(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. September 2013 (19.09.2013)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/135771 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09K 5/06 (2006.01) *F28D 20/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/055149

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. März 2013 (13.03.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 203 924.4 13. März 2012 (13.03.2012) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **SGL CARBON SE** [DE/DE]; Söhnleinstr. 8, 65201 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder; und
(71) Anmelder *(nur für US)*: **KOMPALIK, Dieter** [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). **GÖPFERT, Sebastian** [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2013/135771 A1

(54) **Title**: MOLDABLE MASS COMPRISING GRAPHITE AND PHASE CHANGE MATERIAL, AND PROCESS FOR PRODUCING A MOLDING FROM THE MASS

(54) **Bezeichnung** : GRAPHIT UND PHASENWECHSELMATERIAL ENTHALTENDE FORMBARE MASSE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES FORMKÖRPERS AUS DER MASSE

(57) **Abstract**: The invention relates to a moldable mass comprising graphite and phase change material, comprising graphite and phase change material (PCM), characterized in that it comprises binder and microcapsules comprising the PCM, to a process for producing a molding from this mass, and to a molding and the use thereof.

(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft eine Graphit und Phasenwechselmatenal enthaltende formbare Masse, enthaltend Graphit und Phasenwechselmatenal (PCM), dadurch gekennzeichnet, dass sie Binder und das PCM enthaltende Mikrokapseln enthält, ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers aus dieser Masse und einen Formkörper sowie dessen Verwendung.

Graphit und Phasenwechselmaterial enthaltende formbare Masse und Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers aus der Masse

Die Erfindung betrifft eine Graphit und Phasenwechselmaterial enthaltende formbare Masse, ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers aus dieser Masse und einen Formkörper sowie dessen Verwendung.

Beim Betrieb von Batterieanordnungen, insbesondere von Sekundärbatterien (so genannte wiederaufladbare Batterien oder Akkumulatoren), ist wichtig, dass die Batterie nicht überhitzt. Insbesondere darf die Temperatur nicht zu stark steigen, um die Haltbarkeit, die Energiedichte und Ladekapazität der Batterie nicht zu beeinträchtigen oder gar eine Schädigung herbeizuführen. Andererseits können auch bei niedrigen Temperaturen die genannten Batterieeigenschaften beeinträchtigt sein. Insbesondere Lithiumionenbatterien reagieren empfindlich auf ungeeignete Betriebsbedingungen.

Zwar wurde vorgeschlagen, in einer Batterieanordnung - zum Beispiel im Sinne eines Batteriepakets oder dergleichen - zwischen den einzelnen Batteriezellen ein Phasenwechselmaterial (PCM) als Einbettungsmaterial vorzusehen, um dann beim Auftreten eines überhöhten thermischen Budgets durch Phasenumwandlung des PCM eine Aufnahme überschüssiger Wärme in Form latent gespeicherter Wärme zu bewirken, jedoch ist die spezifische Wärmeleitfähigkeit von den vorgeschlagenen PCMs sehr gering, so dass die Be- und Entladungsdynamik sehr niedrig und nicht ausreichend für eine technische Anwendung ist.

Zum Be- und Entladen von PCM mit Wärme wurde zur Erhöhung der Be- und Entladungsdynamik Graphit als thermisch leitfähiges und chemisch inertes Material vorgeschlagen, das mit PCM vermischt wird oder in dessen Hohlräume PCM infiltriert wird.

Herkömmlich sind Kühlpakete, die eine Graphit-PCM-Mischung enthalten, mit einer

stabilen Verpackung umhüllt, um ein Auslaufen von flüssigem PCM zu verhindern. Derartige stabile Verpackungen liegen jedoch in der Regel nicht formschlüssig an einem Batteriezellenpaket an und sind nur unter hohem Aufwand in einer Vielzahl von Formen und Größen herstellbar.

In der US 2003/0054230 A1 wird ein Batteriemodul beschrieben, in welchem eine Vielzahl elektrochemischer Zellen, ein PCM und ein wärmeleitendes Gitter, welches unter anderem aus Graphit bestehen kann, in einem Gehäuse zusammen gefasst sind. Nach dieser Lehre wird folglich für jede Batterieanordnung, ein speziell gefertigtes Gehäuse benötigt.

In der EP 1959212 A2 wird ein einen Latentwärmespeicher bildendes Wandelement beschrieben, welches zwei voneinander beabstandete Deckplatten und eine den Zwischenraum zwischen den beiden Deckplatten ausfüllenden Kernschicht, die eine Schüttung von Mikrokapseln eines in einer Kunststoffhülle eingebetteten Phasenwechselmaterials aufweist (EP 1959212 A2, Zusammenfassung). Die Kernschicht kann zusätzlich einen pulverförmigen Wärmeleiter, wie zum Beispiel Graphit, enthalten (EP 1959212 A2, Absatz [0009]). Eine derartige Konstruktion ist jedoch ebenfalls nur unter hohem Aufwand formschlüssig an einem Batteriezellenpaket anzubringen.

Aufgabe ist daher, die geschilderten Nachteile des Stands der Technik zu lösen, insbesondere ein Verfahren zu benennen, mit dem einfach und kostengünstig auch komplex geformte Strukturen mit Graphit und PCM herstellbar sind, die insbesondere formschlüssig an einem Batteriezellenpaket anliegen können.

Gelöst wird die Aufgabe mit einer formbaren Masse, enthaltend Graphit und Phasenwechselmaterial, wobei die Masse erfindungsgemäß Binder und Mikrokapseln enthält, die das Phasenwechselmaterial enthalten. Phasenwechselmaterial wird im Folgenden auch mit PCM („phase change material“) abgekürzt. Die erfindungsgemäße Masse wird im Folgenden „Formmasse“ oder auch nur „Masse“ genannt. Sie hat den Vorteil, dass sie sich gut formen und mit üblichen Verfahren zu komplexen, leichten Strukturen einfach und damit kostengünstig herstellen lässt. Offenbar fördert eine zumindest an-

nähernd kugelförmige Form der Mikrokapseln eine Formbarkeit und Fließfähigkeit der Masse. Außerdem lassen sich durch die gute Verarbeitbarkeit der Formmasse gewünschte Oberflächengeometrien gezielt so fertigen, dass im Gegensatz zu einer steifen Verpackung ein formschlüssiges Anliegen eines mit der Masse herstellbaren Formkörpers an beispielsweise Batteriezellenpakete möglich ist.

Vorteilhaft enthält die Masse 1 bis 60 Gew.-% Graphit, 35 bis 95 Gew.-% PCM enthaltende Mikrokapseln (im Folgenden auch mikroverkapseltes Phasenwechselmaterial (PCM) genannt) und 1 bis 50 Gew.-% Binder. Bei diesen vorteilhaften Zusammensetzungsbereichen lassen sich Formkörper herstellen, die eine besonders gute Eigenschaftskombination aus mechanischer Festigkeit, thermischer Leitfähigkeit und damit Be- und Entladbarkeit mit Wärme und/oder Kälte und thermischer Speicherfähigkeit aufweist, wobei die Masse selbst sehr gute Verarbeitbarkeit, wie Formbarkeit und Fließfähigkeit, aufweist. Besonders vorteilhaft enthält die Masse 5 bis 30 Gew.-% Graphit, 60 bis 90 Gew.-% PCM enthaltende Mikrokapseln und 5 bis 10 Gew.-% Binder, ganz besonders vorteilhaft 10 bis 20 Gew.-% Graphit, 75 bis 85 Gew.-% PCM enthaltende Mikrokapseln und 5 bis 10 Gew.-% Binder.

Der Graphit ist bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Naturgraphit, Graphitexpandat, zerkleinerter Graphitfolie und synthetischen Graphit ausgewählt. Je nach Anwendung kann einer dieser Graphite oder auch eine beliebige Mischung aus diesen vorteilhaft sein. Unter zerkleinerter Graphitfolie wird jede Art von zumindest teilweise komprimiertem Graphitexpandat verstanden, die durch jede mögliche Art zerkleinert wurde, beispielsweise durch Häckseln, Mahlen und andere bekannte Verfahren. Die einzelnen Arten von Graphit können jeweils vorteilhaft eingesetzt werden. So können beispielsweise Partikel aus Graphitexpandat besonders gut ineinander verhaken und dies trotz des Vorliegens von Binder zwischen den Graphitpartikeln bzw. um die Graphitpartikel. So kann zusätzlich zu einer Verfestigung durch Aushärten von Binder vorteilhaft eine weitere mechanische Stabilisierung des herzustellenden Formkörpers durch Komprimierung des Graphitexpandats erzielt werden.

Dabei liegt vorzugsweise die Dichte von Naturgraphit zwischen 2,0 und 2,2 g/cm³, diejenige von Graphitexpandat zwischen 0,1 und 0,2 g/cm³, diejenige von zerkleinerter

Graphitfolie zwischen 1,0 und 1,8 g/cm³ und diejenige von synthetischem Graphit zwischen 1,8 und 2,2 g/cm³.

Es kann vorteilhaft sein, dass der Naturgraphit in Partikelgrößen zwischen 149 und 840 µm, das Graphitexpandat in Partikelgrößen zwischen 5 und 30 mm, die zerkleinerte Graphitfolie in Partikelgrößen zwischen 5 und 1200 µm und der synthetische Graphit in Partikelgrößen zwischen 10 und 600 µm vorliegt.

Angaben zur Partikelgröße sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Durchschnittswerte zu betrachten. Wenn also von „Partikelgröße" die Rede ist, ist stets die durchschnittliche Partikelgröße gemeint, falls nicht anders beschrieben oder aus dem Zusammenhang eindeutig hervorgehend.

In diesen Partikelgrößenbereichen trägt der Graphit zu einer besonders guten Wärmeleitfähigkeit in einem Formkörper, der mit der Masse hergestellt ist, bei, bewirkt dabei jedoch gleichzeitig gute Verarbeitungseigenschaften der erfindungsgemäßen Masse.

Besonders bevorzugt liegt der Naturgraphit in Partikelgrößen zwischen 180 und 300 µm, das Graphitexpandat in Partikelgrößen zwischen 10 und 20 mm, die zerkleinerte Graphitfolie in Partikelgrößen zwischen 50 und 500 µm und der synthetische Graphit in Partikelgrößen zwischen 150 und 300 µm vor.

Vorzugsweise ist der Binder ein Binder aus der Gruppe bestehend aus Geopolymeren, wie etwa wasserlöslichen Natrium- oder Kaliumsilicaten, Epoxidharzen, Phenolharzen, Silikonharzen, Polyesterharzen, Thermoplasten, wie etwa Polypropylen oder Fluorpolymere, und einer beliebigen Kombination aus diesen. Diese Binder besitzen im nicht ausgehärteten bzw. im geschmolzenen Zustand Viskositäten, die sie geeignet machen, der Masse ihre Verarbeitbarkeit zu verleihen. Je nach Einsatzbedingungen, wie Temperatur und physikalisch-chemischen Einflüssen, des mit der Masse herzustellenden Formkörpers ist einer der genannten anorganischen oder organischen Binder bevorzugt.

Bevorzugt beträgt die Größe der Mikrokapseln 1 bis 1000 µm. In diesem Größen-

bereich ist nicht nur eine gute Verarbeitbarkeit der Masse gegeben, sondern auch die Be- und Entladbarkeit des PCM in den Mikrokapseln ist aufgrund der geringen Wegstrecken bei derart kleinen Mikrokapseln sehr hoch. Besonders bevorzugt beträgt die Größe zwischen 5 und 200 µm, ganz besonders bevorzugt zwischen 5. und 50 µm.

Bevorzugt ist das PCM aus der Gruppe bestehend aus Paraffinen, Salzhydraten und anderen bekannten PCM's, wie z.B. Zuckeralkoholen oder Fettsäuren, gewählt. Als Zuckeralkohole können beispielsweise Pentaerythritol, Trimethylolethan, Erythritol, Mannitol, Neopentylglykol und jede beliebige Mischung davon verwendet werden. Als Fettsäuren könne beispielsweise Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und jede beliebige Mischung davon zum Einsatz kommen. Die Salzhydrate können beispielweise Calciumchloridhexahydrat, Magnesiumchloridhexahydrat, Lithiumnitrattrihydrat und Natriumacetattrihydrat eingesetzt werden. Als Paraffine können gesättigte Kohlenwasserstoffe mit der allgemeinen Summenformel C_nH_{2n+2} verwendet werden, wobei die Zahl n zwischen 18 und 32 liegen kann. Die molare Masse derartiger Paraffine liegt damit zwischen 275 und 600 Gramm pro Mol. Die Paraffine können je nach Schmelzpunkt untergliedert werden. So schmilzt zum Beispiel Hartparaffin zwischen 50 und 60 °C, Weichparaffin bei etwa 45 °C. Die sogenannten Mikrowachse gehören auch zu den Paraffinen und weisen sogar Erstarrungspunkte zwischen 70 und 80 °C auf und enthalten Kettenlängen (n) von bis zu 75 Kohlenstoffatomen. Zwischen den Hartparaffinen und den Mikrowachsen liegen die sogenannten Intermediate, das sind Paraffine, die Erstarrungspunkte von 60 bis 70 °C aufweisen. Je nach Einsatzbereich des herzustellenden Formkörpers, wie insbesondere der Temperatur, wird eines der genannten PCM's vorteilhaft ausgewählt.

Es kann vorteilhaft sein, dass die Masse mindestens ein Additiv enthält, wie ein die Eigenschaften der Masse und/oder des daraus herzustellenden Formkörpers verbesserndes Additiv. Dies kann vorteilhaft ein Tensid sein, wie etwa Alkylbenzolsulfonat, oder ein Fließmittel, wie etwa Polycarboxylatether, um durch Reduzierung der Oberflächenspannung die Fließfähigkeit der Masse zu erhöhen.

Auch kann es vorteilhaft sein, ein Dispergiermittel, wie etwa Polyvinylpyrrolidon, als Additiv zu der Masse zu geben, um die Dispergierbarkeit der Masse zu erhöhen.

Als weiteres Additiv kann beispielsweise eine Substanz eingemischt werden, die die Aushärtung des Binders fördert (im folgenden aushärtungsfördernde Substanz), wie beispielsweise ein Härter, und/oder Verfahren angewendet werden, die die Aushärtung des Binders fördern, z.B. Bestrahlung mit IR- oder UV- oder ähnlichen, energiereichen Strahlen oder Abbinden durch CO_2 Aufnahme.

Die Aufgabe wird des Weiteren mit einem Verfahren nach Anspruch 9 gelöst. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die erfindungsgemäße Masse zum Formkörper geformt und der Binder in einem Verfestigungsschritt ausgehärtet. Das Verfahren besitzt die oben bei der Erläuterung der Formmasse bereits genannten Vorteile, dass die leicht formbare Masse lediglich in einen Formkörper überführt werden muss, der durch Aushärten des Binders zu einem festen Formkörper verfestigt wird. Dadurch lassen sich leicht und damit kostengünstig auch komplex geformte Formkörper herstellen.

Vorteilhaft wird der Schritt des Formens der Masse mit einem herkömmlichen Verfahren, wie etwa mit einem Verfahren aus der Gruppe bestehend aus Gießverfahren, Spritzverfahren, Spritzgussverfahren, Blasformverfahren, Gesenkpressverfahren, Extrusion oder Kalandrieren durchgeführt.

Im Falle von Gesenkpressen können vorteilhaft Drücke bis 400 MPa eingesetzt werden, sowie Verarbeitungstemperaturen zwischen -22 °C und 220 °C. Bei Gussverfahren lassen sich vorteilhaft beheizte oder unbeheizte Gussformen einsetzen, wobei mit oder ohne Verrüttelungstechnik gearbeitet werden kann.

Vorzugsweise umfasst das Verfahren vor dem Formschritt einen Mischschritt, in dem die Komponenten der Masse, wie insbesondere Graphit, PCM enthaltende Mikrokapseln und Binder, sowie gegebenenfalls Additive, wie etwa Tenside oder Dispergiermittel oder aushärtungsfördernde Substanzen, vermischt werden. Dies erhöht vorteilhaft die Homogenität der Masse und damit eines aus der Masse herzustellenden Formkörpers.

Zum Vermischen lassen sich vorteilhaft Lödige-Mischer, Eirich-Mischer, Continua, Flexomix, Compounder, mechanische Kneter oder Turbomixer einsetzen.

Der Mischschritt kann bei Temperaturen zwischen -22 °C und 220 °C durchgeführt werden, wobei Mischergröße, Mischergeschwindigkeit und -dauer je nach Anwendungsfall, Binder, Korngröße des Graphits etc. variiert werden können.

Vorteilhaft werden 1 bis 60 Gew.-% Graphit, 35 bis 95 Gew.-% mikroverkapseltes Phasenwechselmaterial und 1 bis 50 Gew.-% Binder und gegebenenfalls weitere Komponenten, wie etwa Additive, gemischt.

Es kann vorteilhaft sein, zunächst den Graphit und die Mikrokapseln trocken zu vermischen und anschließend den Binder zuzufügen.

Es können die Mikrokapseln aber stattdessen auch in ein Dispergiermittel eingerührt werden und die entstehende Dispersion mit dem Graphit nass gemischt werden. Vorzugsweise wird als Dispergiermittel der Binder eingesetzt. In diesem Fall muss kein zusätzliches Dispergiermittel eingesetzt werden. Alternativ können als Dispergiermittel vorteilhaft Polyvinylpyrrolidon oder auch Polyacrylate eingesetzt werden.

Die Aufgabe wird des Weiteren mit einem Formkörper nach Anspruch 12 gelöst. Der erfindungsgemäße Formkörper, der bevorzugt mit einer erfindungsgemäßen Masse hergestellt ist, besonders bevorzugt mit einem erfindungsgemäßen Verfahren, enthält erfindungsgemäß Graphit, mikroverkapseltes Phasenwechselmaterial und Binder, der zumindest teilweise ausgehärtet ist, vorzugsweise vollständig ausgehärtet ist.

Mit dem erfindungsgemäßen Formkörper wird ein Formkörper bereitgestellt, der sowohl hohen mechanischen Anforderungen genügt als auch besonders gut zur Speicherung sowie Be- und Entladung von Wärme und/oder Kälte geeignet ist. Der Binderanteil bewirkt die hohe mechanische Stabilität; die Speicherung von Wärme und/oder Kälte wird durch das mikroverkapselte PCM ermöglicht, und der Graphit ermöglicht die schnelle Be- und Entladung von Wärme und/oder Kälte.

Bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Formkörper 1 bis 60 Gew.-% Graphit, 35 bis 95 Gew.-% mikroverkapseltes Phasenwechselmaterial und 1 bis 50 Gew.-% Binder, besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% Graphit, 60 bis 90 Gew.-% mikroverkapseltes Phasenwechselmaterial und 5 bis 10 Gew.-% Binder. Ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% Graphit, 75 bis 85 Gew.-% PCM enthaltende Mikrokapseln und 5 bis 10 Gew.-% Binder.

Überraschenderweise hat der hohe Binderanteil nicht zur Folge, dass die Speicher- und Belade- sowie Entladeeigenschaften stark gegenüber einer Mischung von Graphit und PCM ohne Binderanteil absinken.

Besonders vorteilhaft ist ein Formkörper gemäß der Erfindung mit einer Masse gemäß der Erfindung hergestellt. Dadurch sind alle Vorteile, die oben bereits bei der Erläuterung der erfindungsgemäßen Masse genannt sind, auch für den erfindungsgemäßen Formkörper gegeben.

Nach einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein erfindungsgemäßer Formkörper zur Temperierung, wie insbesondere zur Kühlung und/oder dem Heizen, verwendet. Es lassen sich Temperaturerhöhungen und –senkungen abpuffern und ableiten. Dank der guten Verarbeitbarkeit und Formbarkeit in Kombination mit den oben beschriebenen Verarbeitungsverfahren lassen sich nahezu alle denkbaren Geometrien herstellen. In Kombination mit den verschiedenen einsetzbaren Bindern ist somit eine große Bandbreite möglicher Verwendungen möglich. Diese umfassen beispielsweise einfach geformte Halbzeuge, wie etwa Platten, Stäbe und Blöcke. Weiterhin sind Kühlelemente für Batterien, wie etwa Sekundärbatterien, insbesondere Lithiumionenbatterien, eine mögliche Verwendung. Diese können plattenförmig aber auch kompliziert, wie L- oder C-förmig oder trogförmig sein.

Weitere erfindungsgemäße Verwendungen für erfindungsgemäße Formkörper sind Kühlelemente für Raumkühlung im Bauwesen, wie Kühldeckenelemente, Kühlelemente für Fahrzeuge, beispielsweise in Fahrzeugkabinen, wie etwa für Kfz, LKW, Wohnmobile etc.

Auch ist erfindungsgemäß die Verwendung zur Aufnahme, Speicherung und Abgabe von Friktionswärme, beispielsweise von Motoren, wie etwa Elektromotoren, Bremsen, Radnabenmotoren, und ähnlichem vorgesehen.

Weiterhin lassen sich Verwendungen zur Temperierung bei niedrigen Außentemperaturen von beispielsweise unter 15 °C für Batterien nennen. Durch die Speicherung von Wärme lässt sich ein gleichmäßiger Betrieb der kälteempfindlichen Lithiumionenbatterien gewährleisten.

Eine weitere bevorzugte Verwendung ist die passive Kühlung von stationären oder mobilen Ladegeräten, Netzteilen, Leistungselektronik, Elektromotoren und Radnabenmotoren.

Eine weitere bevorzugte Verwendung des erfindungsgemäßen Formkörpers in Photovoltaik-Modulen, insbesondere als Kühlelement in Photovoltaik-Modulen. Dabei wird der erfindungsgemäße Formkörper vorzugsweise an der sonnenabgewandten Seite des Photovoltaik-Moduls angebracht. Halbleiter-Solarzellen in Photovoltaik-Modulen weisen bei steigender Temperatur eine sinkende Effizienz in der Stromerzeugung auf. Durch die Abpufferung der Temperaturerhöhung ab Tagesanbruch kann somit eine Effizienzsteigerung des Photovoltaik-Moduls erreicht werden.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Zum Herstellen einer erfindungsgemäßen Masse werden zunächst 2 kg Graphitexpandat mit einer Dichte von 0,1 g/l durch herkömmliches Expandieren von Graphitsalz hergestellt. Als mikroverkapseltes PCM werden 7 kg Micronal ® der Firma BASF S.E. mit einer Größe der Kapseln zwischen 2 und 20 µm in 1 kg Phenolharz als Dispergiermittel eingerührt. Die sich ergebende Dispersion wird in einem Eirich-Mischer mit dem Graphitexpandat 0,5 h gemischt. Des Weiteren werden 120 g Natriumdodecylbenzylsulfonat als Netzmittel zugegen, um die Fließfähigkeit der entstandenen erfindungsgemäßen Formmasse zu erhöhen.

Ein Teil der Masse wird in eine Gesenkpresse gegeben und bei 300 MPa in eine Form

als Boden der Gesenkpresse gedrückt, die die Gestalt eines gebogenen Kühlungselements besitzt. Bei Temperaturen von 180 °C härtet der Phenolharz, der auch als Binder der Masse wirkt, aus. Der entstandene Formkörper wird entnommen und wird als Kühlungselement einer LKW-Fahrzeugkabine verwendet. Durch seine hohe mechanische Festigkeit kann das Element einer Größe von 60 x 60 cm freitragend als Wandelement in der Fahrzeugkabine verbaut werden. Es ist in der Lage, Wärme bzw. Kälte zu speichern und in die Kabine abzugeben. Durch den Graphitanteil wird eine schnelle Be- und Entladung erzielt. Das PCM speichert die Wärme bzw. Kälte und kann durch seinen fest-flüssig-Phasenwechsel auch ohne Ableiten von Wärme aus der Kabine heraus für eine gleichmäßige Temperierung sorgen. Durch das Verkapseln des Paraffins als PCM tritt bei einem Unfall keine brennbare Flüssigkeit aus, sondern das aufgeschmolzene Paraffin bleibt sicher von einer Polymethylmethacrylat (PMMA)-Hülle umschlossen.

Ein anderer Teil der Masse wird in eine Spritzgussmaschine gegeben und wird unter hohem Druck in geheizte Formen gespritzt, die die Form von Kühlelementen für Sekundärbatteriesysteme, in diesem Beispiel Lithiumionenbatterien, besitzt. Selbst komplizierte Geometrien mit beispielsweise scharfen Kanten von eckig geformten Batteriezellen lassen sich erfindungsgemäß herstellen. Der beispielsweise L-förmige Formkörper passt formschlüssig an eine derartige Batteriezelle.

Nach einer weiteren Variante des Ausführungsbeispiels wird als ein anorganischer Binder eine Wasserglaslösung eingesetzt, als Graphit Naturgraphit. Diese werden zusammen mit den PCM-gefüllten Mikrokapseln der Fa. BASF mit einem mechanischen Kneter vermengt und die Masse nicht direkt zu Formkörpern verarbeitet, sondern verpackt und zu einem Verarbeiter versandt, der beispielsweise ein Flugzeugbauer ist. Dort wird vor Ort die Masse im Flugzeugaufbau an einer vorgesehenen Stelle, beispielsweise der Innenverkleidung eingespritzt.

Patentansprüche

1. Formbare Masse, enthaltend Graphit und Phasenwechselmaterial (PCM), dadurch gekennzeichnet, dass sie Binder und das PCM enthaltende Mikrokapseln enthält.

2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 60 Gew.-% Graphit, 35 bis 95 Gew.-% PCM enthaltende Mikrokapseln und 1 bis 50 Gew.-% Binder enthält.

3. Masse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Graphit aus der Gruppe bestehend aus Naturgraphit, Graphitexpandat, zerkleinerter Graphitfolie, synthetischem Graphit und einer beliebigen Kombination aus diesen ausgewählt ist.

4. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Naturgraphit in Partikelgrößen zwischen 149 und 840 µm, das Graphitexpandat in Partikelgrößen zwischen 5 und 30 mm, die zerkleinerte Graphitfolie in Partikelgrößen zwischen 5 und 1200 µm und der synthetische Graphit in Partikelgrößen zwischen 10 und 600 µm vorliegt.

5. Masse nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Binder ein Binder aus der Gruppe bestehend aus Geopolymeren, wie etwa wasserlöslichen Natrium- oder Kaliumsilicaten, Epoxidharzen, Phenolharzen, Silikonharzen, Polyesterharzen, Thermoplasten, wie etwa Polypropylen oder Fluorpolymere, und einer beliebigen Kombination aus diesen ist.

6. Masse nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Mikrokapseln 1 bis 1000 µm beträgt.

7. Masse nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das PCM aus der Gruppe bestehend aus Paraffinen, Salzhydraten, Zuckeralkoholen oder Fettsäuren gewählt ist.

8. Masse nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Masse mindestens ein Additiv enthält, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tensiden und anderen Dispergierhilfen, wie etwa Alkylbenzolsulfonat und Polyvinylpyrrolidon.

9. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers mittels einer Masse gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Masse zum Formkörper geformt und der Binder in einem Verfestigungsschritt ausgehärtet oder verfestigt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Masse mit einem Verfahren aus der Gruppe bestehend aus Gießverfahren, Spritzverfahren, Spritzgussverfahren, Blasformverfahren, Gesenkpressverfahren, Extrusion oder Kalandrieren geformt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Binder nach dem Formen des Formkörpers ausgehärtet wird, insbesondere durch erhöhte Temperatur, durch Zusatz von aushärtungsfördernden Substanzen oder durch Abbinden durch CO_2 Aufnahme.

12. Graphit und PCM enthaltender Formkörper, insbesondere hergestellt mit einer Masse nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8, insbesondere mit einem Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass er Graphit, das PCM enthaltende Mikrokapseln und zumindest teilweise ausgehärteten Binder enthält.

13. Formkörper nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass er zwischen 1 und 60 Gew.-% Graphit, zwischen 35 und 95 Gew.-% PCM enthaltende Mikrokapseln und zwischen 1 und 50 Gew.-% Binder enthält.

14. Verwendung eines Formkörpers nach Anspruch 12 oder 13 als Kühlelement, insbesondere als Kühldeckenelement, Batterietemperierelement, Kühlelement für Fahrzeugkabinen, für elektronische Bauteile, für Motoren oder zur Aufnahme, Speicherung und/oder Abgabe von Friktionswärme.

15. Verwendung eines Formkörpers nach Anspruch 12 oder 13 in Photovoltaik-Modulen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/055149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K5/06 F28D20/02
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K F28D H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2005 002411 A1 (BASF AG [DE]) 27 July 2006 (2006-07-27) paragraphs [0118] - [0124], [0126] - [0128]; claims 1-21; examples 1,3,5	1-15
X	US 2011/089386 A1 (BERRY MICHAEL TREVOR [GB] ET AL) 21 April 2011 (2011-04-21) paragraphs [0019] - [0023]; claims 1,6,7	1,6,7, 9-12,14

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 June 2013	21/06/2013

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Schoenhentz, Jérôme

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	XIAO M ET AL: "Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high thermal conductivity", ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, OXFORD, GB, vol. 43, no. 1, 1 January 2002 (2002-01-01), pages 103-108, XP004311361, ISSN: 0196-8904, DOI: 10.1016/S0196-8904(01)00010-3 the whole document	1-3,5-7
A	EP 1 416 027 A1 (SGL CARBON AG [DE] SGL CARBON SE [DE]) 6 May 2004 (2004-05-06) paragraphs [0024], [0026]; claims 1-11; examples 1-3	1-15
A	EP 1 972 675 A2 (SGL CARBON AG [DE]) 24 September 2008 (2008-09-24) claims 1-25	1-15
A	DE 10 2010 003663 A1 (SGL CARBON SE [DE]) 6 October 2011 (2011-10-06) claims 1-24	1-15

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/055149

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005002411 A1	27-07-2006	CN 101107064 A	16-01-2008
		DE 102005002411 A1	27-07-2006
		EP 1841517 A1	10-10-2007
		JP 2008527156 A	24-07-2008
		KR 20070094857 A	21-09-2007
		US 2008166555 A1	10-07-2008
		WO 2006077056 A1	27-07-2006
US 2011089386 A1	21-04-2011	GB 2462740 A	24-02-2010
		GB 2465870 A	09-06-2010
		GB 2466391 A	23-06-2010
		GB 2466392 A	23-06-2010
		GB 2467886 A	18-08-2010
		GB 2468231 A	01-09-2010
		GB 2474534 A	20-04-2011
		US 2011089386 A1	21-04-2011
		US 2011089387 A1	21-04-2011
EP 1416027 A1	06-05-2004	DE 10250249 A1	13-05-2004
		EP 1416027 A1	06-05-2004
		JP 4824272 B2	30-11-2011
		JP 2004149796 A	27-05-2004
		US 2004084658 A1	06-05-2004
EP 1972675 A2	24-09-2008	CN 101289611 A	22-10-2008
		EP 1972675 A2	24-09-2008
		US 2008230203 A1	25-09-2008
DE 102010003663 A1	06-10-2011	DE 102010003663 A1	06-10-2011
		WO 2011124624 A1	13-10-2011

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/055149

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09K5/06 F28D20/02
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09K F28D H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2005 002411 A1 (BASF AG [DE]) 27. Juli 2006 (2006-07-27) Absätze [0118] - [0124], [0126] - [0128]; Ansprüche 1-21; Beispiele 1,3,5 -----	1-15
X	US 2011/089386 A1 (BERRY MICHAEL TREVOR [GB] ET AL) 21. April 2011 (2011-04-21) Absätze [0019] - [0023]; Ansprüche 1,6,7 -----	1,6,7, 9-12,14

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. Juni 2013	21/06/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Schoenhentz, Jérôme

2

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	XIAO M ET AL: "Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high thermal conductivity", ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, OXFORD, GB, Bd. 43, Nr. 1, 1. Januar 2002 (2002-01-01) , Seiten 103-108, XP004311361, ISSN: 0196-8904, DOI: 10.1016/S0196-8904(01)00010-3 das ganze Dokument	1-3,5-7
A	EP 1 416 027 A1 (SGL CARBON AG [DE] SGL CARBON SE [DE]) 6. Mai 2004 (2004-05-06) Absätze [0024], [0026]; Ansprüche 1-11; Beispiele 1-3	1-15
A	EP 1 972 675 A2 (SGL CARBON AG [DE]) 24. September 2008 (2008-09-24) Ansprüche 1-25	1-15
A	DE 10 2010 003663 A1 (SGL CARBON SE [DE]) 6. Oktober 2011 (2011-10-06) Ansprüche 1-24	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/055149

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005002411 A1	27-07-2006	CN 101107064 A	16-01-2008
		DE 102005002411 A1	27-07-2006
		EP 1841517 A1	10-10-2007
		JP 2008527156 A	24-07-2008
		KR 20070094857 A	21-09-2007
		US 2008166555 A1	10-07-2008
		WO 2006077056 A1	27-07-2006
US 2011089386 A1	21-04-2011	GB 2462740 A	24-02-2010
		GB 2465870 A	09-06-2010
		GB 2466391 A	23-06-2010
		GB 2466392 A	23-06-2010
		GB 2467886 A	18-08-2010
		GB 2468231 A	01-09-2010
		GB 2474534 A	20-04-2011
		US 2011089386 A1	21-04-2011
		US 2011089387 A1	21-04-2011
EP 1416027 A1	06-05-2004	DE 10250249 A1	13-05-2004
		EP 1416027 A1	06-05-2004
		JP 4824272 B2	30-11-2011
		JP 2004149796 A	27-05-2004
		US 2004084658 A1	06-05-2004
EP 1972675 A2	24-09-2008	CN 101289611 A	22-10-2008
		EP 1972675 A2	24-09-2008
		US 2008230203 A1	25-09-2008
DE 102010003663 A1	06-10-2011	DE 102010003663 A1	06-10-2011
		WO 2011124624 A1	13-10-2011