



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106233395 B

(45)授权公告日 2019.09.03

(21)申请号 201580021960.9

(22)申请日 2015.04.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106233395 A

(43)申请公布日 2016.12.14

(30)优先权数据
61/987716 2014.05.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.11.01

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/027950 2015.04.28

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/168096 EN 2015.11.05

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72)发明人 L.P.罗兰德 J.劳林 J.安德雷

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 周齐宏 李炳爱

(51)Int.Cl.
H01B 3/44(2006.01)

(56)对比文件
CN 101292064 A,2008.10.22,
CN 101115817 A,2008.01.30,
US 2011281485 A1,2011.11.17,
CN 1833004 A,2006.09.13,

审查员 江成龙

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

由相变材料制成的缆线

(57)摘要

本发明公开了一种缆线,其包括芯和围绕所述芯的PCM层,其中所述PCM层由PCM组合物组成,其中所述PCM组合物包含PCM和乙烯共聚物;并且所述芯由各自由天然或合成的聚合物材料或金属制成的纱线、股线或导线组成。本发明可用于各种应用中的热管理,诸如例如机动车、建筑、包装、服装和鞋类。

1. 一种缆线,所述缆线包括芯和围绕所述芯的相变材料(PCM)层,其中所述PCM层由PCM组合物组成,其中

所述PCM组合物包含PCM和乙烯共聚物;并且

所述芯由各自由天然或合成的聚合物材料或金属制成的纱线、股线或导线组成;

其中所述缆线包括保护性聚合物的两个层,其中第一层由离聚物和聚酰胺的共混物制成并且第二层由选自下列的聚合物制成:接枝或非接枝的聚丙烯均聚物、接枝或非接枝的聚丙烯共聚物、全氟乙烯-丙烯共聚物、全氟烷氧基烷烃共聚物、乙烯四氟乙烯共聚物、乙烯丙烯酸酯橡胶以及它们中两种或更多种的组合。

2. 根据权利要求1所述的缆线,其中所述PCM组合物中的乙烯共聚物的量基于所述PCM组合物的总重量计低于或等于30重量%。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的缆线,其中所述乙烯共聚物为乙烯-乙酸乙烯酯。

4. 根据权利要求1或2所述的缆线,其中所述纱线、股线或导线由聚对苯二甲酰对苯二胺(对位芳族聚酰胺)制成。

5. 根据权利要求1或2所述的缆线,其中所述保护性聚合物的两个层具有介于50 μm 至600 μm 之间的厚度。

6. 根据权利要求1或2所述的缆线,其中所述PCM的量为基于所述缆线的总重量计至少70重量%。

7. 根据权利要求1或2所述的缆线,其中所述缆线具有3mm至6mm的直径。

8. 一种用于制备根据前述权利要求中任一项所述的缆线的方法,所述方法包括以下步骤:

提供芯,所述芯由以下组成:由天然或合成的聚合物材料或金属制成的纱线、股线或导线;将PCM组合物挤出到所述芯上;和

将保护性聚合物的两个层挤出到所述PCM组合物和所述芯上,其中第一层由离聚物和聚酰胺的共混物制成;第二层由选自下列的聚合物制成:接枝或非接枝的聚丙烯均聚物、接枝或非接枝的聚丙烯共聚物、全氟乙烯-丙烯共聚物、全氟烷氧基烷烃共聚物、乙烯四氟乙烯共聚物、乙烯丙烯酸酯橡胶、以及它们中两种或更多种的组合。

9. 根据前述权利要求1至7中任一项所述的缆线在热管理中的用途。

10. 根据前述权利要求1至7中任一项所述的缆线在机动车工业中的用途。

11. 根据前述权利要求1至7中任一项所述的缆线在电和热电池中的用途。

由相变材料制成的缆线

[0001] 相关的专利申请

[0002] 本申请根据35U.S.C.§119(e)要求2014年5月1日提交的美国临时申请号61/987,176的优先权,该申请的内容以引用的方式全文并入本文。

背景技术

[0003] 本发明涉及用于不同应用例如机动车、建筑、包装、服装和鞋类中的热管理的相变材料(PCM)领域。具体地讲,本发明涉及包含相变材料的缆线、其制备方法和它们在诸如机动车的应用中的用途。

[0004] 相变材料(PCM)为潜热储存材料,其能够在熔融和结晶期间分别吸收和释放大容量潜热。热能传递在材料从固相转变成液相或从液相转变成固相时发生。在此类相变期间,PCM材料的温度保持几乎恒定,围绕PCM材料的空间也是如此,流经PCM的热由PCM本身“捕获”。在其它熟知的PCM中,石蜡在很多情况下用作PCM,这是由于其低成本和低毒性。

[0005] 可将PCM引入由不同材料制成的基质中或施用于涂层。参见,例如,US4003426、US4528328、US5053446、US2006/0124892(WO2006/062610)、WO98/04644和WO2004/044345。

[0006] 为了便利地在热管理应用中使用PCM,目前已经将PCM掺入基体聚合物中,所述基体聚合物即使在高于PCM的熔点的温度下也吸收并保持相变材料,因此使其可将所得的PCM复合材料制成容易安装在壁中的平板、面板或其它形状。然而,大多数基体聚合物遭受多种缺陷诸如有限的PCM吸收容量,和在寿命期间由于流出的PCM显著损失。上述问题的部分解决方案已经在WO2006/062610、WO2011/143278和WO2011/014636中提出。

[0007] 然而,仍然需要包含PCM的材料,其提供高热存储容量、为最佳热交换的高表面接触,可在永久性暴露于空气而且化学品尤其是润滑油和/或乙二醇下耐受-20℃至130℃的温度,可随时间保持有效并且可提供高热导率。

发明内容

[0008] 该目的已经由本文所述的缆线实现,其中所述缆线可包括芯和围绕所述芯的PCM层,其中所述PCM层由PCM组合物组成,其中:

[0009] a) 所述PCM组合物包含PCM和乙烯共聚物;并且

[0010] b) 所述芯由天然或合成的聚合物材料或金属制成的纱线、股线或导线组成。

[0011] 优选地,基于所述PCM组合物的总重量计,所述PCM组合物中的乙烯共聚物的量可以低于或等于30重量百分比。

[0012] 在优选的实施方案中,乙烯共聚物为乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)。

[0013] 优选地,本发明的缆线中的纱线、股线或导线由聚对苯二甲酰对苯二胺(对位芳族聚酰胺)制成。

[0014] 在另一个实施方案中,本发明的缆线还包括保护性聚合物的一个或多个层。优选地,本发明的缆线包括一个保护性聚合物层。优选地,保护性聚合物由离聚物或聚酰胺的共混物制成。甚至更优选地,本发明的缆线包括保护性聚合物的两个层。优选地,保护性聚合

物的第一层由离聚物和聚酰胺的共混物制成并且第二层由选自下列的聚合物制成:接枝或非接枝的聚丙烯均聚物、接枝或非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)、乙烯丙烯酸酯橡胶(AEM)、以及它们中两种或更多种的组合。

[0015] 优选地,保护性聚合物的每个层可具有介于50至300 μm 的厚度。更优选地,当两个层存在时,所述厚度介于50至600 μm 之间。

[0016] 优选地,在本发明的缆线中,所述PCM的量为基于所述缆线的总重量至少70重量百分比。

[0017] 本发明的优选的缆线具有3mm至6mm的直径。

[0018] 本文还公开了用于制备本发明的缆线的方法,其中所述方法包括以下步骤:

[0019] a) 提供芯,所述芯由天然或合成的聚合物材料或金属制成的纱线、股线或线组成;以及

[0020] b) 将PCM组合物挤出到所述芯上。

[0021] 任选地,所述方法还包括步骤c),其中一种或多种保护性聚合物的一个或多个层挤出到PCM组合物和芯上。优选地,将保护性聚合物的两个层挤出到PCM组合物和芯上。更优选地,第一层由离聚物和聚酰胺的共混物制成并且第二层由选自下列的聚合物制成:接枝或非接枝的聚丙烯均聚物、接枝或非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)、乙烯丙烯酸酯橡胶(AEM)、以及它们中两种或更多种的组合。

[0022] 本文还公开了本发明的缆线在热管理,具体地讲机动车中的用途。

具体实施方式

[0023] 定义

[0024] 如本文所用,术语“一个/一种”是指一个/一种以及是指至少一个/一种,并且不是必定限制其指示名称为单数的冠词。

[0025] 如本文所用,术语“约”和“为或为约”旨在表示所述量或数值可为指定值或与指定值接近的某个其它值。所述短语旨在表达根据本发明的类似的值产生了相同的结果或效果。

[0026] 如本文所用,术语“丙烯酸酯”是指具有烷基基团的丙烯酸的酯。本发明中优选的是包含具有1至4个碳原子的烷基基团的丙烯酸酯。

[0027] 如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸”是指包括甲基丙烯酸和/或丙烯酸在内。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”是指衍生自两种对应类型的单体中的任一种或混合物的聚合的聚合物。

[0028] 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发生共聚作用所生成的共聚单元的聚合物。就这一点而言,共聚物可以结合其组分共聚单体或其组分共聚单体的数量在本文中描述,例如“共聚物包含乙烯和18重量百分比的丙烯酸”,或者一个相似的描述。此类描述可视为非正式的,因为它不涉及作为共聚单元的共聚单体;因为它不包括常规的共聚物命名法,例如国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)命名法;因为它不使用方法限定物品术语;或出于另外的原因。然而,如本文所用,结合其组分共聚单体或其组分共聚

单体的数量对共聚物进行的描述是指该共聚物含有指定共聚单体的共聚单元(在指定时具有指定数量)。由此得出如下推论,即共聚物不是包含给定量的给定共聚单体的反应混合物的产物,除非在限定情况下进行此类明确表述。术语“共聚物”可以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元共聚物、基本上由四种不同共聚单体组成的四元共聚物等)。

[0029] 术语“酸共聚物”是指包含 α -烯炔、 α, β -烯键式不饱和羧酸、和任选地其他合适的共聚单体(例如 α, β -烯键式不饱和羧酸酯)的共聚单元的聚合物。

[0030] 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制备的聚合物。

[0031] 本发明的缆线可包括芯和围绕所述芯的PCM层。所述PCM层可由PCM组合物组成。

[0032] 本发明的PCM组合物可包含PCM和乙烯共聚物。

[0033] 所述PCM选自一种或多种烷基烃(石蜡)或选自脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪酸的盐、和/或它们中两种或更多种的组合。

[0034] 石蜡是饱和的烃混合物并且大体由主要具有化学式 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 的直链正烷烃的混合物组成。 $-(\text{CH}_2)_n-$ 链的结晶释放大量潜热。熔点和熔化热两者随链长增加而增加。因此,可选择石蜡,其是以相变温度范围与施用PCM的操作系统的温度匹配这种方式进行石油精炼的产物。

[0035] 脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪酸的盐可具有来源于动物脂肪、动物油脂、植物油、植物蜡、和/或它们中两种或更多种的组合的来源。

[0036] 脂肪酸可以为“长”链脂肪酸,其两者均是饱和的和饱和的,具有多于12个碳的尾部。此类脂肪酸的示例包括油酸、棕榈酸、亚油酸、棕榈油酸、硬脂酸、或它们中两种或更多种的组合。很多情况下,可用的脂肪酸可以为油酸、棕榈酸、亚油酸、棕榈油酸、硬脂酸、和/或它们中两种或更多种的组合。

[0037] 脂肪酸酯可由醇、二醇和/或多元醇形成,其包括但不限于,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,或乙二醇的酯或二酯和/或它们中两种或更多种的组合。优选地,脂肪酸酯为甘油的甘油单酯、甘油二酯或甘油三酯,和/或它们的组合。

[0038] 本发明的PCM组合物的乙烯共聚物包含衍生自乙烯和至少一个共聚单体的重复单元或由衍生自乙烯和至少一个共聚单体的重复单元制得,所述至少一个共聚单体可以为乙酸乙烯酯、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、丙烯或它们中两种或更多种的组合,诸如乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、一氧化碳、和/或它们中两种或更多种的组合。

[0039] 优选地,共聚单体为乙酸乙烯酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、和/或它们中两种或更多种的组合。最优选地,至少一种极性共聚单体为乙酸乙烯酯。

[0040] 所述乙烯共聚物可以为乙烯和基于所述乙烯共聚物的重量计,按重量计至少约28%,至少约35%,或至少约40%的共聚单体的共聚物。

[0041] 乙烯共聚物的示例包括但不限于,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/烷基(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯/碳单氧化物共聚物、乙烯/丙烯酸丁酯/碳单氧化

物共聚物、乙烯/丙烯酸酯/碳单氧化物共聚物、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/或它们中两种或更多种的组合。

[0042] EVA包括衍生自乙烯与乙酸乙烯酯的共聚作用的共聚物,或者包括衍生自乙烯、乙酸乙烯酯和其它共聚单体的共聚作用的共聚物。EVA可具有根据ASTM D-1238测得的0.1至60g/10min或0.3至30g/10min的熔体流动速率。可使用两种或更多种不同的EVA的混合物。更优选地,乙烯共聚物为乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)。甚至最优选地,乙烯共聚物为乙烯-乙酸乙烯酯,其包含至少约40%的乙酸乙烯酯。

[0043] PCM和乙烯共聚物的共混物可通过本领域技术人员已知的任何方法制备。例如,当PCM具有低于室温(即,低于20至25°C)的熔点时,PCM和乙烯共聚物的共混物可通过在略高于PCM的熔点但低于乙烯共聚物的熔点的温度下,将不同的组分全部浸泡在一起来制备。

[0044] 浸泡是熔融PCM由乙烯共聚物自然吸收。可在特定时间段期间在滚筒式混合器中将组分混合在一起,所述特定时间段可根据滚筒式混合器本身的旋转速度变化并持续足够的时间段诸如1至10小时,或约8小时。

[0045] 低熔点PCM和乙烯共聚物的共混物还可通过熔融共混挤出来制备,由此,所述组分在高于乙烯共聚物和PCM的熔点的温度下共混,从而获得混合物,所述混合物随后被挤出成颗粒或直接成片或任何其它合适的形式。

[0046] 当PCM具有高于室温的熔点时(即,高于20至25°C),则PCM和乙烯共聚物的共混物可通过将PCM的颗粒和乙烯共聚物的颗粒(两者均在室温下为固体)干混来制备。

[0047] 组合物还可包含基于PCM组合物的总重量计0.01至15重量百分比、0.01至10重量百分比或0.01至5重量百分比的添加剂,包括增塑剂、稳定剂(包括粘度稳定剂和水解稳定剂)、主抗氧化剂和辅抗氧化剂、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(如玻璃纤维和薄片、合成(例如芳族聚酰胺)纤维或纸浆)、发泡剂或鼓泡剂、加工助剂、滑爽添加剂、防结块剂(如硅石或滑石)、剥离剂、增粘树脂或它们中两种或更多种的组合。这些添加剂在Kirk Othmer所著的“Encyclopedia of Chemical Technology”中有所描述。

[0048] 添加剂可通过任何已知方法混入组合物中,所述方法为例如干混、挤出各种成分的混合物、常规的母炼技术等。

[0049] 所述PCM组合物中的乙烯共聚物的量优选地基于所述PCM组合物的总重量计,低于或等于30重量百分比,更优选地低于或等于10重量百分比。

[0050] 本发明具体地讲涉及缆线,所述缆线包括围绕芯的PCM层和任选地围绕PCM层和芯的一个或多个聚合物层。

[0051] 所述缆线可通过将PCM组合物挤出到由天然或合成的聚合物材料或金属诸如棉花、聚酯、聚酰胺或聚对苯二甲酰苯二胺(芳族聚酰胺)和/或它们的混合物或共混物制成的纱线、股线或导线上来制备。优选地,所述纱线、股线或导线由聚对苯二甲酰对苯二胺(对位芳族聚酰胺)制成。一些适宜的聚对苯二甲酰对苯二胺(对位芳族聚酰胺)纱线、股线或导线可以商品名 **Kevlar**[®] 从E.I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, Delaware) (“DuPont”) 商购获得。

[0052] 纱线、股线或导线的使用允许在PCM组合物的挤出过程期间适当拉动整个缆线。

[0053] 通常,将PCM组合物给料到导线涂层挤出生产线中并在高于其熔点的温度下以期

望的厚度挤出到纱线、股线或导线上。

[0054] 任选地,可将一个或多个聚合物层挤出到缆线上,所述缆线通过将PCM组合物挤出到纱线、股线或导线上获得。

[0055] 当制造包含PCM的缆线时,缆线中的PCM的量期望尽可能高,因为组合物的热性能可与组合物中包含的PCM的浓度直接成正比。本发明的缆线中的PCM量为基于所述缆线的总重量计,至少70重量百分比,约70至约95重量百分比,或约80至约90重量百分比。

[0056] 任选地,包括芯和由PCM组合物制成的PCM层的缆线还可包括保护性聚合物的一个或多个层。

[0057] 本发明的一种或多种保护性聚合物的一个或多个层旨在向缆线提供一些特性,诸如耐热性、耐化学品性、密封性等。保护性聚合物由任何聚合物组成,但优选地,保护性聚合物为离聚物、聚酰胺、接枝或非接枝的聚丙烯均聚物、接枝或非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)、丙烯酸甲酯含量高于50重量百分比的乙烯甲基丙烯酸酯共聚物,或它们的混合物或共混物。

[0058] 在一个实施方案中,保护性聚合物的层可由离聚物和聚酰胺的共混物制成。

[0059] 具体地讲,所述层可由乙烯酸共聚物的离聚物和聚酰胺的共混物制成。

[0060] 离聚物可以为通过部分或完全中和如上所述的酸共聚物制备的聚合物。

[0061] 合适的乙烯酸共聚物和离聚物描述于例如授予Bennison等人的US7641965中。然而,简而言之,所述乙烯酸共聚物可包含具有2至10个碳原子的 α -烯烃的共聚单元和约8至约30重量百分比,优选地约15至约30重量百分比,更优选地约20至约30重量百分比,还更优选地约20至约25重量百分比,或还更优选地约21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。重量百分比是基于乙烯酸共聚物的总重量计的。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。还更优选地, α,β -烯键式不饱和羧酸包含丙烯酸、甲基丙烯酸、或丙烯酸和甲基丙烯酸的组合。更优选地, α,β -烯键式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。

[0062] 乙烯酸共聚物还可包含一个或多个其它共聚单体的共聚单元,该一个或多个其它共聚单体诸如具有2至10个碳原子、或优选地具有3至8个碳原子的不饱和羧酸或其衍生物。适宜的酸衍生物包括酸酐、酰胺和酯。酯是优选的衍生物。优选地,所述酯为 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、丙烯酸丁酯以及它们的组合。

[0063] 乙烯酸共聚物可通过任何合适的聚合方法合成。例如,乙烯酸共聚物可如US3404134、US5028674、US6500888和US6518365中所述的被聚合。

[0064] 优选地,乙烯酸共聚物具有根据ASTM方法D1238在190°C和2.16kg下所测得的,约60g/10min或更小,更优选地约45g/10min或更小,更优选地约30g/10min或更小,或更优选地约25g/10min或更小,或还更优选约10g/10min或更小的熔体指数(MI)。

[0065] 一些适宜的乙烯酸共聚物树脂可以商品名Nucrel[®]从DuPont商购获得。

[0066] 为获得离聚物,可将所述乙烯酸共聚物的羧酸部分的至少一部分中和以形成羧酸根基团。优选地,基于乙烯酸共聚物的总羧酸含量计,中和约5至约90%,更优选地约10至约50%,更优选地约20至约50%,或还更优选约20至约35%的羧酸基团。用于中和乙烯酸共聚物的合适的方法的示例也在US3404134中有所描述。

[0067] 离聚物包含作为羧酸阴离子抗衡离子的阳离子。合适的阳离子包括任何带正电的、在一定条件下稳定的物质,离聚物组合物在该条件下合成、加工和使用。优选地,阳离子为金属阳离子,其可以为一价、二价、三价或多价的。可具有不同化合价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。阳离子更优选地为一价或二价金属离子。还更优选地,金属离子选自钠、锂、镁、锌和钾的离子、以及它们中两种或更多种的组合。还更优选地,金属离子选自钠离子、锌离子、以及它们的组合。还更优选地,金属离子包含钠离子或基本上由钠离子组成。

[0068] 离聚物优选地具有如通过ASTM方法D1238在190°C和2.16kg下所测得的,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或更小的MI。离聚物还优选地具有大于约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)的挠曲模量,如根据ASTM方法D790(程序A)所测量的。

[0069] 一些适宜的离聚物树脂可以商品名Surlyn[®]树脂从DuPont商购获得。

[0070] 适宜的聚酰胺可选自半芳族、脂族聚酰胺,以及它们的共混物,其具有150至330°C的熔融温度。

[0071] 所述聚酰胺可以为全脂族聚酰胺。全脂族聚酰胺树脂可以由脂族和脂环族单体(例如二胺、二羧酸、内酰胺、氨基羧酸、以及它们的反应性等同物)形成。适宜的氨基羧酸包括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”也指衍生自两种或更多种此类单体以及两种或更多种全脂族聚酰胺树脂的共混物的共聚物。可使用直链、支链和环状的单体。

[0072] 全脂族聚酰胺树脂中包含的羧酸单体可包括但不限于脂族羧酸,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)。二胺可选自具有四个或更多个碳原子的二胺,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、三甲基己二胺和/或它们的混合物。全脂族聚酰胺树脂的合适示例包括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以及它们的共聚物和共混物。

[0073] 本文所述的全脂族聚酰胺树脂的优选示例包括PA6、PA11、PA12、PA4,6、PA6,6、PA,10;PA6,12;PA10,10以及它们的共聚物和共混物。

[0074] 包含离聚物和聚酰胺的共混物的保护性聚合物的层可具有50至500μm,优选地50至250μm,并且更优选地100至200μm的厚度。

[0075] 在另一个实施方案中,保护性聚合物的层可包含选自下列的聚合物:接枝或非接枝的聚丙烯均聚物、接枝或非接枝的聚丙烯共聚物、全氟乙烯-丙烯、全氟烷氧基烷烃、乙烯四氟乙烯、乙烯丙烯酸酯橡胶、以及它们中两种或更多种的组合。

[0076] 接枝或非接枝的聚丙烯以及丙烯的接枝或非接枝共聚物可通过使丙烯聚合物和/或具有有机官能团的单体接枝和/或共聚获得,所述有机官能团包括酸、酸酐、和/或环氧化物官能团。用于将聚丙烯改性的酸和酸酐的示例为一元、二元或多元羧酸,诸如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸单乙酯、富马酸、延胡索酸、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柠康酸酐、纳迪克酸酐、甲基纳迪克酸酐和四氢邻苯二甲酸酐,或它们中两种或更多种的组合,其中优选马来酸酐。

[0077] 优选的保护性聚合物层包含接枝的聚丙烯和丙烯的接枝共聚物。一些适宜的接枝聚丙烯和丙烯的接枝共聚物可以商品名 **Bynel**[®] 从DuPont商购获得。

[0078] 含氟聚合物FEP(氟化的乙烯丙烯共聚物)一般为四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。通常,FEP包含87重量百分比至94重量百分比的四氟乙烯和6重量百分比至13重量百分比的六氟丙烯,更优选地88重量百分比至90重量百分比的四氟乙烯和10重量百分比至12重量百分比六氟丙烯,其全部均基于FEP的总重量计。

[0079] 含氟聚合物PFA(全氟烷氧基共聚物)一般为四氟乙烯和全氟烷基乙烯基醚诸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90重量百分比至98或99重量百分比的四氟乙烯和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,92重量百分比至97重量百分比的四氟乙烯和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,其全部均基于PFA的总重量计。

[0080] 含氟聚合物ETFE(乙烯四氟乙烯共聚物)一般为乙烯和四氟乙烯的共聚物。通常,ETFE包含15重量百分比至25重量百分比的乙烯和75重量百分比至85重量百分比的四氟乙烯,更优选地15重量百分比至20重量百分比的乙烯和80重量百分比至85重量百分比的四氟乙烯,其全部均基于ETFE的总重量计。

[0081] AEM为乙烯和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物的可固化组合物,其包含至少45重量百分比的所述(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0082] 术语“可固化”是指可通过化学反应或照射交联的材料。

[0083] AEM可包含基于总重量计,至少45重量百分比,优选地45至70重量百分比,更优选地55至65重量百分比的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0084] 可固化组合物的(甲基)丙烯酸烷基酯可选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯和(甲基)丙烯酸丁酯,并且优选地为(甲基)丙烯酸甲酯。

[0085] 乙烯丙烯酸酯橡胶或AEM可以商品名 **VAMAC**[®] 从DuPont商购获得。

[0086] 可固化组合物可通过任何合适的方式或通过固化剂诸如例如化学添加剂或辐射来固化。

[0087] 本发明的缆线可用于需要热管理的若干个应用中。虽然建筑内的温度管理是最相关应用之一,但本发明的PCM组合物还可用于机动车应用(例如潜热电池、电池的热管理、车辆的顶棚和座椅);风管的空气过滤器;空调;运输应用;食品包装(用于保持食品冷却或温热);医疗包装(例如器官或疫苗运输);用于服装、衣服和运动服的织造和非织造织物;鞋类;树包裹物、手柄(工具、运动用品和车辆中);寝具;地毯;木材复合材料;用于热介质(包括水)的电缆和塑料管。

[0088] 特别优选的应用是在汽车的潜热电池中,其中在发动机处于运行中时能量储存在本发明的缆线中,并且其中在需要时缆线能够释放储存的能量(例如,在寒冷的环境或寒冷的季节时启动)。这种能量释放允许减小润滑油粘度并且冷却流体并最终导致较低的燃料消耗和减少的CO₂排放。

[0089] 实施例[0090] 实施例1:包封在PA6-离聚物涂层中的包封的PCM缆线

[0091] 在第一步中,将可以商品名 **Rubitherm[®]** RT70商购获得的90重量百分比石蜡颗粒(熔点70°C)和10重量百分比的乙烯-乙酸乙烯酯的颗粒(具有40重量百分比的乙酸乙烯酯共聚单体)的干混物给料于导线涂层挤出生产线上并在72°C的温度下以1.5mm的厚度挤出到220decitex **Kevlar[®]** 纱线上(对位芳族聚酰胺纱线)。制得的缆线的最终直径为约3mm。

[0092] 在第二步骤中,60重量百分比PA6和40重量百分比离聚物(用锌中和的甲基丙烯酸共聚物)的熔融共混物使用另一导线涂层生产线在250°C的温度下挤出,以便将100 μ m的涂层施用到大于3mm直径的缆线上。因此,最终包封的PCM缆线的最终直径为约3.2mm。

[0093] 然后从上述缆线切割10cm长的样品,并且在两个末端处在250°C的温度下,使用脉冲密封设备(得自company Audion Elektro的“Medseal 410/610MSI”)密封。这些样品已经暴露于:

[0094] -在24小时期间,在130°C的温度下的空气

[0095] -在24小时期间,在130°C的温度下的50%乙二醇(由company Volkswagen AG分配的产品“G12 plus plus”)+50%脱矿质水的混合物

[0096] -在24小时期间,在130°C的温度下的车用润滑油(得自company Michang Oil的产品“ATF-SP4(M)”)。

[0097] 一旦经过24小时的老化时间段,然后就仔细检查样品,并且可进行以下观察:

[0098] -在乙二醇中老化的样品上的损坏

[0099] -在热空气和润滑油中老化之后缆线样品没有损坏或熔融

[0100] -在热空气和润滑油中老化之后密封边缘没有开松

[0101] -在热空气和润滑油中老化之后没有PCM从缆线样品流出或损失

[0102] 这些结果汇总于表1中,示出如果PA6-离聚物共混物耐石蜡PCM、对石蜡PCM具有良好的阻隔性,耐最高130°C的高温,并且耐润滑油,则根据机动车要求,其不足以耐乙二醇。

[0103] 表1

[0104] 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	完美	损坏	完美
[0105]	边缘密封件贴紧	贴紧	开松	贴紧
	由于流出 PCM 的重量损失	0%	因为开松的密封件而不适用	0%

[0106] 实施例2:包封于包含PA6-离聚物和聚丙烯的双层涂层中的包封的PCM缆线

[0107] 3.4mm直径包封的PCM缆线以与实施例1中相同的方式,但通过用共挤出的双层涂层替换PA6-离聚物的100 μ m厚单层涂层来制备,所述共挤出的双层涂层包括60重量百分比PA6加40重量百分比离聚物的相同熔融共混物的一个100 μ m厚层(朝向芯PCM材料)和具有165°C的熔点的非接枝聚丙烯均聚物的第二100 μ m厚层(朝向外侧)。

[0108] 从上述缆线切割10cm长的样品,并且在两个末端处在250°C的温度下,使用脉冲密封设备(得自company Audion Elektro的“Medseal 410/610 MSI”)密封。这些样品也已经

暴露于：

[0109] 一在24小时期间，在130℃的温度下的空气

[0110] -在24小时期间，在130℃的温度下的50%乙二醇（由company Volkswagen AG分配的产品“G12 plus plus”）+50%脱矿质水的混合物

[0111] -在24小时期间，在130℃的温度下的车用润滑油（得自company Michang Oil的产品“ATF-SP4 (M)”）。

[0112] 一旦经过24小时的老化时间段，然后就仔细检查样品，并且可进行以下观察：

[0113] -缆线样品中的任一个没有损坏或熔融（不考虑包埋介质）

[0114] -密封边缘没有开松（不考虑包埋的介质）

[0115] -没有PCM从缆线样品流出或损坏（不考虑包埋的介质）。

[0116] 这些结果总结于表2中，示出包含PA-6离聚物共混物的一个层和聚丙烯的一个层的包封的共挤出涂层是石蜡PCM的良好阻隔，并且根据机动车要求，耐石蜡PCM、耐最高130℃的高温、耐润滑油并且耐乙二醇。

[0117] 表2

[0118] 在130℃下老化24小时之后的老化结果

[0119]

老化介质	空气	乙二醇	润滑油
缆线外观	完美	完美	完美
边缘密封件贴紧	贴紧	贴紧	贴紧
由于流出PCM的重量损失	0%	0%	0%