

(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
25. September 2014 (25.09.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/146844 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09K 5/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/053178

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Februar 2014 (19.02.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2013 204 690.1 18. März 2013 (18.03.2013) DE

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder: SCHÄFER, Jochen; Kobergerstr. 54, 90408
Nürnberg (DE). SEIDEL, Christian; Am Neubruch 42 a,
90571 Schwaig (DE). TRIEBEL, Christian;
Söderblomstraße 7, 90439 Nürnberg (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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

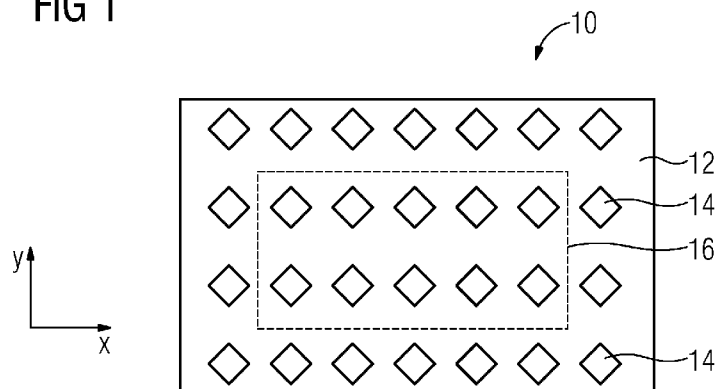
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL FOR A THERMAL ENERGY STORAGE MEANS AND PROCESS FOR PRODUCING A
COMPOSITE MATERIAL FOR A THERMAL ENERGY STORAGE MEANS

(54) Bezeichnung : VERBUNDWERKSTOFF FÜR EINEN THERMISCHEN ENERGIESPEICHER UND VERFAHREN ZUM
HERSTELLEN EINES VERBUNDWERKSTOFFS FÜR EINEN THERMISCHEN ENERGIESPEICHER

FIG 1



(57) Abstract: The invention relates to a composite material (10) for a thermal energy storage means, comprising thermoplastic phase change material (12) into which crystallization seeds (14) have been embedded with a defined three-dimensional distribution. The invention additionally relates to a process for producing a composite material (10) for a thermal energy storage means.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff (10) für einen thermischen Energiespeicher, mit thermoplastischen Phasenwechselmaterial (12), in welches mit einer vorgegebenen räumlichen Verteilung Kristallisationskeime (14) eingebettet sind. Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines Verbundwerkstoffs (10) für einen thermischen Energiespeicher.

WO 2014/146844 A1

Beschreibung

Verbundwerkstoff für einen thermischen Energiespeicher und
Verfahren zum Herstellen eines Verbundwerkstoffs für einen
5 thermischen Energiespeicher

Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff für einen ther-
mischen Energiespeicher sowie ein Verfahren zum Herstellen
eines solchen Verbundwerkstoffs für einen thermischen Ener-
10 giespeicher.

Thermische Energiespeicher, welche als sogenannte
Latentwärmespeicher ausgebildet sind, nutzen die Eigenschaf-
ten von Phasenwechselmaterialien, deren latente Schmelzwärme,
15 Lösungswärme oder Absorptionswärme wesentlich größer ist als
die Wärme, die sie aufgrund ihrer normalen spezifischen Wär-
mekapazität ohne den Phasenumwandlungseffekt speichern kön-
nen. Anwendungsbeispiele sind z.B. Wärmekissen, Kühlakkus
oder mit Paraffin gefüllte Speicherelemente in den Tanks von
20 solarthermischen Anlagen.

Beim Entladen von thermischen Energiespeichern auf Basis von
Phasenwechselmaterialien kann es zu dem unerwünschten Phäno-
men der Unterkühlung, als unter dem Begriff Subcooling be-
25 kannt, kommen, wodurch die Kristallisation des Phasenwechsel-
materials und damit die Wärmeabgabe erst deutlich unterhalb
des Schmelzpunktes des Phasenwechselmaterials einsetzt. In-
folgedessen erfolgt die Wärmeabgabe auf einem relativ gerin-
gen Temperaturniveau, welches für die Anwendung in einem
30 Energiespeicher ungünstig sein kann.

Beispielsweise besteht dieses Problem auch bei den hier im
Fokus stehenden Phasenwechselmaterialien, die trotz eines
Phasenwechsels von fest zu flüssig ein relativ formstabiles
35 Verhalten aufweisen, wie beispielsweise ultrahochmolekulares
Polyethylen, welches aufgrund seiner Kettenlängen der Molekü-
le eine Viskosität aufweist, die eine gewisse Formstabilität

auch nach einem Phasenwechsel von fest nach flüssig mit sich bringt.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen
5 Verbundwerkstoff für einen thermischen Energiespeicher sowie ein Verfahren zum Herstellen eines solchen Verbundwerkstoffes bereitzustellen, mittels welchen das Phänomen der Unterkühlung verringert werden kann.

10 Diese Aufgabe wird durch einen Verbundwerkstoff sowie durch ein Verfahren zum Herstellen eines solchen Verbundwerkstoffes mit den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen mit zweckmäßigen und nicht-trivialen Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängi-
15 gen Ansprüchen angegeben.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff für einen thermischen Energiespeicher umfasst ein thermoplastisches Phasenwechselmaterial, in welches mit einer vorgegebenen räumlichen Ver-
20 teilung Kristallisationskeime eingebettet sind. Dadurch, dass der Verbundwerkstoff neben dem thermoplastischen Phasenwechselmaterial die Kristallisationskeime aufweist, kann das unerwünschte Phänomen der Unterkühlung erheblich verringert, da ausgehend von den Kristallisationskeimen eine Erstarrung des
25 Phasenwechselmaterials im Wesentlichen unmittelbar nach Unterschreitung des Schmelzpunktes des Phasenwechselmaterials erfolgt. Einhergehend mit der Erstarrung bzw. der Kristallisation des Phasenwechselmaterials setzt somit auch die für den Einsatz in einem thermischen Energiespeicher relevante
30 Wärmeabgabe im Wesentlichen unmittelbar mit Unterschreitung des Schmelzpunktes des Phasenwechselmaterials ein. Die Wärmeabgabe kann somit auf einem relativ hohen Temperaturniveau erfolgen, was im Hinblick auf die Anwendung des Verbundwerkstoffes in einem thermischen Energiespeicher vorteilhaft ist.

35

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist es vorgesehen, dass das Phasenwechselmaterial ein ultrahochmolekulares Polyethylen ist. Dies bringt den Vorteil mit sich, dass auf-

grund der Kettenlängen der Moleküle des Phasenwechselmaterials bei einem Phasenwechsel von fest nach flüssig das Phasenwechselmaterial und somit der Verbundwerkstoff als Ganzes eine derartige Viskosität aufweist, dass eine gewisse Formstabilität des Verbundwerkstoffs noch gegeben ist. Vorzugsweise weist das Phasenwechselmaterial oberhalb seiner Schmelztemperatur eine Nullviskosität von zumindest einer Kilopascalsekunde, bevorzugt einer Megapascalsekunde auf.

10 In weiterer vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist es vorgesehen, dass die Kristallisationskeime eine höhere Erweichungstemperatur, insbesondere eine zumindest 50°C höhere Erweichungstemperatur, als das Phasenwechselmaterial aufweisen. Dadurch kann sichergestellt werden, dass keine Beeinflussung
15 des thermischen Zyklus des Verbundwerkstoffs durch die Kristallisationskeime erfolgt, da aufgrund des erhöhten Schmelzpunktes die Kristallisationskeime während des üblichen Temperaturanwendungsbereiches des Verbundwerkstoffes sowohl geometrisch als auch mechanisch stabil sind und darüber hinaus
20 auch vorzugsweise keine chemischen Reaktionen mit dem Phasenwechselmaterial eingehen. Die Schmelztemperatur des Phasenwechselmaterials beträgt dabei vorzugsweise ca. 130°C, kann sich aber auch in einem Bereich von etwa 100 bis 170°C, je nach Zusammensetzung des Phasenwechselmaterials, bewegen.

25 Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass die Kristallisationskeime eine höhere Wärmeleitfähigkeit als das Phasenwechselmaterial aufweisen. Dadurch kann eine Erhöhung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes als Ganzes erzielt werden, was sich positiv auf
30 die Energieaufnahme und Energieabgabe bei einem Einsatz in einem thermischen Energiespeicher auswirken kann.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, dass die Kristallisationskeime faserförmig ausgebildete Materialien aus Kohlenstoff, wie z.B. aus Kohlenstofffasern, Kohlenstoffnanoröhren (Carbon Nanotubes) und dergleichen, plättchenförmig ausgebildete Materialien,

z.B. aus Talkum, Graphit oder Schichtsilikaten, und/oder sowohl im Mikro- als auch Nanometermaßstab sphärisch ausgebildete Materialien, wie z.B. Bornitrid, Siliziumdioxid oder Ruß, sind.

5

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass mittels der Kristallisationskeime zumindest ein vorgegebener Wärmeleitpfad innerhalb des Verbundwerkstoffes ausgebildet ist, welcher zumindest in eine Richtung eine höhere Wärmeleitfähigkeit als der restliche Verbundwerkstoff aufweist. Mit anderen Worten kann eine anisotrope Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes ausgebildet sein, so dass beispielsweise in eine Vorzugsrichtung eine besonders gute Wärmeaufnahme und auch Wärmeabgabe erfolgen kann, so dass eine entsprechende Anpassung des Verbundwerkstoffes an jeweils vorliegende Randbedingungen beim Einsatz in einem thermischen Energiespeicher ermöglicht werden kann. Alternativ ist es aber auch möglich, dass die Kristallisationskeime derart innerhalb des Verbundwerkstoffes angeordnet sind, dass dieser eine zumindest im Wesentlichen isotrope Wärmeleitfähigkeit aufweist. In diesem Fall sind die Kristallisationskeime vorzugsweise im Wesentlichen gleichmäßig innerhalb des Verbundwerkstoffes verteilt.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, dass die Anzahl der Kristallisationskeime von den außenliegenden Randbereichen des Verbundwerkstoffes zu den innenliegenden Bereichen des Verbundwerkstoffes abnimmt. Somit können die außenliegenden Randbereiche, über welche üblicherweise eine Wärmeeinleitung als auch eine Wärmeabgabe des Verbundwerkstoffes beim Einsatz in einem thermischen Energiespeicher erfolgt, besonders gut Wärmeenergie aufnehmen und abgeben. Durch die von den Randbereichen in die innenliegenden Bereiche des Verbundwerkstoffes abnehmende Konzentration der Kristallisationskeime kann ein besonders schnelles Ansprechverhalten des Verbundwerkstoffes beim Überschreiten bzw. Unterschreiten der Schmelztemperatur des Phasenwechselmaterials erzielt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Herstellen eines Verbundwerkstoffs für einen thermischen Energiespeicher wird ein thermoplastisches Phasenwechselmaterial mit Kristallisationskeimen zu einem Gemisch vermischt, aus welchem anschließend der Verbundwerkstoff geformt wird. Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffs sind dabei als vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens anzusehen.

5
10
15
Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorgesehen, dass die Kristallisationskeime und das thermoplastische Phasenwechselmaterial in einem pulverförmigen Zustand miteinander vermischt werden. Dadurch kann eine besonders gute und einfache Durchmischung der Kristallisationskeime mit dem Phasenwechselmaterial erfolgen.

20
25
Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorgesehen, dass das Phasenwechselmaterial vor dem Vermischen mit den Kristallisationskeimen mit einem Lösungsmittel, insbesondere mit einem organischen Lösungsmittel, vermischt und nach dem Vermischen des Phasenwechselmaterials mit den Kristallisationskeimen das Lösungsmittel aus dem Gemisch entfernt wird. Hervorzuheben sind bei diesem Verfahren eine besonders homogene Verteilung der Füllstoffpartikel, also der Kristallisationskeime und des Phasenwechselmaterials, sowie die Möglichkeit der Formgebung über ein Gießverfahren.

30
35
Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des Verfahrens sieht vor, dass das Gemisch zu dem Verbundwerkstoff extrudiert oder gepresst, insbesondere heißgepresst, wird. Je nach Viskosität des verwendeten Phasenwechselmaterials bietet sich das eine oder das andere Verfahren eher an. So lange die Viskosität des eingesetzten Phasenwechselmaterials oberhalb seiner Schmelztemperatur nicht zu hoch sein sollte, insbesondere im Bereich von 1.000 bis 10.000 Pascalsekunden, kann mittels Extrusion der Verbundwerkstoff mit der gewünschten Qualität hergestellt werden. Bei einer Viskosität des Phasenwechselma-

terials von über 10.000 Pascalsekunden bietet sich insbesondere ein Heißpressverfahren an, um den Verbundwerkstoff herzustellen, da eine Förderung des Gemischs mittels Extrusion nur noch schwer oder gar nicht realisierbar ist.

5

Vorzugsweise wird, falls das Gemisch gepresst, insbesondere heißgepresst, wird, dieses während des Pressvorgangs evakuiert, um gegebenenfalls die Formteilporosität zu verringern bzw. anzupassen.

10

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels sowie anhand der Zeichnung. Die vorstehend in der Beschreibung genannten Merkmale und Merkmalskombinationen sowie die nachfolgend in der Figurenbeschreibung genannten und/oder in den Figuren alleine gezeigten Merkmale und Merkmalskombinationen sind nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in Alleinstellung verwendbar, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

20

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand schematischer Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

FIG 1 eine schematische Darstellung eines Verbundwerkstoffs für einen thermischen Energiespeicher, welcher aus einem thermoplastischen Phasenwechselmaterial hergestellt ist, in welches eine Vielzahl von Kristallisationskeimen eingebettet ist; und in

30 FIG 2 eine schematische Darstellung eines Extrusionsverfahrens zum Herstellen des Verbundwerkstoffs.

Ein insgesamt mit 10 bezeichneter Verbundwerkstoff für einen hier nicht dargestellten thermischen Energiespeicher ist in einer schematischen Darstellung in FIG 1 gezeigt. Der Verbundwerkstoff umfasst ein thermoplastisches Phasenwechselmaterial 12, in welches eine Vielzahl von Kristallisationskei-

men 14 eingebettet sind, wobei nur ein Teil der Kristallisationskeime 14 mit einem Bezugszeichen versehen ist.

Bei dem Phasenwechselmaterial 12 handelt es sich um ein ultrahochmolekulares Polyethylen, welches eine mittlere Molmasse von bis zu 6.000 kg/Mol und eine Dichte von 0,89 bis 0,98 g/cm³ aufweist. Das Phasenwechselmaterial 12 weist dabei oberhalb seiner Schmelztemperatur eine Nullviskosität von zumindest einer Kilopascalsekunde, vorzugsweise eine Megapascalsekunde auf. Die Schmelztemperatur des thermoplastischen Phasenwechselmaterials liegt bei ca. 130°C, wobei je nach Zusammensetzung des Phasenwechselmaterials 12 auch Schmelztemperaturen im Bereich von ca. 100 bis 170°C vorliegen können.

Die Kristallisationskeime 14 können beispielsweise aus faserförmigen Materialien bestehend aus Kohlenstoff (z.B. Kohlenstofffasern, Carbon Nanotubes, etc.), aus plättchenförmigen Materialien wie Talkum, Graphit und Schichtsilikaten oder aus sphärischen Materialien, sowohl im Mikro- als auch Nanometermaßstab, wie Bornitrid, Siliziumdioxid und Ruß ausgebildet sein.

Vorzugsweise weisen die Kristallisationskeime 14 dabei eine höhere Erweichungstemperatur als das Phasenwechselmaterial 12 auf. Die Erweichungstemperatur der Kristallisationskeime 14 kann beispielsweise ca. 50° oberhalb der Schmelztemperatur des Phasenwechselmaterials 12 liegen, so dass innerhalb der üblicherweise vorgesehenen Einsatztemperaturen des Verbundwerkstoffs 10 in einem thermischen Energiespeicher die Kristallisationskeime 14 nicht schmelzen und somit mechanisch als auch geometrisch stabil bleiben und sich auch inert gegenüber dem Phasenwechselmaterial 12 verhalten.

Die Kristallisationskeime 12 weisen vorzugsweise auch eine höhere Wärmeleitfähigkeit als das Phasenwechselmaterial 12 auf. Dadurch kann eine Erhöhung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des gesamten Verbundwerkstoffs 10 erzielt werden.

Die Kristallisationskeime 14 können, wie hier dargestellt, im Wesentlichen gleichmäßig innerhalb des Verbundwerkstoffs 10 bzw. innerhalb des als Matrixmaterial dienenden Phasenwechselmaterials 12 angeordnet sein. Bei einer solchen gleichmäßigen Verteilung der Kristallisationskeime 14 ergibt sich üblicherweise ein isotropes Wärmeleitverhalten des Verbundwerkstoffs 10.

Je nach Randbedingungen können die Kristallisationskeime 14 auch entgegen der hier gezeigten Darstellung ungleichmäßig innerhalb des Verbundwerkstoffs 10 angeordnet sein. Beispielsweise ist es möglich, dass die Anzahl der Kristallisationskeime 14 von einem außenliegenden Randbereich, welcher durch die gestrichelte Linie 16 schematisch von einem innenliegenden Bereich des Verbundwerkstoffs 10 abgetrennt ist, nach innen hin abnehmen. Mit anderen Worten ist es also möglich, dass die Kristallisationskeime 14 in außenliegenden Bereichen des Verbundwerkstoffs 10 mit einer höheren Konzentration als innerhalb der innenliegenden Bereiche des Verbundwerkstoffs 10 angeordnet sind. Dadurch können das Wärmeaufnahme- und das Wärmeabgabeverhalten des Verbundwerkstoffs 10 entsprechend angepasst werden.

Je nach Randbedingungen kann innerhalb des Verbundwerkstoffs 10 durch eine entsprechende Anordnung der Kristallisationskeime 14 ein entsprechend vorgegebener Wärmeleitpfad innerhalb des Verbundwerkstoffs 10 ausgebildet sein. Beispielsweise können Vorzugsrichtungen für die Wärmeleitung innerhalb des Verbundwerkstoffs 10 in Horizontalrichtung x , in Vertikalrichtung y oder orthogonal zu der aus der Horizontalrichtung x und der Vertikalrichtung y aufgespannten Ebene eingestellt werden. Mit anderen Worten weist der Verbundwerkstoff 10 in diesen Fällen zumindest in eine Richtung eine höhere Wärmeleitfähigkeit als der restliche Verbundwerkstoff 10 auf.

35

Dadurch, dass das Phasenwechselmaterial 12 oberhalb seiner Schmelztemperatur eine Nullviskosität von zumindest einer Kilopascalsekunde, vorzugsweise eine Megapascalsekunde, auf-

weist, kann auch nach einem Phasenwechsel von fest nach flüssig sichergestellt werden, dass die Kristallisationskeime 14 im Wesentlichen an ihrem vorgegebenen Ort innerhalb des Verbundwerkstoffs 10 verbleiben. Mit anderen Worten wird also
5 ein Absinken oder auch ein Aufschwemmen der Kristallisationskeime 14 durch die entsprechend hohe Viskosität des Phasenwechselmaterials 12 auch oberhalb seiner Schmelztemperatur verhindert. Aufgrund der zyklenstabilen räumlichen Anordnung der Kristallisationskeime 14 weist das Phasenwechselmaterial
10 12 ein über eine Vielzahl von thermischen Zyklen hinweg reproduzierbares Kristallisationsverhalten auf.

In FIG 2 ist in einer schematischen Seitenansicht ein Extruder 18 gezeigt, mittels welchem der Verbundwerkstoff 10 hergestellt wird. Vorliegend ist das Phasenwechselmaterial 12,
15 welches pulverförmig dem Extruder 18 zugeführt wird, schematisch mittels der Kreise dargestellt. Die Kristallisationskeime 14 und das thermoplastische Phasenwechselmaterial 12 werden in einem pulverförmigen Zustand einem Einfülltrichter
20 20 zugeführt. In dem Einfülltrichter 20 werden die Kristallisationskeime 14 und das Phasenwechselmaterial 12 unter Ausbildung eines Gemischs 22 miteinander vermischt. Die Vermischung bzw. Durchmischung der Kristallisationskeime 14 und
25 des thermoplastischen Phasenwechselmaterials 12 erfolgt dabei derart, dass die Kristallisationskeime 14 möglichst homogen innerhalb des Phasenwechselmaterials 12 verteilt werden.

Über den Einfülltrichter 20 wird das Gemisch 22 einer Schnecke 24 des Extruders 18 zugeführt, wobei die Schnecke 24 innerhalb eines Zylinders 26 des Extruders 18 geführt ist. Der
30 Zylinder 26 kann dabei über seine Länge zum einen beheizt, aber auch zum anderen gekühlt sein, um die Extrusion des Gemisches 22 wie gewünscht betreiben zu können.

35 Das hier dargestellte Extrusionsverfahren zur Herstellung des Verbundwerkstoffs 10 eignet sich insbesondere dann, wenn zum einen eine besonders homogene Anordnung der Kristallisationskeime 14 innerhalb des Phasenwechselmaterials 12 gewünscht

sein sollte, und zum anderen, wenn die Viskosität des Phasenwechsellmaterials 12 nicht zu hoch, insbesondere in einem Bereich zwischen 1.000 und 10.000 Pascalsekunden, liegen sollte.

5

Sollte das Phasenwechsellmaterial 12, welches zur Herstellung des Verbundwerkstoffs 10 eingesetzt wird, eine relativ hohe Viskosität, insbesondere im Bereich über 10.000 Pascalsekunden, aufweisen, bietet sich statt des Extrusionsverfahrens eher ein Pressverfahren, insbesondere ein Heißpressverfahren, an.

10

Auch in diesem Fall werden zunächst das Phasenwechsellmaterial 12 und die Kristallisationskeime 14 in pulverförmiger Form unter Ausbildung des Gemischs 22 miteinander vermischt und anschließend einer geeigneten Presse zur Herstellung des Verbundwerkstoffs zugeführt. Zur Ausbildung unterschiedlicher Bereiche innerhalb des Verbundwerkstoffs 10, welche jeweils unterschiedliche Konzentrationen bzw. Mengen der Kristallisationskeime 14 aufweisen, können jeweils unterschiedliche Gemische 22 hergestellt und beispielsweise durch eine entsprechende Schichtung innerhalb eines Heißpresswerkzeugs angeordnet bzw. aufgeschüttet werden.

15

20

25

30

35

Zur Herstellung des Gemischs 22 ist es alternativ auch möglich, dass das Phasenwechsellmaterial 12 vor dem Vermischen mit den Kristallisationskeimen 14 zunächst mit einem Lösungsmittel, insbesondere mit einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise in Form von 1,2,4-Trichlorbenzol bei einer Temperatur von 135°C, vermischt wird. Anschließend erfolgt das Vermischen des Phasenwechsellmaterials 12 mit den Kristallisationskeimen 14, wobei nach dem Vermischen das Lösungsmittel wieder aus dem erzeugten Gemisch 22 entfernt wird. Das Gemisch 22 kann dann wiederum wahlweise dem gezeigten Extrusionsverfahren oder auch dem bereits erwähnten Press- bzw. Heißpressverfahren zugeführt werden.

Im Fall eines Pressverfahrens zur Herstellung des Verbundwerkstoffs 10 kann das Gemisch 22 während des Pressvorgangs evakuiert werden, bis der Verbundwerkstoff 10 eine vorgegebene Porosität aufweist. Mit anderen Worten kann beispielsweise
5 innerhalb eines Presswerkzeugs eine Vakuumierung vorgenommen werden, um überschüssige bzw. unerwünschte Luft aus dem Verbundwerkstoff 10 abzuführen.

Patentansprüche

1. Verbundwerkstoff für einen thermischen Energiespeicher,
mit einem thermoplastischen Phasenwechselmaterial (12),
5 in welches mit einer vorgegebenen räumlichen Verteilung
Kristallisationskeime (14) eingebettet sind.
2. Verbundwerkstoff (10) nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
10 das Phasenwechselmaterial (12) ein ultrahochmolekulares
Polyethylen ist.
3. Verbundwerkstoff (10) nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
15 das Phasenwechselmaterial (12) unterhalb seiner Schmelz-
temperatur eine Nullviskosität von zumindest einer Kilo-
pascalsekunde, vorzugsweise einer Megapascalsekunde,
aufweist.
- 20 4. Verbundwerkstoff (10) nach einem der vorhergehenden An-
sprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Kristallisationskeime (14) eine höhere Erweichungs-
temperatur, insbesondere eine zumindest 50 °C höhere Er-
25 weichungstemperatur, als das Phasenwechselmaterial (12)
aufweisen.
5. Verbundwerkstoff (10) nach einem der vorhergehenden An-
sprüche,
30 dadurch gekennzeichnet, dass
die Kristallisationskeime (14) eine höhere Wärmeleitfä-
higkeit als das Phasenwechselmaterial (12) aufweisen.
6. Verbundwerkstoff (10) nach einem der vorhergehenden An-
35 sprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Kristallisationskeime (14) faserförmig ausgebildete
Materialien aus Kohlenstoff, plättchenförmig ausgebilde-

te Materialien aus Talkum, Graphit oder Schichtsilikaten und/oder im Mikro- und/oder im Nanometermaßstab sphärisch ausgebildete Materialien aus Bornitrid, Siliziumdioxid oder Ruß sind.

- 5
7. Verbundwerkstoff (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
- 10 mittels der Kristallisationskeime (14) zumindest ein vorgegebener Wärmeleitpfad innerhalb des Verbundwerkstoffs (10) ausgebildet ist, welcher zumindest in eine Richtung eine höhere Wärmeleitfähigkeit als der restliche Verbundwerkstoff (10) aufweist.
- 15 8. Verbundwerkstoff (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass
- die Kristallisationskeime (14) im Wesentlichen gleichmäßig innerhalb des Verbundwerkstoffs (10) verteilt sind.
- 20 9. Verbundwerkstoff (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass
- die Anzahl der Kristallisationskeime (14) von den außen liegenden Randbereichen des Verbundwerkstoffs (10) zu den innen liegenden Bereichen des Verbundwerkstoffs (10)
- 25 abnimmt.
10. Verfahren zum Herstellen eines Verbundwerkstoffs (10) für einen thermischen Energiespeicher, bei welchem ein thermoplastisches Phasenwechselmaterial (12) mit Kristallisationskeimen (14) zu einem Gemisch (22) vermischt
- 30 werden, aus welchem anschließend der Verbundwerkstoff (10) geformt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass
- 35 die Kristallisationskeime (14) und das thermoplastische Phasenwechselmaterial (12) in einem pulverförmigen Zu-

stand miteinander vermischt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, dass
5 das Phasenwechselmaterial (12) vor dem Vermischen mit
den Kristallisationskeimen (14) mit einem Lösungsmittel,
insbesondere mit einem organischen Lösungsmittel, ver-
mischt wird und nach dem Vermischen des Phasenwechselma-
terials (12) mit den Kristallisationskeimen (14) das Lö-
10 sungsmittel aus dem Gemisch (22) entfernt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Gemisch (22) zu dem Verbundwerkstoff (10) extrudiert
15 oder gepresst, insbesondere heißgepresst, wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, dass
falls das Gemisch (22) gepresst, insbesondere heißge-
20 presst, wird, es währenddessen evakuiert wird, bis der
Verbundwerkstoff (10) eine vorgegebene Porosität auf-
weist.

FIG 1

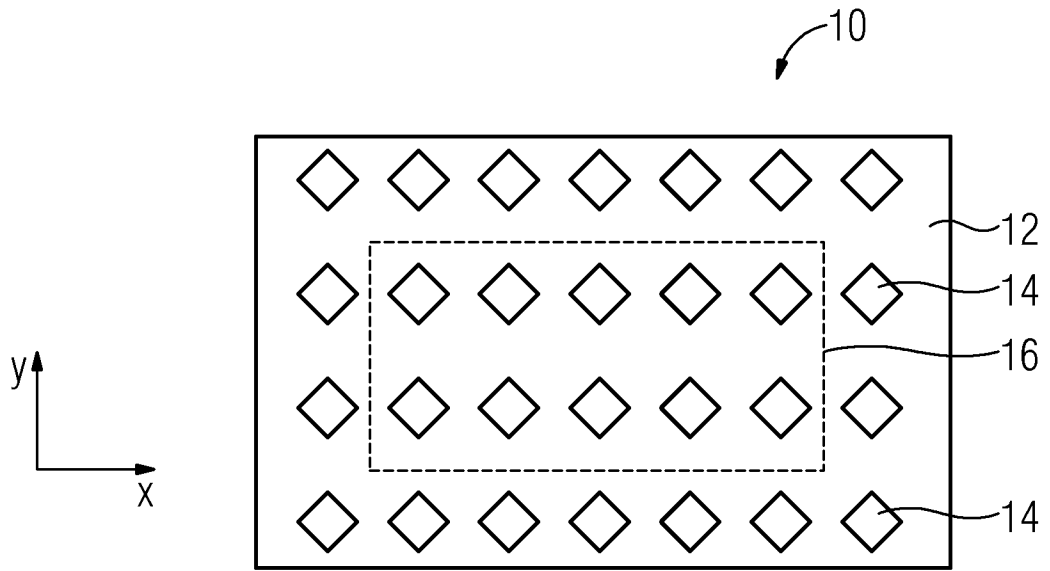
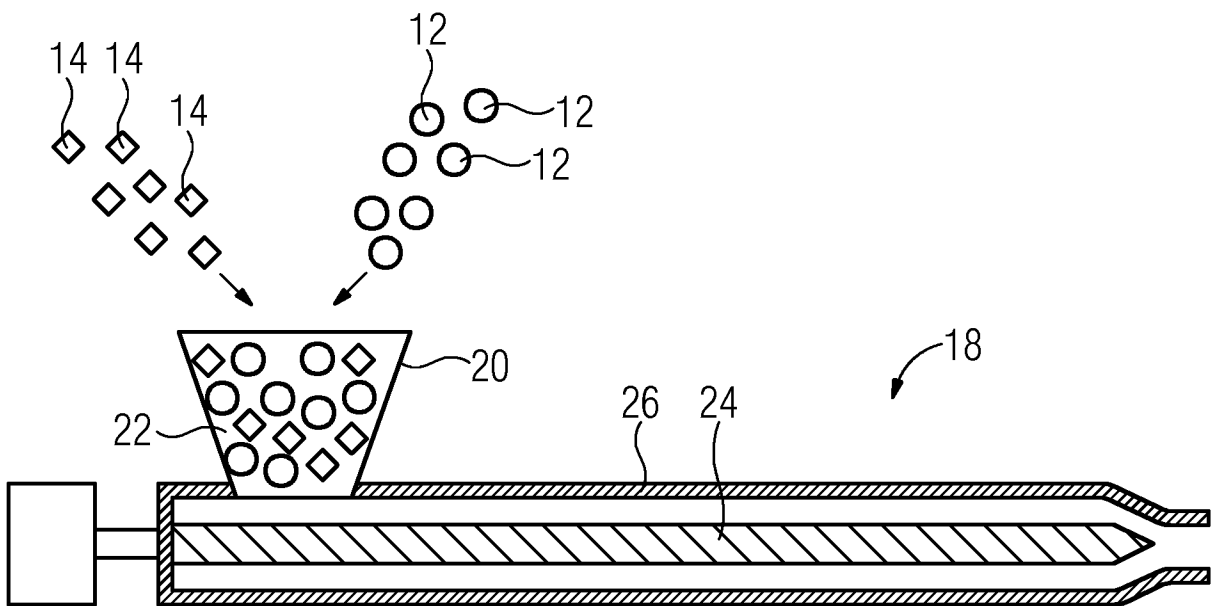


FIG 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/053178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K5/06
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

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.
A	US 3 785 365 A (LAING I ET AL) 15 January 1974 (1974-01-15) Spalte 3, Zeilen 48-50; Spalte 7, Zeile 66 - Spalte 8, Zeile 4; figure 10	1-14
A	DE 25 17 920 A1 (PHILIPS PATENTVERWALTUNG) 4 November 1976 (1976-11-04) page 2, line 10 - page 3, line 6	1-14
A	US 4 463 799 A (TAKAHASHI YOSHIO [JP] ET AL) 7 August 1984 (1984-08-07) example 1	1-14
A	EP 0 481 564 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD [JP]) 22 April 1992 (1992-04-22) Vergleichsbeispiel 2	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 10 June 2014	Date of mailing of the international search report 17/06/2014
---	--

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 Kappen, Sascha
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/053178

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 3785365	A	15-01-1974	AT 297166 B	10-03-1972
			AT 309755 B	10-09-1973
			AT 322504 B	26-05-1975
			DE 1940269 A1	23-07-1970
			DE 1966719 A1	31-01-1974
			DE 1966720 A1	31-01-1974
			DE 1966721 A1	17-01-1974
			DE 1967104 A1	21-07-1977
			GB 1298674 A	06-12-1972
			GB 1302839 A	10-01-1973
			GB 1302840 A	10-01-1973
			US 3785365 A	15-01-1974

DE 2517920	A1	04-11-1976	DE 2517920 A1	04-11-1976
			FR 2308677 A1	19-11-1976
			GB 1543336 A	04-04-1979
			JP S5648546 B2	16-11-1981
			JP S51130051 A	12-11-1976
			NL 7604124 A	26-10-1976
			US 4104185 A	01-08-1978

US 4463799	A	07-08-1984	JP S5757512 B2	04-12-1982
			JP S5776078 A	12-05-1982
			US 4463799 A	07-08-1984

EP 0481564	A2	22-04-1992	DE 69107007 D1	09-03-1995
			DE 69107007 T2	27-07-1995
			EP 0481564 A2	22-04-1992

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

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

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09K

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.
A	US 3 785 365 A (LAING I ET AL) 15. Januar 1974 (1974-01-15) Spalte 3, Zeilen 48-50; Spalte 7, Zeile 66 - Spalte 8, Zeile 4; Abbildung 10	1-14
A	DE 25 17 920 A1 (PHILIPS PATENTVERWALTUNG) 4. November 1976 (1976-11-04) Seite 2, Zeile 10 - Seite 3, Zeile 6	1-14
A	US 4 463 799 A (TAKAHASHI YOSHIO [JP] ET AL) 7. August 1984 (1984-08-07) Beispiel 1	1-14
A	EP 0 481 564 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD [JP]) 22. April 1992 (1992-04-22) Vergleichsbeispiel 2	1-14



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" 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

10. Juni 2014

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/06/2014

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

Kappen, Sascha

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/053178

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3785365	A	15-01-1974	AT 297166 B 10-03-1972
			AT 309755 B 10-09-1973
			AT 322504 B 26-05-1975
			DE 1940269 A1 23-07-1970
			DE 1966719 A1 31-01-1974
			DE 1966720 A1 31-01-1974
			DE 1966721 A1 17-01-1974
			DE 1967104 A1 21-07-1977
			GB 1298674 A 06-12-1972
			GB 1302839 A 10-01-1973
			GB 1302840 A 10-01-1973
			US 3785365 A 15-01-1974

DE 2517920	A1	04-11-1976	DE 2517920 A1 04-11-1976
			FR 2308677 A1 19-11-1976
			GB 1543336 A 04-04-1979
			JP S5648546 B2 16-11-1981
			JP S51130051 A 12-11-1976
			NL 7604124 A 26-10-1976
			US 4104185 A 01-08-1978

US 4463799	A	07-08-1984	JP S5757512 B2 04-12-1982
			JP S5776078 A 12-05-1982
			US 4463799 A 07-08-1984

EP 0481564	A2	22-04-1992	DE 69107007 D1 09-03-1995
			DE 69107007 T2 27-07-1995
			EP 0481564 A2 22-04-1992
