

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

F16L 11/04 (2006.01)

B32B 1/08 (2006.01)

B32B 25/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03809535.1

[45] 授权公告日 2010 年 2 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100587304C

[22] 申请日 2003.4.9 [21] 申请号 03809535.1

[30] 优先权

[32] 2002.4.9 [33] JP [31] 107135/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/004534 2003.4.9

[87] 国际公布 WO2003/085309 日 2003.10.16

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.28

[73] 专利权人 株式会社三之星

地址 日本大阪府

[72] 发明人 林耕司 北川晓直

[56] 参考文献

JP2001-193659A 2001.7.17

JP10-52885A 1998.2.24

WO01/65161A1 2001.9.7

JP11-199739A 1999.7.27

JP2-36365B 1990.8.16

JP9-66570A 1997.3.11

审查员 李丹丹

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈 昕

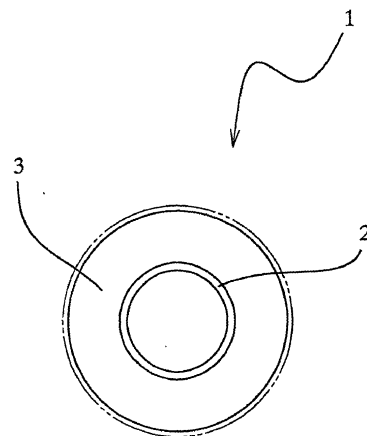
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称

多层管

[57] 摘要

多层管，其由管母材(3)和层合于该管母材(3)内面的被覆层(2)构成，其中管母材(3)的硬度为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA40 以上、HDA70 以下，由橡胶相和结晶相组成的氟橡胶类热塑性弹性体构成；上述被覆层(2)为上述氟橡胶类热塑性弹性体和硬度为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA70 以上、HDD80 以下的偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物的混合物。



1、多层管，其由管母材和层合于该管母材内面或外面的被覆层构成，其中管母材的硬度为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA40 以上、HDA70 以下，由橡胶相和结晶相组成的氟橡胶类热塑性弹性体构成；上述被覆层为上述氟橡胶类热塑性弹性体和硬度为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA70 以上、HDD80 以下的偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物的混合物，上述橡胶相是偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物的分子量 30000 ~ 1200000 的聚合物链段。

2、权利要求 1 所述的多层管，其中上述被覆层的混合比例为 1:1。

3、权利要求 1 所述的多层管，其中上述被覆层的硬度为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA70 以上、HDD80 以下。

4、权利要求 1 所述的多层管，其中，在上述管母材没有层合被覆层的侧面上层合有非粘接性的氟树脂。

5、权利要求 1 所述的多层管，其中，在上述管母材没有层合被覆层的侧面上层合有以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA40 以上、HDA70 以下的由橡胶相和结晶相构成的氟橡胶类热塑性弹性体和硬度为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA70 以上、HDD80 以下的偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物的混合物。

6、多层管，其由管母材和层合于该管母材内面的被覆层构成，其中上述母材和被覆层由硬度为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA40 以上、HDA70 以下，由橡胶相和结晶相的共聚物构成的氟橡胶类热塑性弹性体，和硬度为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA70 以上、HDD80 以下的偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物的混合物构成，并且管母材的三元共聚物的重量百分比比被覆层的三元共聚物的重量百分比小。

7、权利要求 1 或 6 所述的多层管，其中上述混合物含有 80 重量%以下的氟橡胶类热塑性弹性体。

8、权利要求 1 或 6 所述的多层管，其中上述被覆层的厚度为管母材厚度的 0.5~70%。

多层管

技术领域

本发明涉及用作输送液体或气体的管子的多层管。

技术背景

近年来，伴随着产业的发展，需要耐药品性、耐油性、耐溶剂性、耐热性等优异且柔软的管子。另一方面，按照该需求也进行了各种研究，例如，本申请人在特开平 10-052885、特开 2001-193659 中公开了以氟橡胶或氟橡胶类热塑性弹性体为原料的柔软的管子。

根据特公平 02-36365 中公开的技术，氟橡胶类热塑性弹性体由结晶相和橡胶相构成，其结晶相使用了偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物或乙烯-四氟乙烯共聚物等，橡胶相使用了偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物等。上述结晶相和橡胶相具有所谓嵌段共聚的结构，在结晶相的熔点以下体现出结晶相成为物理交联点的成型体的强度。在结晶相的熔点以上结晶溶解，整体成为流动状态，因此可以容易地进行挤出成型、注射成型、压缩成型等加热成型加工，可以制得各种形状的成型品。即，氟橡胶类热塑性弹性体的机械强度、耐药品性极其优异，而且，与一般的氟橡胶不同，由于不含有碳粉末、受酸剂、硫化剂等添加剂，因而溶出少，并且透明性也优异。

此外，氟橡胶类热塑性弹性体，通过对成型品照射电离性放射线，在通常添加到氟橡胶等的交联剂不存在的情况下可以进行交联，通过该处理，强度、压缩永久形变、耐热温度等物性进一步提高。

但是，该氟橡胶类热塑性弹性体的成型体表面具有粘连性（容易相互粘接或与其他物体粘附的性质），有时产生各种各样使用上的问题。

对于这些问题，本申请人在特开 2001-193659 中公开了由母材和非粘接层构成的多层管，其中母材由氟橡胶类热塑性弹性体构成，非粘接层由粘连性小的氟树脂材料构成。但是，由于上述非粘接层比上述母材

硬，因此如果使非粘接层变厚则整体的柔软性丧失，相反如果使非粘接层变薄，在输送液体、气体时若施以高压，则管子膨胀，或者由于非粘接层的弹性率低则产生褶皱。

此外，本申请人在特开平 11-199739 中公开了对由氟橡胶类热塑性弹性体和氟树脂材料构成的共聚物加热混炼而得到的材料。该复合体也不能同时满足耐压性、柔软性。在维持以往管子特性的情况下，作为整体同时使管子具有耐压性和柔软性在技术上是相反的。在管式泵用管、套管节流阀用管、送液-送气用管、或具有打印机、绘图机、分配器等可动部分的机器领域中，需要粘连性少，而且同时具有耐压性和柔软性的管子。

本发明以提供多层管为技术课题，该多层管与以往的多层管相比，在保持柔软性、耐药品性的同时，管内面的粘连性更少，整体对送液、送气时的内压具有耐压性。

发明内容

本发明的多层管，其特征在于：其由管母材和层合于该管母材内面或外面的被覆层构成，其中管母材的硬度为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA40 以上、HDA70 以下，由橡胶相和结晶相组成的氟橡胶类热塑性弹性体构成；上述被覆层为上述氟橡胶类热塑性弹性体和硬度为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA70 以上、HDD80 以下的偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物的混合物。

本发明的多层管的第 2 形态，其特征在于：其由管母材和层合于该管母材内面或外面的被覆层构成，其中管母材由橡胶相和结晶相组成的氟橡胶类热塑性弹性体构成；上述被覆层为氟橡胶类热塑性弹性体和乙烯-四氟乙烯（ETFE）或偏氟乙烯（PVDF）的混合物。

此外，本发明的多层管的第 3 形态，其特征在于：其由管母材和层合于该管母材内面或外面的被覆层构成，其中管母材由橡胶相和结晶相组成的氟橡胶类热塑性弹性体构成；上述被覆层为乙烯-四氟乙烯（ETFE）或偏氟乙烯（PVDF）。

在这些多层管中，优选上述管母材的硬度为以 JIS K 7215 为基础测

定的 HDA40 以上、HDA70 以下，上述被覆层的硬度为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA70 以上、HDD80 以下。

本发明的多层管的第 4 形态，其特征在于：其管母材和层合于该管母材内面的被覆层由硬度为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA40 以上、HDA70 以下，橡胶相和结晶相的共聚物构成的氟橡胶类热塑性弹性体（A），和硬度为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA70 以上、HDD80 以下的非粘接性氟树脂（B）的混合物构成，并且管母材的三元共聚物（B）的重量百分比比被覆层的三元共聚物（B）的重量百分比小。

在本发明的第 1~3 形态的多层管中，优选在上述管母材没有层合被覆层的侧面上层合非粘接性的氟树脂，优选在上述管母材没有层合被覆层的侧面上层合以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA40 以上、HDA70 以下、由橡胶相和结晶相构成的氟橡胶类热塑性弹性体和硬度为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA70 以上、HDD80 以下的偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物的混合物。

在上述任一多层管中，优选上述混合物含有 80 重量%以下氟橡胶类热塑性弹性体。此外，优选上述氟橡胶类热塑性弹性体的橡胶相为偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物。此外，优选上述被覆层的厚度为管母材厚度的 0.5~70%。

上述硬度是根据 JIS K 7215（1986）塑料的肖氏硬度试验方法测定的值。肖氏硬度可以使用高分子计器株式会社制硬度计，安装固定到硬度计保持台上，分别测定 A 硬度（HDA）、D 硬度（HDD）。试料可以使用例如将 4 片 2mm 厚的压片重合而形成的物品。

本发明的多层管在管母材和被覆层中均含有氟橡胶类热塑性弹性体，因此二层间的熔融粘接性高，即使在非常严酷的条件下也不会剥离。

由于被覆层为氟橡胶类热塑性弹性体和为非粘接性的氟树脂材料的偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物的混合物，因此可以抑制管的粘连性。特别是当管的内面设置被覆层时，可以抑制管内面的粘连性，并且对于送液、送气的流动体而言，耐热性、耐油性、耐药品性优异。此外，由于上述混合物的弹性率比较高，因此耐弯曲等强，其内面不易

产生褶皱。即，通过与氟橡胶类热塑性弹性体构成的管母材组合，可以维持作为用于输送流体或气体的管所要求的柔软性、耐压性以及耐久性。此外，当管的外面设置被膜层时，外面不易粘附灰尘、垃圾等污物，此外，可以避免与多层管周边的其他物质粘接等。

该管母材和被覆层均为透明，即使将两者混合也不会使其透明性失去。因此，通过添加色素，可以制造与用途相适应的着色多层管。此外，由于添加碳使管主体变黑，可以生成紫外线（光）固化性流动体用的多层管。

作为上述管母材的氟橡胶类热塑性弹性体（A），作为其结晶相，为选自偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯三元共聚物、3,3,3-三氟丙烯-1、2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙烯-1 或全氟烷基乙烯基醚的分子量 3000~400000 的聚合物链段，作为其橡胶相，为选自偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物或全氟烷基乙烯基醚-四氟乙烯-偏氟乙烯三元共聚物的分子量 30000~1200000 的聚合物链段。其结晶相和其橡胶相的重量比为 5~60：40~95。

上述被覆层的混合物，作为氟橡胶类热塑性弹性体，优选上述物质。此外，优选偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物的重量比为偏氟乙烯 10~35 摩尔%、六氟丙烯 10~30 摩尔%、四氟乙烯 35~70 摩尔%。此外，被覆层的混合物，其硬度优选为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA70 以上、HDD80 以下。由于作为管子具有可挠性、在弯曲等严酷条件下也不易与管母材剥离，因此特别优选其硬度为 HDA70 以上、HDD60 以下。

本发明的多层管的第 2 形态，作为被覆层使用氟橡胶类热塑性弹性体和为非粘接性氟树脂的乙烯-四氟乙烯（ETFE）或偏氟乙烯（PVDF）的混合物，因此其二层间的熔融粘接度高。此外，优选这些 ETFE 或 PVDF 的熔点接近，能与氟橡胶类热塑性弹性体均匀混合。此外，由于 ETFE、PVDF 的耐药品性、非粘接性高，因此优选作为管的原材料。

本发明的多层管的第 3 形态，作为被覆层使用和氟橡胶热塑性弹性体的熔点接近的 ETFE 或 PVDF，因此其熔融粘接容易，熔融粘接度高。

当上述管母材的硬度为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA40 以上、HDA70 以下, 上述被覆层的硬度为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA70 以上、HDD80 以下时, 可以使二层的熔融粘接进一步牢固。

本发明的多层管的第 4 形态, 管母材和被覆层均由氟橡胶类热塑性弹性体和偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物的混合物构成, 因此其两层间的熔融粘接性更高, 不会剥离。此外, 由于能够抑制两层的粘连性, 因此对于送液、送气的流动体而言, 耐热性、耐油性、耐药品性优异, 并且外面不易粘附灰尘、垃圾等污物。

此外, 在氟橡胶类热塑性弹性体构成的管母材没有层合被覆层的侧面层合非粘接性的氟树脂、或以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA40 以上、HDA70 以下由橡胶相和结晶相构成的氟橡胶类热塑性弹性体和硬度为以 JIS K 7215 为基础测定的 HDA70 以上、HDD80 以下的偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物的混合物时, 可以抑制管的内外面的粘连性。此外, 这些材料与管母材的熔融粘接性也高, 因此优选。

上述混合物含有 80 重量%以下氟橡胶类热塑性弹性体时, 可以得到具有柔软性、耐压性且粘连性小的被覆层。如果氟橡胶类热塑性弹性体超过 80 重量%, 粘连性增高, 另外, 耐压性也降低。

当上述氟橡胶类热塑性弹性体的氟橡胶相为偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物时, 生成其被覆层的混合物时, 由于双方的熔点接近, 因此其混合容易。而且二层间的熔融粘接性也非常高。

通过使上述被覆层的厚度为管母材厚度的 0.5~70%, 可以制备具有柔软性和耐久性两者的多层管。当被覆层的厚度不足管母材厚度的 0.5% 时, 被覆层的强度降低, 被覆层的粘接变弱, 容易剥离。而且管整体的耐压性也降低。当被覆层的厚度比管整体厚度的 70% 大时, 管整体的柔软性丧失。特别是当被覆层的厚度薄到管整体厚度的 0.5~5% 时, 不仅不使柔软性丧失, 而且粘连性减小。因此适于需要管式泵、套管节流阀用等的要求柔软性的管。此外, 当被覆层的厚度厚到管母材厚度的 50~70% 时, 不仅可以保持柔软性, 而且使耐压性大大提高, 粘连性也不恶化。因此适于需要用于送液、送气等的可挠性, 同时需要耐压性的

管。

附图说明

图 1 为本发明一实施例的多层管的截面图。

图 2 为用于成型图 1 的多层管的挤出模具的截面图。

具体实施方式

图 1 表示本发明的多层管的一实施例。多层管 1 由管母材 3 和被覆层 2 构成。

为上述被覆层 2 的材料的混合物是将氟橡胶类热塑性弹性体和氟树脂加热混炼而混合。加热温度为氟橡胶类热塑性弹性体的熔点、或偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物的熔点两者高的一方以上，优选在不产生热分解的温度下进行。

多层管 1 可以用挤出机制造。将为管母材 3 的材料的氟橡胶类热塑性弹性体熔融，用第 1 挤出机进行挤出，将为被覆层 2 的材料的上述混合物熔融，用第 2 挤出机进行挤出。分别挤出到共通的模具中，在合流部管母材 3 和被覆层 2 熔融粘接，从出口被挤出。优选用水冷或空冷对其进行冷却，用拉伸机进行拉伸制造。

氟橡胶类热塑性弹性体和偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物具有利用放射线进行交联的性质，因此在通过挤出成型等形成多层管 1 后，优选照射放射线使其交联。由此改善机械性能。适于放射线交联的射线能量优选 5~500kGy 的范围。如果为 5kGy 以下，放射线交联的效果弱，如果为 500kGy 以上，有可能招致材料的降解。

此外，如图 1 的想象线所示，也可以将氟橡胶类热塑性弹性体和偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物的混合物层合于管母材上。在这种情况下，可以避免管之间或与管周边机器等的粘接，而且可以抑制管的污浊等。

实施例

[实施例 1]

[多层管的成型]

使用图 1 所示的多层管作为实施例 1。作为管母材 3 的氟橡胶类热

塑性弹性体(A)，使用 Daiel 热塑性氟橡胶 T-530，作为被覆层 2 的混合物的偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物(B)，使用 THV-500G。被覆层 2 是将氟橡胶类热塑性弹性体(A)和偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物(B)以 1:1 的比例混合。

图 2 表示用于成型图 1 的多层管 1 的挤出模具的截面。料筒直径：40mm、L/D: 25 的挤出机与模具的管母材材料入口 11 连接，在温度 260℃下熔融的氟橡胶类热塑性弹性体(A)被从管母材材料入口 11 注入，通过管母材材料流路 12。此外，料筒直径：30mm、L/D: 25 的挤出机与模具的被覆层材料入口 13 连接，在温度 260℃下熔融的氟橡胶类热塑性弹性体(A)和偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物(B)的混合物被从被覆层材料入口 13 注入，通过被覆层材料流路 14。在合流部 15，管母材材料和被覆层材料熔融粘接，多层管 1 从模具出口 16 挤出，该多层管 1 的管母材 3 为氟橡胶类热塑性弹性体(A)，被覆层 2 为氟橡胶类热塑性弹性体(A)和偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物(B)的共混物。使被覆层 2、管母材 3 的厚度分别为 0.2mm、0.8mm。

[比较例 1]

使用图 1 所示的多层管作为比较例 1。作为管母材 3 的氟橡胶类热塑性弹性体(A)，使用大金工业(株) Daiel 热塑性氟橡胶 T-530(硬度 HDA67)，被覆层 2 使用氟树脂(B)的三元共聚物、住友スリーエム(株) THV500G(硬度 HDA92~93)。其成型方法采用上述方法进行。

<物性评价>

使用上述多层管，测定耐压性、最小弯曲半径等物性。其结果示于表 1。耐压性是将管的一端截住，从另一端施加压力时，表示管开始变形的压力。弯曲半径 R 是将管弯曲成 U 字型时，表示弯曲部分尖端产生破裂时的半径。弯曲时有无褶皱，观察将管弯曲成上述弯曲半径 R 时管内面有无褶皱。没有发现褶皱时用“○”表示，出现褶皱时用“×”表示。

表 1

	耐压 (MPa)	弯曲半径 R (mm)	弯曲时褶皱
实施例 1	0.8	7.5	○
比较例 1	0.6	9.0	×
(A) 单体	0.2	6.0	○

如表 1 所示, 在实施例 1 中, 即使在弯曲半径最小的严酷条件下, 弯曲时也没有发现褶皱。此外, 实施例 1 在耐压性上也显示出最好的结果。

<试验方法>

然后, 作成硬度为 JIS A67, 厚 0.5mm 的氟橡胶类热塑性弹性体片和厚 0.5mm 的合成树脂片, 将 2 片重合, 升温到熔点以上, 进行加压粘接。此外, 作为氟橡胶类热塑性弹性体, 与上述相同, 使用大金工业 (株) Daiei 热塑性氟橡胶 T-530 (硬度 HDA67)。此外, 作为合成树脂片的材料, 使用以下材料。将这两层片冷却后, 进行片的剥离试验, 测定氟橡胶类热塑性弹性体和各种合成树脂的粘接度。其结果示于表 2。

[实施例 2]

硬度为 JIS D55 的乙烯-四氟乙烯 (ETFE)。

[实施例 3]

硬度为 JIS D75 的偏氟乙烯 (PVDF)。

[实施例 4]

硬度为 JIS A67 的氟橡胶类热塑性弹性体和硬度为 JIS A91 的偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物分别以 50 重量%混合而得到的硬度为 JIS A83 的混合物。

[实施例 5]

硬度为 JIS A67 的氟橡胶类热塑性弹性体和硬度为 JIS D55 的 ETFE 分别以 50 重量%混合而得到的硬度 JIS A86 的混合物。

[实施例 6]

硬度为 JIS A67 的氟橡胶类热塑性弹性体和硬度为 JIS D75 的

PVDF 分别以 50 重量%混合而得到的硬度为 JIS D55 的混合物。

[比较例 2]

硬度为 JIS A91 (JIS D50) 的偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物。

[比较例 3]

硬度为 JIS D55 的聚乙烯 (PE)。

[比较例 4]

硬度为 JIS A67 的氟橡胶类热塑性弹性体和硬度为 JIS D55 的聚乙烯分别以 50 重量%混合而得到的硬度为 JIS A85 的混合物。

表 2

	结果
实施例 2	材料破坏 (粘接力优于材料的强度)
实施例 3	界面剥离 (0.2N/mm)
实施例 4	材料破坏 (粘接力优于材料的强度)
实施例 5	材料破坏 (粘接力优于材料的强度)
实施例 6	界面剥离 (0.2N/mm)
比较例 2	材料破坏 (粘接力优于材料的强度)
比较例 3	界面剥离 (0.1N/mm 以下)
比较例 4	界面剥离 (0.1N/mm 以下)

如表 2 所示, 含有偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、乙烯-四氟乙烯 (ETFE) 或偏氟乙烯 (PVDF) 的合成树脂片显示出与氟橡胶类热塑性弹性体片的良好粘接性。

图1

