



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108352213 A

(43)申请公布日 2018.07.31

(21)申请号 201680063652.7

(22)申请日 2016.10.27

(30)优先权数据

62/250206 2015.11.03 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.04.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/059022 2016.10.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/079018 EN 2017.05.11

(71)申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72)发明人 L.P. 罗兰德

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 王伦伟 周齐宏

(51)Int.Cl.

H01B 3/34(2006.01)

C08K 5/103(2006.01)

H01B 7/29(2006.01)

C11C 3/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页
按照条约第19条修改的权利要求书1页

(54)发明名称

由相变材料制成的缆线

(57)摘要

一种相变材料(PCM)可用于多种应用以及装置的热管理,所述应用例如汽车、建筑物、包装、衣服、以及鞋类,所述装置例如金属线以及缆线。本文所描述的缆线包含芯以及包绕该芯的PCM层。该PCM层包含PCM组合物,该组合物进而包含1,3-丙二醇脂肪酸酯。该芯由天然或合成聚合物材料或金属制成的纱线、股线或金属线组成。

1. 一种包含芯以及包绕该芯的PCM层的缆线,其中,该PCM层由PCM组合物组成,并且
 - a) 该PCM组合物是生物基的;并且
 - b) 该芯由包含聚合物材料或金属的长丝、纱线、股线或金属线组成。
2. 如权利要求1所述的缆线,其中,该PCM组合物是1,3-丙二醇脂肪酸酯。
3. 如权利要求1或权利要求2所述的缆线,其中,该PCM组合物包含1,3-丙二醇二山嵛酸酯或1,3-丙二醇二棕榈酸酯。
4. 如任一前述权利要求所述的缆线,其中,该长丝、纱线、股线或金属线包含聚酰胺、聚对苯二甲酰对苯二胺或铜。
5. 如任一前述权利要求所述的缆线,其中,PCM的量基于该缆线总重量为至少70重量百分比。
6. 如任一前述权利要求所述的缆线,其中,该缆线具有3至6mm的直径。
7. 如任一前述权利要求所述的缆线,进一步包含一个或多个保护聚合物层。
8. 如权利要求7所述的缆线,其中,该一个或多个保护聚合物层中的至少一个包含离聚物与聚酰胺的共混物。
9. 如权利要求7或权利要求8所述的缆线,其中,该一个或多个保护聚合物层具有50至600 μm 的厚度。
10. 如任一前述权利要求所述的缆线在热管理中的用途。
11. 如任一前述权利要求所述的缆线在汽车工业中的用途。
12. 如任一前述权利要求所述的缆线在电池或潜热电池中的用途。
13. 一种用于制造如权利要求1至9中任一项所述的缆线的方法,所述方法包括以下步骤:
 - a) 提供由聚合物材料或金属制成的纱线、股线或金属线组成的芯;以及
 - b) 将包含1,3-丙二醇脂肪酸酯的PCM组合物挤出到该芯上。
14. 如权利要求13所述的方法,进一步包括以下步骤:将一个或多个保护聚合物层挤出到该PCM组合物以及该芯上。
15. 如权利要求14所述的方法,其中,该保护聚合物包含离聚物与聚酰胺的共混物。

由相变材料制成的缆线

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请根据35U.S.C.§119要求2015年11月3日提交的美国临时申请号62/250,206的优先权,将该临时申请以其全文通过引用结合在此。

技术领域

[0003] 本文提供了一种用于多种应用的热管理的相变材料(PCM),所述应用例如像汽车、建筑物、包装、衣服以及鞋类。具体地,本文中描述了包含PCM的缆线、用于制造这些缆线的方法、以及这些缆线在若干应用中的用途。

背景技术

[0004] 本说明书中引用了若干项专利和出版物以便更全面地描述本发明所涉及的技术发展水平。这些专利和出版物中的每一者的全部披露内容均通过引用结合在此。

[0005] 相变材料(PCM)是在熔化和结晶期间能够吸收和释放大量潜热的潜热储存材料。当材料从固相转变为液相或从液相转变为固相时,发生热能转移。在此类相变期间,该PCM材料的温度保持几乎恒定,该PCM材料周围的空间也是如此,流经该PCM的热量被“截留”在该PCM本身内。在其他熟知的PCM中,经常使用石蜡,因为它的低成本及低毒性。

[0006] 可以将PCM引入由不同材料制成的基质中,或它们可以作为涂层施用。参见例如,U.S.4,003,426、U.S.4,528,328、U.S.5,053,446、U.S.2006/0124892(WO 2006/062610)、WO 98/04644、以及WO 2004/044345。

[0007] 为了在热管理应用中方便地使用PCM,已经将PCM结合到基质聚合物中,这些基质聚合物甚至在高于PCM熔点的温度下吸收和保持该PCM,从而使得有可能将所得PCM复合材料制造成易于安装在壁上的厚片、镶板或其他形状。然而,大多数基质聚合物受制于多种缺陷,例如,有限的PCM吸收容量、或在产品的寿命期通过挤出造成的PCM的实质性损失。对这些问题的部分解决方案已经在WO 2006/062610、WO 2011/143278以及WO 2011/014636中提出。

[0008] 尽管如此,对于含有PCM的材料仍有需要,这些含有PCM的材料提供高热储存容量以及用于最适热交换的高表面接触;在永久暴露于空气下时对从-20℃至130℃的温度并且还还对化学品、尤其是对润滑油或乙二醇具有耐受性;随着时间的推移保持它们的效率;并且提供高热传导率。

发明内容

[0009] 因此,本文提供了包含芯以及包绕该芯的PCM层的缆线,其中,该PCM层由PCM组合物组成,并且其中

[0010] a) 该PCM组合物包含1,3-丙二醇脂肪酸酯;并且

[0011] b) 该芯由天然或合成聚合物材料或金属制成的纱线、股线或金属线组成。

[0012] 优选地,该PCM组合物是生物基的。

[0013] 在优选的实施例中,该PCM组合物包含1,3-丙二醇二山嵛酸酯或1,3-丙二醇二棕榈酸酯或基本上由其组成。

[0014] 优选地,该纱线、股线或金属线是由聚对苯二甲酰对苯二胺(对-芳族聚酰胺)或铜制成。

[0015] 在另一个实施例中,这些缆线进一步包含一个或多个保护聚合物层。优选地这些缆线包含一个保护聚合物层。优选地,该保护聚合物由离聚物和聚酰胺的共混物制成。甚至更优选地,这些缆线包含两个保护聚合物层。优选地,该第一保护聚合物层由离聚物和聚酰胺的共混物制成并且该第二层由选自下组的聚合物制成,该组由以下各项组成:接枝或未接枝的聚丙烯均聚物、接枝或未接枝的聚丙烯共聚物、全氟乙烯-丙烯(FEP)、全氟烷氧基烷烃(PFA)、乙烯-四氟乙烯(ETFE)和/或乙烯-丙烯酸酯橡胶(AEM)。

[0016] 优选地,每个保护聚合物层具有在50与300 μm 之间的厚度。更优选地,当存在两层时,这两层的总厚度是在50与600 μm 之间。

[0017] 优选地,缆线中PCM的量基于该缆线总重量为至少70重量百分比。

[0018] 本发明的优选的缆线具有3至6mm的直径。

[0019] 本文进一步提供了一种用于制造这些缆线的方法。该方法包括以下步骤:

[0020] a) 提供芯,该芯由天然或合成聚合物材料或金属制成的纱线、股线或金属线组成;以及

[0021] b) 将包含1,3-丙二醇脂肪酸酯或基本上由其组成的PCM组合物挤出到该芯上。

[0022] 任选地,该方法进一步包括步骤c),其中,将一种或多种保护聚合物的一个或多个层挤出到该PCM组合物以及该芯上。优选地,将一个保护聚合物层挤出到该PCM组合物以及该芯上。优选地,该保护聚合物由离聚物和聚酰胺的共混物制成。甚至更优选地,将两个保护聚合物层挤出到该PCM组合物以及该芯上。更优选地,该第一层由离聚物和聚酰胺的共混物制成并且该第二层由选自下组的聚合物制成,该组由以下各项组成:接枝或未接枝的聚丙烯均聚物、接枝或未接枝的聚丙烯共聚物、全氟乙烯-丙烯(FEP)、全氟烷氧基烷烃(PFA)、乙烯-四氟乙烯(ETFE)和/或乙烯-丙烯酸酯橡胶(AEM)。

[0023] 缆线可用于热管理中,尤其在汽车应用中。

具体实施方式

[0024] 定义

[0025] 如本文所用,术语“一个/一种(a)”是指一个/一种以及至少一个/一种并且不是必须限制其所指名词是单数的冠词。

[0026] 如本文所用,术语“约”和“为或约”意在意指所讨论的量或值可为指定值或大致一样的某个其他值。该短语意在传达,根据本发明,类似的值产生了等价的结果或效果。

[0027] 如本文所用,术语“丙烯酸酯”意指具有烷基的丙烯酸酯。优选带有的烷基具有1至4个碳原子的丙烯酸酯。

[0028] 如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸、甲基丙烯酸、或丙烯酸和甲基丙烯酸二者。同样,术语“(甲基)丙烯酸酯”意指甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯,并且“聚(甲基)丙烯酸酯”意指从单体或者两种单体的混合物的聚合得到的聚合物。

[0029] 如本文所用,术语“共聚物”是指包含由两种或更多种共聚单体的共聚得到的共聚

单元的聚合物。在这一点上,共聚物可以在本文参考其构成共聚单体或其构成共聚单体的量描述,例如“包含乙烯和18重量百分比的丙烯酸的共聚物”或相似描述。这样的描述可以被认为是非正式的,因为它不涉及共聚单体作为共聚单元;因为它不包括共聚物的常规命名法,例如国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)命名法;因为它不使用以方法限定产品的术语;或者出于另一个原因。如本文所用,然而,参考其构成共聚单体或其构成共聚单体的量的共聚物的描述是指该共聚物含有指定共聚单体的共聚单元(在指定时以指定量)。作为推论由此得出,共聚物不是含有给定量的给定共聚单体的反应混合物的产物,除非在限定的情况下明确说明是这样的。术语“共聚物”可以是指基本上由两种不同的单体的共聚单元组成(二聚物)、或基本上由大于两种不同的单体组成的聚合物(基本上由三种不同的共聚单体组成的三聚物、基本上由四种不同的共聚单体组成的四聚物,等)。

[0030] 此外,聚合物或组合物中的所有组分的量是互补的,即,所有组分的量的总和是整个聚合物组合物的量。例如,当通过指定共聚的共聚单体的重量百分比来描述乙烯共聚物时,共聚的乙烯、共聚的共聚单体、以及其他共聚的共聚单体(如果存在的话)的重量百分比的总和是100wt.%。

[0031] 术语“酸共聚物”是指包含 α -烯烃、 α,β -烯键式不饱和羧酸、以及任选地一种或多种其他适合的共聚单体(例如, α,β -烯键式不饱和羧酸酯)的共聚单元的聚合物。

[0032] 术语“离聚物”是指通过部分地或完全地中和酸共聚物产生的聚合物。

[0033] 本文提供包括芯以及包绕该芯的PCM层的缆线。该PCM层由PCM组合物组成。

[0034] 该PCM组合物包含1,3-丙二醇脂肪酸酯、由其组成或基本上由其组成。

[0035] 更具体地,1,3-丙二醇脂肪酸酯是脂肪酸的1,3-丙二醇酯,其中,每个丙二醇分子已经反应以形成具有一个脂肪酸(“单酯”)或两个脂肪酸(“二酯”)的酯。优选地,该1,3-丙二醇、这些脂肪酸、以及这些脂肪酸的1,3-丙二醇二酯以及单酯是完全生物基的、可再生的和可生物降解的。例如,这些PCM由食品级原料合成。

[0036] 该PCM组合物包含1,3-丙二醇二酯、1,3-丙二醇单酯或1,3-丙二醇二酯与1,3-丙二醇单酯的混合物。

[0037] 可以通过使用过量的脂肪酸和1,3-丙二醇进行直接酯化来生产这些1,3-丙二醇酯。在酯化后,通过蒸馏去除残留的游离脂肪酸和醇。可以将剩余的酯直接应用或例如通过产物的附加蒸馏来进一步纯化,如在WO 08/123845中所描述的。

[0038] 在优选的实施例中,该PCM组合物是生物基的。更具体地,该PCM是以环境友好地方法由生物制品生产的。用于说明,植物油充当脂肪酸的来源,并且通过玉米糖浆的发酵(1,3-丙二醇的生物分离)来生产1,3-丙二醇。该方法比常规的通过化学方法以化石燃料开始来生产1,3-丙二醇使用的能量少40%,并且温室气体的排放量降低了20%(参考:<http://brew.geo.uu.nl/BREWsymposiumWiesbaden11mei2005/WEBSITEBrewPresentations51105.PDF>)。

[0039] 生物基且可再生的1,3-丙二醇可以例如如在W01996/035796中所描述的生产。

[0040] 在另一个实施例中,该1,3-丙二醇二酯是“对称的二酯”。此术语,如本文所用,是指二酯,其中两个相同的脂肪酸与一个单一的1,3-丙二醇分子进行了反应。对称的二酯典型地特征为更规则的晶体堆积。

[0041] 在另一个实施例中,该二酯是“非对称的二酯”。此术语,如本文所用,是指二酯,其

中两个不同的脂肪酸与一个单一的1,3-丙二醇分子进行了反应。通过改变脂肪酸以及二酯的对称性,PCM的熔化温度可以改变并且精细调整。

[0042] 在另一个实施例中,该1,3-丙二醇酯是单酯。总体上,与相应1,3-丙二醇二酯的熔化温度相比,1,3-丙二醇单酯的熔化温度降低。

[0043] 在另一个实施例中,这些酯包含具有2至24个碳原子的链长的脂肪酸(C₃至C₂₅脂肪酸)的反应性残基。优选的链长是8至22个碳原子(C₉至C₂₃脂肪酸)。总体上,具有较高熔化温度的PCM也将具有较高的潜热。同样典型地,脂肪酸的链长越长,其1,3-丙二醇酯的熔化温度越高,并且通过该PCM组合物可以吸收和释放的热量越多。因此,通过改变脂肪酸的链长,有可能改变PCM的特征。

[0044] 这些脂肪酸可以是饱和的或不饱和的脂肪酸,例如但不限于丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、十九烷酸、花生酸、二十一烷酸(heneicosylic acid)、山萘酸、二十三烷酸(tricosylic acid)、二十四烷酸、 α -亚麻酸、亚麻油酸、二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸、亚油酸、 γ -亚麻酸、二高- γ -亚麻酸、花生四烯酸、二十二碳四烯酸、棕榈油酸、十八碳烯酸、二十烯酸(pauullinic acid)、油酸、反油酸、巨头鲸鱼酸、芥酸、神经酸、以及二十碳三烯酸。

[0045] 该PCM组合物可以包含饱和的、不饱和的、直链脂肪酸,或饱和或不饱和的、支链或非支链的脂肪酸的混合物的酯。

[0046] 在优选的实施例中,这些脂肪酸是直链的且饱和的。

[0047] 在更优选的实施例中,该PCM组合物包含以下各项、由其组成、或基本上由其组成:1,3-丙二醇二山萘酸酯或1,3-丙二醇二棕榈酸酯。再次,这些二酯是优选地生物基的。

[0048] 该PCM组合物可以进一步基于该PCM组合物的总重量包含从0.01至15重量百分比、0.01至10重量百分比、或0.01至5重量百分比的一种或多种添加剂,该一种或多种添加剂包括但不限于:增塑剂;稳定剂,包括粘度稳定剂以及水解稳定剂;主要抗氧化剂以及次级抗氧化剂;紫外线吸收剂;抗静电剂;染料、颜料或其他着色剂;无机填充剂;阻燃剂;润滑剂;增强剂例如玻璃纤维以及薄片、合成的(例如,芳族聚酰胺)纤维或浆料;起泡剂或发泡剂;加工助剂(如乙烯共聚物,例如乙烯乙酸乙烯酯(EVA));助滑添加剂;防结块剂例如二氧化硅或滑石;脱模剂;晶种添加剂,用于降低过度冷却的发生;以及粘性树脂。这些添加剂在Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology[柯克·奥思默化工百科全书]中进行了描述。用于1,3-丙二醇酯的热稳定化的适合的抗氧化剂的实例包括例如叔丁基氢醌(TBHQ)、季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)、丁羟甲苯(BHT)、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯以及丙基-3,4,5-三羟基苯甲酸酯。

[0049] 这些添加剂可以通过任何已知的方法结合到该组合物中,例如通过干共混、挤出多成分的混合物、母料技术等。

[0050] 本文提供的缆线包含包绕芯的PCM层以及任选地包绕该PCM层与该芯的一个或多个聚合物层。

[0051] 这些缆线可以通过将该PCM组合物挤出到纱线、股线或金属线上来制造。替代地,缆线可以通过其他方法来制造,如例如将该纱线拉过熔融的PCM组合物或将该纱线浸入熔融的PCM组合物。

[0052] 该纱线、股线或金属线优选地由天然或合成聚合物材料或金属制成。适合的聚合

物材料包括但不限于,棉、聚酯、聚酰胺或聚对苯二甲酰苯二胺(芳族聚酰胺)和/或其混合物或共混物。优选地,该纱线、股线或金属线是由聚对苯二甲酰对苯二胺(对-芳族聚酰胺)或铜制成。一些适合的聚对苯二甲酰对苯二胺(对-芳族聚酰胺)纱线、股线、或金属线可商购自DuPont(杜邦),商标为Kevlar®。

[0053] 在PCM组合物的挤出过程期间,该纱线、股线或金属线的使用允许拉整个缆线而不会由于该PCM材料的弱性或脆性而断裂。包含1,3-丙二醇脂肪酸酯的PCM组合物的使用允许该PCM组合物独自地挤出而不需要其他热塑性聚合物。不希望受理论束缚,假设包含1,3-丙二醇脂肪酸酯的组合物的熔化范围是足以提供适合的并且稳定的熔体粘度地宽的,因此保证了在挤出期间的稳定的过程。

[0054] 优选地,将该PCM组合物进料到金属线涂层挤出生产线并且在高于它的熔点的温度下以希望的厚度挤出到纱线、股线或金属线上。

[0055] 任选地,可以将一个或多个附加层挤出到缆线上,该缆线是通过将该PCM组合物挤出到该纱线、股线或金属线上获得的。聚合物层被优选作为附加层。

[0056] 该缆线的截面不需要是圆形并且可以是任何形状,如由安装在挤出机的出口处的模口的形状所决定。

[0057] 希望缆线中PCM的量尽可能的高,因为组合物的热性能一般直接与PCM组合物中的PCM的浓度成比例。缆线中PCM的量基于该缆线的总重量为至少约70重量百分比、约70重量百分比至约95重量百分比、或约75重量百分比至约85重量百分比。

[0058] 任选地,包含芯和PCM层的缆线进一步包含一个或多个保护聚合物层。该保护聚合物层一般是包绕该PCM层;然而,该保护聚合物层可以插入该PCM层与该芯之间。

[0059] 该保护聚合物可以是任何聚合物;然而,该一种或多种保护聚合物的一个或多个层优选地为缆线提供一些特性,如例如,耐热性、耐化学性、可密封性等。具体地,本文描述的缆线在95°C下暴露于空气、乙二醇或润滑油1000小时后能够弯曲180°而不断裂。另外,保护聚合物优选是该PCM组合物不可透过的。更优选地,该保护层是当PCM组合物处于熔融状态时该PCM组合物不可透过的。优选的保护聚合物包括但不限于:离聚物、聚酰胺、接枝或未接枝的聚丙烯均聚物、接枝或未接枝的聚丙烯共聚物、全氟乙烯-丙烯(FEP)、全氟烷氧基烷烃(PFA)、乙烯-四氟乙烯(ETFE)、具有超过50重量百分比的丙烯酸甲酯含量的乙烯甲基丙烯酸酯共聚物;或这些聚合物中的两种或更多种的混合物或共混物。

[0060] 在一个实施例中,保护聚合物层是由离聚物与聚酰胺的共混物制成的。具体地,该层是由乙酸共聚物的离聚物与聚酰胺的共混物制成的。

[0061] 该离聚物是通过部分地或完全地中和酸共聚物生产的聚合物。适合的乙酸共聚物与离聚物在例如授予Bennison等人的美国专利号7,641,965中被描述。然而,简单地说,该乙酸共聚物包含具有从2至10个碳原子的 α -烯烃的共聚单元;以及约8重量百分比至约30重量百分比、优选地约15重量百分比至约30重量百分比、更优选地约20重量百分比至约30重量百分比、又更优选地约20重量百分比至约25重量百分比、或还更优选地约21重量百分比至约23重量百分比的具有3至8个碳原子的 α,β -烯键式不饱和羧酸的共聚单元。该重量百分比是基于该乙酸共聚物的总重量。优选地,该 α -烯烃包含乙烯;更优选地,该 α -烯键由乙烯组成或基本上由其组成。还优选地,该 α,β -烯键式不饱和羧酸包含(甲基)丙烯酸。更优选地,该 α,β -烯键式不饱和羧酸由(甲基)丙烯酸组成或基本上由其组成。

[0062] 乙烯酸共聚物可以进一步包含一种或多种其他共聚单体的共聚单元,例如具有2至10个碳原子、或优选地3至8个碳原子的不饱和羧酸衍生物或其衍生物。适合的酸衍生物包括酸酐、酰胺、以及酯。酯是优选的衍生物。优选地,酯是 α,β -烯键式不饱和羧酸酯共聚单体并且包括但不限于,丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯以及其组合。

[0063] 乙烯酸共聚物可以通过任何合适的聚合方法来合成。例如,乙烯酸共聚物可以如在美国专利号3,404,134、5,028,674、6,500,888以及6,518,365中所描述来聚合。

[0064] 优选地,如通过ASTM法D1238以190°C和2.16kg测量,该乙烯酸共聚物具有的熔融指数(MI)为约60g/10min或更小、更优选地约45g/10min或更小、又更优选地约30g/10min或更小、或又更优选地约25g/10min或更小,或还更优选地约10g/10min或更小。

[0065] 一些合适的乙烯酸共聚物树脂可商购自特拉华州威尔明顿杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours and Company of Wilmington, DE) (“杜邦(DuPont)”), 商标为Nucrel®。

[0066] 为了获得这些离聚物,将乙烯酸共聚物的羧酸部分的至少一部分进行中和以形成羧酸根基团。基于乙烯酸共聚物的总羧酸含量,将优选约5%至约90%、更优选地约10%至约50%、又更优选地约20%至约50%、或还更优选地约20%至约35%的羧酸基团进行中和。用于中和乙烯酸共聚物的合适的程序的实例在美国专利号3,404,134中也进行了描述。

[0067] 这些离聚物包含阳离子作为羧酸根阴离子的反离子。合适的阳离子包括在合成、加工以及使用该离聚物组合物的条件下是稳定的任何带正电的物种。优选地,阳离子是金属阳离子,这些金属阳离子可以是单价、二价、三价或多价的。两种或更多种阳离子(可以具有不同的价态,例如 Na^+ 与 Zn^{2+} 的混合物、或 NH_4^+ 与 K^+ 的混合物)的组合也是合适的。阳离子更优选地是单价或二价金属离子。还更优选地,这些金属离子选自下组,该组由以下各项组成:钠离子、锂离子、镁离子、锌离子以及钾离子、以及其两种或更多种的组合。还更优选地,这些金属离子选自下组,该组由以下各项组成:钠离子、锌离子、以及其组合。还更优选地,金属离子包含或基本上由锌离子组成。

[0068] 如通过ASTM法D1238以190°C和2.16kg测量,该离聚物优选地具有的MI为约10g/10min或更小、更优选地约5g/10min或更小、或还更优选地约3g/10min或更小、约1.0g/10min或更小、约0.5g/10min或更小、约0.2g/10min或更小、或约0.1g/10min或更小。如通过ASTM法D790(程序A)测量,该离聚物还优选地具有的弯曲模量为大于约40,000psi(276MPa)、更优选地大于约50,000psi(345MPa)、或还更优选地大于约60,000psi(414MPa)。

[0069] 一些合适的离聚物树脂可商购自杜邦公司,商标名为Surlyn®树脂。

[0070] 合适的聚酰胺可以选自半芳香族聚酰胺、脂肪族聚酰胺、以及其共混物(具有从150°C至330°C的熔化温度)。

[0071] 该聚酰胺可以是全脂肪族聚酰胺。全脂肪族聚酰胺树脂可以由脂肪族和脂环族单体如二胺、二羧酸、内酰胺、氨基酸、以及它们的反应性等同物形成。合适的氨基酸包括11-氨基十二烷酸。如本文所使用的,术语“全脂肪族聚酰胺树脂”也包括具有三个或更多个不同的共聚重复单元的全脂肪族聚酰胺、以及两种或更多种全脂肪族聚酰胺树脂的共混物。直链、支链以及环状的单体是合适的。

[0072] 用于合成全脂肪族聚酰胺树脂的合适的二羧酸单体包括,但不限于脂肪族二羧酸,例如像己二酸(C6)、庚二酸(C7)、辛二酸(C8)、壬二酸(C9)、癸二酸(C10)、十二烷二酸(C12)以及十四烷二酸(C14)、以及其两种或更多种的混合物。用于合成全脂肪族聚酰胺树

脂的合适的二胺具有四个或更多个碳原子,并且包括但不限于,四亚甲基二胺、己二胺、辛二胺、癸二胺、2-甲基戊二胺、2-乙基四亚甲基二胺、2-甲基辛二胺;三甲基己二胺、以及其两种或更多种的混合物。

[0073] 全脂肪族聚酰胺树脂的合适实例包括PA6;PA6,6;PA4,6;PA6,10;PA6,12;PA6,14;P 6,13;PA 6,15;PA6,16;PA11;PA 12;PA10;PA 9,12;PA9,13;PA9,14;PA9,15;P 6,16;PA9,36;PA10,10;PA10,12;PA10,13;PA10,14;PA12,10;PA12,12;PA12,13;12,14;以及其共聚物和共混物。全脂肪族聚酰胺树脂的优选实例包括PA6、PA11、PA12、PA4,6、PA6,6、PA,10、PA6,12、PA10,10;以及这些聚酰胺的共聚物与共混物。

[0074] 包含离聚物与聚酰胺的共混物的保护聚合物层可以具有从50至500 μm 、优选从50至250 μm 、且更优选从100至200 μm 的厚度。

[0075] 在另一个实施例中,保护聚合物层包含选自下组的一种或多种聚合物,该组由以下各项组成:接枝或未接枝的聚丙烯均聚物、接枝或未接枝的聚丙烯共聚物、全氟乙烯-丙烯(FEP)、全氟烷氧基烷烃(PFA)、乙烯-四氟乙烯(ETFE)、以及乙烯-丙烯酸酯橡胶(AEM)。

[0076] 该接枝或未接枝的聚丙烯以及接枝或未接枝的丙烯共聚物可以通过用有机官能团(包括酸、酸酐、或环氧官能团)接枝和/或共聚聚丙烯聚合物或单体获得。用于改性聚丙烯的酸与酸酐的实例是:单-、二-或多元羧酸,例如:(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸单乙酯、富马酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、衣康酸酐、马来酸酐以及取代的马来酸酐,例如,二甲基马来酸酐或巴豆酸酐(citrotonic anhydride)、纳迪克酸酐、纳迪克甲基酸酐、以及四氢邻苯二甲酸酐、或是其两种或更多种的组合,其中优选马来酸酐。

[0077] 优选的保护聚合物层包含接枝的丙烯或接枝的丙烯共聚物。一些合适的接枝的聚丙烯与接枝的丙烯共聚物可商购自杜邦公司,商标名为Bynel®。

[0078] 氟聚合物FEP(氟化的乙烯丙烯共聚物)一般是四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物。通常,FEP包含从87重量百分比至94重量百分比的四氟乙烯和从6重量百分比至13重量百分比的六氟丙烯、更优选地从88重量百分比至90重量百分比的四氟乙烯和从10重量百分比至12重量百分比的六氟丙烯,所有这些重量百分比是基于FEP的总重量。

[0079] 氟聚合物PFA(全氟烷氧基共聚物)一般是四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚(例如,全氟丙基乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚或全氟甲基乙烯基醚)的共聚物。通常,PFA包含从90重量百分比至98或99重量百分比的四氟乙烯和从1或2重量百分比至10重量百分比的全氟丙基乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚或全氟甲基乙烯基醚。更优选地从92重量百分比至97重量百分比的四氟乙烯和从3重量百分比至8重量百分比的全氟丙基乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚或全氟甲基乙烯基醚,所有这些是基于PFA的总重量。

[0080] 氟聚合物ETFE(乙烯-四氟乙烯共聚物)一般是乙烯与四氟乙烯的共聚物。通常,ETFE包含从15重量百分比至25重量百分比的乙烯和从75重量百分比至85重量百分比的四氟丙烯、更优选地从15重量百分比至20重量百分比的乙烯和从80重量百分比至85重量百分比的四氟丙烯,所有这些重量百分比是基于ETFE的总重量。

[0081] 乙烯丙烯酸酯橡胶(AEM)是乙烯与(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物的可固化的组合物。术语“可固化的”表示可以通过化学反应或辐射进行交联的材料。该可固化的组合物可以通过任何合适的手段或通过固化剂进行固化,例如,像化学添加剂或辐射。基于AEM的总重量,AEM可能含有至少45重量百分比的(甲基)丙烯酸烷基酯、优选地从45重量百分比至70

重量百分比、更优选地从55重量百分比至65重量百分比。该(甲基)丙烯酸烷基酯可以选自以下项中:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯以及(甲基)丙烯酸丁酯,并且优选(甲基)丙烯酸甲酯。

[0082] 乙烯丙烯酸酯橡胶或AEM可商购自杜邦公司,商标为VAMAC®。

[0083] 本发明的缆线可用于若干应用中,其中热管理是需要的。虽然建筑物内部的温度管理是最相关的应用之一,该PCM组合物也可用于汽车应用(例如用于潜热电池,或车辆的电池、车顶和座位的热管理);通风管道中的空气过滤器;空调;运输应用;食品包装(保持食物冷藏或温暖);医疗包装(例如器官或疫苗运输);服装、衣服以及运动装的织造与非织造织物;鞋类;树包裹物;把手(例如,工具、运动用品以及车辆上);垫层;地毯;木复合材料;电缆;以及用于热介质(包括水)的塑料管。

[0084] 特别优选的应用是汽车的潜热电池,其中发动机在运行时能量储存在本发明的缆线中,并且其中在必要时这些缆线能够释放储存的能量(例如用于在冷环境或冬季中启动)。这种能量释放允许降低润滑油和冷却流体的粘度并且最终导致较低的燃料消耗以及降低的CO₂排放量。

[0085] 提供以下实例以进一步详细地描述本发明。阐述具体实施例和目前考虑用于实施本发明的优选方式的这些实例旨在说明而非限制本发明。

[0086] 实例

[0087] 实例1:被包封在PA6-离聚物涂层中的包封的PCM缆线

[0088] 在第一步骤中,将1,3-丙二醇二山嵛酸酯的粉末进料到金属线涂层挤出生产线并且在72°C温度下且以1.675mm的厚度挤出到具有250 μ 直径的铜线上从而形成具有3.6mm直径的缆线。

[0089] 在第二步骤中,将60重量百分比的PA6与40重量百分比的离聚物(甲基丙烯酸共聚物,用锌中和)的熔融共混物在250°C温度下使用另一条金属线涂层生产线进行挤出。将具有200 μ m厚度的离聚物/PA共混物的涂层施用到该3.6mm直径的缆线上。该最终包封的PCM缆线具有大约4mm的直径。

[0090] 从该4mm缆线上切割样品(10cm长)。每个样品的两端在250°C温度下使用脉冲密封设备进行密封("Medseal 410/610MSI",来自Audion Elektro公司)。使密封的样品暴露于:

[0091] -在130°C温度下的空气中24小时

[0092] -乙二醇(产品"G12plus plus"通过Volkswagen AG公司进行分销)与软化水的混合物(按重量计50/50,在130°C温度下24小时)

[0093] -用于汽车的润滑油(产品"ATF-SP4(M)",来自Michang Oil公司),在130°C温度下24小时

[0094] 一旦24小时的老化期结束,仔细检查密封的样品并且进行了以下观察并总结在表1中:

[0095] -在乙二醇中老化的样品的损坏

[0096] -在热空气和润滑油中老化后,缆线样品无损坏或熔融

[0097] -在热空气和润滑油中老化后,封边无开口

[0098] -在热空气和润滑油中老化后,缆线样品的PCM无渗出或损失,如通过重量差确定的

[0099] 实例2:被包封在PA6/12-离聚物涂层中的包封的PCM缆线

[0100] 在第一步骤中,将1,3-丙二醇二山萘酸酯的粉末进料到金属线涂层挤出生产线并且在72°C温度下且以1.675mm的厚度挤出到具有250 μ 直径的铜线上从而形成具有3.6mm直径的缆线。

[0101] 在第二步骤中,将60重量百分比的PA6/12与40重量百分比的离聚物(甲基丙烯酸共聚物,用锌中和)的熔融共混物在250°C温度下使用另一条金属线涂层生产线进行挤出。将具有200 μ m厚度的离聚物-PA6/12共混物的涂层施用到该3.6mm直径的缆线上。该最终包封的PCM缆线具有大约4mm的直径。

[0102] 根据实例1中所用的程序对样品进行切割与密封,并且将这些样品暴露于与实例1中密封样品的相同测试条件。

[0103] 一旦24小时的老化期结束,仔细检查密封的样品并且进行以下观察并总结在表2中:

[0104] -在测试条件下任何缆线样品无损坏或熔融

[0105] -在测试条件下封边无开口

[0106] -在测试条件下缆线样品的PCM无渗出或损失

[0107] 表1

[0108] 在130°C下老化24小时之后的老化结果

老化介质	空气	乙二醇	润滑油
缆线外观	完好	损坏	完好
缘边密封紧密性	紧密	打开	紧密
由于挤出 PCM 的重量损失	0%	不适用, 因为密封片打开	0%

[0110] 表2

[0111] 在130°C下老化24小时之后的老化结果

老化介质	空气	乙二醇	润滑油
缆线外观	完好	完好	完好
缘边密封紧密性	紧密	紧密	紧密
由于挤出 PCM 的重量损失	0%	0%	0%

[0113] 虽然上面已经对本发明的某些优选实施例进行了描述和具体例示,但并非旨在将本发明限制于此类实施例。在不脱离本发明的范围和精神的情况下可以进行各种修改,如以下权利要求中阐述的。

1. 一种包含芯以及包绕该芯的PCM层的缆线,其中,该PCM层由PCM组合物组成,并且
 - a) 该PCM组合物是生物基的;并且
 - b) 该芯由包含聚合物材料或金属的长丝、纱线、股线或金属线组成,其中,该PCM组合物是1,3-丙二醇脂肪酸酯。
2. 如权利要求1所述的缆线,其中,该PCM组合物包含1,3-丙二醇二山萘酸酯或1,3-丙二醇二棕榈酸酯。
3. 如权利要求1所述的缆线,其中,该长丝、纱线、股线或金属线包含聚酰胺、聚对苯二甲酰对苯二胺或铜。
4. 如权利要求1所述的缆线,其中,PCM的量基于该缆线总重量为至少70重量百分比。
5. 如权利要求1所述的缆线,其中,该缆线具有3至6mm的直径。
6. 如权利要求1所述的缆线,进一步包含一个或多个保护聚合物层。
7. 如权利要求1所述的缆线,其中,该一个或多个保护聚合物层中的至少一个包含离聚物与聚酰胺的共混物。
8. 如权利要求7所述的缆线,其中,该一个或多个保护聚合物层具有50至600 μm 的厚度。
9. 如权利要求1所述的缆线在热管理中的用途。
10. 如权利要求1所述的缆线在汽车工业中的用途。
11. 如权利要求1所述的缆线在电池或潜热电池中的用途。
12. 一种用于制造如权利要求1所述的缆线的方法,所述方法包括以下步骤:
 - a) 提供由聚合物材料或金属制成的纱线、股线或金属线组成的芯;以及
 - b) 将包含1,3-丙二醇脂肪酸酯的PCM组合物挤出到该芯上。
13. 如权利要求12所述的方法,进一步包括以下步骤:将一个或多个保护聚合物层挤出到该PCM组合物以及该芯上。
14. 如权利要求13所述的方法,其中,该保护聚合物包含离聚物与聚酰胺的共混物。