



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109563400 A

(43)申请公布日 2019.04.02

(21)申请号 201780035690.6

(22)申请日 2017.06.08

(30)优先权数据

62/347,735 2016.06.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.12.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/036556 2017.06.08

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2017/214398 EN 2017.12.14

(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 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 吴培善

(51)Int.Cl.

C09K 5/06(2006.01)

D07B 1/16(2006.01)

F28D 20/02(2006.01)

H01B 3/44(2006.01)

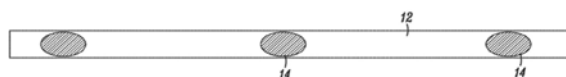
权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

包含封闭系统的储热缆线

(57)摘要

本发明涉及用于不同应用(例如,汽车、建筑物、包装、服装和鞋类)中的热管理的相变材料(PCM)领域。本发明的缆线包括至少两个部分,其中所述缆线的第一部分A包括芯、围绕所述芯的PCM层和围绕所述PCM层的一层或多层保护性聚合物,并且部分B包括芯、热塑性聚合物层和围绕所述热塑性聚合物层的一层或多层保护性聚合物,其中所述PCM层由PCM组合物组成;所述芯由天然或合成聚合材料或金属制成的长丝、纱线、股线或金属丝组成;并且所述热塑性聚合物层由热塑性聚合物组合物组成。



1. 一种包括至少两个部分的缆线,其中所述缆线的第一部分A包括芯、围绕所述芯的PCM层和围绕所述PCM层的一层或多层保护性聚合物,并且部分B包括芯、热塑性聚合物层和围绕所述热塑性聚合物层的一层或多层保护性聚合物,其中

a) 所述PCM层由PCM组合物组成,

b) 所述芯由天然或合成聚合材料或金属制成的长丝、纱线、股线或金属丝组成,并且

c) 所述热塑性聚合物层由热塑性聚合物组合物组成。

2. 根据权利要求1所述的缆线,其中所述PCM组合物具有介于100和300J/g之间的潜热。

3. 根据权利要求1所述的缆线,其中所述缆线具有两个以上部分并且由交替的部分A和部分B制成。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的缆线,其中部分B存在于所述缆线的两端。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的缆线,其中所述芯在部分A和部分B中是相同的,并且围绕所述PCM层和所述热塑性聚合物层的所述一层或多层保护性聚合物在部分A和部分B中是相同的。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的缆线,其中部分A的长度比部分B的长度长。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的缆线,其中所述PCM组合物包括石蜡、脂肪酸、脂肪酸酯或其组合和任选的乙烯共聚物。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的缆线,其中所述长丝、纱线、股线或金属丝由聚酰胺制成。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的缆线,其包括两层保护性聚合物,其中所述第一层由离聚物和聚酰胺的共混物制成,所述第二层由聚合物制成,所述聚合物选自以下组成的组:接枝或非接枝聚丙烯均聚物、接枝或非接枝聚丙烯共聚物、全氟乙烯-丙烯(FEP)、全氟烷氧基链烷(PFA)、乙烯-四氟乙烯(ETFE)和/或乙烯-丙烯酸酯橡胶(AEM)。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的缆线,其中所述热塑性聚合物组合物包括离聚物和聚酰胺的共混物,优选PA6,12和离聚物的共混物。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的缆线,其中所述热塑性聚合物组合物和至少一层保护性聚合物包括离聚物和聚酰胺的共混物,优选PA6,12和离聚物的共混物。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的缆线,其中所述一层或多层保护性聚合物的厚度介于50至600 μm 之间。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的缆线,其中基于所述缆线的总重量,所述PCM的量为至少70重量%。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的缆线,其中所述缆线的直径为3至6mm。

15. 一种根据前述权利要求中任一项所述的缆线在热管理中的用途。

16. 一种根据前述权利要求中任一项所述的缆线在汽车和建筑业中的用途。

17. 一种根据前述权利要求中任一项所述的缆线在电池和热电池中的用途。

18. 一种包括至少两个部分的缆线,其中所述缆线的第一部分A包括PCM芯和围绕所述PCM芯的一层或多层保护性聚合物,并且部分B包括热塑性聚合物芯和围绕所述热塑性聚合物芯的一层或多层保护性聚合物。

19. 一种制造根据权利要求18所述的缆线的工艺,其包括以下步骤:同时挤出限定中空区域的热塑性聚合物封装层,并用液体形式的PCM组合物填充所述中空区域。

20. 根据权利要求19所述的工艺,其进一步包括密封所述保护性聚合物以限定热塑性层和PCM组合物的交替区段。

21. 根据权利要求20所述的工艺,其进一步包括在所述热塑性层的每个密封位置切开所述缆线。

22. 一种通过根据权利要求20或21所述的工艺制造的缆线在热管理中的用途。

23. 一种通过根据权利要求20或21所述的工艺制造的缆线在汽车和建筑工业中的用途。

24. 一种通过根据权利要求20或21所述的工艺制造的缆线在电池和热电池中的用途。

包含封闭系统的储热缆线

技术领域

[0001] 本发明涉及用于不同应用(例如,汽车、建筑业、建筑物、包装、服装和鞋类)中的热管理的相变材料(PCM)领域。特别地,本发明涉及包括至少两个部分(其中一个部分包括相变材料,第二部分是封闭系统)的缆线,其制造工艺及其在诸如汽车或建筑业的应用中的用途。

背景技术

[0002] 在本说明书中引用了若干专利和出版物,以便更全面地描述本发明所属领域的现有技术。这些专利和出版物中的每一个的全部公开内容通过引用并入本文。

[0003] 相变材料(PCM)是潜热储存材料,其能够分别在熔化和结晶期间吸收和释放大量潜热。当材料从固相转化为液相或从液相转化为固相时,发生热能转移。在此相变期间,PCM材料的温度几乎保持恒定,流过PCM的热量被“截留”在PCM本身内。在公知的PCM中,石蜡因其良好的热性能、低化学反应性和低毒性而经常用作PCM。

[0004] PCM可以引入由不同材料制成的基质中或施加到涂层上。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和WO 2004/044345。

[0005] 为了在热管理应用中方便地使用PCM,PCM已经例如被掺入基质聚合物中,所述基质聚合物即使在高于PCM的熔点的温度下也吸收和保留相变材料,从而可能将所得的PCM复合材料根据具体应用的需要制造为板坯、板材或其它形状。然而,大多数基质聚合物具有许多缺点,例如有限的PCM吸收能力,以及在寿命期间由于渗出而导致的大量PCM损失。在WO 2006/062610、WO 2011/143278和WO 2011/014636中已提出了对于上述问题的部分解决方案。

[0006] 然而,仍然需要含有PCM的材料,其将提供高储热能力、高表面接触以实现最佳热交换,将在永久暴露于空气的情况下耐受-20℃至130℃的温度但也耐受化学制品(特别是润滑油和/或乙二醇),将随时间保持有效并且将提供高导热性。在WO2015/168096中已提供了部分解决方案,其中公开了一种包括芯和PCM层的缆线。然而,仍然需要为此种缆线提供合适的封闭系统。

发明内容

[0007] 本发明涉及一种具有至少两个部分的缆线,其中缆线的第一部分A包含由一层或多层保护性聚合物围绕的PCM芯,并且部分B包括热塑性聚合物芯(最常见地定义为塞子和/或在没有塞子情况下的焊缝)和围绕热塑性聚合物芯的一层或多层保护性聚合物。部分A和部分B交替地定位,使得当缆线在这些塞子或焊缝的位置被切成几段时,PCM芯在液体形式时不能流出。

[0008] 在第一实施例中,已利用本文所述的缆线实现了所述目的,其中缆线包括至少两个部分,其中缆线的第一部分A包括芯、围绕芯的PCM层和围绕PCM层的一层或多层保护性聚

合物,并且部分B包括芯、热塑性聚合物层和围绕热塑性聚合物层的一层或多层保护性聚合物,其中

[0009] a) 所述PCM层由PCM组合物组成,

[0010] b) 所述芯由由天然或合成聚合材料或金属制成的长丝、纱线、股线或金属丝组成,并且

[0011] 热塑性聚合物层由热塑性聚合物组合物组成。

[0012] 优选地,本发明的PCM组合物具有介于100和300J/g之间的潜热

[0013] 优选地,本发明的缆线具有两个以上部分并且由交替的部分A和部分B制成。

[0014] 在一个优选实施例中,部分B存在于本发明的缆线的两端。

[0015] 在另一个优选实施例中,在本发明的缆线中,芯在部分A和部分B中是相同的,并且围绕PCM层和热塑性聚合物层的一层或多层保护性聚合物在部分A和部分B中是相同的。

[0016] 在另一个优选实施例中,在本发明的缆线中,部分A的长度比部分B的长度长。

[0017] 在一个优选实施例中,PCM组合物包括石蜡、脂肪酸、脂肪酸酯或其组合和任选的乙烯共聚物。优选地,脂肪酸酯是1,3-丙二醇的酯,并且任选的乙烯共聚物是乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)。

[0018] 优选地,本发明的缆线的芯的长丝、纱线、股线或金属丝由聚酰胺或聚对苯二甲酰对苯二胺(对位芳纶)制成。更优选地,芯是聚酰胺长丝。

[0019] 在另一个实施例中,本发明的缆线进一步包括一层或多层保护性聚合物。优选地,本发明的缆线包括一层保护性聚合物。优选地,保护性聚合物由离聚物和聚酰胺的共混物制成。甚至更优选地,本发明的缆线包含两层保护性聚合物。优选地,第一层保护性聚合物由离聚物和聚酰胺的共混物制成,第二层由聚合物制成,所述聚合物选自自由以下组成的组:接枝或非接枝聚丙烯均聚物、接枝或非接枝聚丙烯共聚物、全氟乙烯-丙烯(FEP)、全氟烷氧基链烷(PFA)、乙烯-四氟乙烯(ETFE)和/或乙烯-丙烯酸酯橡胶(AEM)。

[0020] 优选地,每层保护性聚合物的厚度介于50至300 μm 之间。更优选地,当存在两层时,厚度介于50至600 μm 之间。

[0021] 优选地,在本发明的缆线中,基于缆线的总重量,PCM的量为至少70重量%。

[0022] 本发明的优选缆线的直径为3至6mm。

[0023] 在一个优选实施例中,在本发明的缆线中,热塑性聚合物组合物包括离聚物和聚酰胺的共混物,甚至更优选地,热塑性聚合物组合物和保护性聚合物层包括聚酰胺和离聚物的共混物,其可以是相同的或者不同。优选地,聚酰胺和离聚物的共混物在热塑性聚合物组合物和保护性聚合物层中是相同的。最优选的是PA6,12和离聚物的共混物。

[0024] 本文还公开了本发明的缆线在热管理中的用途,特别是在汽车和建筑工业中的用途。

附图说明

[0025] 图1是挤出缆线的平面图,其示出了热塑性聚合物部分B和PCM部分A的空间关系。

[0026] 图1A是图1的“焊接”挤出缆线的平面图,其示出了热塑性聚合物部分B和PCM部分A的特殊关系。

[0027] 图2A至2D是连续的平面图,其示出了本发明的挤出缆线的热塑性聚合物部分B的

“焊接”，然后“切开”的过程。

具体实施方式

[0028] 定义

[0029] 如本文使用，术语“一个(a)”是指是一个以及至少一个，并且不是必须将其指示名词限制为单数的冠词。

[0030] 如本文使用，术语“约为(about)”和“为或约为(at or about)”旨在表示所讨论的量或值可以是指定的值或在其附近的某一其它值。所述短语旨在表达相似的值提升了根据本发明的等同结果或效果。

[0031] 如本文使用，术语“丙烯酸酯”是指丙烯酸与烷基基团的酯。本发明中优选的是具有1至4个碳原子的烷基基团的丙烯酸酯。

[0032] 如本文使用，术语“(甲基)丙烯酸”是指甲基丙烯酸和/或丙烯酸，均包含在内。同样，术语“(甲基)丙烯酸酯”是指甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯，并且“聚(甲基)丙烯酸酯”是指由两种相应类型单体中的任一种或其混合物的聚合得到的聚合物。

[0033] 如本文使用，术语“共聚物”是指包括由两种或更多种共聚单体的共聚合得到的共聚单元的聚合物。在这方面，本文中可以参考其组成共聚单体或其组成共聚单体的量来描述共聚物，例如“包括乙烯和18重量%丙烯酸的共聚物”，或类似的描述。此描述可以被认为是非正式的，因为它没有将共聚单体称为共聚单元；因为它没有包含共聚物的常规命名法，例如国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)命名法；因为它没有使用工艺限定产物(product-by-process)术语；或者出于其它原因。然而，如本文使用，参考其组成共聚单体或其组成共聚单体的量对共聚物的描述是指共聚物含有指定共聚单体的共聚单元(在指定的情况下，以指定量)。作为必然结果，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，除非在限定情况下明确说明如此。术语“共聚物”可以是指基本上由两种不同单体的共聚单元组成的聚合物(二聚物)，或基本上由两种以上不同单体组成的聚合物(基本上由三种不同共聚单体组成的三聚物、基本上由四种不同共聚单体组成的四聚物等)。

[0034] 术语“酸共聚物”是指包括 α -烯炔、 α, β -烯属不饱和羧酸和任选的其它合适的共聚单体(例如， α, β -烯属不饱和羧酸酯)的共聚单元的聚合物。

[0035] 术语“离聚物”是指通过部分或完全中和如上所述的酸共聚物而产生的聚合物。

[0036] 本发明涉及一种具有至少两个部分的缆线，其中缆线的第一部分A包含由一层或多层保护性聚合物围绕的PCM芯，并且部分B包括热塑性聚合物芯(最常见地定义为塞子和/或在没有塞子的情况下的焊缝)和围绕热塑性聚合物芯的一层或多层保护性聚合物。部分A和部分B交替地定位，使得当缆线在这些塞子或焊缝的位置被切成几段时，PCM芯在液体形式时不能流出。

[0037] 本发明的PCM组合物包括具有介于100和300J/g之间的潜热的PCM和任选的乙烯共聚物。

[0038] PCM选自一种或多种烷基烃(石蜡)，或选自脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪酸盐和/或其中两种或更多种的组合。优选地，本发明的PCM组合物包括石蜡或1,3-丙二醇的酯或由其组成。

[0039] 石蜡是饱和烃混合物，通常由大多数直链的正烷烃与化学式 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 的混

合物组成。 $-(CH_2)_n-$ 链的结晶释放出大量的潜热。熔点和熔化热都随着链长的增加而增加。因此,可以选择石蜡(其为石油精炼产品),使得相变温度范围与应用PCM的操作系统的温度相匹配。

[0040] 脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪酸盐可以具有源自动物脂肪、动物油脂、植物油、植物蜡和/或其中两种或更多种的组合的来源。它们还可以是完全基于生物的,可再生的和可生物降解的,如W008/123845和美国临时申请第62/250,206号中所述。

[0041] 脂肪酸可以是“长”链脂肪酸(饱和和不饱和),具有超过12个碳的尾部。此种脂肪酸的实例包含油酸、棕榈酸、亚油酸、棕榈油酸、硬脂酸或其中两种或更多种的组合。通常可获得的脂肪酸可以是油酸、棕榈酸、亚油酸、棕榈油酸、硬脂酸和/或其中两种或更多种的组合。

[0042] 脂肪酸酯可以与醇、二醇和/或多元醇形成,包含但不限于甘油的甘油单酯、甘油二酯或甘油三酯,季戊四醇的酯,多元醇的聚酯,甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、己醇、环己醇的酯,乙二醇的酯或二酯和/或其中两种或更多种的组合。优选地,脂肪酸酯是甘油的甘油单酯、甘油二酯或甘油三酯和/或其组合。更优选地,脂肪酸酯是1,3-丙二醇的酯,如美国临时申请第62/250,206中所述。

[0043] 任选地,乙烯共聚物存在于本发明的PCM组合中。乙烯共聚物在PCM组合物的挤出过程中用作加工助剂。乙烯共聚物包括衍生自乙烯的重复单元和至少一种共聚单体或由其产生,所述共聚单体可以是乙酸乙烯酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、一氧化碳、辛烯、己烯、丁烯、4-甲基-戊烯-1、丙烯或其中两种或更多种的组合,例如乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、一氧化碳和/或其中两种或更多种的组合。

[0044] 优选地,共聚单体是乙酸乙烯酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯和/或其中两种或更多种的组合。

[0045] 最优选地,至少一种极性共聚单体是乙酸乙烯酯。

[0046] 基于乙烯共聚物的重量,乙烯共聚物可以是乙烯与至少约28重量%、至少约35重量%或至少约40重量%共聚单体的共聚物。

[0047] 乙烯共聚物的实例包含但不限于乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯/(甲基)丙烯酸酯共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳共聚物、乙烯/丙烯酸丁酯/一氧化碳共聚物、乙烯/丙烯酸酯/一氧化碳共聚物、乙烯-丙烯共聚物、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、极低密度聚乙烯(VLDPE)和/或其中两种或更多种的组合。

[0048] EVA包含由乙烯和乙酸乙烯酯的共聚合或乙烯、乙酸乙烯酯和另外的共聚单体的共聚合得到的共聚物。根据ASTM D-1238测量,EVA可以具有0.1至60g/10分钟或0.3至30g/10分钟的熔体流动速率。可以使用两种或更多种不同EVA的混合物。最优选地,乙烯共聚物是乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)。甚至最优选地,乙烯共聚物是包括至少约40%乙酸乙烯酯的乙烯-乙酸乙烯酯。

[0049] PCM和乙烯共聚物的共混物可以通过本领域技术人员已知的任何方法产生。例如,当PCM的熔点低于室温(即,低于20至25°C)时,可以通过在略高于PCM熔点但低于乙烯共聚物的熔点的温度下将不同的组分浸泡在一起产生PCM和乙烯共聚物的共混物。

[0050] 浸泡是乙烯共聚物对熔融PCM的自然吸收。所述组分可以在滚筒式混料机中一起

混合某一段时间,所述时间可以随滚筒式混料机本身的旋转速度的变化而不同,持续足够的时间,例如1至10小时或约8小时。

[0051] 低熔点PCM和乙烯共聚物的共混物也可以通过熔融共混挤出产生,其中所述组分在高于乙烯共聚物和PCM的熔点的温度下共混,由此得到的混合物随后挤出成颗粒或直接挤出成薄片或任何其它合适的形式。

[0052] 当PCM的熔点高于室温(即,高于20至25°C)时,PCM和乙烯共聚物的共混物可以通过干混PCM颗粒和乙烯共聚物颗粒(两者在室温下都是固体)来产生。

[0053] 基于PCM组合物的总重量,所述组合物可以另外包括0.01至20、0.01至10或0.01至5重量%的添加剂,包含增塑剂、稳定剂(包含粘度稳定剂和水解稳定剂)、主要和辅助抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、染料、颜料或其它着色剂、无机填料、防火剂、润滑剂、增强剂(例如,玻璃纤维和鳞片)、合成(例如,芳纶)纤维或浆、发泡剂或起泡剂、加工助剂、滑爽添加剂、抗粘连剂(例如,二氧化硅或滑石)、脱模剂、增粘树脂或其中两种或更多种的组合。这些添加剂描述于《柯克奥塞默化学技术百科全书(Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)》中。

[0054] 添加剂可以通过任何已知的工艺掺入组合物中,例如通过干混,挤出各种成分的混合物,常规的母料技术等。

[0055] 基于PCM组合物的总重量,PCM组合物中乙烯共聚物的量优选低于或等于30重量%,更优选低于或等于10重量%。

[0056] 通过将PCM组合物挤出到由天然或合成聚合材料或金属(例如,棉、聚酯、聚酰胺或聚苯二甲酰对苯二胺(芳纶)和/或其混合物或共混物)制成的长丝、纱线、股线或金属丝来制造缆线。优选地,纱线、股线或金属丝由聚对苯二甲酰对苯二胺(对位芳纶)制成。一些合适的聚对苯二甲酰对苯二胺(对位芳纶)纱线、股线或金属丝可从DuPont以商标**Kevlar®**商购获得。甚至更优选地,芯是聚酰胺长丝。

[0057] 作为长丝、纱线、股线或金属丝的替代物,可以使用球链,其是一种由通过多段塑料长丝或金属丝连接的小塑料珠/球组成的链。球通常是实心的,并且模制或机械地附着在塑料长丝或金属丝上。

[0058] 长丝、纱线、股线或金属丝的使用允许在PCM组合物的挤出过程期间适当地拉动整根缆线。

[0059] 通常,将PCM组合物进给到线材涂布挤出生产线中,并在高于其熔点的温度下以所需厚度挤出到纱线、股线或金属丝上。

[0060] 然后,将一个或多个聚合层(共)挤出到通过将PCM组合物挤出到长丝、纱线、股线或金属丝上而得到的缆线上。

[0061] 当制造包括PCM的缆线时,希望的是,缆线中的PCM的量尽可能高,因为组合物的热性能可能与组合物中含有的PCM的浓度成正比。基于缆线的总重量,本发明缆线中PCM的量为至少70重量%、约70至约95重量%或约75至约85重量%。

[0062] 本发明缆线的部分A和部分B进一步包括一层或多层保护性聚合物。所述一层或多层保护性聚合物在部分A和部分B中可以相同或不同。优选地,它们是相同的。“珠”和部分B的保护性层优选基于相同的聚合物,但这不是强制性的。然而,它们需要彼此兼容,以便在制造缆线的过程期间彼此良好地黏合/粘合。

[0063] 热塑性层和保护性聚合物/层是相同的并且不能不同。短语“保护性的”已被用于部分A,以便认识到此层的功能是保护PCM免受周围环境影响,而对于部分B,则没有PCM保护,并且此层存在是为了与珠子粘合(因此措辞“热塑性层”区别于“热塑性芯”)。

[0064] 本发明的一层或多层保护性聚合物旨在为缆线提供一些性能,例如耐热性、耐化学性、密封性等。保护性聚合物由任何聚合物组成,但优选地,保护性聚合物是离聚物、聚酰胺、接枝或非接枝聚丙烯均聚物、接枝或非接枝聚丙烯共聚物、全氟乙烯-丙烯(FEP)、全氟烷氧基链烷(PFA)、乙烯-四氟乙烯(ETFE)、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(丙烯酸甲酯含量高于50重量%)或其混合物或共混物。

[0065] 在一个实施例中,保护性聚合物层由离聚物和聚酰胺的共混物制成。

[0066] 特别地,所述层由乙烯酸共聚物的离聚物和聚酰胺的共混物制成。

[0067] 本发明的离聚物是通过部分或完全中和如下所述的酸共聚物而产生的聚合物。合适的乙烯酸共聚物和离聚物描述于例如授予Bennison等人的美国专利第7,641,965号中。然而,简而言之,乙烯酸共聚物包括具有2至10个碳原子的 α -烯烃的共聚单元以及约8至约30重量%、优选约15至约30重量%、更优选约20至约30重量%、更优选约20至约25重量%或更优选约21至约23重量%的具有3至8个碳原子的 α , β -烯属不饱和羧酸的共聚单元。重量百分比基于乙烯酸共聚物的总重量。优选地, α -烯烃包括乙烯;更优选地, α -烯烃基本上由乙烯组成。还优选地, α , β -烯属不饱和羧酸包括丙烯酸、甲基丙烯酸或丙烯酸和甲基丙烯酸的组合。更优选地, α , β -烯属不饱和羧酸基本上由丙烯酸、甲基丙烯酸或丙烯酸和甲基丙烯酸的组合组成。

[0068] 乙烯酸共聚物可以进一步包括其它共聚单体的共聚单元,例如具有2至10个,或优选3至8个碳原子的不饱和羧酸或其衍生物。合适的酸衍生物包含酸酐、酰胺和酯。酯是优选的衍生物。优选地,酯是 α , β -烯属不饱和羧酸酯共聚单体,包含但不限于丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯及其组合。

[0069] 乙烯酸共聚物可以通过任何合适的聚合工艺合成。例如,乙烯酸共聚物可以聚合,如美国专利第3,404,134号;第5,028,674号;第6,500,888号;和第6,518,365号中所述。

[0070] 优选地,乙烯酸共聚物的熔体指数(MI)为约60g/10分钟或更低,更优选为约45g/10分钟或更低,更优选为约30g/10分钟或更低,或更优选为约25g/10分钟或更低,或更优选为约10g/10分钟或更低,如通过ASTM方法D1238在190°C和2.16kg下测量。

[0071] 一些合适的乙烯酸共聚物树脂可从特拉华州威尔明顿杜邦公司(“DuPont”)以商标Nucrel®商购获得。

[0072] 为了得到离聚物,将乙烯酸共聚物的至少一部分羧酸部分中和以形成羧酸根基团。基于乙烯酸共聚物的总羧酸含量,优选约5至约90%、更优选约10至约50%、更优选约20至约50%或更优选约20至约35%的羧酸基团被中和。中和乙烯酸共聚物的合适程序的实例也描述于美国专利第3,404,134号中。

[0073] 离聚物包括阳离子作为羧酸根阴离子的抗衡离子。合适的阳离子包含在合成、加工和使用离聚物组合物的条件下稳定的任何带正电荷物种。优选地,阳离子是金属阳离子,其可以是单价的、二价的、三价的或多价的。可以具有不同价态的两种或更多种阳离子的组合,例如Na⁺和Zn²⁺的混合物或NH₄⁺和K⁺的混合物,也是合适的。阳离子更优选为一价或二价金属离子。更优选地,金属离子选自自由以下组成的组:钠离子、锂离子、镁离子、锌离子和

钾离子及其中两种或更多种的组合。更优选地,金属离子选自由以下组成的组:钠离子、锌离子及其组合。更优选地,金属离子包括钠离子或基本上由钠离子组成。

[0074] 离聚物的MI优选为约10g/10分钟或更低,更优选为约5g/10分钟或更低,或更优选为约3g/10分钟或更低、约1.0g/10分钟或更低、约0.5g/10分钟或更低、约0.2g/10分钟或更低或约0.1g/10分钟或更低,如通过ASTM方法D1238在190°C和2.16kg下测量。离聚物的挠曲模量还优选大于约40,000psi (276MPa),更优选大于约50,000psi (345MPa) 或更优选大于约60,000psi (414MPa),如通过ASTM方法D790测量(程序A)。

[0075] 一些合适的离聚物树脂可以从DuPont以商标Surlyn®树脂商购获得。

[0076] 合适的聚酰胺可以选自半芳族、脂族聚酰胺及其共混物,其熔化温度为150至330°C的。

[0077] 聚酰胺可以是全脂族聚酰胺。全脂族聚酰胺树脂可以由脂族和脂环族单体形成,例如二胺、二羧酸、内酰胺、氨基酸及其反应性等同物。合适的氨基酸包含11-氨基十二烷酸。在本发明的上下文中,术语“全脂族聚酰胺树脂”还指衍生自两种或更多种此类单体的共聚物和两种或更多种全脂族聚酰胺树脂的共混物。可以使用直链、支链和环状单体。

[0078] 包括在全脂族聚酰胺树脂中的羧酸单体可以包含但不限于脂族羧酸,诸如例如己二酸(C6)、庚二酸(C7)、辛二酸(C8)、壬二酸(C9)、癸二酸(C10)、十二烷二酸(C12)和十四烷二酸(C14)。二胺可以选自具有四个或更多个碳原子的二胺,包含但不限于四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、八亚甲基二胺、十亚甲基二胺、2-甲基五亚甲基二胺、2-乙基四亚甲基二胺、2-甲基八亚甲基二胺;三甲基六亚甲基二胺和/或其混合物。全脂族聚酰胺树脂的合适实例包含PA6;PA6,6;PA4,6;PA6,10;PA6,12;PA6,14;P 6,13;PA6,15;PA6,16;PA11;PA12;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及其共聚物和共混物。

[0079] 本文所述的全脂族聚酰胺树脂的优选实例包含PA6、PA11、PA12、PA4,6、PA6,6、PA,10;PA6,12;PA10,10及其共聚物和共混物。最优选的全脂族聚酰胺树脂是PA6,12和PA12。

[0080] 包括离聚物和聚酰胺的共混物的保护性聚合物层的厚度可以为50至500μm,优选为50至250μm,更优选为100至200μm。

[0081] 在另一个实施例中,保护性聚合物层可以包括聚合物,其选自由以下组成的组:接枝或非接枝聚丙烯均聚物、接枝或非接枝聚丙烯共聚物、全氟乙烯-丙烯(FEP)、全氟烷氧基链烷(PFA)、乙烯-四氟乙烯(ETFE)和/或乙烯-丙烯酸酯橡胶(AEM)。

[0082] 接枝或非接枝聚丙烯均聚物和接枝或非接枝聚丙烯共聚物可以通过使丙烯聚合物和/或单体与有机官能团(包含酸、酸酐和/或环氧化物官能团)接枝和/或共聚而得到。用于改性聚丙烯的酸和酸酐的实例是单羧酸、二羧酸或多羧酸(例如,丙烯酸、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、马来酸酐和取代的马来酸酐(例如,二甲基马来酸酐或巴豆酸酐)、纳迪克酸酐、甲基纳迪克酸酐和四氢邻苯二甲酸酐或其中两种或更多种的组合,优选马来酸酐。

[0083] 优选的保护性聚合物层包括接枝聚丙烯和丙烯接枝共聚物。一些合适的接枝聚丙烯和丙烯接枝共聚物可以从DuPont以商标Bynel®商购获得。

[0084] 含氟聚合物FEP(氟化乙烯-丙烯共聚物)通常是四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。通常,FEP包括87重量%至94重量%的四氟乙烯和6重量%至13重量%的六氟丙烯,更优选88

重量%至90重量%的四氟乙烯和10重量%至12重量%的六氟丙烯,均基于FEP的总重量。

[0085] 含氟聚合物PFA(全氟烷氧基共聚物)通常是四氟乙烯和全氟烷基乙烯基醚(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包括90重量%至98或99重量%的四氟乙烯和1或2重量%至10重量%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92重量%至97重量%的四氟乙烯和3重量%至8重量%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,均基于PFA的总重量。

[0086] 含氟聚合物ETFE(乙烯-四氟乙烯共聚物)通常是乙烯和四氟乙烯的共聚物。通常,ETFE包括15重量%至25重量%的乙烯和75重量%至85重量%的四氟乙烯,更优选15重量%至20重量%的乙烯和80重量%至85重量%的四氟乙烯,基于ETFE的总重量。

[0087] 乙烯-丙烯酸酯橡胶(AEM)是乙烯和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物的可固化组合物,其含有至少45重量%的所述(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0088] 术语“可固化的”表示可以通过化学反应或辐射交联的材料。

[0089] 基于总重量,AEM可以含有至少45重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯,优选45至70重量%,更优选55至65重量%。

[0090] 可固化组合物的(甲基)丙烯酸烷基酯可以选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯和(甲基)丙烯酸丁酯,并且优选为(甲基)丙烯酸甲酯。

[0091] 乙烯-丙烯酸酯橡胶或AEM可以从DuPont以商标VAMAC®商购获得。

[0092] 可固化组合物可以通过任何合适的方式或通过固化剂固化,诸如例如化学添加剂或辐射。

[0093] 部分B包括热塑性聚合物层芯和围绕热塑性聚合物层的一层或多层保护性聚合物。部分B的芯可以与部分A中的芯相同或不同。优选地,芯在部分A和部分B中是相同的。围绕热塑性聚合物层的一层或多层保护性聚合物可以与围绕部分A的PCM层的一层或多层保护性聚合物相同或不同。优选地,一层或多层保护性聚合物在部分A和部分B中是相同的。热塑性聚合物层包括热塑性聚合物组合物。所述热塑性组合物由任何热塑性聚合物或热塑性聚合物的共混物制成,其熔点比PCM的熔点高至少30°C。优选的热塑性聚合物是聚酯和聚酰胺。特别优选的是聚酰胺。优选地,一层或多层保护性聚合物在部分A和部分B中是相同的,并且热塑性聚合物层与一层或多层保护性聚合物相同。一层或多层保护性聚合物和热塑性聚合物层优选包括聚酰胺和离聚物的共混物。

[0094] 参考图1和1A,示出了部分A 12和部分B 14的位置关系。部分B的功能是为PCM层的缆线提供封闭系统,因为热塑性层的热塑性组合物在PCM可以熔化的温度范围内不会熔化。图1提供了热塑性部分B14,其作为隔离部分A12PCM层的“珠”。图1A提供了在“珠”位置/部分B14封闭后具有“封闭的”隔离部分A的成品缆线的图示。封闭可以通过公认的方法完成,包含图2A-D中提供的“热焊接”,其中部分A和部分B用与图1和1A中相同的附图标记表示。图2D提供了在指定的封闭区域(挤出后珠位置/部分B“切开”缆线的图示。

[0095] 优选地,在本发明的缆线中,热塑性聚合物组合物包括离聚物和聚酰胺的共混物,优选聚酰胺PA6,12和离聚物的共混物,甚至更优选60重量%聚酰胺PA6,12和40重量%离聚物的共混物。

[0096] 在一个优选实施例中,一层保护性聚合物在部分A和部分B中是相同的,并且与热塑性层相同,并且由离聚物和聚酰胺的共混物制成。特别地,这些层由乙烯酸共聚物的离聚

物和聚酰胺的共混物制成。优选的聚酰胺是聚酰胺PA6,12。

[0097] 本发明的缆线可以通过同时或依次挤出PCM组合物、热塑性组合物和/或一个或多个保护性层来制造。更具体地,PCM芯(部分A)和热塑性聚合物芯(部分B)可以挤出,如美国序列号62/492,318的标题为“包含相变材料的同轴装置的组合物和方法(Composition And Methods For Coaxial Devices Including A Phase Change Material)”中所提供,其通过引用包含在本文相关部分中。

[0098] 存在各种挤出方式选项,包含:

[0099] a. 挤出部分A和部分B(带有珠),然后在部分B处“切开”。部分A和部分B连续挤出的方式是将珠以规律间隔固定到长丝上(最常见的是Kevlar®或聚酰胺长丝),挤出珠之间的PCM,然后在整根缆线的顶部挤出保护性层。如果热熔融保护性层直接黏合在珠上,则在此情况下可能不需要焊接。

[0100] b. 仅挤出部分A,切开缆线,在两端插入珠/塞子,并将保护性层焊接到这些珠上。在这种情况下,每根缆线将有3个部分(“B-A-B”);本领域技术人员将认识到,本发明不限于这种情况,因为不知道每个线缆段(part)需要多少部分。

[0101] c. 仅挤压部分A,以规律距离自行焊接保护性层,然后在焊接区域切开缆线(图2A中没有珠)。“B”部分成为焊接区域,因此在此情况下没有珠。

[0102] d. 仅挤压部分A,以规律距离切开缆线,在其两端自行焊接保护性层。在这种情况下,每个缆线段只有3个部分(“B-A-B”),并且“B”部分不含有任何珠。

[0103] 在第一实施例中,当包含具有PCM组合物的长丝、纱线、股线或金属丝芯时,制造本发明的线缆的工艺包括以下步骤:

[0104] a) 提供由天然或合成聚合材料或金属制成的长丝、纱线、股线或金属丝组成的芯,和

[0105] b) 将PCM组合物挤出到芯上,和

[0106] c) 将一层或多层保护性聚合物挤出到PCM组合物上

[0107] d) 将缆线切成几段,

[0108] e) 在这些段的每一端去除一些固体PCM,留下一个或多个保护性层和芯,和

[0109] f) 将熔融的热塑性聚合物组合物插入所得的可用空间中。

[0110] g) 冷却热塑性聚合物组合物。

[0111] 在第二实施例中,制造本发明的缆线的工艺包括以下步骤:

[0112] a) 提供由天然或合成聚合材料或金属制成的长丝、纱线、股线或金属丝组成的芯,其具有间歇地设置在芯上的热塑性聚合物层,

[0113] b) 将PCM组合物挤出到芯的不存在热塑性聚合物层的部分上

[0114] c) 将一层或多层保护性聚合物挤出到PCM组合物和热塑性聚合物组合物上

[0115] 其中,热塑性聚合物层具有与挤出机模头相同的截面。

[0116] 热塑性聚合物层可以通过结、模制或通过提供球链设置在芯上,其中球由热塑性聚合物组合物制成。

[0117] 在第三实施例中,制造本发明的缆线的工艺包括以下步骤:

[0118] a) 提供由天然或合成聚合材料或金属制成的长丝、纱线、股线或金属丝组成的芯,和

[0119] b) 将PCM组合物和热塑性聚合物组合依次挤出到芯和芯上,和

[0120] c) 将一层或多层保护性聚合物挤出到PCM组合物和热塑性聚合物组合上。

[0121] 本发明的缆线可以用于需要热管理的多种应用中。虽然建筑物内的温度管理是建筑工业中最相关的应用之一,但本发明的PCM组合物也可以用于汽车应用(例如用于潜热电池、流体的热管理、电池的热管理、车辆顶棚和座椅);空气管道中的空气过滤器;空调;运输应用;食品包装(食物保持冷藏或保温);医疗包装(例如,器官或疫苗运输);用于服装、服饰和运动服的纺织和非纺织物;鞋类;树木包衣、手柄(工具、体育用品和车辆中);寝具;地毯;木质复合材料;用于热媒体(包含水)的电缆和塑料管。

[0122] 特别优选的应用是在汽车的新潜热电池中,其中在发动机运行时能量储存在本发明的缆线中,并且其中缆线能够在必要时释放储存的能量(例如用于在寒冷环境或寒冷季节中的启动)。这种能量释放允许降低润滑油和冷却流体的粘度,并最终实现较低的燃料消耗和减少的CO₂排放。

[0123] 提供以下实例以更详细地描述本发明。这些实例阐述了具体实施例和目前预期用于实施本发明的优选方式,旨在说明而不是限制本发明。

[0124] 实例

[0125] 实例1:具有PA6,12珠并封装在PA6,12-离聚物涂层中的封装PCM缆线在第一步中,将横截面直径为3.6mm的聚酰胺珠每23cm用结附着到直径为0.5mm的聚酰胺长丝上。

[0126] 在第二步中,将熔点为72°C的PCM粉末(1,3-丙二醇二山萘酸酯)进给到线材涂布生产线的挤出机中,并在72°C的温度下以1.55mm的厚度挤出到上述包括聚酰胺珠的聚酰胺长丝上。产生的缆线最终具有3.6mm的恒定直径,并且在珠之间具有PCM部分。

[0127] 在第三步中,使用在同一线材涂布生产线上的另一挤出机,将60重量%PA6,12和40重量%离聚物(用锌中和的甲基丙烯酸共聚物)的熔融共混物在250°C的温度下挤出,以在上述3.6mm直径的缆线上施加200μm的涂层。因此,最终的封装PCM缆线最终直径为约4mm。

[0128] 在第四步骤中,然后以珠的水平(at the level of the beads)从上述缆线切出23cm长的样品,因此提供了具有封闭端的缆线段。

[0129] 然后,将这些样品在100°C的温度下暴露于以下环境1小时(以确保PCM处于液态):

[0130] -空气

[0131] -50%乙二醇+50%软化水的混合物

[0132] -汽车用润滑油(Michang Oil公司生产的产品“ATF-SP4(M)”)

[0133] 当样品仍然是温暖的并且因此PCM仍然是液体时,用手指施加压力到缆线外层上。然后仔细检查样品。在任何样品上都没有观察到PCM的泄漏

[0134] 结果总结在表1中。

[0135] 实例2:封装在PA6,12-离聚物涂层中并具有PA6封闭的封装PCM缆线

[0136] 在第一步中,将熔点为72°C的PCM粉末(1,3-丙二醇二山萘酸酯)进给到线材涂布生产线的挤出机中,并在72°C的温度下以1.67mm的厚度挤出到0.25mm的铜丝上。产生的缆线最终具有3.6mm的恒定直径。

[0137] 在第二步中,使用在同一线材涂布生产线上的另一挤出机,将60重量%PA6,12和40重量%离聚物(用锌中和的甲基丙烯酸共聚物)的熔融共混物在250°C的温度下挤出,以在上述3.6mm直径的缆线上施加200μm的涂层。因此,最终的封装PCM缆线最终直径为约4mm。

[0138] 在第三步中,然后从上述缆线切出23cm长的段。

[0139] 在第四步中,使用钻头,在23cm的段的每一端移除5mm的固体PCM,然后将熔融的PA6插入所得的可用空间中。这提供了具有封闭端的缆线段。

[0140] 然后,将这些样品在100°C的温度下暴露于以下环境1小时(以确保PCM处于液态):

[0141] -空气

[0142] -50%乙二醇+50%软化水的混合物

[0143] -汽车用润滑油(Michang Oil公司生产的产品“ATF-SP4(M)”)

[0144] 当样品仍然是温暖的并且因此PCM仍然是液体时,用手指施加压力到缆线外层上。然后仔细检查样品。在任何样品上都没有观察到PCM的泄漏。

[0145] 结果总结在表2中。

[0146] 表1

[0147] 在100°C下1小时后的PCM泄漏结果

[0148]

环境	空气	乙二醇	润滑油
PCM泄露	无	无	无

[0149] 表2

[0150] 在100°C下1小时后的PCM泄漏结果

[0151]

环境	空气	乙二醇	润滑油
PCM泄露	无	无	无

[0152] 虽然上面已经描述并具体例示了本发明的某些优选实施例,但是并不意味着本发明限于这些实施例。在不脱离如以下权利要求中阐述的本发明的范围和精神的情况下,可以进行各种修改。

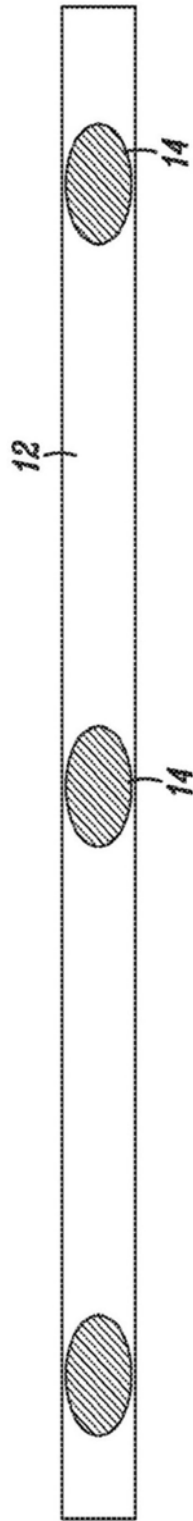


图1

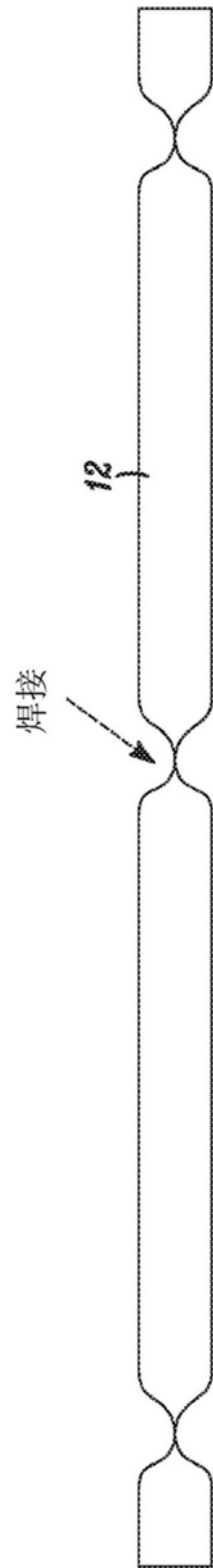


图1A

图2A

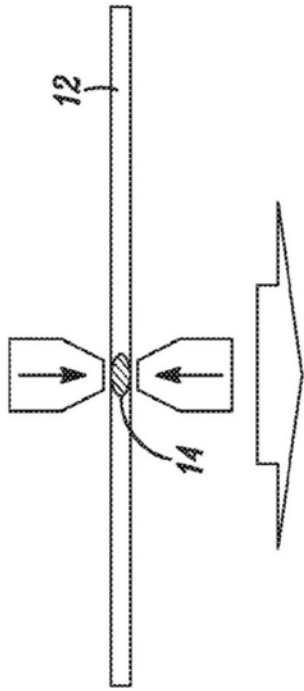


图2B

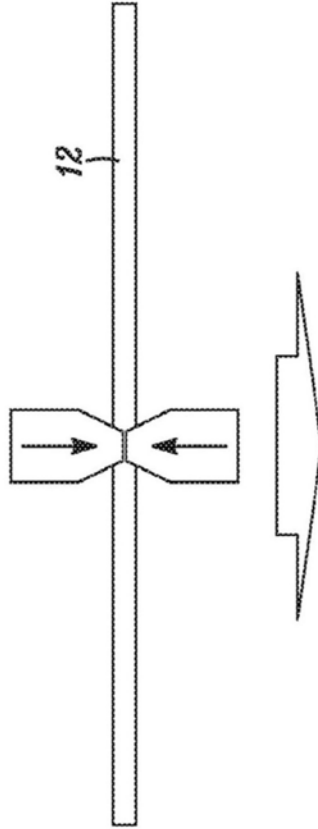


图2C



图2D

