



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110799618 A

(43)申请公布日 2020.02.14

(21)申请号 201880043793.1

(22)申请日 2018.05.01

(30)优先权数据

62/492318 2017.05.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.12.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/030343 2018.05.01

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2018/204298 EN 2018.11.08

(71)申请人 杜邦聚合物公司

地址 美国特拉华州

(72)发明人 L.P.罗兰德 L.沙雷尔

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 王琳 周齐宏

(51)Int.Cl.

G09K 5/06(2006.01)

H01B 3/30(2006.01)

D07B 1/16(2006.01)

F28D 20/02(2006.01)

H01B 13/24(2006.01)

H01B 13/016(2006.01)

H01B 11/18(2006.01)

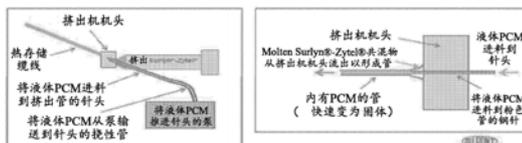
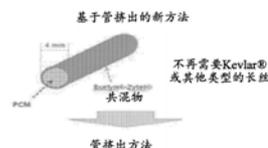
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

用于制备包含相变材料的同轴装置的方法

(57)摘要

本发明提供了一种用于制备同轴装置的方法,所述方法通过挤出限定中空区域的聚合物封装层,并同时用液体形式的PCM混合物填充所述中空区域。本发明可用于多种应用例如像汽车、建筑物、包装、服装以及鞋类中的热管理。



杜邦接插件

杜邦科学公司 (The miracles of science)

1. 一种用于制备同轴装置的方法,所述方法包括挤出限定中空区域的聚合物包封层,并同时用液体形式的PCM组合物填充所述中空区域。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述PCM组合物可以具有-50°C至150°C之间的任何熔点。

3. 如权利要求2所述的方法,其中所述挤出的聚合物包封层包含天然的或合成的聚合物材料。

4. 如权利要求3所述的方法,其中所述挤出的聚合物包封层由以下制成:聚酰胺,离聚物和聚酰胺的共混物,乙烯丙烯酸酯橡胶,聚乙烯,乙烯共聚物,聚丙烯、聚酯,包括全氟乙烯-丙烯、全氟烷氧基烷烃、乙烯四氟乙烯、聚偏氟乙烯在内的所有的氟化聚合物,以及其两种或更多种的组合。

5. 如权利要求4所述的方法,所述方法进一步包括以下步骤:将保护性聚合物的一层或多层附加层挤出到所述挤出的聚合物包封层上。

6. 如权利要求5所述的方法,其中所述附加层包含挤出到所述聚合物包封层组合物上的一层或两层;第一层或/和第二层由以下制成:聚酰胺,离聚物和聚酰胺的共混物,乙烯丙烯酸酯橡胶,聚乙烯,乙烯共聚物,聚丙烯,聚酯,包括全氟乙烯-丙烯、全氟烷氧基烷烃、乙烯四氟乙烯、聚偏氟乙烯在内的所有的氟化聚合物,以及其两种或更多种的组合。

7. 一种同轴装置,所述同轴装置通过前述权利要求中任一项来制备。

8. 如权利要求7所述的同轴装置,其中所述同轴装置呈缆线形式。

9. 如权利要求8所述的缆线,所述缆线以至少100J/g的储能形式提供储热能力,并且能够在90秒内消散90%的储能。

10. 如权利要求8所述的缆线,所述缆线在18,000个热老化周期后保持100到300J/g的储热能力。

11. 如权利要求8所述的缆线,其中如通过抗张强度所测量的,保护层在18,000个热老化周期后降解少于50%。

12. 如权利要求8所述的缆线在热管理中的用途。

13. 如权利要求8所述的缆线在汽车工业中的用途。

14. 如权利要求8所述的缆线在电电池以及热电池中的用途。

15. 一种在点火期间影响机械装置内润滑油或冷却液的温度方法,所述方法包括:

(i) 将如前述权利要求1-11中任一项所述的缆线附接到潜热蓄热器装置中;

(ii) 提供机械装置;

(iii) 提供润滑油或冷却液的来源;

(iv) 在点火期间,所述润滑油或冷却液从润滑油或冷却液的来源经由所述潜热蓄热器流向所述机械装置,

其中,在点火期间,所述缆线释放热/能量,从而降低了所述润滑油或冷却液的粘度,并降低了在所述机械装置内泵送所述润滑油或冷却液所需的能量。

用于制备包含相变材料的同轴装置的方法

背景技术

[0001] 本发明涉及用于例如汽车、建筑物、包装、服装以及鞋类等不同应用中的热管理的相变材料 (PCM) 领域。特别地,本发明涉及一种包含相变材料的同轴装置、其制备方法及其在如汽车等应用中的用途。

[0002] 相变材料 (PCM) 是分别在熔化和结晶期间能够吸收以及释放高量潜热的潜热存储材料。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。在此类相变过程中,PCM材料的温度保持几乎恒定,PCM材料周围的空间也是如此,流经PCM的热量被“截留”在PCM本身内。在其他熟知的PCM中,石蜡由于其低成本和低毒性而经常被用作PCM。

[0003] 可将PCM引入由不同材料制成的基质中或将其作为涂层施用。参见,例如US 4003426、US 4528328、US 5053446、US 2006/0124892 (WO 2006/062610)、WO 98/04644、以及WO 2004/044345。

[0004] 然而,仍然需要包含PCM的材料,所述材料可提供高储热能力,高表面接触以实现最佳热交换,在永久暴露于空气和化学品(特别是暴露于润滑油和/或冷却液,它们可以随时间保持有效并且可以提供高导热率)的情况下可以耐受-20°C至130°C的温度。

发明内容

[0005] 在第一实施例中,本发明涉及一种用于制备同轴装置的方法,所述方法包括以下步骤:挤出限定中空区域的聚合物包封层,并同时用液体形式的PCM组合物填充所述中空区域。

[0006] 在另一个实施例中,本发明涉及一种通过如本文提供的方法制备的同轴装置。

[0007] 在又一个实施例中,本发明涉及一种通过如本文提供的方法制备的缆线形式的同轴装置。

[0008] 本文还披露了本发明的缆线在热管理中尤其是汽车中的用途。

附图说明

[0009] 图1表明生产本发明的同轴装置的方法;并且

[0010] 图2表明一种潜热电池原型以及使用本发明的方法和设备的图形化结果。

具体实施方式

[0011] 定义

[0012] 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。

[0013] 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。所述短语意在传达,根据本发明,类似的值产生了等价的结果或效果。

[0014] 如本文所用,术语“丙烯酸酯”意指具有烷基基团的丙烯酸酯。本发明优选具有1至4个碳原子的烷基基团的丙烯酸酯。

[0015] 如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸”意指甲基丙烯酸和/或丙烯酸(包含甲基丙烯酸和丙烯酸)。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”意指从两种相应类型单体的一种或其混合物的聚合得到的聚合物。

[0016] 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,因为它不将共聚单体称为共聚单元;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(International Union of Pure and Applied Chemistry, 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所述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(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)的聚合物。

[0017] 术语“酸共聚物”是指包含 α -烯炔、 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。

[0018] 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制备的聚合物。

[0019] 在第一实施例中,本发明涉及一种用于制备同轴装置的方法,所述方法包括挤出限定中空区域的聚合物包封层,并同时用液体形式的PCM组合物填充所述中空区域。所述PCM组合物可以具有 -50°C 至 150°C 之间的任何熔点。

[0020] 参考图1,PCM在挤出机机头以液体形式进料(通过针头),这可以在高于熔点的任何温度下进行。同时,本发明的方法涉及在挤出聚合物包封层的同时进料液体形式的PCM。因为PCM能以液体形式进料,所有对固体形式的PCM进行处理的限制都不再存在。此外,在本发明的方法中,可以成功地完成熔点低至 27°C 的PCM的处理,而没有现有技术中公认的困难。然而,应该认识到,可以在所述方法中使用熔点低于 27°C (例如 -50°C)的PCM。

[0021] 所述挤出的聚合物包封层包括天然的或合成的聚合物材料。更具体地,所述挤出的聚合物包封层可由以下制成:聚酰胺,离聚物和聚酰胺的共混物,乙烯丙烯酸酯橡胶,聚乙烯,乙烯共聚物,聚丙烯,聚酯,包括全氟乙烯-丙烯、全氟烷氧基烷烃、乙烯四氟乙烯、聚偏氟乙烯在内的所有的氟化聚合物,以及其两种或更多种的组合。

[0022] 所述PCM选自一种或多种烷基烃(石蜡)或者脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪酸盐、和/或其两种或更多种的组合。

[0023] 石蜡是饱和烃混合物,通常由化学式为 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 的大部分直链正构烷烃的混合物组成。 $-(\text{CH}_2)_n-$ 链的结晶释放大量的潜热。熔点和熔化热均随链长度的增加而增高。因此,可以选择作为石油精炼产品的石蜡,这样就可以使相变温度范围与应用PCM的操作系统的温度相匹配。

[0024] 脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪酸盐可具有源自动物脂肪、动物油脂、植物油、植物蜡和/或其两种或更多种的组合的来源。

[0025] 脂肪酸可以是饱和的以及不饱和的“长”链脂肪酸,其具有多于12个碳的尾部。此

类脂肪酸的实例包括油酸、棕榈酸、亚油酸、棕榈油酸、硬脂酸或其两种或更多种的组合。通常可用的脂肪酸可以是油酸、棕榈酸、亚油酸、棕榈油酸、硬脂酸和/或其两种或更多种的组合。

[0026] 脂肪酸酯可由醇、二元醇、和/或多元醇形成,包括但不限于甘油的甘油单酯、甘油二酯或甘油三酯,季戊四醇酯,多元醇聚酯,甲醇酯,乙醇酯,丙醇酯,丁醇酯,异丁醇酯,戊醇酯,己醇酯,环己醇酯,乙二醇酯或二酯和/或其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。

[0027] 基于PCM组合物的总重量,所述组合物可另外地包含0.01至5重量百分比的添加剂,所述添加剂包括主要和次要抗氧化剂、紫外线吸收剂、染料、颜料或其他着色剂、或其两种或更多种的组合。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。

[0028] 所述添加剂可以通过任何已知的方法结合到所述组合物中,例如通过干混、挤出各种成分的混合物、传统的母料技术、或类似方法。

[0029] 所述方法可进一步包括以下步骤:将保护性聚合物的一层或多层附加层挤出到所挤出的管状聚合物包封层上。所述附加层包括挤出到PCM组合物上的一层或两层;第一层或/和第二层由以下制成:聚酰胺,离聚物和聚酰胺的共混物,乙烯丙烯酸酯橡胶,聚乙烯,乙烯共聚物,聚丙烯,聚酯,包括全氟乙烯-丙烯、全氟烷氧基烷烃、乙烯四氟乙烯、聚偏氟乙烯在内的所有的氟化聚合物,以及其两种或更多种的组合。

[0030] 在另一个实施例中,本发明涉及一种通过如本文所提供的方法生产的同轴装置。更具体地,所述同轴装置呈缆线形式。

[0031] 参考图1,本发明的缆线能以至少100J/g的储能形式提供储热能力,并且能够在90秒内消散90%的储能。所述缆线可在18,000个热老化周期后保持100到300J/g的储热能力,“热老化周期”按以下方式定义:从23°C开始,通过多次(18,000次)装载和卸载热/能量来使缆线老化,通过将其加热到90°C来装载缆线,然后通过使温度降回到23°C将其卸载。如通过抗张强度所测量的,缆线的保护层在18,000个热老化周期后降解少于50%。

[0032] 本发明的装置可用于需要热管理的多个应用中。虽然建筑物内部的温度管理是最相关的应用之一,但本发明的装置也可用于汽车应用(例如用于潜热电池,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(保持食物冷藏或保温);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;树木包裹物、垫料;地毯;木材复合材料;电缆以及用于热介质(包括水)的塑料管。

[0033] 特别优选的应用是在汽车的潜热电池中,其中,当发动机运转时能量储存在本发明的缆线中,并且这些缆线能够在必要时释放储存的能量(例如用于在冷环境或寒季中启动)。这种能量释放允许降低润滑油和冷却液的粘度,并且最终导致较低的燃料消耗以及降低的CO₂排放量。

[0034] 在一个特定的实施例中,本发明涉及一种对点火期间的装置内(例如发动机)的润滑油和冷却液进行热管理的方法。所述方法包括以下步骤:安装同轴装置,例如本发明的缆线,作为与机械装置连通的潜热蓄热器装置的关键部件。所述机械装置将提供润滑油或冷却液的来源。在点火期间,润滑油或冷却液从润滑油或冷却液的来源经由潜热蓄热器流向“发动机”。在点火期间,缆线释放热/能量,从而降低了润滑油或冷却液的粘度,并降低了在

机械装置内泵送润滑油或冷却液所需的能量。

[0035] 实例

[0036] 使用本申请描述的方法已经生产了数百米的同轴装置,其直径为4mm,壁厚为0.2mm并且包含熔点为70℃的石蜡基PCM。参考图2,然后从所制成的长度中切割出所生产的同轴装置的110个部件,每个部件的长度为20cm。然后这些部件中的每一个都通过铝塞对其两端进行封闭。

[0037] 然后通过将这110个部件插入封闭的带2个孔(直径约10mm)的金属盒中构建出潜热电池原型。这两个孔位于盒子的相对侧并且彼此之间尽可能远(靠近盒子的相对邻边)。然后将所述潜热电池原型在烘箱中在95℃下放置几个小时直到所有110个部件都达到所述温度。然后将温度为14℃的润滑油以300升/小时的速率通过两个孔中的一个孔(入口)并在300秒内进料到盒子里。油从盒子的第二个孔(出口)回收。在整个测试过程中,记录了从盒子中流出的润滑油所吸收的能量。

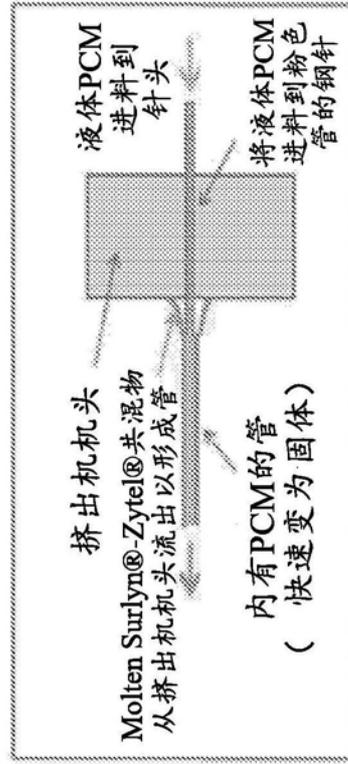
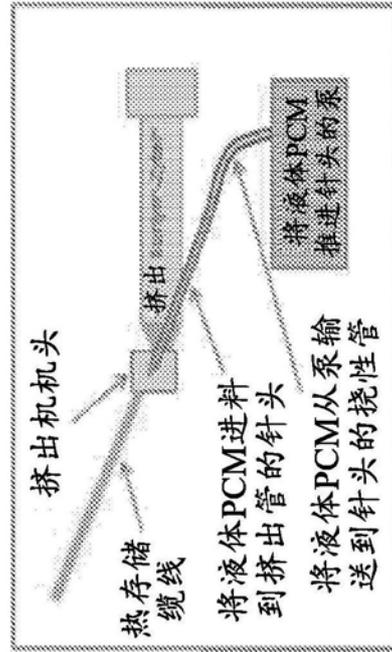
[0038] 结果

[0039] 测量设备记录到,油在35秒后吸收了72Wh且在135秒后吸收了108Wh。这些结果被认为有很高的价值,因为它们意味着在汽车发动机中,温度为14℃的油可以通过这种潜热电池被立即加热,并在汽车冷启动后仅需150秒即可以以55℃的温度注入发动机中。这意味着显著更低的油粘度以及因此更低的燃料消耗。为了比较,在没有这种潜热电池的情况下,冷启动后150秒,相同的油将以仅21℃注入发动机中。

基于管挤出的新方法



管挤出方法



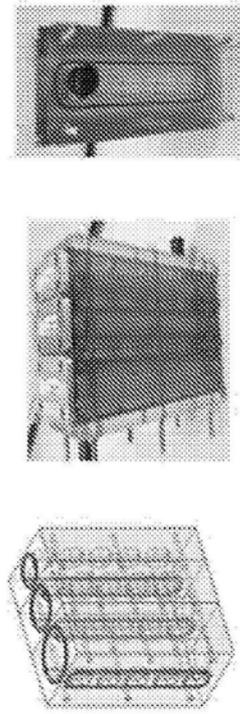
内有PCM的管 (快速变为固体)

杜邦插件

杜邦科学公司 (The miracles of science)

图1

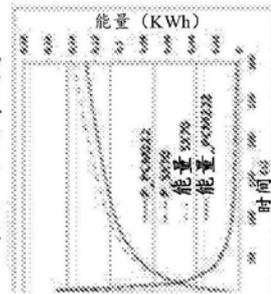
在包含110个缆线部件的潜热电池原型上进行测试



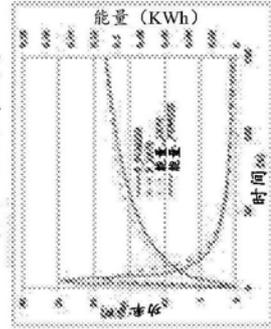
低成本替代物与N&H PCM相比具有相似的好结果

- 在两种装载和卸载速率(300和600 l/h)下的存储能量对比时间
- 在两种装载和卸载速率(300和600 l/h)下的热能对比时间

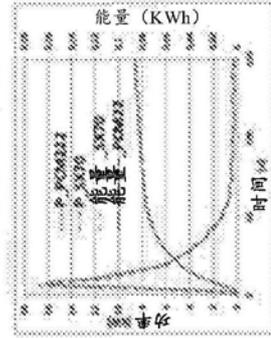
在300 l/h下从14°C到95°C的装载



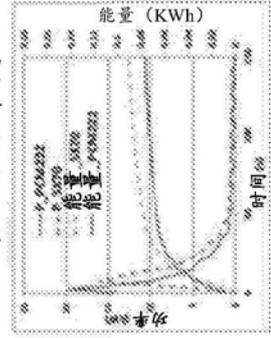
在600 l/h下从14°C到95°C的装载



在300 l/h下从95°C到14°C的卸载



在600 l/h下从95°C到14°C的卸载



杜邦科学公司 (The microles of science)

图2