

(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
31. Mai 2012 (31.05.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/069217 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C09K 5/06 (2006.01) **F28D 20/02** (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/063628
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. August 2011 (08.08.2011)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2010 061 741.5
22. November 2010 (22.11.2010) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SGL CARBON SE** [DE/DE]; Rheingaustraße 182, 65203 Wiesbaden (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RAUCH, Siegfried** [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). **GUCKERT, Werner** [DE/DE]; Werner-von-

Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). **KIPFELSBERGER, Christian** [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). **MICHELS, Robert** [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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SUSPENSION CONTAINING PHASE CHANGE MATERIAL AND GRAPHITE PARTICLES AND CONTAINER WITH SUSPENSION

(54) Bezeichnung : SUSPENSION ENTHALTEND PHASENWECHSELMATERIAL UND GRAPHITPARTIKEL UND BEHÄLTNIS MIT SUSPENSION

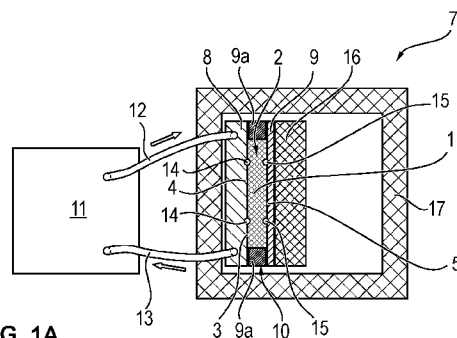


FIG. 1A

(57) Abstract: The present invention relates to a suspension (1) which contains a phase change material (PCM) and graphite particles. According to the invention, the graphite particles contain expanded graphite and/or natural graphite, with essentially no PCM being present within the expanded graphite and within the natural graphite.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Suspension (1), die ein Phasenwechselmaterial (PCM) und Graphitpartikel enthält. Erfindungsgemäße enthalten die Graphitpartikel expandierten Graphit und/oder Naturgraphit, wobei innerhalb des expandierten Graphits und innerhalb des Naturgraphits im Wesentlichen kein PCM vorliegt.

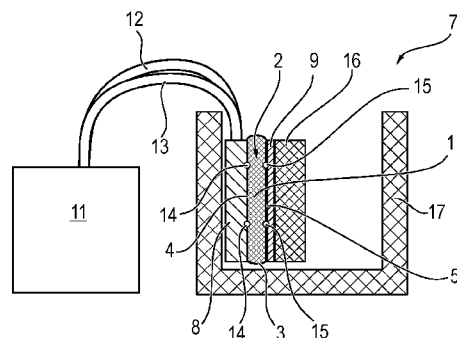


FIG. 1B



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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

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

Suspension enthaltend Phasenwechselmaterial und Graphitpartikel und Behältnis mit Suspension

Die Erfindung betrifft eine Suspension aus Phasenwechselmaterial und Graphitpartikeln und ein Behältnis enthaltend eine Suspension aus Phasenwechselmaterial und Graphitpartikeln.

Phasenwechselmaterialien (PCM aus dem Englischen „phase change materials“) können aufgrund ihrer Phasenumwandlung Wärmeenergie in Form von latenter Wärme speichern. Wegen ihrer niedrigen Wärmeleitfähigkeit sind Be- und Entladung von Wärmespeichern mit PCM jedoch sehr langsam. Daher hat es sich bewährt, PCM zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit Kohlenstoff zuzugeben, insbesondere expandierten Graphit.

In der DE 102 50 249 A1 werden Mischungen mit Phasenwechselmaterial und partikelförmigem expandiertem Graphit beschrieben, wobei PCM im festen Zustand und Graphit vermischt werden und zu Formkörpern verpresst werden.

Die EP 1 598 406 beschreibt einen Verbundwerkstoff, bei dem insbesondere mittels Extruder und Knetter eine intensive Mischung aus Graphitflocken und PCM erzielt wird.

Alle Materialien haben sich bei ihrem Einsatz für Wärmespeicher bewährt. Nachteilig ist jedoch die schlechte Wiedergewinnbarkeit der einzelnen Komponenten der Verbundwerkstoffe, da sich Graphit und PCM schlecht voneinander trennen lassen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, die oben genannten Nachteile zu vermeiden, insbesondere eine gut rezyklierbare Mischung anzugeben, die flexibel einsetzbar ist, leicht herzustellen ist und eine gute thermische Leitfähigkeit und thermische Speicherfähigkeit aufweist.

Die Aufgabe wird mit einer Suspension nach Anspruch 1 gelöst. Eine erfindungsgemäße Suspension enthält Phasenwechselmaterial (im Folgenden auch kurz PCM genannt) und Graphitpartikel, wobei die Graphitpartikel expandierten Graphit und/oder Naturgraphit enthalten, wobei innerhalb des expandierten Graphits im Wesentlichen kein PCM vorliegt und innerhalb des Naturgraphits im Wesentlichen kein PCM vorliegt. Anders ausgedrückt können als Graphitpartikel entweder expandierter Graphit oder Naturgraphit oder eine Mischung aus beiden vorliegen. Im Rahmen der Erfindung liegt aber in beiden Arten von Graphit unabhängig von deren Anteil im Wesentlichen kein PCM vor.

Überraschenderweise ist bei der vorliegenden erfindungsgemäßen Suspension im Gegensatz zu herkömmlichen Mischungen ein problemloses Trennen der beiden Komponenten Graphitpartikel und PCM möglich. Bisher war nicht bekannt, dass ein fehlendes Eindringen von PCM in Graphit eine Trennung der Komponenten begünstigt.

Ein Trennen kann mechanisch, beispielsweise durch einfaches Abgießen oder Schütten durch ein Sieb, geschehen, wobei das PCM abfließt und den expandierten Graphit und/oder Naturgraphit höchstens mit einer gewissen Oberflächenbenetzung zurücklässt.

Bei herkömmlichen Mischungen aus PCM und Graphitpartikeln bildet PCM mit Graphit hingegen einen innigen Verbund, beispielsweise einen Verbundwerkstoff, da das PCM im Inneren der Partikel vorliegt. Unter anderem wegen Kapillar- und Oberflächenkräften lässt sich dieses PCM nicht mehr oder nur unter enormem Aufwand aus dem Graphit entfernen.

Unter dem Merkmal, dass innerhalb des expandierten Graphits und/oder Naturgraphits der Graphitpartikel kein PCM vorliegt, wird im Rahmen der Erfindung verstanden, dass das PCM höchstens in einem oberflächennahen Bereich im expandierten Graphit und/oder Naturgraphit vorliegt. Dieser oberflächennahe Bereich beträgt von der Oberfläche her höchstens ein Viertel des Durchmessers, insbesondere höchstens ein Viertel des Radius. Das im Wesentlichen fehlende Vorliegen des PCM gemäß der Erfindung kann auch dadurch definiert werden, dass PCM höchstens zu 30 Vol.-%, insbesondere höchstens zu 15 Vol.-% in der Porosität der Graphitpartikel vorliegt.

Der Begriff der „Suspension“ unterstreicht im Rahmen der Erfindung das fehlende Eindringen des PCM in das jeweilige Graphit. Bei einer Suspension liegt eine Grenze zwischen der Flüssigkeit (hier dem PCM) und den Graphitpartikeln vor.

Vorteilhaft enthält der expandierte Graphit der Graphitpartikel Graphitexpandat und/oder durch Zerkleinern von verdichtetem Graphitexpandat erhaltene Pulver, Granulat bzw. Häcksel, Schnitzel, Streifen oder ähnliches. Der Begriff „expandierter Graphit“ stellt somit vorteilhaft einen Oberbegriff von allen Arten von zumindest teilweise expandiertem Graphit dar, die entweder gar nicht oder auf verschiedene Weisen weiterbehandelt sein können. Deren Herstellung und Eigenschaften sind dem Fachmann bekannt und werden daher an dieser Stelle nicht näher erläutert. Die Herstellung von Graphitexpandat ist beispielsweise aus der US 3 404 061 bekannt. Graphitexpandat liegt in Form von wurm- oder ziehharmonikaförmigen Aggregaten vor. Verdichtetes Graphitexpandat kann vorteilhaft als Graphitfolie vorliegen, die wiederum wie oben erläutert zerkleinert werden kann.

Diese Arten von expandiertem Graphit können beispielsweise auch miteinander kombiniert sein, so dass etwa Graphitexpandat und durch Zerkleinern von verdichtetem Graphitexpandat erhaltene Häcksel nebeneinander im PCM vorliegen.

Vorzugsweise ist ein fehlendes Vorliegen des PCM im expandierten Graphit dadurch bewirkt, dass das expandierte Graphit der Graphitpartikel eine mittlere Porengröße und eine Porengrößenverteilung besitzt, die derart ausgebildet sind, dass das PCM bei Normaldruck im Wesentlichen nicht in den expandierten Graphit und/oder den Naturgraphit eindringt.

Eine mittlere Porengröße und eine Porengrößenverteilung, die bewirken, dass keine Infiltrierbarkeit des PCM in die Graphitpartikel gegeben ist, lassen sich über den Herstellungsprozess der Graphitpartikel relativ leicht einstellen. Bekannte Parameter, wie Kalandrierparameter bei der Herstellung von Graphitfolie als einem möglichen expandierten Graphit, lassen sich herkömmlich leicht einstellen, so dass sich mittels derartiger Parameter das Eindringverhalten von PCM in den expandierten Graphit gezielt ändern lässt. Dabei lassen sich mittlere Porengröße und Porengrößenverteilung

so einstellen, dass in Abhängigkeit des PCM ein Eindringen in den expandierten Graphit optimiert wird. Da verschiedene Phasenwechselmaterialien sich hinsichtlich Schmelzpunkt, Viskosität, Oberflächenspannung, Benetzungsverhalten und weiteren für ein Eindringen in expandierten Graphit wesentlichen Eigenschaften unterscheiden, sind bezüglich dieser Variante der Erfindung die mittlere Porengröße und Porengrößenverteilung in Abhängigkeit des zu verwendenden PCMs gezielt einzustellen.

Je nach Lagerstätte und gewählter Aufbereitungsstufe des zur Gewinnung von Naturgraphit abgebauten Graphiterzes lässt sich ein Naturgraphit mit gezielten Porositäten und/oder Dichten erhalten.

Vorteilhaft werden die Graphitpartikel ohne Erzeugen von Druck, wie er etwa durch intensive Verwendung von Mischwerkzeugen auftritt oder durch Unterdruck, mit dem PCM vermischt. Bei Normaldruck dringt das PCM im flüssigen Zustand in den expandierten Graphit und/oder Naturgraphit erfindungsgemäß, insbesondere mit einer gezielt eingestellten Porengrößenverteilung, im Wesentlichen nicht ein.

Vorteilhaft wird die drucklose Vermischung dadurch durchgeführt, dass die Graphitpartikel als lose Schüttung in ein Behältnis gegeben werden und das Behältnis mit dem PCM aufgefüllt wird. Da dies keine besonderen technischen Vorkehrungen erfordert, lässt sich eine erfindungsgemäße Suspension leicht vor Ort, beispielsweise auf einer Baustelle, herstellen.

Vorzugsweise liegt die Schüttdichte des expandierten Graphits (ohne PCM) im Fall von Graphitexpandat zwischen $0,002$ und $0,015 \text{ g/cm}^3$, im Fall von Häcksel, Schnitzel, Streifen bzw. Granulat zwischen $0,01 \text{ g/cm}^3$ und $2,0 \text{ g/cm}^3$, im Fall von Pulver bzw. Mahlgut zwischen $0,10 \text{ g/cm}^3$ und $1,0 \text{ g/cm}^3$.

Dieser Schüttdichtenbereich hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, um eine erfindungsgemäße Suspension herzustellen. Expandierter Graphit in diesen Schüttdichtebereichen lässt besonders gut mit PCM vermischen, ohne dass PCM in den expandierten Graphit eindringt.

Vorteilhaft sind in die Suspension Finnen, d.h. zumindest eine Finne eingebracht, die eine hohe Wärmeleitfähigkeit in der Ebene aufweist, insbesondere von mehr als 5 W/mK, insbesondere von mehr als 25 W/mK, ganz insbesondere von mehr als 50 W/mK, höchst insbesondere von mehr als 100 W/mK.

Derartige Finnen können vorteilhaft dazu beitragen, Wärme und/oder Kälte in die Suspension und aus ihr heraus zu transportieren. Die Graphitpartikel der Suspension selbst tragen bereits zu einer guten thermischen Leitung bei, jedoch ist eine Finne, die einen einstückigen Wärmeleiter darstellt, der nicht aus einer Vielzahl einzelner Graphitpartikel besteht, die über Berührungspunkte Wärme/Kälte übertragen müssen, geeignet, Wärme und/oder Kälte direkt in das Innere der Suspension zu transportieren.

Vorteilhaft umfasst die zumindest eine Finne komprimierten expandierten Graphit. Derartige Finnen besitzen zum einen eine besonders gute Wärmeleitfähigkeit, zum anderen ist ihre Anisotropie besonders hoch, denn beim Komprimieren von expandiertem Graphit werden Graphitpartikel in Ebenenrichtung ausgerichtet, was die thermische Leitfähigkeit in Ebenenrichtung stark erhöht. Thermisch leitfähige Finnen mit Graphit lassen die erfindungsgemäße Suspension besonders gut wirken, denn Wärme und/oder Kälte wird so besonders effektiv in die Suspension und aus ihr herausgeführt. Finnen mit Graphit besitzen vorzugsweise eine Wärmeleitfähigkeit von über 25 W/mK, insbesondere von über 50 W/mK, ganz insbesondere von über 100 W/mK.

Vorteilhaft enthält die zumindest eine Finne Graphitfolie, insbesondere ist sie aus Graphitfolie aufgebaut. Graphitfolie besitzt eine besonders gute thermische Leitfähigkeit und ist darüber hinaus mechanisch recht stabil und somit gut handhabbar, und des Weiteren kommerziell verfügbar.

Alternativ oder in Kombination mit den genannten graphithaltigen Finnen können jedoch auch Metallfinnen eingesetzt werden. Wegen ihrer hohen Leitfähigkeit und geringen Dichte bietet sich hier vor allem Aluminium oder eine Al-Legierung als Metall an, es sind jedoch auch insbesondere bei entsprechend geringer Dicke der Finnen

andere Metalle denkbar, wie etwa Kupfer oder einer Cu-Legierung, wie Messing. Kupfer kann eine Wärmeleitfähigkeit von über 250 W/mK besitzen, insbesondere über 350 W/mK. Es sind jedoch auch Metallfinnen aus Stahl mit einer Wärmeleitfähigkeit von bis zu 60 W/mK oder aus Edelstahl denkbar, die chemisch besonders resistent sind, oder aus Edelmetallen, deren Wärmeleitfähigkeit bis über 450 W/mK liegen kann, insbesondere bis zu 600 W/mK.

Vorteilhaft ist eine Mehrzahl von Finnen miteinander, insbesondere durch Ineinanderstecken, verbunden und bildet eine 2- und/oder 3-dimensionale Struktur.

Dadurch wird vorteilhaft erreicht, dass sich Wärme und/oder Kälte großflächig in die Suspension einbringen und über die Suspension verteilen lassen. Desweiteren stabilisieren sich miteinander verbundene Finnen gegenseitig mechanisch. Da sich insbesondere Graphitfolie beispielsweise durch Zuschneiden mechanisch leicht bearbeiten lässt, ist insbesondere ein Verbinden durch Ineinanderstecken eine bevorzugte Variante. Das Ineinanderstecken wird beispielsweise mit Finnen bewerkstelligt, die entsprechend vorgesehene Ausnehmungen, wie etwa Schlitzte, aufweisen, wobei die Ausnehmungen jeweils zweier Finnen ineinander gesteckt werden. Dies ermöglicht eine Fixierung zweier Finnen zueinander. Durch Wiederholung dieses Vorgangs lassen sich auch komplexere Strukturen, wie etwa gitterartige Strukturen, aus einer Mehrzahl von Finnen erzeugen.

Vorteilhaft ist die zumindest eine Finne durch die Suspension in ihrer Lage fixiert.

Dies ist vorteilhaft dadurch möglich, dass die Viskosität der Suspension derart eingestellt ist, dass die Finne(n), die vorteilhaft eine geringen Dichte und großen Oberfläche besitzen, fixiert werden, ohne dass dies durch übliche Hilfsmittel geschehen müsste. Insbesondere sind keine mechanischen Hilfsmittel, wie etwa Klemmen, Schrauben oder ähnliches nötig. Die Finnen können ohne jede Befestigung in der Suspension angeordnet werden und bleiben in einer ursprünglichen Position innerhalb der Suspension auch über mehrere Jahre. Graphitfolie ist mit einer geringen Dichte bei der entsprechenden großen Oberfläche der Finnen besonders gut durch die Suspension in ihrer Lage fixiert.

Die zumindest eine Finne kann waagrecht, senkrecht, oder in einem beliebigen Winkel durch die Suspension in ihrer Lage fixiert sein. Auch kann eine Mehrzahl von Finnen eine sogenannte Wirrlage bilden, das heißt die Finnen können ungeordnet bzw. zufällig innerhalb der Suspension vorliegen. Dies kann zu einer über die Gesamtheit der Suspension gesehen sehr gleichmäßigen, homogenen Wärmeleitung beitragen.

Bevorzugt sind die Graphitpartikel in der gesamten Suspension gleichmäßig verteilt, was zu einer homogenen Wärmeleitung der Suspension führt. Die Erfindung schließt jedoch auch ein, dass der untere Bereich der Suspension gegenüber dem restlichen Bereich der Suspension etwas an Graphitpartikeln verarmt ist. Bevorzugt befindet sich in einem unteren Bereich der Suspension so viele Graphitpartikel und/oder zusätzlicher Graphit, dass die Gesamtwärmeleitfähigkeit des unteren Bereichs höchstens um 50 %, insbesondere höchstens um 30 % geringer ist als die Gesamtwärmeleitfähigkeit der Suspension im restlichen Bereich der Suspension, insbesondere von dieser im Wesentlichen nicht abweicht.

Mit dem unteren Bereich ist der Bereich der Suspension gemeint, der bezogen auf ein Behältnis, in dem sich die Suspension befindet, einem Boden des Behältnisses zugewandt ist. Dabei ist der untere Bereich derjenige Bereich, der Wärme und/oder Kälte an den Boden überträgt. Ist wie im Stand der Technik der untere Bereich frei von Partikeln hoher Wärmeleitfähigkeit, wirkt der untere Bereich als ein Isolator, der den restlichen Bereich der Suspension thermisch vom Boden des Behältnisses isoliert. Durch die bevorzugte Ausbildung der erfindungsgemäßen Suspension wird dieses Problem gelöst.

Die nicht oder kaum erniedrigte Wärmeleitfähigkeit des unteren Bereichs lässt sich vorteilhaft dadurch erreichen, dass im Zusammenspiel der Dichte des PCM und der Mengenanteile an Graphit und PCM der Graphit im PCM nicht aufschwimmt. Herkömmlich geschieht ein solches Aufschwimmen in Suspensionen aus PCM und expandiertem Graphit, denn expandierter Graphit besitzt eine geringe Dichte. Insbesondere bei Salzhydrat als PCM besteht die Gefahr des Aufschwimmens von expandiertem Graphit. Gemäß der vorteilhaften Variante der Erfindung ist der Anteil an PCM an der Suspension so gering, dass sich eine Wolke an expandiertem Graphit, die in einer größeren Menge an PCM zum Aufschwimmen neigen würde, direkt über

einem Boden eines Behältnisses befindet. Herkömmlicherweise liegt ein Abstand der Wolke zu dem Boden vor, so dass sich ein Bereich an PCM bildet, der frei von Graphit ist, so dass dieser Bereich herkömmlich eine hohe thermische Isolierung darstellt.

Durch die nach der Variante der Erfindung hohe Leitfähigkeit in dem unteren Bereich der Suspension wird vorteilhaft erreicht, dass die erfindungsgemäße Suspension in einem Behältnis auf zu kühlende bzw. zu wärmende Gegenstände von oben aufgebracht werden kann. Da sich im unteren Bereich der Suspension keine isolierende PCM-Schicht bildet, kann der entsprechende Gegenstand besonders gut gekühlt bzw. erwärmt werden. Beispielsweise kann das Behältnis auf ein Heizmedium führende Rohre aufgelegt werden.

Vorteilhaft kann die Suspension zusätzlich zu den Partikeln aus expandiertem Graphit und/oder Naturgraphit einen zusätzlichen Graphit enthalten, wobei der zusätzliche Graphit synthetischen Graphit und/oder zusätzlichen Naturgraphit und/oder Ruß und/oder Kohlefasern bzw. eine Mischung mit mindestens einer dieser Komponenten enthält.

Insbesondere synthetischer Graphit und zusätzlicher Naturgraphit können dazu beitragen, ein Aufschwimmen von Graphitpartikeln, die expandierten Graphit enthalten, zu verhindern. Dies lässt sich so erklären, dass die Graphitpartikel, die expandierten Graphit enthalten, von dem zusätzlichen Graphit beschwert und nach unten gedrückt werden, so dass sie in der Schwebe bleiben, statt aufzusteigen.

Hier handelt es sich um einen überraschenden Effekt, der nicht zu erwarten war. Herkömmlicherweise rutschen Partikel höherer Dichte gegenüber Partikeln geringerer Dichte nach unten. In der vorliegenden Ausführungsform der Erfindung scheint ein Effekt vorzuliegen, der eine derartige Entmischung verhindert. Vermutlich bilden Partikel aus expandiertem Graphit und/oder Naturgraphit eine Struktur, die mechanisch so stabil ist, dass Partikel höherer Dichte diese nicht durchdringen können. Aufgrund von Vergleichversuchen mit anderen Materialien, mit denen dieser Effekt des Aufbaus einer „selbstblockierenden“ Struktur nicht eintritt, wird vermutet, dass sich hauptsächlich aufgrund der molekularen Struktur von Graphit die Partikel gegenseitig blockieren und/oder verhaken. Vorteilhaft flächig oder nadelig ausgebildete Partikel

bilden eine kartenhausartige Struktur auf, die eine hohe mechanische Stabilität besitzt. Partikel aus expandiertem Graphit mit einer hohen Flächigkeit sind daher besonders geeignet. Ebenso ist eine nadelige Struktur bei Naturgraphit vorteilhaft.

Vorteilhaft sind Partikel aus expandiertem Graphit und/oder Naturgraphit nicht so weit mechanisch bearbeitet, z.B. durch Mahlen, dass sie eine eher kugelförmige Gestalt besitzen. In einem solchen Fall wäre eine Ausbildung einer kartenhausartigen Struktur nicht möglich.

Der Aufbau einer selbstblockierenden Struktur ist auch mit Graphitpartikeln, wie sie oben beschrieben sind, möglich, ohne dass ein fehlendes Eindringen von PCM vorliegt. Daher soll hier auch eine Suspension als beschrieben gelten, die alle Merkmale der Beschreibung, der Ansprüche und der Figuren besitzt, bei der jedoch ein Eindringen von PCM in die Graphitpartikel vorliegt.

Insbesondere waagrecht in der Suspension vorliegende Finnen können den beschriebenen Effekt noch verstärken, dass zusätzlicher Graphit nicht durch Graphitpartikel mit expandiertem Graphit und/oder Naturgraphit hindurch sinkt. Die Finnen behindern zusätzlich zu dem Effekt des Selbstblockierens ein Absinken von Partikeln, vermutlich insbesondere indem vertikale Strömungen unterbunden werden.

Je nach Dichte des verwendeten PCMs und Dichte des verwendeten expandierten Graphits bzw. nach Aufbereitung und Dichte des verwendeten Naturgraphits kann eine entsprechende Menge an synthetischem und/oder zusätzlichem Naturgraphit vorteilhaft eingesetzt werden. Entsprechendes gilt für die Korngröße. Beispielsweise kann ein Anteil von über 90 Gew.-% der Graphitkörner unter 0,4 mm liegen. Es kann aber auch ein Anteil von 65 Gew.-% zwischen 0,8 und 1,25 mm liegen. Die Menge und die Korngrößenverteilung kann der Fachmann in Abhängigkeit der PCM-Dichte, der Dichte des expandierten Graphits und der Korngröße des expandierten Graphits selbst optimieren ohne erfinderisch tätig werden zu müssen. Insbesondere bei Salzhydrat als PCM mit einer Dichte im Bereich von 1,05 bis 2,0 g/cm³ und darüber besitzt expandierter Graphit einen starken Auftrieb, der ein Aufschwimmen der Graphitpartikel zur Folge hätte. Es sei an dieser Stelle noch einmal betont, dass die Suspension Naturgraphit sowohl als Graphitpartikel besitzen kann, also auch als zusätzlichen Graphit. Soll Naturgraphit die Aufgabe erfüllen, durch Beschweren ein Aufschwimmen der Graphitpartikel zu behindern, wird er ausschließlich „zusätzlicher

Graphit“ genannt. Der zusätzliche Graphit muss für diese Aufgabe andere Eigenschaften hinsichtlich Korngröße und eventuell auch Partikelform und Dichte erfüllen. Sowohl der Naturgraphit der Graphitpartikel der Suspension als auch der zusätzliche Naturgraphit lässt sich wie weiter oben erläutert von verschiedenen Lagerstätten gewinnen, unterschiedlich aufbereiten und somit entsprechende Korngrößen, Restverunreinigungen, Dichten und Porositäten erhalten. Auch lassen sich verschiedene Partikelformen, wie Nadeln oder flächige Partikel, gezielt zur Erzielung der beschriebenen Effekte einsetzen.

Nach einer Variante der Erfindung kann die Suspension zusätzlich zu den Graphitpartikeln Metallpartikel enthalten, wie etwa Aluminiumpartikel, aber auch Kupfer-, Messing- und/oder Stahlpartikel. Je nach dem korrosiven Verhalten des verwendeten PCMs wird die Art der Metallpartikel entsprechend gewählt werden. Beispielsweise bietet es sich an, bei stark korrosivem PCM Stahlpartikel anstelle von Aluminiumpartikeln einzusetzen.

Somit lassen sich zum einen vorteilhaft Metallabfälle einer Wiederverwendung zuführen, zum anderen können sie auch ein Aufschwimmen von Graphitpartikeln verhindern, wie oben bereits für zusätzlichen Graphit beschrieben. Aufgrund der höheren Dichte von Metallpartikeln als von Graphitpartikeln wird die Korngröße der Metallpartikel gezielt so klein eingestellt, dass die selbstblockierende Struktur deren Gewicht noch dahingehend erträgt, dass die Graphitpartikel nach unten gedrückt werden, ohne dass die Metallpartikel an den Graphitpartikeln vorbei nach unten sinken. Sollten die Metallpartikel beispielsweise wegen einer gezielt eingestellten größeren Korngröße doch nach unten sinken und im unteren Bereich zu liegen kommen, kann dies jedoch auch vorteilhaft sein, denn eine eventuell vorliegende geringere thermische Leitfähigkeit der Suspension in diesem Bereich aufgrund eines Aufschwimmens des expandierten Graphits im PCM wird durch die Metallpartikel ausgeglichen.

Ein Aufschwimmen kann auch vorteilhaft dadurch verhindert werden, dass neben oder statt metallischen Partikeln nichtmetallische Partikel eingesetzt werden. Dies können vorteilhaft mineralische Partikel, wie etwa Calciumcarbonat, Kaolin oder Kreide, Glaspulver, Kunststoffpulver und ähnliche Partikel sein. Dabei ist das Ver-

hältnis der Dichte der Partikel zur Dichte des PCM und der Graphitpartikel zu beachten, damit das Aufschwimmen verhindert werden kann.

Ein vorteilhaftes PCM kann zumindest ein PCM aus der Gruppe umfassend Paraffine, Zuckeralkohole, Gashydrate, Wasser, wässrige Salzlösungen, Salz-Wasser-Eutektika, Salzhydrate, Mischungen aus Salzhydraten, Salze und eutektische Mischungen von Salzen, Alkalimetall-Hydroxide sowie Mischungen aus Salzen und Alkalimetall-Hydroxiden oder eine Mischung aus zumindest einem PCM aus dieser Gruppe, enthalten.

Vorzugsweise kann das Mengenverhältnis aus zusätzlichem Graphit und expandiertem Graphit bzw. Naturgraphit so eingestellt sein, dass der expandierte Graphit und/oder Naturgraphit von dem zusätzlichen Graphit an einem Aufschwimmen im PCM gehindert ist, so dass die Gesamtwärmeleitfähigkeit des unteren Bereichs höchstens um 50 %, insbesondere höchstens um 30 % geringer ist als die Gesamtwärmeleitfähigkeit der Suspension im restlichen Bereich der Suspension, insbesondere von dieser im Wesentlichen nicht abweicht.

Eine derartige Suspension ist im Übrigen auch dann von der vorliegenden Erfindung umfasst, wenn PCM zu einem Großteil in den expandierten Graphit eingedrungen ist. Dabei sollen alle in der Beschreibung, den Ausführungsbeispielen, den Ansprüchen und den Figuren genannten optionalen Merkmale für eine Suspension nach Anspruch 1 auch zusammen mit einer derartigen Suspension mit eingedrunenem PCM als offenbart gelten.

Auch können vorteilhaft eingesetzte Metallpartikel in den unteren Bereich des PCMs absinken, so dass eine eventuell vorliegende geringere thermische Leitfähigkeit der Suspension in diesem Bereich aufgrund eines Aufschwimmens des expandierten Graphits im PCM durch die Metallpartikel ausgeglichen wird.

Nach einer Variante der Erfindung ist ein Behältnis mit einer erfindungsgemäßen Suspension gefüllt. Ein derartiges Behältnis lässt sich gut handhaben und beispielsweise zur Klimatisierung, wie etwa von Gebäuden, einsetzen. Vorzugsweise besitzt das Behältnis eine thermisch gut leitfähige Außenwandung, beispielsweise eine Me-

tallfolie, die mit einer Kunststofffolie mechanisch verstärkt sein kann. Vorteilhaft weist das Behältnis eine flexible, anpassungsfähige Außenhülle auf. Ein solches Behältnis lässt sich besonders gut zum Auflegen auf unregelmäßig geformte, zu kühlende Gegenstände, wie etwa ein Heiz- oder Kühlrohr einer Klimadecke auflegen. Die Anwendung von PCM-gefüllten Behältnissen mit einer flexiblen, anpassungsfähigen Außenhülle ist ausführlich in der EP 1 371 915 B1 beschrieben und alle Merkmale, die dieses Behältnis mit PCM betreffen sind hiermit durch Rückbezug auf die EP 1 371 915 B1 aufgenommen. Mit einer erfindungsgemäßen Suspension gefüllt können derartige Behältnisse deutlich schneller Wärme und/oder Kälte aufnehmen und/oder abgeben als im Stand der Technik.

Bei derartigen Behältnissen mit einer flexiblen Außenhülle kommt ein weiterer Vorteil von Finnen, die komprimierten expandierten Graphit enthalten, zur Geltung. Im Gegensatz zu Metallfinnen besteht bei Graphitfinnen nicht die Gefahr, dass diese durch scharfe Kanten die Außenhülle beschädigen. Vorteilhaft können sich die Finnen sogar teilweise im mechanischen Kontakt mit der Außenhülle an diese anschmiegen, so dass eine besonders gute Wärmeeinkopplung von Finnen in die Außenhülle und somit auch in einen zu temperierenden Gegenstand möglich ist.

Es kann aber auch vorteilhaft sein, dass die Außenhülle steif ausgebildet ist. Insbesondere zum Auflegen auf gerade Flächen oder für selbsttragende Module ist ein steifes Behältnis von Vorteil. Es kann beispielsweise als flacher Behälter ausgebildet sein.

Bevorzugt sind die Graphitpartikel in der gesamten Suspension gleichmäßig verteilt, was zu einer homogenen Wärmeleitung der Suspension und somit auch zu einer guten Übertragung der Wärme und/oder Kälte zum Boden des Behältnisses führt. Die Erfindung schließt jedoch auch ein, dass der untere Bereich der Suspension gegenüber dem restlichen Bereich der Suspension etwas an Graphitpartikeln verarmt ist. Bevorzugt befinden sich in einem unteren Bereich der Suspension so viele Graphitpartikel und/oder zusätzlicher Graphit und/oder Metallpartikel, dass die Gesamtwärmeleitfähigkeit des der Unterseite des Behältnisses zugewandten Bereichs um höchstens 50 % geringer ist als die Gesamtwärmeleitfähigkeit der Suspension im restlichen Bereich der Suspension, insbesondere um höchstens 30 % geringer, ins-

besondere weist sie im Wesentlichen nicht von der Gesamtwärmeleitfähigkeit im restlichen Bereich ab.

Bevorzugt kann eine Klimavorrichtung eine erfindungsgemäße Suspension insbesondere mit einem erfindungsgemäßen Behältnis enthalten. Eine derartige Klimavorrichtung kann als Element eines Klimageräts eingesetzt werden, das Wärme und/oder Kälte speichert und wieder abgibt.

Vorzugsweise kann der Behälter mit zumindest einem wärmeleitenden Blech in Kontakt sein. Der Begriff Blech wird hier für jedes flächige wärmeleitende Element verwendet, kann also auch aus Graphit bestehen oder dieses enthalten.

Das zumindest eine Blech kann aus einem geschlossenflächigen Blech, einem Lochblech, einem Gitter, einem Netz oder aus Fixierstäben gebildet sein.

Vorteilhaft wird der Behälter zwischen zwei Blechen gehalten, wobei diese beispielsweise parallel zueinander oder v-förmig zueinander angeordnet sind. Insbesondere ein Behältnis mit flexibler Außenhülle ist in diesem Fall von Vorteil, denn ein solches beutelartiges Behältnis schmiegt sich sehr gut an die Bleche an, so dass eine Wärmeübertragung von der Suspension ohne störende Luftpolster direkt auf das Blech erfolgen kann.

Gelöst wird die Aufgabe des Weiteren mit einem Verfahren nach Anspruch 25. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, eine Suspension aus PCM und Graphitpartikeln dadurch herzustellen, dass die Graphitpartikel, die expandierten Graphit und/oder Naturgraphit enthalten, mit dem PCM in flüssiger Form vermischt werden, ohne dass PCM in den expandierten Graphit und in den Naturgraphit eindringt.

Dies kann vorteilhaft dadurch erreicht werden, dass die Graphitpartikel als lose Schüttung in ein Behältnis gegeben werden und das Behältnis mit dem PCM aufgefüllt wird. Dadurch wird erreicht, dass ohne ein Erzeugen von Druck, mechanischen Spannungen oder starken Strömungen ein Vermischen stattfindet, wobei ein Eindringen von PCM in den expandierten Graphit und Naturgraphit vermieden wird.

Es kann vorteilhaft sein, zunächst die Anteile an expandiertem Graphit und Naturgraphit zu vermischen, insbesondere trocken, und anschließend wie eben beschrieben zu verfahren. Bei Vorliegen von zusätzlichem Graphit kann es vorteilhaft sein, die Anteile an expandiertem Graphit und/oder Naturgraphit mit dem zusätzlichen Graphit zu vermischen und anschließend das Mischen mit dem PCM durchzuführen.

Es kann auch vorteilhaft sein, zunächst expandierten Graphit und/oder Naturgraphit mit PCM zu mischen und anschließend den zusätzlichen Graphit zuzugeben. Da der zusätzliche Graphit zum Beschweren der möglicherweise aufschwimmenden Graphitpartikel dient, kann es vorteilhaft sein, dass der zusätzliche Graphit möglichst weit oben zu liegen kommt. Selbst wenn der zusätzliche Graphit wegen größerer Dichte und/oder größerer Partikelgröße durch den expandierten Graphit und/oder Naturgraphit hindurch nach unten rutschen sollte, wird durch die „Startposition“ des zusätzlichen Graphits oberhalb des expandierten Graphits und/oder Naturgraphits erreicht, dass ein Aufschwimmen der Graphitpartikel behindert wird.

Die erfindungsgemäße Suspension lässt sich durch Absenken der Temperatur unter den Schmelzpunkt des PCM verfestigen. In diesem Zustand kann sie zerkleinert werden und die entstandenen Körner transportiert und zu dem jeweiligen Verwendungszweck beispielsweise in einen Behälter geschüttet werden.

Im Folgenden wird die Erfindung zur Erläuterung anhand eines konkreten Ausführungsbeispiels und anhand einiger Figuren detaillierter beschrieben. Dieses Ausführungsbeispiel ist nicht beschränkend zu sehen.

Im einzelnen zeigen

- Fig. 1a: eine Draufsicht eines Messaufbaus zur Bestimmung der Wärmespeicher- und Wärmeleiteigenschaften von Suspensionen,
- Fig. 1b: eine geschnittene Seitenansicht des Messaufbaus von Fig. 2a,
- Fig. 2: Temperaturverläufe von erfindungsgemäßen Suspensionen bei einem Aufheizvorgang im Vergleich zu herkömmlichen PCM-Materialien,
- Fig. 3: Temperaturverläufe von erfindungsgemäßen Suspensionen bei einem Abkühlvorgang im Vergleich zu herkömmlichen PCM-Materialien,

- Fig. 4a: eine Finne zum Einbringen in die erfindungsgemäße Suspension,
Fig. 4b: eine Struktur aus ineinandergesteckten Finnen,
Fig. 5a: eine perspektivische Ansicht eines erfindungsgemäßen Behältnisses mit teilweise aufgeschnittener Hauptfläche,
Fig. 5b: das Behältnis von Fig. 5a in einem Längsschnitt und
Fig. 6: eine perspektivische Ansicht einer Klimavorrichtung mit einem erfindungsgemäßen Behältnis.

Gemäß dem Ausführungsbeispiel werden 477 g Graphitpulver (Spezifikation: Korngrößenverteilung d_{50} : 1000 – 1400 μm , Schüttgewicht nach DIN 51705: 160 – 210 g/l) und 1691 g Paraffin mit einem Schmelzpunkt von 21 °C (Spezifikation: Wärmekapazität 134 kJ/kg, Dichte fest 0,88 kg/l, Dichte flüssig 0,77 kg/l, Wärmeleitfähigkeit 0,2 W/(m·K) mit einem Handrührer durchmischt. Ohne weiteres Rühren wird die sich ergebende Suspension 1 in flache Beutel 2 als Behältnisse 2 mit einer flexiblen, anpassungsfähige Außenhülle 3 eingefüllt, die Abmessungen von in diesem Beispiel 2,5 cm Dicke, 30 cm Breite, 30 cm Länge besitzen. Der Beutel 2 besitzt als Außenhülle 3 eine mit Metall beschichtete Kunststoffolie oder eine kunststoffbeschichtete Metallfolie.

Wird der Beutel 2 auf einer seiner zwei Hauptflächen 4, 5 liegend befüllt, besteht die Möglichkeit, von oben einige Finnen 6 aus Graphitfolie einzusetzen. Die zweite Hauptfläche 5 des Beutels 2 kann anschließend von oben beispielsweise durch herkömmliches Folienschweißen mit dem restlichen Beutel 2 verbunden und der Beutel 2 somit verschlossen werden. Der Beutel 2 ist mit dem PCM im flüssigen Zustand transportierbar, kann aber auch auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts von Paraffin abgekühlt werden, um die Suspension 1 in den festen Aggregatzustand zu versetzen.

Der Beutel 2 wird in eine Messapparatur 7 eingesetzt, wie sie in Fig. 1a und 1b zu sehen ist. Eine erste Wandung 8 hoher thermischer Leitfähigkeit und eine zweite Wandung 9 geringer thermischer Leitfähigkeit (hier Plexiglas) begrenzen zusammen mit seitlichen Elementen 9a geringer thermischer Leitfähigkeit (hier Plexiglas) einen Messraum 10, in den der Beutel 2 eingebracht werden kann. Oberhalb des Schmelzpunkts des PCM, in diesem Fall bei 21 °C schmiegt sich der Beutel 2 aufgrund der

flexiblen, anpassungsfähigen Außenhülle 3 an beide Wandungen 8, 9 und die seitlichen Elemente 9a an. Eine Wärmequelle 11, die auch als Kältequelle bezeichnet werden könnte, ist mit der ersten Wandung 8 thermisch verbunden. Als Wärme-/Kältequelle wird hier ein herkömmlicher Thermostat 11 verwendet, der über Schläuche 12, 13 mit der ersten Wandung 8 verbunden ist. Am Beutel 2 sind erste Temperaturfühler 14 angeordnet, die die Temperatur des Beutels 2 auf seiner der ersten Wandung 8 zugewandten Seite und zweite Temperaturfühler 15, die die Temperatur des Beutels 2 auf seiner der zweiten Wandung 9 zugewandten Seite messen. Eine Isolierwandung 16 aus beispielsweise Kunststoffschaum, die benachbart zur zweiten Wandung 9 angeordnet ist, trägt zusätzlich dazu bei, dass die Messung nicht durch Wärmeverluste verfälscht wird. Die beiden Wandungen 8, 9 mit dem Messraum 10 sind in einem Isolierbehälter 17 mit thermisch stark isolierenden Wänden eingebracht, wie sie beispielsweise herkömmlich in der Isolationstechnik Einsatz finden.

Zu einer ersten Messung des Temperierverhaltens wird der mit der erfindungsgemäßen Suspension 1 gefüllte Beutel 2 von 10 °C auf 40 °C aufgeheizt und die Entwicklung der Temperatur über die Zeit gemessen.

Messkurve A in Fig. 2 zeigt den Verlauf der Temperatur des Thermostaten selbst. Messkurve B zeigt den Verlauf der Temperatur an den Messfühlern 14 zwischen der ersten Wandung 8 und dem Beutel 2, Messkurve C den Verlauf der Temperatur an den Messfühlern 15 zwischen der zweiten Wandung 9 und dem Beutel 2, wobei der Beutel 2 zunächst zu Vergleichszwecken mit reinem Paraffin als PCM ohne Graphitpartikel gefüllt ist. Man sieht, dass beide Kurven B, C zeitlich stark hinter der Thermostatkurve A zurückliegen. Dies zeigt die Trägheit herkömmlicher PCM-Temperiersysteme. Insbesondere fällt der Temperaturbereich zwischen 20 und 35 °C auf, in dem durch die Phasenumwandlung beim Aufschmelzen latente Wärme im PCM gespeichert wird, die sogenannte latente Phase. Durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit des reinen PCM dauert diese Speicherung nahezu zwei Stunden. Es fällt auf, dass Kurve C noch stärker hinter Kurve B hinterherhinkt. Dies zeigt noch stärker die geringe thermische Leitfähigkeit des reinen PCM.

Messkurve D zeigt den Verlauf der Temperatur an den Messfühlern 14 zwischen der ersten Wandung 8 und dem Beutel 2, Messkurve E den Verlauf der Temperatur an

den Messfühlern 15 zwischen der zweiten Wandung 9 und dem Beutel 2, wobei der Beutel 2 nun mit der erfindungsgemäßen Suspension 1, deren Herstellung oben beschrieben ist, gefüllt ist. Beide Kurven besitzen einen deutlich geringeren zeitlichen Abstand von der Thermostatkurve A. Insbesondere ist die Phase der Speicherung latenter Wärme viel kürzer ausgebildet. Aufgrund der sehr guten thermischen Leitfähigkeit der Suspension 1 wird Wärme sehr schnell über das gesamte PCM des Beutels 2 verteilt und darin in Form latenter Wärme gespeichert. Der geringe zeitliche Abstand zwischen Kurve D und E zeigt dies ebenfalls. Die Temperatur der Suspension erhöht sich daraufhin weiter entsprechend der vom Thermostat vorgegebenen Temperatur.

Fig. 3 zeigt einen Abkühlvorgang derselben zwei Beutel 2 wie für den Aufheizvorgang, der in Fig. 2 wiedergegeben ist. Die Kurven sind entsprechend mit A bis E gekennzeichnet. Wiederum ist die sehr geringe Trägheit der Suspension 1 gemäß der Erfindung im Vergleich zu reinem PCM zu erkennen. Die Verfestigung des reinen PCM dauert deutlich länger als bei der Suspension.

Die Figuren 2 und 3 machen insgesamt deutlich, wie schnell ein erfindungsgemäßer Beutel 2 thermisch geladen und entladen werden kann.

Nach der Messung wurde der Beutel 2 aufgeschnitten und bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes die Suspension in ein Sieb der Maschenweite 0,1mm gegossen.

Aufgrund des fehlenden Vorliegens von PCM in den Graphitpartikeln wurden nahezu die gleichen Ausgangsgewichtsmengen an PCM und Graphitpartikeln erhalten, wie ursprünglich zur Herstellung der Suspension 1 eingewogen wurden.

In einem zweiten Ausführungsbeispiel wurden in die Suspension wie in Fig. 5a und Fig. 5b gezeigt in den Beutel 2 Finnen 6 aus Graphitfolie eingesetzt. Wegen der hohen Viskosität der Suspension 1 behalten diese ohne mechanische Befestigung ihre Lage bei.

Der Beutel 2 wird in Klimageräten eingesetzt. Dabei liegen in einer in Fig. 6 schematisch dargestellten Klimavorrichtung 18 Wandungen 19 vor, die der ersten und zweiten Wandung 8, 9 des Versuchsaufbaus 7 entsprechen, von denen jedoch beide aus gut wärmeleitenden Materialien bestehen, in diesem Fall aus Lochblechen aus herkömmlichem Stahl. Die von der Suspension 1 gespeicherte Wärme bzw. Kälte wird

an die Lochbleche 19 geleitet und von dort aus mittels Ventilatoren (nicht gezeigt) an eine zu klimatisierende Raumluft abgegeben.

Bei Einsatz des Beutels 2 mit einer erfindungsgemäßen Suspension für Klimavorrichtungen 18 macht sich dies durch sehr schnelles Speichern und Bereitstellen von Wärme bzw. Kälte bemerkbar. Dies zeigt die praktische Nutzbarkeit der Erfindung.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird anstelle von Paraffin Salzhydrat als PCM verwendet, wobei der Hauptbestandteil des Salzhydrats Calciumchloridhexahydrat ist.

Da in dem Salzhydrat (Spezifikation: Wärmekapazität 134kJ/kg, Dichte fest 1,6 kg/l, Dichte flüssig 1,5kg/l, Wärmeleitfähigkeit fest 1,2 W/mK, Wärmeleitfähigkeit flüssig 0,6 W/mK) mit einer hohen Dichte von in diesem Fall 1,6 g/cm³ Graphitpartikel stark zum Aufschwimmen neigen, werden die in diesem Ausführungsbeispiel verwendeten gemahlenden Graphitfolien mit Partikelgrößen von d_{50} : 1000 – 1400µm (Schüttgewicht nach DIN 51705: 160 – 210g/l) und das Graphitexpandat mit einer Dichte von 1,0 g/cm³ mit synthetischem Graphit gemischt, in einen Rührbehälter gegeben und bei 30 °C, also oberhalb des Schmelzpunktes von Salzhydrat mit flüssigem Salzhydrat übergossen. Der synthetischer Graphit besitzt folgende Spezifikation: Rohdichte 1,67 - 1,91 g/cm³, Schüttdichte nach DIN 51705: ≤ 1 g/cm³, Körngrößenverteilung in % nach DIN 51938: 5 % $\triangleq$ 0 – 0,4mm; 90% $\triangleq$ 0,4 – 0,8mm; 5 % $\triangleq$ > 0,8mm. Die sich ergebende Suspension 1 wird wie oben im ersten Ausführungsbeispiel beschrieben in flache Beutel 2 gefüllt.

Mit dieser Suspension 1 wird ein Beutel 2 gefüllt und verschweißt. Er wird waagrecht liegend auf Leitungen in einer Klimadecke, durch die ein Wärmedium geleitet wird, aufgelegt.

Dadurch, dass der synthetische Graphit den expandierten Graphit in der Suspension 1 in einen unteren Bereich des Beutels 2 drückt, bildet sich kein isolierender reiner PCM-Bereich in der Nähe des Bodens des Beutels 2 aus, und Wärme und Kälte werden mit hoher Geschwindigkeit in dem Beutel 2 gespeichert und wieder abgegeben.

Die erfindungsgemäße Suspension 1 lässt sich vorteilhaft überall dort einsetzen, wo Wärme und /oder Kälte gespeichert und wieder abgegeben werden soll. Vorteilhaft lässt sie sich in einem Behälter verwenden, wie etwa einem Tank, zur Speicherung von Wärme, die in einem Kraftwerk erzeugt wird, wie Solarwärme, Wärme von Brauchwasser, Prozesswärme, Wärme von Brennheizkraftwerken, Nachtkälte, für Eisspeicher, im Lebensmittelbereich, wie etwa zum Kühlen und/oder Wärmen von Speisen, sowie bei der Lagerung und dem Transport von Lebensmitteln, wie etwa in Lagerhäusern oder Kühltheken oder im Einbau von Kühl-Lastzügen oder Kühlcontainern.

Vorzugsweise kann die Suspension für Verlorene-Wachskern-Verfahren im Formenbau eingesetzt werden. Dabei lässt sich das Wachs mit den Graphitpartikeln schneller schmelzen und in die Form gießen. Nach dem Formen und Aushärten des Bauteils um den Wachskern herum lässt sich der Kern schneller aus dem Bauteil aus-schmelzen.

Vorteilhaft ist die erfindungsgemäße Suspension, insbesondere in einem erfindungsgemäßen Beutel mit flexibler Außenhülle, im medizinischen Bereich, wie etwa als Kühlbeutel zur Behandlung von Wunden oder zum Kühlen von Transplantaten, anwendbar.

Eine weitere bevorzugte Verwendung einer erfindungsgemäßen Suspension liegt in der Fahrzeugklimatisierung, insbesondere der Klimatisierung von elektrisch betriebenen Fahrzeugen, der Kühlung von elektrochemischen Speichersystemen, wie stationären Batterien und Batterien, etwa in Elektrofahrzeugen. Nicht nur im Normalbetrieb wird die Suspension vorteilhaft eingesetzt, sondern auch im Schadensfall einer Batterie (z.B. bei Beschädigung durch Eindringen von Metallteilen oder Verformen durch Unfall). Dann kann die erfindungsgemäße Suspension die freiwerdende thermische Energie aufnehmen und eine Kettenreaktion der Batterie verhindern oder diese zumindest abbremsen.

Die erfindungsgemäße Suspension kann darüber hinaus beispielsweise als Wärmespeicher zur Motorvorheizung in der Fahrzeugtechnik eingesetzt werden, um den Schadstoffausstoß beim Kaltstart zu verringern.

Patentansprüche

1. Suspension (1) enthaltend Phasenwechselmaterial (PCM) und Graphitpartikel, dadurch gekennzeichnet, dass die Graphitpartikel expandierten Graphit und/oder Naturgraphit enthalten, wobei innerhalb des expandierten Graphits und innerhalb des Naturgraphits im Wesentlichen kein PCM vorliegt.
2. Suspension (1) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf die Gesamtmenge an expandiertem Graphit und Naturgraphit die Menge an expandiertem Graphit zwischen 0 und 100 Gew.-% und die Menge an Naturgraphit zwischen 0 und 100 % liegt.
3. Suspension (1) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der expandierte Graphit und der Naturgraphit eine mittlere Porengröße und eine Porengrößenverteilung besitzen, die derart ausgebildet sind, dass das PCM bei Normaldruck im Wesentlichen nicht in den expandierten Graphit und den Naturgraphit eindringt.
4. Suspension (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der expandierte Graphit Graphitexpandat und/oder durch Zerkleinern von verdichtetem Graphitexpandat erhaltene Pulver bzw. Häcksel und/oder durch Zerkleinern von Graphitexpandat gewonnenes Pulver enthält.
5. Suspension (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schüttdichte des expandierten Graphits (ohne PCM) im Fall von Graphitexpandat zwischen 0,002 und 0,015 g/cm³, im Fall von Häcksel, Schnitzel, Streifen bzw. Granulat zwischen 0,01 g/cm³ und 2,0 g/cm³, im Fall von Pulver bzw. Mahlgut zwischen 0,10 g/cm³ und 1,0 g/cm³ liegt.
6. Suspension (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der Suspension zumindest eine Finne (6) eingebracht ist, die eine hohe Wärmeleitfähigkeit in der Ebene, insbesondere von mehr 25 W/mK, insbesondere mehr als 100 W/mK aufweist.

7. Suspension (1) nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine Finne (6) komprimierten expandierten Graphit umfasst.
8. Suspension (1) nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine Finne (6) Graphitfolie enthält, insbesondere aus Graphitfolie aufgebaut ist.
9. Suspension (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mehrzahl von Finnen (6) miteinander, insbesondere durch Ineinanderstecken, verbunden ist und eine 2- und/oder 3-dimensionale Struktur bildet.
10. Suspension (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine Finne (6) durch die Suspension (1) in ihrer Lage fixiert ist.
11. Suspension (1) nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine Finne (6) waagrecht, senkrecht oder in einem beliebigen Winkel durch die Suspension (1) in ihrer Lage fixiert ist.
12. Suspension (1) nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sich in einem unteren Bereich der Suspension Graphitpartikel und/oder zusätzlicher Graphit befinden, so dass die Gesamtwärmeleitfähigkeit des unteren Bereichs höchstens um 50 %, insbesondere höchstens um 30 % geringer ist als die Gesamtwärmeleitfähigkeit der Suspension (1) im restlichen Bereich der Suspension (1).
13. Suspension (1) nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension (1) einen zusätzlichen Graphit enthält, wobei der zusätzliche Graphit synthetischen Graphit und/oder zusätzlichen Naturgraphit und/oder Ruß und/oder Kohlefasern bzw. eine Mischung aus mindestens einem dieser Komponenten enthält.

14. Suspension (1) nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension (1) Metallpartikel enthält, wie etwa Aluminiumpartikel, Kupfer-, Messing- und/oder Stahlpartikel.

15. Suspension (1) nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das PCM zumindest ein PCM aus der Gruppe umfassend Paraffine, Zuckeralkohole, Gashydrate, Wasser, wässrige Salzlösungen, Salz-Wasser-Eutektika, Salzhydrate, Mischungen aus Salzhydraten, Salze und eutektische Mischungen von Salzen, Alkalimetall-Hydroxide sowie Mischungen aus Salzen und Alkalimetall-Hydroxiden oder eine Mischung aus zumindest einem PCM aus dieser Gruppe enthält.

16. Suspension (1) nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis aus zusätzlichem Graphit und expandiertem Graphit und/oder Naturgraphit so eingestellt ist, dass der expandierte Graphit und/oder der Naturgraphit von dem zusätzlichen Graphit an einem Aufschwimmen im PCM gehindert ist, so dass die Gesamtwärmeleitfähigkeit des unteren Bereichs höchstens um 50 %, insbesondere höchstens um 30 % geringer ist als die Gesamtwärmeleitfähigkeit der Suspension (1) im restlichen Bereich der Suspension (1), insbesondere von dieser im Wesentlichen nicht abweicht.

17. Behältnis (2) gefüllt mit einer Suspension (1) enthaltend Graphit und PCM, insbesondere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es eine flexible, anpassungsfähige Außenhülle (3) aufweist.

18. Behältnis (2) gefüllt mit einer Suspension (1) enthaltend Graphit und PCM, insbesondere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es eine steife Außenhülle (3) aufweist.

19. Behältnis (2) nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass sich in einem einer Unterseite des Behältnisses (2) zugewandten Bereich der Suspension (1) Graphitpartikel und/oder Metallpartikel befinden, so dass die Gesamtwärmeleitfähigkeit des der Unterseite des Behältnisses (2) zugewandten Bereichs höchstens um

50 % geringer ist als die Gesamtwärmeleitfähigkeit der Suspension (1) im restlichen Bereich der Suspension (1).

20. Behältnis (2) nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Außenhülle (3) eine Metallschicht enthält.

21. Klimavorrichtung (18), dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Suspension (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 und/oder ein Behältnis (3) nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 20 enthält.

22. Klimavorrichtung (18) nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Behältnis (2) mit zumindest einem wärmeleitenden Blech (19) in thermischem Kontakt ist.

23. Klimavorrichtung (18) nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine Blech (19) aus einem geschlossenflächigen Blech, einem Lochblech, einem Gitter, einem Netz oder durch Fixierstäbe gebildet ist.

24. Klimavorrichtung (18) nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Behältnis (2) zwischen zwei Blechen (19) gehalten wird, wobei diese parallel zueinander oder v-förmig zueinander angeordnet sind.

25. Verfahren zur Herstellung einer Suspension (1) aus PCM und Graphitpartikeln, dadurch gekennzeichnet, dass die Graphitpartikel expandierten Graphit und/oder Naturgraphit enthalten und die Graphitpartikel mit dem PCM in flüssiger Form vermischt werden, ohne dass PCM in den expandierten Graphit und/oder den Naturgraphit eindringt.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Graphitpartikel mit dem PCM dadurch vermischt werden, dass die Graphitpartikel als lose Schüttung in ein Behältnis gegeben werden und das Behältnis mit dem PCM aufgefüllt wird.

27. Verfahren zur Ausstattung einer zu klimatisierenden Decke, insbesondere zu einer nachträglichen Ausstattung, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Be-

hältnis (2) nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 20, insbesondere gefüllt mit einer Suspension (1) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 in die Decke eingebracht wird.

28. Verwendung einer Suspension (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 in einem Behälter, wie etwa einem Tank, zur Speicherung von Wärme, die in einem Kraftwerk erzeugt wird, wie Solarwärme, Wärme von Brauchwasser, Prozesswärme, Wärme von Brennheizkraftwerken, Nachtkälte, für Eisspeicher, im Lebensmittelbereich, wie etwa zum Kühlen und/oder Wärmen von Speisen.

29. Verwendung einer Suspension (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 für Verlorene-Kern-Verfahren.

30. Verwendung einer Suspension (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, insbesondere in einem Behältnis (2) mit einer flexiblen Außenhülle (3) nach einem oder mehreren der Ansprüche 17, 19 und 20, im medizinischen Bereich, wie etwa als Kühlbeutel zur Behandlung von Wunden oder zum Kühlen von Transplantaten.

31. Verwendung einer Suspension (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 zur Fahrzeugklimatisierung, zur Kühlung von elektrochemischen Speichersystemen, wie Batterien, oder zur Klimatisierung von elektrisch betriebenen Fahrzeugen.

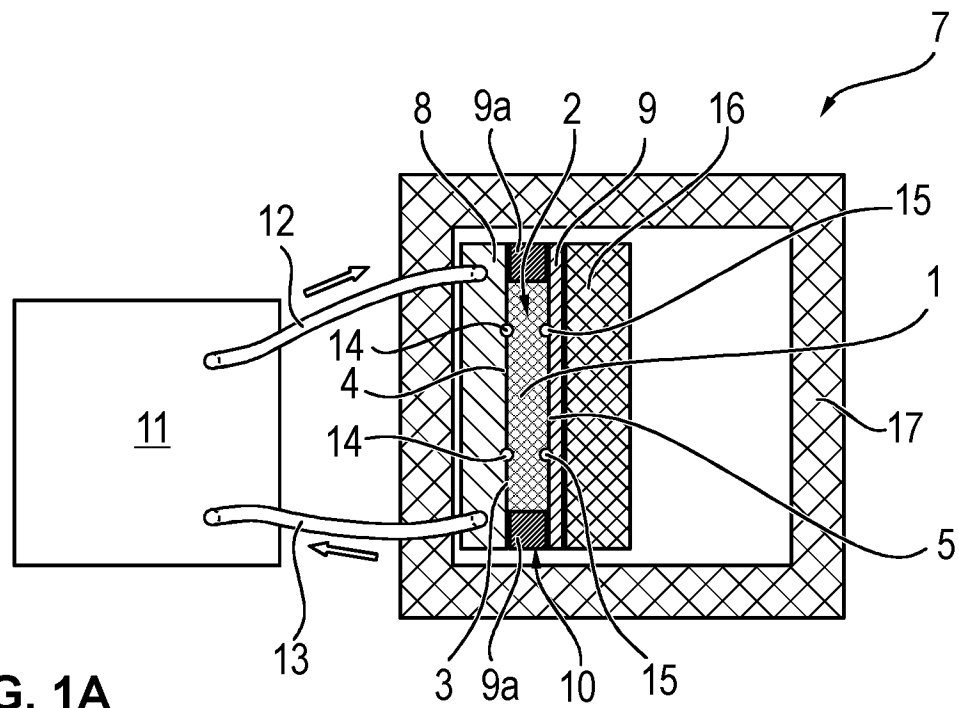


FIG. 1A

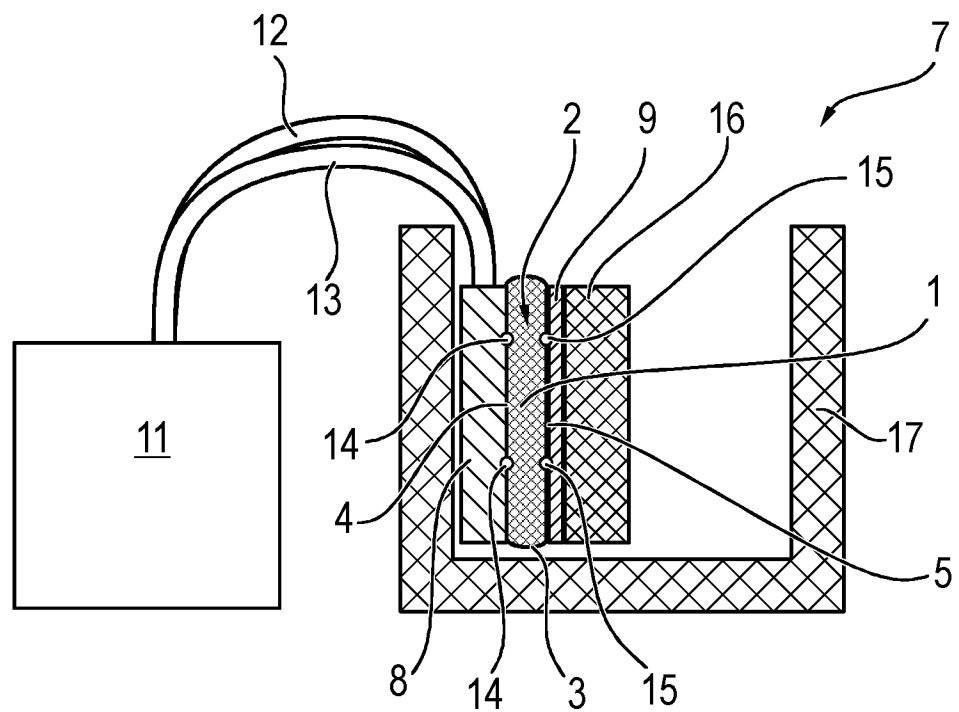
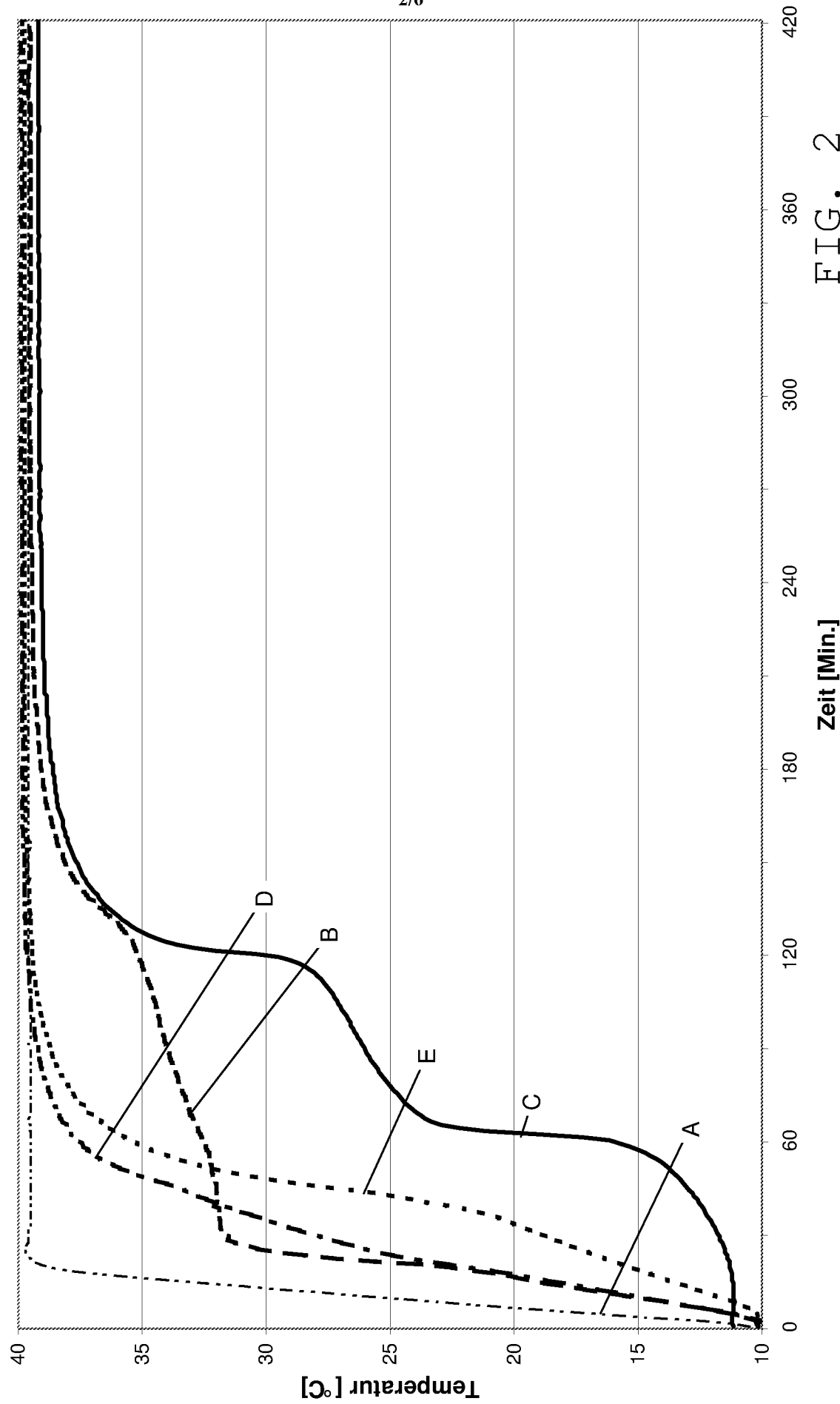


FIG. 1B



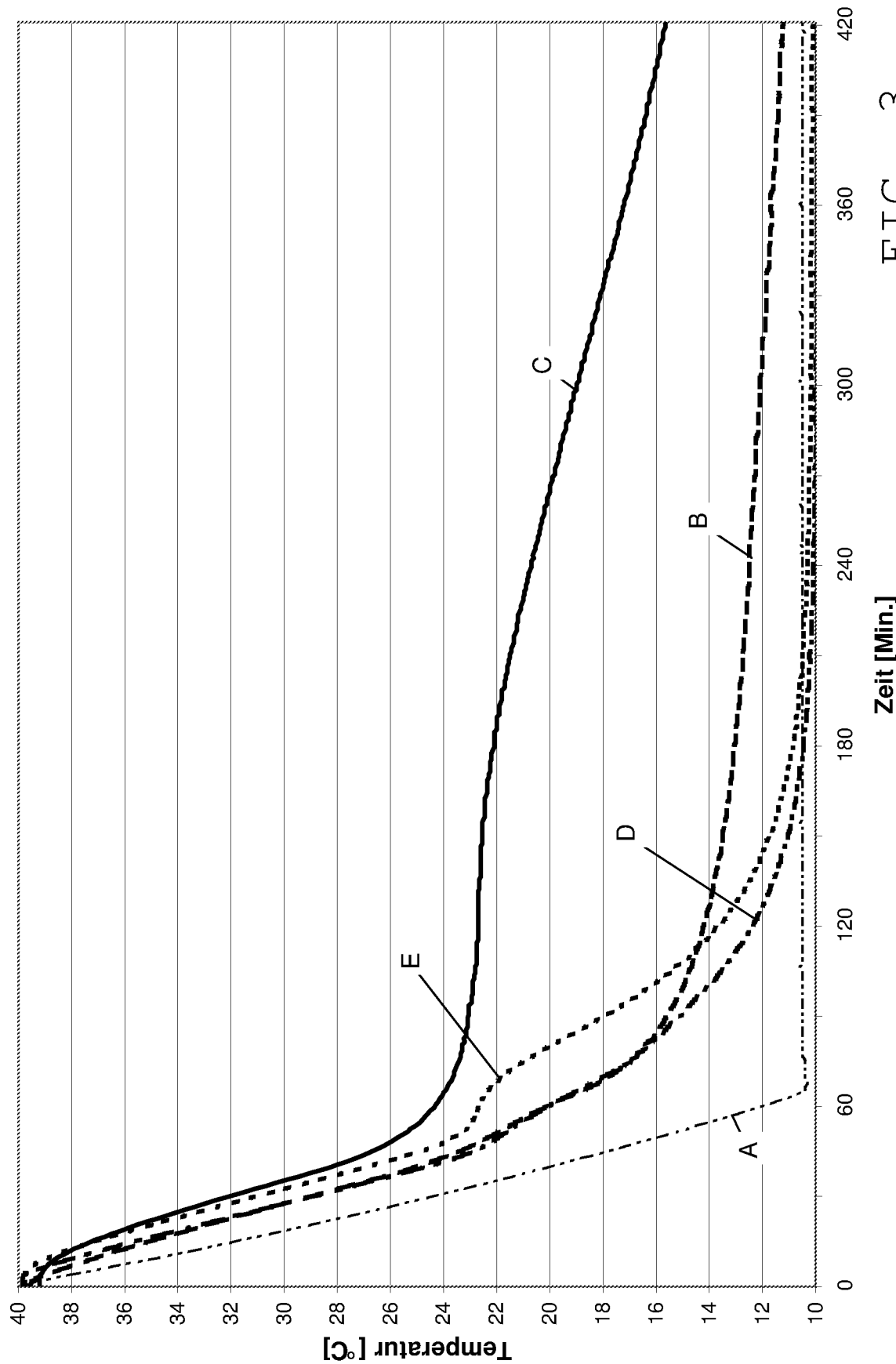


FIG. 3

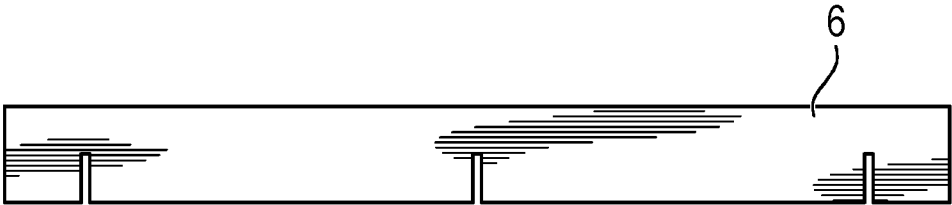


FIG. 4A

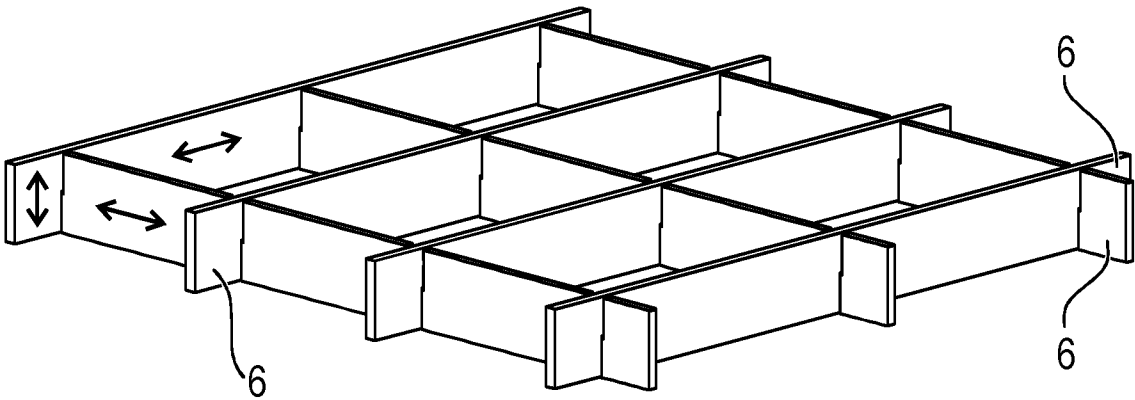


FIG. 4B

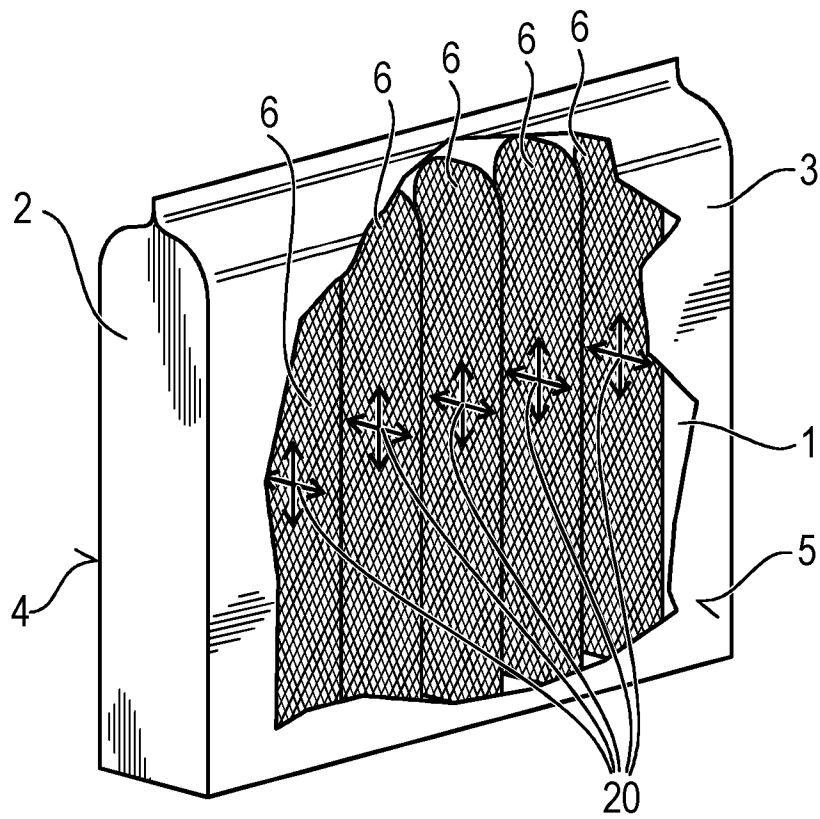


FIG. 5A

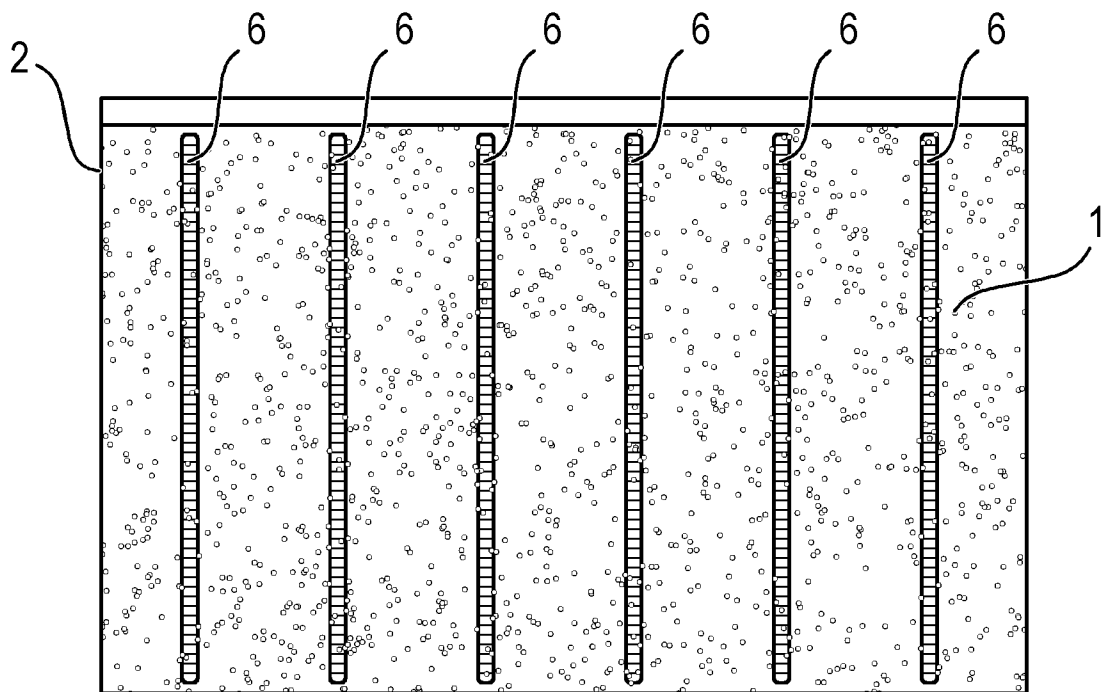


FIG. 5B

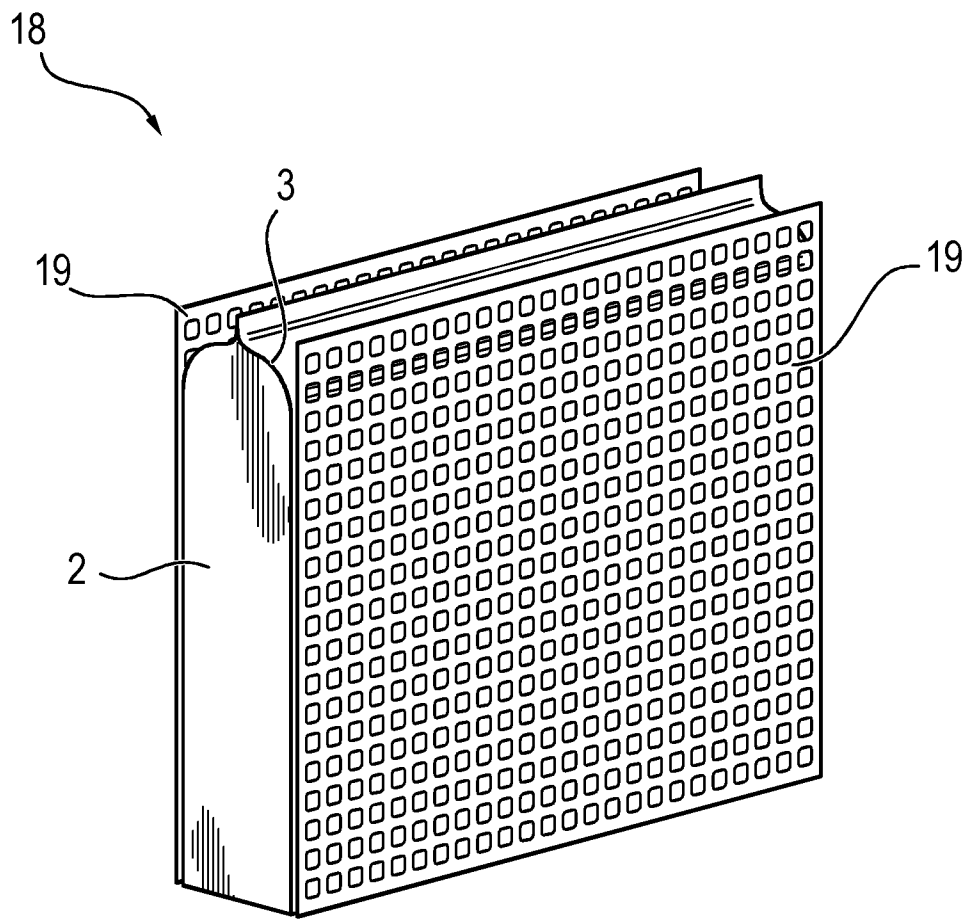


FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/063628

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

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 572 864 A (BENSON DAVID K [US] ET AL) 25 February 1986 (1986-02-25) column 2, line 64 - column 4, line 41 column 5, line 11 - column 6, line 31; figures; examples	1-31
X	----- PINCEMIN ET AL: "Highly conductive composites made of phase change materials and graphite for thermal storage", SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 92, no. 6, 4 March 2008 (2008-03-04), pages 603-613, XP022540623, ISSN: 0927-0248, DOI: 10.1016/J.SOLMAT.2007.11.010 Experimental; Results and discussion; Simulation; Conclusion ----- -/-	1-31



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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 document 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 docu-
ments, 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

3 February 2012

Date of mailing of the international search report

17/02/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Martinez Marcos, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/063628

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NICOLAS CALVET ET AL: "Latent heat storage enhancement by thermal conductivity intensification.", EFFSTOCK 2009, 1 January 2009 (2009-01-01), pages 1-6, XP55017931, Introduction; Materials; Experimental set-up and testing; Conclusion -----	1-31
X	EP 1 416 027 A1 (SGL CARBON AG [DE]) 6 May 2004 (2004-05-06) cited in the application paragraphs [0001], [0008] - [0011], [0013] - [0019], [0022] - [0024], [0026], [0028], [0031], [0034] -----	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/063628

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4572864	A	25-02-1986	CA 1290566 C	15-10-1991
			FR 2575757 A1	11-07-1986
			JP 61163984 A	24-07-1986
			US 4572864 A	25-02-1986

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

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 572 864 A (BENSON DAVID K [US] ET AL) 25. Februar 1986 (1986-02-25) Spalte 2, Zeile 64 - Spalte 4, Zeile 41 Spalte 5, Zeile 11 - Spalte 6, Zeile 31; Abbildungen; Beispiele -----	1-31
X	PINCEMIN ET AL: "Highly conductive composites made of phase change materials and graphite for thermal storage", SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 92, Nr. 6, 4. März 2008 (2008-03-04), Seiten 603-613, XP022540623, ISSN: 0927-0248, DOI: 10.1016/J.SOLMAT.2007.11.010 Experimental; Results and discussion; Simulation; Conclusion ----- -/-	1-31



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



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" älteres Dokument, 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 anderen 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

3. Februar 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/02/2012

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Martinez Marcos, V

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	NICOLAS CALVET ET AL: "Latent heat storage enhancement by thermal conductivity intensification.", EFFSTOCK 2009, 1. Januar 2009 (2009-01-01), Seiten 1-6, XP55017931, Introduction; Materials; Experimental set-up and testing; Conclusion -----	1-31
X	EP 1 416 027 A1 (SGL CARBON AG [DE]) 6. Mai 2004 (2004-05-06) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0001], [0008] - [0011], [0013] - [0019], [0022] - [0024], [0026], [0028], [0031], [0034] -----	1-31

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/063628

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4572864	A	25-02-1986	CA 1290566 C 15-10-1991
		FR 2575757 A1 11-07-1986	
		JP 61163984 A 24-07-1986	
		US 4572864 A 25-02-1986	

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	
