破坏。

[0046] 除了希望的抗剥强度之外, 这些自粘性组合物具有有利的物理特性, 如改进的断裂伸长率、拉伸强度、或撕裂强度。断裂伸长率以及拉伸强度是按照 ASTM D-412 测试方法使用 Instron 仪器测定的。例如, 该自粘性组合物可展示至少约 350% 的断裂伸长率, 如至少约 500%、至少约 550%、或者甚至为至少约 650%。在一个实施方案中, 该自粘性组合物的拉伸强度是大于约 400psi, 并且具体地讲, 是至少约 1100psi, 如至少约 1200psi。具体的实施方案展示了伸长率及拉伸强度的一种令人希望的组合, 如展现了至少约 800psi 的拉伸强度以及至少约 500% 的伸长率。另外, 该自粘性组合物可具有大于约 100ppi 的撕裂强度, 如至少约 225ppi、或者甚至是至少约 300ppi。

[0047] 该自粘性配制品可以用来形成任何有用的物品, 如单层物品、多层物品, 或者可以被层叠、涂覆、或成型在一个基质上。在一个实例中, 该自粘性配制品可以用来形成一种多层膜或带。该自粘性配制品可以用作一种膜或带以提供一个障碍层或一种耐化学层。可替代地, 该自粘性配制品可以用来形成一种不规则形状的物品。为了形成一种有用的物品, 可以对该聚合的基质进行处理。该聚合的基质、特别是这些热塑性基质的处理可以包括浇注、挤出或割片。该自粘性组合物的处理可以包括任何适当的方法, 如压缩模制、包覆模制、液体注射模制、挤出、涂覆、或作为薄膜进行处理。

[0048] 在一个实施方案中, 该自粘性配制品可以用来生产一种管材。一个管材是具有一个空心的中心孔的一种伸长的环状结构。例如, 该自粘性配制品可以用来生产具有基本上包埋在其中的增强构件的一种管材。具有增强构件的自粘性配制品的管材具备有利的物理性质, 例如令人希望的低百分比的可提取总有机成分 (TOC) (包括在蒸汽提取物之中) 以及令人希望的破裂压力。具体地讲, 包括该增强性聚酯编织物的一种自粘性硅氧烷弹性体可以提供小于约 1.5ppm 的 TOC。在另一个实施方案中, 与一种氟聚合物衬里相结合, 包括该增强性聚酯编织物的自粘性硅氧烷弹性体可以提供远小于约 1.5ppm 的 TOC, 如小于 1.0ppm, 如甚至小于约 0.5ppm 一个实施方案的破裂压力是取决于该管材是否内衬有或未内衬氟聚合物以及该管材的直径大小。在一个实施方案中, 对于具有约 0.25 英寸 I.D. (内径) 至约 1.00 英寸 I.D. 的管材, 一个无内衬的管材的破裂压力为约 750psi 至约 375psi。

[0049] 如图 1 所示, 一个衬里、以及一个覆盖体被用来生产一个多层管材 100。多层管材 100 是具有一个空心的中心孔的一种伸长的环状结构。该多层管材 100 包括一个覆盖体 102 以及一个衬里 104 覆盖体 102 与一个衬里 104 直接接触并且可以沿着该衬里 104 的一个外表面 106 直接粘附在衬里 104 上。例如, 该覆盖层 102 可以直接粘附在衬里 104 上而无需插入的粘合剂层。在一个示例性实施方案中, 多层管材 100 包括至少两个层, 如覆盖层 102 以及衬里 104。一个增强构件 108 基本上被包埋在覆盖层 102 之中。在一个示例性实施方案中, 衬里 104 是一种氟聚合物。在一个实施方案中, 该增强构件 108 是一种编织的聚酯。在另一个实施方案中, 该增强构件 108 是一种用细金属丝编织的聚酯。在一个实施方案中, 覆盖层 102 包括是一种硅氧烷弹性体或者一种高稠度橡胶硅氧烷弹性体或者一种液体硅氧烷弹性体。在一个具体的实施方案中, 该高稠度橡胶硅氧烷弹性体或者该液体硅氧烷弹性体是自粘性的。在另一个实施方案中, 含有该增强构件 108 的覆盖层 102 被一个第二硅

氧烷弹性体层（未示出）覆盖，该层可以是心轴缠绕的。衬里 104 包括一个内表面 110，该内表面限定了该管材 100 的中心管腔。在一个更进一步的实施方案中，该多层管材可以包括四个或更多的层。例如，在这个多层管材 100 中，一个第二增强构件可以基本上包埋在该第二硅氧烷弹性体层之中，该第二硅氧烷弹性体层可以进一步包括在该第二增强构件上面的一个第三硅氧烷弹性体层。每个硅氧烷弹性体层可以是心轴编结的，挤出的，或者在一个心轴上挤出的。

[0050] 可替代地，如图 2 所述的一个多层管材 200 可以包括三个或更多个层。该多层管材 200 包括一个覆盖体 202 以及一个衬里 204。例如，图 2 展示了夹在衬里 204 和覆盖层 202 之间的一个第三层 206。在一个示例性实施方案中，第三层 206 是与该衬里 204 的外表面 208 直接接触并且可以被直接粘附在其上。在这样一个实例中，该第三层 206 可以直接地接触该覆盖层 202 并且可以沿着第三层 206 的一个外表面 210 被粘附在其上。在一个实施方案中，该第三层 206 可以是一个粘合剂层。衬里 204 包括一个内表面 212，该内表面限定了管材 200 的中心管腔。管材 200 进一步包括基本上包埋在覆盖层 202 中的一个增强构件 214。

[0051] 回到图 1，多层管材 100 可以通过一种方法形成，其中该弹性体的覆盖层 102 被挤出在衬里 104 上。在一个实施方案中，弹性体的覆盖层 102 可以被心轴缠绕在或者挤出在一个心轴上。衬里 104 包括一个内表面 110，该内表面限定了管材的中心管腔。在一个示例性实施方案中，衬里 104 是一种糊剂挤出的氟聚合物。糊剂挤出是一种方法，它包括挤出润滑剂以及 PTFE 粉末的一种糊剂。典型地，该 PTFE 粉末是一种通过施加剪力而被原纤维化的精细粉末。这种糊剂是在低温（不超过 75°C）下挤出的。在一个实施方案中，该糊剂是以一种管材的形式被挤出。一旦挤出糊剂，PTFE 可以被拉伸至小于约 4 : 1 的比率以便形成可热收缩的 PTFE。在一个实施方案中，多层管材 100 可以在层叠法过程中不使用一个心轴而进行生产，并且该热收缩 PTFE 衬里是不进行心轴缠绕而生产的。在一个实施方案中，衬里 104 的总厚度可以是约 1 密尔至约 30 密尔，如约 1 密尔至约 20 密尔、如约 3 密尔至约 10 密尔、或者约 1 密尔至约 2 密尔。

[0052] 在挤出覆盖层 102 之前，在衬里 104 和覆盖层 102 之间的粘附性可以通过使用衬里 104 的外表面 106 的一种表面处理得以改进。在一个实施方案中，一旦该多层管材 100 形成就可以进行辐射交联。此外，在整个挤出过程中衬里 104 可以施加约 5psi 至约 40psi 的压力以增加粘附性。

[0053] 在一个实施方案中，覆盖层 102 是与增强构件 108 共挤出的。在覆盖层 102 和增强构件 108 共挤出之前，在覆盖层 102 和增强构件 108 之间的粘附性可以通过使用增强构件 108 的一种热处理而得以改进。在一个实施方案中，增强构件 108 可以被加热以基本上去除增强构件 108 上的任何过量的水分。如在此使用的，“基本上去除任何过量的水分”是指持续一个足够的时间并且在足够的温度下进行加热以便从例如该聚酯编织物中除去至少约 95%、如至少 99% 的水分。在一个实施方案中，热处理是在约 225° F 至约 350° F 的温度下持续约 45 分钟至约 240 分钟的时间段。在一个实施方案中，覆盖层 102 被挤出在一个心轴上或者被心轴缠绕，这样使得增强构件 108 基本上包埋在覆盖层 102 之中。

[0054] 总的来说，覆盖层 102 具有比衬里 104 更大的厚度。管材 100 的总厚度可以为至少约 3 密尔至约 50 密尔，如约 3 密尔至约 20 密尔、或者约 3 密尔至约 10 密尔。在一个实

施方案中,衬里 104 具有的厚度为约 1 密尔至约 20 密尔,如约 3 密尔至约 10 密尔、或者约 1 密尔至约 2 密尔。

[0055] 同样总体而言,管材 100 还具有约 0.25 英寸至约 4.00 英寸、或者约 0.25 英寸至约 1 英寸的内径。

[0056] 在一个示例性实施方案中,该多层管材有利地展现了令人希望的破裂压力。在一个实施方案中,多层管材产生了大于约 270.0psi 的破裂压力,如大于约 300.0psi,如大于约 500.0psi,如大于约 900.0psi,如大于约 1000.0psi、或甚至大于约 1050.0psi。在另一个示例性实施方案中,对于具有约 0.25 英寸 I.D. 至约 1.00 英寸 I.D. 的管材,一个氟聚合物内衬的管材的破裂压力为约 1050psi 至约 500psi。

[0057] 一旦成形并且固化,以上披露的多层管材的具体实施方案有利地展现了所希望的特性如增加的寿命以及流动稳定性。例如,该多层管材可以具有大于约 250 小时、如大于约 350 小时的泵送寿命。在一个实施方案中,含一种可热收缩的氟聚合物形成的衬里的一种多层管材是特别有利的,提供了改进的寿命。在另一个实施方案中,由一种钠-萘蚀刻的可热收缩的氟聚合物形成的一种衬里是特别有利的,减小了衬里和涂层的分层作用。

[0058] 在一个示例性实施方案中,在测试流动稳定性时,该多层管材可以具有小于约 30% 的输送速率的损失。具体地讲,在一个标准泵扬程上在 600rpm 下测试时,输送速率的损失可以小于约 60%,如小于约 40%,或者小于约 30%。

[0059] 将参考以下非限制性实例进一步对本发明进行说明。对于本领域的普通技术人员将会清楚的是在这些实施方案中可以作出许多改变而不背离本发明的范围。因此本发明的范围不限于本申请中描述的这些实施方案,而仅仅限于由权利要求的语言所说明的实施方案以及那些实施方案的等效物。除非另外指出,所有的百分数都是按重量计的。

[0060] 实例 1

[0061] 以下结果是在制备本发明的一种 0.375 英寸 ID(内径)的多层增强的管材时产生的。所以测试样品均是按照以前开发的标准制造程序并且按照上文引用的处理条件来建造的。总体上讲,在标准的三步法中制造了软管试验样品。首先,将芯管挤出并在垂直的或水平的塔式炉中将其固化。这可以或者是用一层硅氧烷夹套一个氟聚合物的衬里或者它可以挤出一个全硅氧烷的芯材。作为第二步骤,将芯管用增强构件进行编织,一个选择是在第三步骤之前在一个烘箱中进行干燥,例如在约 225° F 至约 350° F 的温度下持续约 45 分钟至约 240 分钟的时间段。在第三步骤中,将一层硅氧烷挤出在编织的芯管上。然后将该多层结构在一个烘箱中进行后固化以便使硅氧烷完全固化,从而促进在管材中所有材料之间的额外的粘结。一旦完成后固化,用适当的配件连接样品以便进行测试。

[0062] 表 1. 破裂压力,psi(磅每平方英寸)

[0063]

对照物(无内衬)	ST65-SB (无内衬)	PTFE	PFA	FEP
620	291	615	493	474
620	288	684	558	540

617	365	748	526	542
625	306	602	484	491
622	281	628	499	503
636	290	658	495	493
615	298	636	494	568
628	266	631	510	530

[0064] 如表 1 所示,对于对照物 (ID = 0.385 英寸, OD = 0.615),这是一个标准的 STHT 但带有聚酯编织物并且无内衬,具有 1.5 英寸的最小弯曲半径 (MBR),真空性能在 29Hg 下保持 3 分钟。MBR 下的真空在 10Hg 下在 1.5 分钟内造成了软管有效长度的变形。卷曲直径为约 0.7455 英寸。

[0065] 对于 ST65-SB (ID = 0.382 英寸, OD = 0.617 英寸) MBR-1 $\frac{1}{2}$ 英寸,这个样品是使用一种自粘性 Sanitech 65 与一种聚酯编织物来制造的。在 17Hg 下保持 2 分钟的真空。MBR 下的真空在 25 秒之后导致了全部坍塌。卷曲直径为约 0.7460 英寸。

[0066] 对于 PTFE (ID = 0.330 英寸, OD = 0.615 英寸) MBR-1 $\frac{1}{2}$ 英寸,这一样品是使用来自 Zeus 并且在 Acton Technologies 进行蚀刻的一种衬里、ST65-SB 硅氧烷以及聚酯编织物来制造的。在 29Hg 下施加了 5 分钟的真空。MBR 下的真空在 29Hg 下在 2.5 分钟后造成了轻微的变形。卷曲直径为约 0.7750 英寸。

[0067] 对于 PFA (ID = 0.331 英寸, OD = 0.610 英寸) MBR-1 $\frac{3}{4}$ 英寸,这一衬里是挤出的并且在 Mickleton 进行蚀刻,使用了 ST65-SB 硅氧烷以及聚酯编织物。在 29Hg 下施加了 5 分钟的真空。MBR 下的真空在半径弧处造成了轻微的变形。卷曲直径 = 0.7575 英寸。

[0068] 对于 FEP (ID = 0.343 英寸, OD = 0.624 英寸) MBR-1 $\frac{3}{4}$ 英寸,这一样品是使用在 Mickleton 被挤出并被蚀刻的一种衬里制造的。使用了 ST65-SB 硅氧烷以及聚酯编织物。在 29Hg 下施加 5 分钟的真空。MBR 下的真空在 2 分钟后在半径弧中心处的软管中造成了扭曲。

[0069] 实例 2

[0070] 以下结果是在制备并测试本发明的一种 0.25 英寸 ID (内径) 的多层增强的管材时产生的。所以测试样品均是按照以前开发的以及实例 1 中描述的标准制造程序来建造的。

[0071] 表 2. 对照样品

[0072]

样品	弯曲半径 (英寸)	真空 (英 寸 Hg)	半径 / 真 空 (英寸 Hg)	生长 / 压 力 (英寸)	破裂 (psi)

1	1	29.9	29.9	0.5	693
2	1	29.9	29.9	0.5	746
3	1	29.9	29.9	0.5	810
4	1	29.9	29.9	0.5	848
5	1	29.9	29.9	0.5	796
6	1	29.9	29.9	0.5	739
7	1	29.9	29.9	0.5	733
8	1	29.9	29.9	0.5	815
9	1	29.9	29.9	0.5	813
10	1	29.9	29.9	0.5	790
11	1	29.9	29.9	0.5	719
12	1	29.9	29.9	0.5	773

[0073] 表 3. ST65-SB 样品

[0074]

样品	弯曲半径 (英寸)	真空 (英 寸 Hg)	半径 / 真 空 (英寸 Hg)	生长 / 压 力 (英寸)	破裂 (psi)
1	1	29.9	29.9	0.75	909
2	1	29.9	29.9	0.75	899
3	1	29.9	29.9	0.75	836
4	1	29.9	29.9	0.75	895
5	1	29.9	29.9	0.75	853
6	1	29.9	29.9	0.75	798
7	1	29.9	29.9	0.75	817
8	1	29.9	29.9	0.75	893
9	1	29.9	29.9	0.75	888
10	1	29.9	29.9	0.75	790
11	1	29.9	29.9	0.75	865
12	1	29.9	29.9	0.75	898

[0075] 表 4. PTFE 样品

[0076]

样品	弯曲半径 (英寸)	真空 (英 寸 Hg)	半径 / 真 空 (英寸 Hg)	生长 / 压 力 (英寸)	破裂 (psi)

1	1.25	29.9	29.9	0.0	969
2	1.25	29.9	29.9	0.0	963
3	1.25	29.9	29.9	0.0	1,079
4	1.25	29.9	29.9	0.0	980
5	1.25	29.9	29.9	0.0	1,146
6	1.25	29.9	29.9	0.0	986
7	1.25	29.9	29.9	0.0	975
8	1.25	29.9	29.9	0.0	1,208
9	1.25	29.9	29.9	0.0	1,150
10	1.25	29.9	29.9	0.0	1,174
11	1.25	29.9	29.9	0.0	1,066
12	1.25	29.9	29.9	0.0	987

[0077] 表 5. 表 2-4 的平均值

[0078]

样品	弯曲半径 (英寸)	压力下的 生长(英寸)	破裂压力 (psi)	破裂 (标准偏差)	标准误差
对照	1	0.50	772.9	46.7	13.47751
ST65-SB	1	0.75	861.8	42.3	12.20725
PTFE	1.25	0.00	1,056.9	91.8	26.51456

[0079] 表 5 中产生的结果表明,如图 3 所示,对于一个 0.25 英寸 ID 的多层的软管产品,对照样品是无内衬标准 SHT 硅氧烷软管但是带有一种聚酯编织物。ST65-SB 样品是无内衬带有聚酯编织物的一个自粘性 Sanitech 65 硅氧烷软管。PTFE 样品是用 PTFE 内衬的自粘性 Sanitech 65 硅氧烷软管,同样包埋了一种聚酯编织物,如图 3 所示,PTFE 内衬的样品在破裂压力上具有 40%的增加同时具有 1.25 英寸的 MBR。ST65-SB 样品软管在破裂压力上具有 15%的增加通过维持了 1.00 英寸的 MBR。所有样品经受了持续 5 分钟 29.9Hg 的最大真空压力。

[0080] 实例 3

[0081] 以下结果是在制备并测试本发明的一种 0.25 英寸 ID(内径)的多层增强的管材时产生的。所有测试样品均是按照以前开发的并在实例 1 中描述的标准制造程序来建造的。

[0082] 表 6. 对于 1 英寸软管的测试结果平均值

[0083]

	破裂压力 (psi)	最小弯曲半径 (英寸)	真空 (英寸 Hg)
对照-R	252 (10.2)	6.0	10.0
对照-WR	334 (8.0)	4.0	29.9
FEP-R	387 (6.7)	7.5	15
FEP-WR	463 (59.6)	6.5	29.9
* 括号 () 中表示的数字是标准误差			

[0084] 为表 6 产生的结果是用于 1.00 英寸的多层软管样品。对照 -R 样品是仅含有一种聚酯编织物的无内衬标准硅氧烷软管。对照 -WR 样品是含有聚酯编织物连同螺旋缠绕的不锈钢钢丝的一种无内衬标准硅氧烷软管产品。FEP-R 样品是用 PTFE 内衬的一个自粘性 Sanitech 65 硅氧烷软管,还包埋有一种聚酯编织物。FEP-WR 样品是用 PTFE 内衬的一个自粘性 Sanitech 65 硅氧烷软管,还包埋有一种聚酯编织物以及一个螺旋缠绕的不锈钢钢丝。如表 6 所示,FEP-R 在破裂压力上超越对照 -R 样品具有大致 50% 的增加,而 FEP-WR 在破裂压力上超越对照 -WR 样品具有大致 39% 的增加。FEP-R 与对照 -R 样品相比在真空稳定性上具有 50% 的增加,而对照 -WR 和 FEP-WR 样品达到了该测试设备的最大设置。FEP-R 与对照 -R 样品相比在最小弯曲半径上具有大致 25% 的增加,而 FEP-WR 与对照 -WR 样品相比在最小弯曲半径上具有大致 60% 的增加。

[0085] 尽管已经参照优选实施方案对本发明进行了说明,本领域的普通技术人员将认识到可以在形式和细节上作出改变而不背离本发明的精神和范围。贯穿本说明书所引用的全部参考文献,包括在背景中的那些,都通过引用以其全文结合在此。本领域的普通技术人员通过使用不超过常规的实验将认识到、或者能够确定在此确切描述的本发明的特定实施方案的许多等效物。这些等效物是旨在被包括在以下权利要求的范围之内。

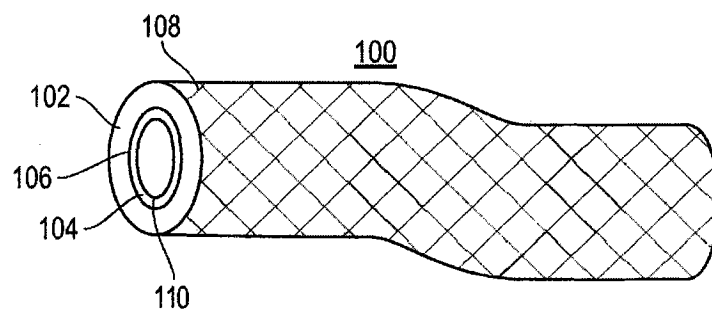


图 1

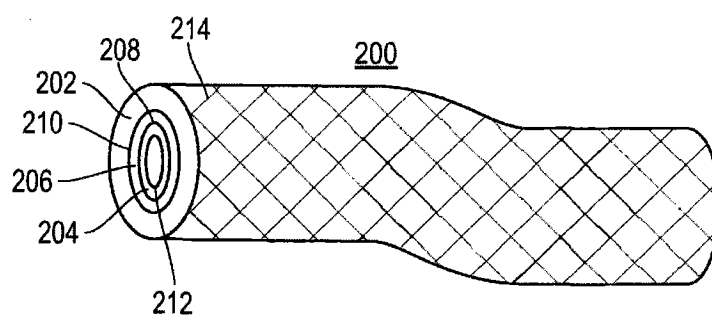


图 2

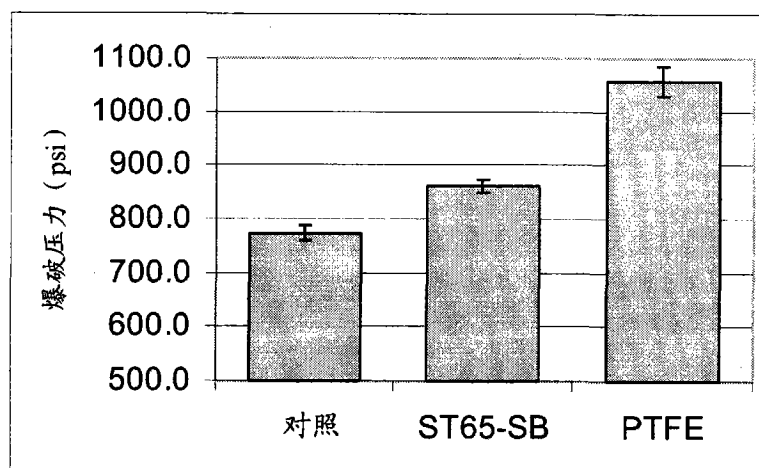


图 3