



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105722918 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 29

(21) 申请号 201480062097. 7

代理人 徐舒

(22) 申请日 2014. 10. 06

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

*C08L 83/04*(2006. 01)

1359708 2013. 10. 07 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 05. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/071330 2014. 10. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/052126 EN 2015. 04. 16

(71) 申请人 法国圣戈班性能塑料公司

地址 法国沙尔尼

(72) 发明人 A·勒塔耶尔 B·雅弗雷努

C·勒巴隆

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

有限公司 11280

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

由亲水化有机硅制成的管

(57) 摘要

本发明涉及一种用于生产由有机硅制成的件的工艺,其包括:(a) 共混 100 重量份粘度高于  $10^6$  mPa. s 的 HCR 有机硅基料与 0.3 至 7 重量份如 0.5 至 5 重量份包含疏水性聚二有机硅氧烷嵌段和亲水性聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)或环氧乙烷和环氧丙烷共聚物嵌段的两性共聚物直至获得 HCR 基料与两性共聚物的均匀共混物, (b) 成型所得均匀共混物, 和 (c) 通过加热或辐照固化所成型的共混物。本发明还涉及根据此工艺制造的件,特别是管,及包括这样的管的设备。

1. 用于生产由有机硅制成的件的方法,所述方法包括:

(a)共混100重量份粘度高于 $10^6$ mpa.s的HCR有机硅基料与0.3至7重量份如0.5至5重量份或甚至2至5重量份包含疏水性聚二有机硅氧烷嵌段和亲水性聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)或环氧乙烷和环氧丙烷共聚物嵌段的两性共聚物直至获得HCR基料与两性共聚物的均匀共混物,

(b)成型所得均匀共混物,和

(c)固化所成型的共混物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述固化通过在 $120^{\circ}\text{C}$ 和 $225^{\circ}\text{C}$ 之间如 $150^{\circ}\text{C}$ 和 $200^{\circ}\text{C}$ 之间的温度下加热、通过用适宜的电磁辐射辐照或它们的组合进行。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述HCR有机硅基料为:

-双组分基料,所述双组分基料包含具有乙烯基基团的聚二甲基硅氧烷(VMQ)、具有氢甲硅烷基基团的交联剂和作为催化剂的铂。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述两性共聚物在其聚二有机硅氧烷部分中包含能够与所述HCR有机硅基料反应的反应性基团,其中所述反应性基团包括乙烯基、硅烷醇、烷氧基甲硅烷基、氢甲硅烷基基团或它们的组合。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,阶段(b)为异型元件的挤出阶段或包括异型元件的挤出阶段,其中所述异型元件包括管。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,阶段(b)为所得均匀共混物与热塑性或热固性有机聚合物的至少一种其它组合物的共挤出阶段。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述共挤出的有机聚合物为弹性体,其中所述弹性体包含无两性共聚物的可热固化有机硅基料(HCR)。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述两性共聚物选自:A-B-A结构的三嵌段共聚物,其中每一个A表示聚(环氧乙烷)嵌段,B表示PDMS嵌段;包含单个PDMS嵌段的接枝共聚物,所述单个PDMS嵌段接枝了若干聚(环氧乙烷)嵌段;和由包含3至8个二甲基硅氧烷单元的PDMS嵌段形成的共聚物,所述PDMS嵌段接枝了单个聚(环氧乙烷)嵌段。

9. 由固化的有机硅制成的件,所述件可通过根据前述权利要求中任一项所述的方法获得。

10. 根据权利要求9所述的由有机硅制成的件,其特征在于,所述件为管。

11. 包括至少一个根据权利要求9或10所述的由有机硅制成的件的设备,所述设备设计为使得在所述设备的运行过程中,所述由有机硅制成的件的表面与包含蛋白质、微生物或促进微生物的生长的物质的水性液体接触。

12. 根据权利要求11所述的设备,其特征在于,所述设备为用于取样、泵送、传送和/或分配液体的电气设备,所述电气设备设计为使得在所述设备的运行过程中,所述由有机硅制成的件的表面与包含蛋白质、微生物或促进微生物的生长的物质的水性液体接触。

13. 根据权利要求12所述的设备,其特征在于,所述设备为饮料分配机,优选地为咖啡机,并且所述由有机硅制成的件容易与包含蛋白质的水性液体如牛奶接触。

## 由亲水化有机硅制成的管

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于从可热固化HCR(高稠度橡胶)有机硅基料开始制造由亲水化有机硅制成的件、特别是管件的新工艺。本发明还涉及通过此工艺获得的件及其在液体输送系统中减少蛋白质的吸附和/或微生物的生长的用途。

### 背景技术

[0002] 饮料分配器,特别是自动咖啡机,包括用于输送热或冷液体食品的管。对于这些管,已知使用有机硅或聚有机硅氧烷,这样的材料以其长寿命、其柔韧性、其相对有限的成本、其高的化学惰性及其良好的耐高低温性而引人注目。

[0003] 然而,聚有机硅氧烷有着疏水的缺点,当需要使用它们用于意在输送包含蛋白质的液体如牛奶的管时这将是问题。

[0004] 当在水性液体中的悬浮体或溶液中的蛋白质与疏水表面接触时,它们将被常常不可逆地吸附并难以、甚至不可能通过简单的冲洗移除。管被蛋白质膜的污染带来味道有害变化和细菌增殖的问题。

[0005] 已知通过引入聚二甲基硅氧烷-聚(乙二醇)(PDMS-PEG或PDMS-PEO)共聚物来降低液体有机硅(LSR)的疏水性,特别是以限制或防止蛋白质的吸附和随之而来的污染为目标。

[0006] 例如,专利US 8 053 548描述了通过混合PDMS基料、交联剂和两性PDMS-PEO嵌段共聚物来制备亲水性有机硅。图3示出了接触角的减小与所加两性共聚物的量的函数关系。

[0007] Yao等人标题为“Hydrophilic PEO-PDMS for microfluidic applications”的论文也描述了PDMS片材的制备,其表面已通过两性PDMS-PEO嵌段共聚物的引入赋予了亲水性。

[0008] 在两种情况下,所用有机硅基料均为液体(LSR)类型。具体而言,在高温下固化(HTV,高温硫化)的有机硅通常分为两类:

[0009] LSR(液体有机硅橡胶)大约为流体弹性体基料,其自由地流动或至少可被泵送。它们以双组分试剂盒的形式出售,所述双组分试剂盒包括由具有增强填料的低分子量单体或预聚物形成的弹性体基料(组分A)和通常基于铂的固化催化剂(组分B),所述固化催化剂催化乙烯基官能团与氢硅烷基官能团之间的硅氢化反应。LSR通常用于复杂件的注塑。

[0010] 另一方面,HCR(高稠度橡胶)为非常高粘度的弹性体基料,所述粘度通常高于 $10^6\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。它们通常以单组分组合物的形式出售,所述组合物包含包含乙烯基基团的高重量聚有机硅氧烷、增强填料和固化剂(过氧化物)。组合物的加热或辐照触发固化剂(自由基引发剂或光引发剂)的分解和乙烯基基团的聚合。

[0011] 然而,也存在通过铂催化硅氢化固化的双组分HCR。

[0012] 在上面提到的两个现有技术文件中,弹性体基料是双组分LSR类型的。这些树脂的弱到中等粘稠性质允许两性共聚物在交联之前迁移向件的表面,在这里,分子取向为使得其亲水部分转向表面,而PDMS部分锚固在PDMS基料的本体中。因此在两个上面提到的文件中提供了数十分钟、甚至数小时的通风期以便允许亲水化表面活性剂积聚在组合物的表面

处。

[0013] 不幸的是,这样的液体基料对于有机硅管或异型元件的挤出是不适宜的。这是因为LSR的低粘度使得通过挤出来成型管或异型元件是困难的,所述管或异型元件应足够刚性以保持其形状直至交联阶段。

[0014] 此外,在两个上面提到的现有技术文件中,通风后,使LSR混合物在大约60°C至80°C的温度下固化不止一小时。在较低温度下这样长的加热对于挤出工艺来说也是不适宜的。

[0015] 就申请人公司所知,出于挤出工艺的目的向HCR中引入PDMS-PEO类型的两性共聚物迄今尚未见描述。

[0016] 这是因为本领域技术人员可能以为此类弹性体基料几乎固体的稠度将防止共聚物向挤出管的表面的迁移并且为获得显著的亲水化效应而需要的两性共聚物的量将因此而非常高。

[0017] 实际上,出于以下原因,引入高量(例如不止5重量%)的两性共聚物是不可取的:

[0018] -其可能导致所生产的件的生产成本增高;

[0019] -可能由此导致成品件的机械性能的劣化,例如杨氏模量和断裂伸长率降低;

[0020] -交联阶段的持续时间将延长,这在挤出工艺情况下常常需要的高温(>200°C)下可能带来两性共聚物的亲水部分的化学分解问题并可能大大降低生产线的总体速度。

## 发明内容

[0021] 一种用于生产由有机硅制成的件的工艺包括共混100重量份粘度高于 $10^6$  mPa·s的HCR有机硅基料与0.3至7重量份如0.5至5重量份或甚至2至5重量份包含疏水性聚二有机硅氧烷嵌段和亲水性聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)或环氧乙烷和环氧丙烷共聚物嵌段的两性共聚物直至获得HCR基料与两性共聚物的均匀共混物,成型所得均匀共混物和固化所成型的共混物。

## 具体实施方式

[0022] 在针对为挤出工艺的目的向HCR类型的有机硅中引入PDMS-PEG共聚物开展调查研究时,申请人公司惊奇地发现,与本领域技术人员认为的相反,使用相当有限的量的PDMS-PEG表面活性剂,由HCR制造的有机硅管上蛋白质的吸附可非常高效地减少。HCR中仅大约0.5%至3%的浓度的PDMS-PEG的使用使得在所有情况下均可以可观地减少吸附的蛋白质的量,不仅对于具有小于50°的低接触角的材料,而且对于具有大约70°、甚至高于90°的较高接触角的相对疏水的材料,情况都是这样。

[0023] 本发明因此基于可以减少、甚至抑制有机硅弹性体上蛋白质的吸附这一相当惊人的发现,该有机硅弹性体通过向HCR基料中引入相当小的量的PDMS-PEG共聚物直至获得均匀共混物、然后成型和快速固化该共混物而自HCR基料制造。相对于没有PDMS-PEG的相同材料,这样的亲水化弹性体上吸附的蛋白质的量将减少不止70%、甚至不止90%,即便在其中没有PDMS-PEG分子向表面迁移的先验可能的制造工艺情况下,例如在挤出工艺中。

[0024] 本发明的一个主题为一种用于生产由有机硅制成的件的工艺,其包括:

[0025] (a)共混100重量份粘度高于 $10^6$  mPa·s的HCR有机硅基料与0.3至7重量份如0.5至5

重量份或甚至1至3重量份包含疏水性聚二有机硅氧烷嵌段和亲水性聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)或环氧乙烷和环氧丙烷共聚物嵌段的两性共聚物直至获得HCR基料与两性共聚物的均匀共混物,

[0026] (b)成型所得均匀共混物,和

[0027] (c)固化所成型的共混物,如通过在120°C和225°C之间如150°C和200°C之间的温度下加热、通过用适宜的电磁辐射辐照(光致交联)或它们的组合。

[0028] 缩写HCR在有机硅领域中指高稠度橡胶或可热固化橡胶,而在本专利申请中指为聚二有机硅氧烷橡胶与至少一种增强填料(通常为气相法二氧化硅)的共混物的弹性体基料。橡胶的分子量和增强填料的分数使得在室温(25°C)下测得的基料粘度高于 $10^6 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 。换句话说,HCR基料太粘稠而不能浇注或泵送,但在另一方面可切割、捏合、碾磨和/或压延。

[0029] 本发明中使用的HCR基料通常包含每100重量份聚二有机硅氧烷橡胶10至50重量份气相法二氧化硅、任选地5至20份沉淀法二氧化硅和任选地10至100份稀释/增量填料。

[0030] 在一个特别的实施例中,聚二有机硅氧烷橡胶为包含乙烯基基团的聚二甲基硅氧烷(VMQ)。这些乙烯基基团,位于链端或沿大分子链无规插入,构成交联点。

[0031] 涉及VMQ橡胶的乙烯基基团的此HCR交联可通过自由基机制进行。引入到HCR中的自由基引发剂,通常为对称的芳酰基或烷基过氧化物,通过热或光化学分解发生分裂成为两个自由基并以已知的方式引发乙烯基基团彼此或与 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 基团的反应。有机硅领域中特别挑出了仅引发乙烯基基团之间的反应的对于乙烯基基团特异性的引发剂(烷基过氧化物)和还引发乙烯基基团与 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 基团之间的反应的非特异性引发剂(芳酰基过氧化物)。

[0032] 由于每一热引发剂以其特有的分解温度范围为特征,故最好是根据预见到的交联温度来选择引发剂。

[0033] 从挤出工艺的角度出发,跟着是短暂的交联阶段,交联温度得高并且通常选择对于乙烯基基团特异性的烷基过氧化物,如过氧化二异丙苯(DCP)、二(叔丁基过氧异丙基)苯、2,5-二(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷(DBPH)和二(叔丁基)过氧化物,其具有比芳酰基过氧化物的那些高的分解温度。

[0034] 当通过光交联进行固化时,引发剂选自常规的光引发剂,最熟知的是AIBN和过氧化苯甲酰。本领域技术人员应知道如何根据所选引发剂来选择剂量和适宜的电磁辐射波长。此辐射通常为光化光或UV辐射,如UV辐射。

[0035] HCR的交联也可通过铂催化的硅氢化反应来进行。所述交联通常在包含至少两个氢甲硅烷基( $-\text{Si}-\text{H}$ )基团的交联剂的存在下进行。由于硅氢化反应在室温下进行,故催化剂(铂)通常与VMQ/交联剂反应对分开贮存,并在成型前不久加入。在一些情况下,使用抑制剂来延迟交联。在一种已知的方式中,铂通常以与VMQ橡胶的母料(组分B)的形式贮存,该母料被引入到VMQ/交联剂混合物(组分A)中。可通过硅氢化固化的HCR基料因此通常为包含双组分的基料。

[0036] 催化剂可以是可通过热活化的或可选自己知的光活化催化剂如例如US 6 451 869中描述的光活性铂化合物。

[0037] 总之,HCR有机硅基料通常为:

[0038] -单组分基料,其包含具有乙烯基基团的聚二甲基硅氧烷(VMQ)和过氧化物如烷基过氧化物,或

[0039] 一双组分基料,其包含具有乙烯基基团的聚二甲基硅氧烷(VMQ)、具有氢甲硅烷基基团的交联剂和作为催化剂的铂,所述铂与交联剂分开贮存。

[0040] 在一个示例性的实施例中,从通过挤出制造用于食品接触的有机硅管的角度出发,使用双组分HCR基料,因为在单组分基料中可能形成副产物如过氧化物引发剂的分解产物。这些副产物为小尺寸分子,其是较挥发性的并可因此易于迁移和释放到其与之接触的液体介质中,当此液体参与食物的组成时这将特别成问题。这就是为什么自单组分基料生产的产品要经受后处理的原因,所述后处理通常是在高温下相当长的时间段以防止此类小尺寸分子的迁移。

[0041] 申请人进行的试验已进一步证实对HCR使用基于铂的催化剂体系产生了具有有利的机械性能的亲水性有机硅基弹性体,如与基于过氧化物的催化剂体系相比具有更高剪切模量和抗张强度的更刚性的件。

[0042] 下表示出了自肖氏A硬度为60、含渐增的量的两性共聚物的HCR基料通过基于铂的催化剂或基于过氧化物的催化剂固化获得的有机硅弹性体的剪切模量( $G'$ )。

[0043] 可以看出,在不存在两性共聚物的情况下,铂固化弹性体的剪切模量比过氧化物固化产物的高约20%。剪切模量随着引入的共聚物的量的增多而减小。然而,对于铂固化弹性体(在5%的共聚物下损失50%的剪切模量)来说,此减小比过氧化物固化弹性体(在5%的共聚物下损失约90%的剪切模量)要有限得多。

[0044]

	铂固化弹性体	过氧化物固化弹性体
0%的两性共聚物	1.2MPa	0.97MPa
1%的两性共聚物	1.0MPa	0.30MPa
2%的两性共聚物	0.76MPa	0.22MPa
3%的两性共聚物	0.65MPa	0.17MPa
4%的两性共聚物	0.60	0.14MPa
5%的两性共聚物	0.60	0.13MPa

[0045] 作为市售单组分HCR基料的例子,可提及Wacker以名称Elastosil<sup>®</sup>R、BlueStar以名称Bluesil<sup>®</sup>和Momentive以名称Silplus<sup>®</sup>出售的产品。

[0046] 可用于有机硅管的挤出的示例性市售双组分HCR基料有Wacker以名称Elastosil<sup>®</sup>R plus、BlueStar以名称Silbione<sup>®</sup>和Momentive以名称Addisil<sup>®</sup>出售的。

[0047] 在一个特定的实施例中,两性共聚物还通常在其聚二有机硅氧烷部分中包含能够与HCR有机硅基料反应的反应性基团,如乙烯基、硅烷醇、烷氧基甲硅烷基(可水解给出硅烷醇)或氢甲硅烷基基团或它们的组合。

[0048] 在本发明的工艺的阶段(c)过程中,然后使两性共聚物经由共价键结合到聚合物网络中,这将防止产生亲水性的此试剂的浸出并在一个示例性实施例中应大大延长件的亲水功能的持续时间。

[0049] 本发明中使用的两性共聚物包含至少一个疏水嵌段,如聚二有机硅氧烷嵌段,在一个特别的实施例中包含PDMS嵌段。在一个实施例中,PDMS嵌段包含至少三个二甲基硅氧烷单元和通常不到200个二甲基硅氧烷单元,如不到100个二甲基硅氧烷单元。两性共聚物还包含至少一个亲水嵌段。在一个实施例中,亲水嵌段包含至少五个环氧乙烷(EO)和/或环

氧丙烷(P0)单元,如6至60个,在一个特别的实施例中包含6至30个EO和/或P0单元。当两性共聚物包含若干亲水嵌段或若干疏水嵌段时,上面示出的值对每一嵌段有效。

[0050] 在一个特别的实施例中,两性共聚物选自:

[0051] -A-B-A结构的三嵌段共聚物,其中每一个A表示聚(环氧乙烷)嵌段,B表示PDMS嵌段,

[0052] -包含单个PDMS嵌段的接枝共聚物,所述PDMS嵌段接枝了若干聚(环氧乙烷)嵌段,和

[0053] -由包含3至8个二甲基硅氧烷单元的PDMS嵌段形成的共聚物,所述PDMS嵌段接枝了单个聚(环氧乙烷)嵌段。

[0054] ABA三嵌段共聚物可商购获得,例如以名称CoatoSil 3500(Momentive)、Di-1010、Cr1115和Di 5018F(Siltech)。这些分子的供应商示出的分子量介于2000和大约7000g/mol之间。

[0055] 作为接枝共聚物,可提及来自Siltech的产品D212CG和J1015-0-Ac。它们的分子量介于大约2000和25000g/mol之间。

[0056] 最后,公司Gelest、Dow Corning和Momentive分别以名称SiH6185.0、500W Additive和Coat0Sil 077出售接枝了单个包含6至9个环氧乙烷单元的亲水链的三硅氧烷。

[0057] 加到和引入HCR基料中的两性共聚物的量介于每100重量份HCR有机硅基料(包括有机硅橡胶、增强填料和任选地非增强填料)0.3和7重量份之间,如0.5和5重量份之间,如0.6和3重量份之间和或甚至0.7和2重量份之间。

[0058] 这些量等于、甚至低于对于LSR常规地使用的量。如下面的实例中所示,这是因为申请人公司已发现,尽管使用了粘稠得多的有机硅基料并且不存在两性共聚物向表面的扩散,但不必增大所加两性共聚物的量。

[0059] HCR基料中两性共聚物的引入包括相对液体组分与具有几乎固体稠度的另一组分的剧烈共混。为获得这两种组分的均匀共混物,可以使用开炼机、密炼机或锥形双螺杆混合器。

[0060] 在一些情况下先自小量的弹性体基料和大量的两性共聚物制备母料可能证明是有用的。此含高浓度共聚物的母料通常易于引入到基料的剩余部分中。

[0061] 当工艺的阶段(b)为挤出阶段或包括挤出阶段时,两性共聚物与HCR有机硅基料的共混可在引入到挤出机中之前进行。当HCR基料为双组分基料时,两种组分A(反应物)和B(催化剂)的共混原则上将在向HCR基料中引入两性共聚物的此相同阶段(a)过程中并通常在将均匀共混物引入到挤出机中之前进行。

[0062] 为防止共混物在挤出机中在因压力的施加而生成的热的影响下过早交联,挤出机通常包括冷却系统,其使得可以使挤出的组合物的温度稳定在例如10-40℃范围,通常是30℃附近。

[0063] 如引言中所解释,HCR基料的使用在制造由有机硅制成的异型元件如管的工艺情况下特别有利。这是因为在模头出口处异型元件应保持其形状并且材料不得流动。在工艺的一个特别的实施例中,阶段(b)因此为异型元件如管的挤出阶段或包括异型元件如管的挤出阶段。

[0064] 当在使用异型元件的过程中不是其所有表面均暴露于含蛋白质的液体时,可以设

想通过共挤出的制造。例如,对于用于饮料分配机的有机硅管,情况就是这样,其中仅其内表面将与包含蛋白质的液体如牛奶接触。此时,从经济的角度出发,可能有利的是共挤出形成管的内部的如上所述亲水化HCR基料和形成管的外部的不同组合物。

[0065] 在本发明的工艺的一个特别的实施例中,阶段(b)因此为阶段(a)中获得的均匀共混物与有机聚合物的至少一种其它组合物的共挤出阶段,此其它组合物可以是热塑性或热固性的。

[0066] 所述有机聚合物通常为弹性体,在一个特别的实施例中为有机硅。

[0067] 为保证两个层之间的好相容性和防止分层,特别有利的是选择来自无两性共聚物的可热固化HCR有机硅基料的共挤出有机聚合物。在一个示例性的实施例中,亲水化内层和外层中的HCR基料相同。

[0068] 然而,本发明不严格限制于挤出工艺。这是因为其可通过模制工艺例如通过压缩模制或通过转移模制有利地制造非异型元件的能够与包含蛋白质的液体接触的件,例如用于连接或固定所述管的件。

[0069] 加热阶段(c)在已知的装置中进行,例如通过用在近红外区的辐射进行辐射加热或通过用热空气对流加热。加热阶段(c)的持续时间通常介于1和30分钟之间,如2和15分钟之间和或甚至3和10分钟之间。

[0070] 在根据本发明的工艺的一个实施例中,成型阶段(b)后紧跟着交联阶段(c);换句话说,在阶段(b)的结束和阶段(c)的开始之间经过的时间不超过2分钟、特别地不到1分钟、更特别地不到30秒。

[0071] 当成型阶段不通过挤出而通过模制来进行时,阶段(b)和(c)可同时进行,例如当均匀共混物被引入到预热至固化温度的模具中时。

[0072] 当使用的HCR基料为可通过铂催化的硅氢化交联的双组分基料时,后固化阶段可短得多,甚至是多余的。

[0073] 另一方面,当HCR基料为单组分基料时,后固化可通过在160和210°C之间的温度下加热2至24小时来进行。

[0074] 本发明的另一主题为可通过本发明的工艺获得的由固化的有机硅制成的件。

[0075] 申请人公司认为,根据本发明的工艺制造的由有机硅制成的件相对于自LSR有机硅基料获得的现有技术有机硅件是新颖的。这是因为,由于根据本发明的工艺通常不使两性共聚物分子向件的表面的实质性迁移成为可能,故所述共聚物将均匀分配在件的本体中而不是像通过显著较低粘度的弹性体基料的交联获得的现有技术的件那样集中于后者的表面处。

[0076] 通过本发明的工艺获得的有机硅件不都呈现出明显的亲水性。它们中的大多数的接触角(座滴试验)为大约90-100°。然而,与完全无两性共聚物的参考例(Sanitech Ultra)相比,制备的所有样品均呈现出大大降低的蛋白质亲和性。

[0077] 发现在所有情况下蛋白质的吸附均减少不止80%,在大多数情况下不止90%,甚至不止95%。如下文在实例中将示出的,令人惊奇的是,吸附的此减少看起来不与表面的亲水性成比例。

[0078] 最后,本发明的一个主题为一种包括至少一个如上所述由有机硅制成的件的的设备。该设备,如电气设备,设计为使得在设备的运行过程中所述由有机硅制成的件的表面与



包含蛋白质、微生物或促进微生物的生长的物质的水性液体接触。

[0079] 所述设备有利地为用于取样、泵送、传送和/或分配液体的电气设备,其设计为使得在设备的运行过程中所述由有机硅制成的件的表面与包含蛋白质、微生物或促进微生物的生长的物质的水性液体接触。

[0080] 在一个示例性的实施例中,所述设备为分配热饮料或冷饮料的饮料分配机。

[0081] 在另一个示例性的实施例中,所述设备为咖啡机,其中由有机硅制成的件容易与包含蛋白质的水性液体如牛奶接触。

[0082] 实例

[0083] 使用开炼机将Sanitech Ultra的双组分HCR基料(铂催化基料)的两个组分混合5分钟,随后以下面指定的量(1%或3%,相对于弹性体基料的重量而言)加入两性共聚物(A至I)并再次进行混合5分钟。

[0084] 以内径6.4mm、外径9.6mm的连续管的形式挤出如此获得的均匀共混物。在模头出口后立即于165℃下加热挤出物大约一分钟并切割成长度为22cm的段,再将其于温度为165℃或200℃的恒温控制烘箱中加热2小时。

[0085] 根据座滴法对另行通过模制制备的平整样品测定每一材料与水的接触角。下表中示出的值为在300秒后读取的那些。

[0086] 为评价表面对蛋白质的亲和性,使加热至85℃的牛奶与硬水(20dH)的混合物(70/30)间歇性地通过管,用时8小时(30秒的牛奶流与2.5分钟的空气相交替)。在此时间段结束时,不冲洗管的内面而是仅用空气的射流去掉可能的残滴。通过超声使吸附的蛋白质脱离(5cm管在10ml水中)并然后根据Bradford试验在水性上清液中定量地测定。

[0087] 受试的PDMS-PEG两性共聚物为如下:

[0088] A:Di-1010(Siltech)-ABA嵌段共聚物, $M_w=1800\text{g/mol}$ ,粘度大约20mPa.s

[0089] B:CR 1115(Siltech)-ABA嵌段共聚物,粘度大约5000mPa.s

[0090] C:Di-5018-F(Siltech)-ABA嵌段共聚物, $M_w=6200\text{g/mol}$ ,粘度大约12000mPa.s

[0091] D:HJ2-708(Siltech)-PEG-接枝PDMS-粘度大约1800mPa.s

[0092] E:Coat-0-Sil 7608(Momentive)-具有包含6至9个环氧乙烷单元的亲水尾的三(二甲基硅氧烷)

[0093] F:Coat-0-Sil 7602(Momentive)-PEG-接枝PDMS- $M_w=3000\text{g/mol}$ ,粘度大约100mPa.s

[0094] G:Coat-0-Sil 77(Momentive)-具有包含6至9个环氧乙烷单元的亲水尾和甲氧基端基的三(二甲基硅氧烷)

[0095] H:500W Additive(Dow Corning)-具有包含6至9个环氧乙烷单元的亲水尾和乙酰基端基的三(二甲基硅氧烷)

[0096] I:SiH6185.0(Gelest)-具有包含6至9个环氧乙烷单元的亲水尾的三(二甲基硅氧烷)

[0097] 下表中与在未添加亲水共聚物的情况下制得的Sanitech Ultra 50管(对照样)相比较地示出了通过座滴法(300s)对平整样品测得的接触角和8小时后吸附的蛋白质的量。

[0098]

	两性共聚物的量	后固化温度	300s 时测得的接触角	吸附的蛋白质的量 (μg/管)	吸附量的减少
对照样	-----		105	735	---
A	3%	165°C	71	145	80%
B	3%	165°C	92	13.2	98%
C	3%	165°C	92	13.2	98%
D	3%	165°C	87	39.6	95%
E	3%	165°C	67	22	97%
F	3%	165°C	50	22	97%
G	3%	165°C	79	57.2	92%
H	3%	165°C	23	57.2	92%
I	3%	165°C	15	22	97%
D	3%	200°C	90	13.2	98%
G	3%	200°C	73	26.4	96%
C	3%	200°C	79	26.4	96%
I	3%	200°C	69	83.6	89%
G	1%	200°C	98	206.8	72%
C	1%	200°C	98	149.6	79%
I	1%	200°C	95	220	70%
C	2.5%	200°C	99	37	95%

[0099] 这些实例表明,向HCR中引入小量的PDMS-PEG两性共聚物有效地减少有机硅管的壁上蛋白质的吸附并且独立于根据座滴法测得的接触角地实现此作用。在1%的两性共聚物下的效果(吸附的蛋白质的量减少大约70-80%)小于在3%下(吸附的蛋白质的量减少

90%和更多)。在200℃下后固化2小时不会不利地影响所观察到的效果,这表明不存在引入的两性共聚物的热分解。