(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
29. August 2013 (29.08.2013)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/124454 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 35/536 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)
F16J 15/12 (2006.01) *B32B 9/00* (2006.01)
H01G 11/32 (2013.01) *B32B 9/04* (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/053623

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Februar 2013 (22.02.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 202 748.3
22. Februar 2012 (22.02.2012) DE

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

(72) Erfinder; und
(71) Anmelder *(nur für US)*: **ÖTTINGER, Oswin** [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). **SCHMITT, Rainer** [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). **HUDLER, Bastian** [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). **MECHEN, Sylvia** [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). **LANGER, Werner** [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). **BACHER, Jürgen** [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE).

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

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

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

Veröffentlicht:

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

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING A GRAPHITE FILM, A GRAPHITE FILM PRODUCED USING THIS METHOD, AND THE USE THEREOF

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER GRAPHITFOLIE, EINE MIT DIESEM VERFARHREN HERGESTELLTE GRAPHITFOLIE, UND DEREN VERWENDUNG

(57) **Abstract**: The invention relates to a method for producing a graphite film consisting at least partially of compressed graphite expandate, comprising an expanding step of graphite salt and a compressing step of the graphite expandate that is formed in the expanding step. In the expansion step, graphite salt particles are expanded on a base into graphite expandate, the graphite expandate remains on the base and is compressed on the base in the compressing step into the graphite film. The invention further relates to a graphite film produced using this method and to the use thereof.

(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Graphitfolie aus zumindest teilweise komprimiertem Graphitexpandat, umfassend einen Expandierschritt von Graphitsalz und einen Komprimierschritt des sich im Expandierschritt bildenden Graphitexpandats. Erfindungsgemäß werden im Expansionsschritt Graphitsalzpartikel auf einer Unterlage zu Graphitexpandat expandiert, verbleibt das Graphitexpandat auf der Unterlage und wird im Komprimierschritt auf der Unterlage zur Graphitfolie komprimiert. Die Erfindung betrifft weiter eine mit diesem Verfahren hergestellte Graphitfolie und deren Verwendung.

WO 2013/124454 A1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER GRAPHITFOLIE, EINE MIT DIESEM VERFARHREN HERGESTELLTE GRAPHITFOLIE, UND DEREN VERWENDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Graphitfolie gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1, eine mit diesem Verfahren hergestellte Graphitfolie und deren Verwendung.

Graphitfolie wird herkömmlich durch Verpressen von sogenanntem Graphitexpandat hergestellt. Dabei wird Naturgraphit durch Behandlung mit Säure zu Graphitsalz umgewandelt, das eine Interkalationsverbindung aus Graphit und der entsprechenden Säure darstellt. Diese Graphiteinlagerungsverbindungen (im Folgenden nur noch kurz mit Graphitsalz bezeichnet) werden durch Wärmebehandlung zu einem Aufblähen gebracht, wobei beispielsweise das 200-fache des Ausgangsvolumens erzielt wird. Die dabei entstehenden Flocken aus expandiertem Naturgraphit (im Folgenden auch Graphitexpandat genannt) mit einer sehr niedrigen Schüttdichte von beispielsweise 1 bis 20 g/l können durch Pressen ineinander verhaken und bilden auch ohne Zugabe von Binder eine mechanisch stabile, aber sehr flexible Graphitfolie.

Herkömmlich werden Graphitfolien meist im Dickenbereich von 0,5 bis 3,0 mm hergestellt. Diese Graphitfolien finden breite Anwendung, beispielsweise für Dichtungen oder als Wärmeverteiler. Aufgrund einer hohen Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit durch ein Ausrichten der Graphitpartikel und damit -ebenen beim Verpressen kann Graphitfolie als Wärmeverteiler sehr gut Wärme abführen und verteilen. Dies ist beispielsweise zum Vermeiden lokaler Überhitzungen bei einer Vielzahl von Anwendungen, wie bei Bildschirmen, von Vorteil.

Graphitfolien geringerer Dicke als 0,5 mm herzustellen, insbesondere mit weniger als 0,2 mm Dicke, ist bisher nur mit großem technischem Aufwand und insbesondere bei geringen Dicken mit nicht optimalen Qualitäten gelungen. Die DE 690 12 675 T2 beschreibt eine Graphitfolie mit einer Dicke von unter 0,2 mm, die dadurch hergestellt wird, dass in Abwandlung des oben beschriebenen Verfahrens Graphitsalz durch unmittelbares Einbringen in eine heiße Zone sehr schnell aufgeheizt wird. Mit diesem

Verfahren ist insbesondere bei sehr dünnen Folien bezogen auf die Folienfläche eine Homogenität der mechanischen Festigkeit nur schwer einzuhalten.

Die JP-A-61-133865 schlägt ein Verfahren zur Herstellung von dünnen Graphitfolien unter 0,254 mm (10 mil) vor, bei dem eine Haftschicht und expandierter Graphit auf einen Polyesterfilm, eine Metallfolie oder ein Papierband aufgetragen werden, bevor die Graphitfolie zu der gewünschten Dicke von 0,254 mm ausgewalzt wird. Das Verfahren hat den Nachteil, dass eine Haftschicht nötig ist, die ein Trennen einer entstehenden Graphitfolie von dem Trägermaterial erschwert. Außerdem sind mit dem Verfahren keine homogenen Dicken unter 0,254 mm oder Flächengewichte unter 200 g/m² erzielbar.

Bei einer herkömmlichen Expansion von Graphitsalz in einem Flammrohr und Überführen des entstehenden Graphitexpandats über einen Fallschacht in einen Vorverdichter, der anschließend über Kalandrierwalzen eine erste Verdichtung des Expandates vornimmt, lässt sich die Menge an Graphitexpandatpartikeln bei geringen Flächengewichten schlecht steuern. Insbesondere schwer zu beherrschende Strömungsverhältnisse in dem Fallschacht bzw. Vorverdichter bedingen bei geringen Expandatmengen ein stark schwankendes Flächengewicht.

Aufgabe der Erfindung ist, die genannten Probleme des Stands der Technik zu überwinden, insbesondere ein Verfahren bereitzustellen, mit dem eine Graphitfolie hoher Qualität mit einem Flächengewicht unter 200 g/m², insbesondere unter 150 g/m², herstellbar ist. Bevorzugt soll mit dem Verfahren eine freitragende Graphitfolie, insbesondere mit einer Dicke von weniger als 200 µm, kontinuierlich herstellbar sein.

Gelöst wird die Aufgabe mit einem Verfahren gemäß Anspruch 1, d.h. einem Verfahren zur Herstellung einer Graphitfolie aus zumindest teilweise komprimiertem Graphitexpandat, umfassend einen Expandierschritt von Graphitsalz und einen Komprimierschritt des sich im Expandierschritt bildenden Graphitexpandats, dadurch gekennzeichnet, dass im Expansionsschritt Graphitsalzpartikel auf einer Unterlage zu Graphitexpandat expandiert werden, das Graphitexpandat auf der Unterlage verbleibt und im Komprimierschritt auf der Unterlage zur Graphitfolie

komprimiert wird. Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 9 angegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass im Expansionsschritt Graphitsalzpartikel auf einer Unterlage zu Graphitexpandat expandiert werden, das Graphitexpandat auf der Unterlage verbleibt und im Komprimierschritt auf der Unterlage zur Graphitfolie komprimiert wird.

Somit lässt sich überraschenderweise eine besonders homogene Graphitfolie herstellen, selbst bei einer geringen Dicke von beispielsweise unter 200 µm und bei einem niedrigen Flächengewicht, wie etwa unter 150 g/m².

Dadurch, dass die Expansion der Graphiteinlagerungsverbindungen auf derselben Unterlage durchgeführt wird wie das darauffolgende Komprimieren, können die bei der Expansion entstehenden Graphitexpandatpartikel verdichtet werden, ohne dass sie zu einer vom Herstellungsort räumlich getrennten Komprimiereinheit transportiert werden müssten, wie dies bei herkömmlichen Herstellungsverfahren der Fall ist. Dadurch wird eine Graphitfolie mit einer für das erfindungsgemäße Verfahren charakteristischen guten Homogenität erzielt, und dies überraschenderweise selbst bei sehr geringen Flächengewichten. Dies wird vermutlich auch dadurch erleichtert, dass sich die Graphitsalzpartikel deutlich gleichmäßiger verteilen lassen als die gewichtsbezogen selbe Menge an entsprechenden Expandatpartikeln. Nach dem Expansionsschritt der auf der Unterlage ursprünglich gleichmäßig verteilten Graphitsalzpartikel liegen entsprechend gleichmäßig bzw. homogen verteilte Graphitexpandatpartikel auf der Unterlage vor, die bis zu ihrer Expansion und auch nach dieser nicht weiter bewegt werden müssen. Eine derartige gleichmäßige Verteilung ist durch direktes Aufbringen von Graphitexpandatpartikeln auf eine Unterlage (also erst nach deren Expansion) nicht möglich, denn Graphitexpandatpartikel mit ihrer ziehharmonikaartigen Oberfläche und geringen Dichte verhaken unerwünschterweise bereits vor dem Komprimierschritt bei einfacher Berührung stark miteinander, was zu lokalen Anhäufungen oder freibleibenden Stellen auf der Unterlage führen würde. Diese lokalen Anhäufungen oder freibleibenden Stellen wiederum würden bei anschließender Kompression zu Löchern oder Inhomogenitäten in der entstehenden

Graphitfolie führen. Diese Erkenntnis, die im Rahmen der Erfindung gewonnen wurde, hat die vorliegende Erfindung erst möglich gemacht. Die vorgenannten vermuteten Mechanismen sind dabei nicht beschränkend für die Erfindung zu sehen.

Die Homogenität der Graphitfolie bezieht sich dabei sowohl auf deren Dicke und Flächengewicht als auch auf weitere Eigenschaften, wie ihre Wärmeleitfähigkeit in der Folienebene und senkrecht zur Folienebene, und ihre mechanische Festigkeit, insbesondere ihre Zugfestigkeit.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass sich damit eine freitragende Graphitfolie selbst bei sehr niedrigem Flächengewicht erhalten lässt. „Freitragend" bedeutet im Rahmen der Erfindung, dass wegen der hohen Eigenstabilität der erhaltenen Graphitfolie keine zweite Schicht nötig ist, um die durch Komprimieren erhaltene Graphitfolie zur Handhabung zu stützen. Vielmehr lässt sich die Graphitfolie von der Unterlage entfernen, ohne mit dieser verbunden zu bleiben, insbesondere nicht über eine Klebeschicht, wie dies teilweise beim Stand der Technik nötig ist. Diese freitragende Eigenschaft ist vorteilhaft durch die überraschend hohe Festigkeit der erfindungsgemäßen Graphitfolie auch bei geringen Dicken möglich. Ein möglicher Grund für eine hohe Festigkeit der erfindungsgemäßen Graphitfolie ist, dass die Graphitexpandatpartikel nach ihrer Expansion nicht bewegt werden und daher vor der Kompression nicht oder zumindest kaum geschädigt werden.

Alternativ ist jedoch auch eine Verbindung einer mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Graphitfolie mit zumindest einer weiteren Schicht zu einem Mehrschichtaufbau möglich, falls dies gewünscht ist.

Vorteilhafterweise sind der Expansionsschritt und/oder der Komprimierschritt kontinuierlich ausgebildet. Dies ist insbesondere dadurch möglich, dass das Graphitexpandat, das auf der Unterlage gebildet wird, auf dieser bis zum Komprimierschritt verbleibt. Ein kontinuierliches Verfahren ist insbesondere aus Sicht der Verfahrensökonomie und damit der Wirtschaftlichkeit, sowie gleich bleibender Qualität besonders vorteilhaft.

Ein kontinuierliches Verfahren soll im Rahmen der Erfindung auch ein semi-kontinuierliches Verfahren nicht ausschließen, was beispielsweise ein chargenweises Arbeiten umfasst. Dabei können einzelne Unterlagen mit Graphitsalz bestreut werden, das Graphitsalz auf der Unterlage zu Graphitexpandatpartikeln expandiert werden und die Graphitexpandatpartikel auf den einzelnen Unterlagen jeweils zu einer einzelnen Graphitfolie verpresst werden. Es entstehen bei dieser Variante zwar jeweils einzelne, diskontinuierliche Graphitfolien, das Verfahren als solches kann aber kontinuierlich durchgeführt werden, indem die Schritte des Bestreuens mit Graphitsalz, des Expandierens und des Komprimierens fortlaufend stattfinden.

Bevorzugt umfasst der Komprimierschritt einen Kalandrierschritt. Dies ermöglicht ein besonders vorteilhaftes Durchführen eines kontinuierlichen Verfahrens, indem die Graphitexpandatpartikel auf der Unterlage bzw. den Unterlagen kontinuierlich zwischen Kalandrierwalzen zu Graphitfolie komprimiert werden.

Bei einem alternativen semikontinuierlichen Verfahren wird Graphitexpandat semikontinuierlich auf der Unterlage verpresst.

Nach einem weiteren vorteilhaften Aspekt der Erfindung ist die Unterlage als Transportband ausgebildet. Dies unterstützt vorteilhaft eine kontinuierliche Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Das Transportband kann dabei vorzugsweise als Endlosband ausgebildet sein, das beispielsweise über Umlenkrollen umlaufend geführt wird, und insbesondere kontinuierlich antreibbar angeordnet und ausgebildet ist.

Bevorzugte Materialien für das Transportband sind beispielsweise Metall, Fasermaterialien, die etwa Metall- oder Keramikfasern enthalten, oder andere bekannte temperaturbeständige Materialien, die geeignet sind, die Expandierbehandlung auszuhalten, die bei herkömmlichen Heizvorrichtungen, wie etwa Durchlauföfen, bei Temperaturen zwischen 150 und 1000 °C stattfindet, wie etwa auch hochtemperaturbeständige Kunststoffe oder CFK-Materialien.

Dabei kann die Säure, die zur Herstellung des Graphitsalzes verwendet wird, gezielt so gewählt werden, dass lediglich eine geringe Temperaturerhöhung zur Expandierbehandlung nötig ist. Vorteilhaft lassen sich organische Säuren, wie etwa Essigsäure, einsetzen. Dies ermöglicht den Einsatz von relativ temperaturempfindlichen Materialien für das Transportband, wie etwa nicht-hochtemperaturbeständige Kunststoffe. Bei Verwendung üblicher Säuren, wie etwa Schwefelsäure oder Salpetersäure, werden entsprechend höhere Temperaturen zur Expansion verwendet, was temperaturbeständigere Materialien für das Transportband nötig macht.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können herkömmliche Heizungsarten zur Expansion des Graphitsalzes eingesetzt werden. So lassen sich vorteilhaft Umluftheizer und/oder Strahler aus der Gruppe bestehend aus Infrarotstrahler, Mikrowellenstrahler und Laser, aber auch Induktionsheizelemente einsetzen. Die genannten Heizungen lassen sich je nach Bedarf miteinander kombinieren.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Graphitsalz mit einem Flächengewicht von weniger als 200 g/m² auf die Unterlage aufgebracht, besonders bevorzugt mit einem Flächengewicht von weniger als 150 g/m², insbesondere von weniger als 100 g/m², ganz insbesondere von 50 g/m² bis 100 g/m². Somit lassen sich gezielt besonders dünne Graphitfolien herstellen. Mit 10 bis 40 Gew.-% an flüchtigen Bestandteilen im Graphitsalz, die bei der Expansion ausgetrieben werden, wie beispielsweise eingelagerter Schwefelsäure oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Essigsäure, wird mit den genannten Flächengewichten an Graphitsalz eine Graphitfolie mit einem Flächengewicht von weniger als 120 bis 180 g/m², bevorzugt weniger als 90 bis 135 g/m², insbesondere weniger als 60 bis 90 g/m², ganz insbesondere von zwischen 30 bis 45 g/m² erzielt, wobei die kleinere Angabe der bevorzugten Obergrenze des Flächengewichts (z.B. 30 g/m²) jeweils für den Einsatz organischer Säuren und die größere (z.B. 45 g/m²) für den Einsatz anorganischer Säuren gilt.

Durch das Komprimieren werden eventuell vorhandene Zwischenräume zwischen den Graphitexpandatpartikeln geschlossen, so dass sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren selbst aus einer Monolage von Graphitsalzpartikeln eine Graphitfo-

lie herstellen lässt, die keine oder zumindest wenige Fehlstellen besitzt. Dies ist wiederum nur dadurch möglich, dass sich die Graphitsalzpartikel nicht untereinander verhaken, wie sie es im expandierten Zustand tun würden, was eine von vornherein gleichmäßige Verteilung auf der Unterlage gewährleistet. Dies ist bei sehr geringen Flächengewichten von Graphitsalzpartikeln auf der Unterlage bis hin zu einer Monolage als Ausgangsschicht besonders wesentlich, um eine Graphitfolie sehr geringer Dicke zu erhalten, die nur eine sehr geringe Dickenschwankung besitzt. Bei einer Monolage würde eine starke Dickenschwankung sofort zu einer Vielzahl von Fehlstellen, wie etwa Löchern, führen.

Jedoch kann ein erfindungsgemäßes Verfahren auch vorteilhaft zur Herstellung von Graphitfolie eingesetzt werden, die trotz der Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens Fehlstellen aufweist, insbesondere bei extrem niedrigen Flächengewichten. Eine derartige Graphitfolie kann für spezielle Anwendungen geeignet sein. Derartige Anwendungen, bei denen eine flächig durchgehende Graphitfolie nicht notwendigerweise erforderlich ist, ist beispielsweise ein Werkstoffverbund aus einer Kunststofffolie und einer erfindungsgemäßen Graphitfolie. Durch eine Vielzahl von Fehlstellen kann sogar eine netzartige Graphitfolie entstehen.

Bevorzugt ist die Partikelgröße der auf die Unterlage aufzubringenden Graphitsalzpartikel kleiner als 50 mesh, besonders bevorzugt kleiner als 80 mesh. Derart kleine Partikel können besonders gleichmäßig auf der Unterlage aufgebracht werden. Es können aber auch Graphitsalzpartikel einer Partikelgröße von 100 mesh und kleiner bevorzugt sein, wenn Expansionsverfahren eingesetzt werden, die mit Heizelementen hoher Energiedichte arbeiten, wie etwa Lasern oder Induktionsheizelementen, denn durch deren hohen Energieeintrag ist ein Expandieren auch bei derart kleinen Graphitsalzpartikeln möglich, was sonst herkömmlicherweise schwierig bis unmöglich ist.

Besonders bevorzugt wird das Graphitsalz auf die Unterlage aufgestreut und/oder aufgerakelt. Dies ist ein besonders einfacher Verfahrensschritt, der darüber hinaus zu besonders homogenen Schichten an Graphitsalz führt und somit zu besonders homogenen Graphitfolien, insbesondere in Bezug auf die lokale Dicke und Dichte.

Vorteilhaft wird das Graphitsalz mittels einer Pulverstreueinheit aufgebracht. Die Pulverstreueinheit kann eine Auftragsbürste, eine Auftragswalze, ein Rüttelblech und/oder ein Lochblech umfassen, sowie alle anderen bekannten und für die Graphitsalzpartikel geeigneten Aufstreuvorrichtungen. Eine Kombination mehrerer Aufstreuvorrichtungen kann einen mehrstufigen Aufstreuprozess ermöglichen, indem eine erste Aufstreuvorrichtung, wie etwa eine Auftragswalze, Graphitsalzpartikel bereits sehr gleichmäßig auf eine zweite Aufstreuvorrichtung, wie etwa ein Lochblech, streut. Die zweite Aufstreuvorrichtung vergleichmäßigt die Verteilung der letztendlich auf der Unterlage aufgebrachten Graphitsalzpartikel weiter. Durch ein Lochblech können Graphitsalzpartikel beispielsweise gestreut und/oder gerakelt werden.

Die Aufgabe der Erfindung wird des Weiteren mit einer Graphitfolie gemäß Anspruch 11 gelöst, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist. Vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Graphitfolie sind in den abhängigen Ansprüchen 12 bis 17 angegeben.

Bevorzugt besitzt die erfindungsgemäße Graphitfolie ein Flächengewicht kleiner als 150 g/m², besonders bevorzugt kleiner als 100 g/m², insbesondere kleiner als 50 g/m², insbesondere zwischen 30 und 50 g/m². Diese niedrigen Flächengewichte lassen sich überraschenderweise mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verwirklichen. Sie eröffnen eine Vielzahl neuer Anwendungen für Graphitfolien, die beispielsweise die Miniaturisierung von Strukturen ermöglicht.

Bevorzugt weist die Graphitfolie eine Dicke zwischen 10 µm und 150 µm, besonders bevorzugt zwischen 15 µm und 100 µm auf, insbesondere zwischen 20 µm und 60 µm. Diese geringe Dicke wird ebenso wie das niedrige Flächengewicht durch das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht.

Die Korrelation des Flächengewichts mit der Dicke der erfindungsgemäß hergestellten Graphitfolie ist dabei insbesondere folgende: 100 g/m²: 50 - 1000 µm, 50 g/m²: 25 - 500 µm, 30 g/m²: 15 - 300 µm.

Bevorzugt beträgt die Abweichung vom mittleren Flächengewicht auf 100 mm² großen Teilflächen weniger als 15 %, besonders bevorzugt weniger als 10 %, ganz besonders bevorzugt weniger als 5 %. Derartig niedrige Schwankungen des mittleren Flächengewichts sind durch das erfindungsgemäße Verfahren möglich. Dies bedeutet beispielsweise bei einer Graphitfolie mit einem Flächengewicht von 40 g/m² eine Abweichung von weniger als 6 g/m², bevorzugt von weniger als 4 g/m², besonders bevorzugt von weniger als 2 g/m².

Nach einer Alternative kann die Graphitfolie mit zumindest einer Kunststofffolie ein Laminat bilden. Dadurch kann vorteilhaft eine erfindungsgemäße Graphitfolie insbesondere sehr niedrigen Flächengewichts und/oder Dicke verstärkt werden. Es können aber auch freitragende Graphitfolien durch Auflaminieren mit einer Kunststofffolie gezielt mit zusätzlichen Eigenschaften versehen werden, wie etwa höherer Dichtigkeit senkrecht zur Folienebene.

Vorteilhaft ist die Kunststofffolie aus zumindest einem der Kunststoffe aus der Gruppe umfassend Polyethylenterephtalat (PET), Polyolefine, wie Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS), Polyester, Polyimid (PI), Fluorkunststoffe, wie etwa PVDF und PTFE, Polycarbonat und Biopolymere, wie etwa Polylactid (PLA), Celluloseacetat (CA) und Stärkeblends, gebildet. Als PET wird insbesondere biaxial orientierte Polyesterfolie bevorzugt, die auch unter dem Handelsnamen Mylar® bekannt ist.

Nach einer ersten vorteilhaften Variante sind die Graphitfolie und die Kunststofffolie mittels eines Klebstoffs miteinander verbunden. Als Klebstoff kommt bevorzugt ein Klebstoff aus der Gruppe bestehend aus Acrylaten, Polysiloxanen, Polyurethanen, Polyamiden, Acetaten und Epoxidharzen in Frage.

Nach einer zweiten vorteilhaften Variante sind Graphitfolie und Kunststofffolie kleberfrei miteinander verbunden. Dies kann beispielsweise durch teilweises Aufschmelzen oder Aufsintern der Kunststofffolie auf die Graphitfolie (d.h. Schweißen) erfolgen.

Außer einem Stützen der Graphitfolie durch die Kunststofffolie kann beispielsweise auch eine Undichtigkeit senkrecht zur Folienebene verhindert werden. Allein zur mechanischen Stützung kann auch eine gelochte Kunststofffolie von Vorteil sein. Die Lochung ist dabei beispielsweise gleichmäßig über die Kunststofffolie verteilt und besitzt beispielsweise einen Flächenanteil zwischen 10 und 80 %. Der Lochdurchmesser kann vorteilhaft zwischen 0,25 und 2 mm liegen, es können aber je nach Einsatz der Graphitfolie auch andere Lochdurchmesser vorteilhaft sein.

Eine erfindungsgemäße Folie, insbesondere hergestellt mit einem erfindungsgemäßen Verfahren, lässt sich vorteilhaft für eine Reihe von Verwendungen einsetzen. Die erfindungsgemäßen Verwendungen betreffen nicht ausschließlich, aber bevorzugt Verwendungen, die durch die geringe Dicke der erfindungsgemäßen Graphitfolie bei hoher Homogenität ermöglicht werden.

Eine erste erfindungsgemäße Verwendung betrifft den Einsatz in Batteriestrukturen, wie etwa als Wärmeableiter und –verteiler und als Stromkollektor in Sekundär-Batterien (also wiederaufladbaren Batterien), der bei einer geringen Dicke der Graphitfolie besonders platzsparend ausgebildet ist und der die Verwendung alternativer Elektrolytsysteme ermöglicht, die bei bisher verwendeten Kollektoren nicht oder nur eingeschränkt verwendet werden können. Beispielhaft sind hier die Kathodenseite einer Lithium-Ionen-Batterie oder auch die Elektroden bei EDLC's (electric double-layer capacitor, Superkondensatoren) zu nennen, in denen aluminiumbasierte Stromableiter vorteilhafterweise ersetzt werden können, oder andere Anwendungen in Kondensatorstrukturen. Je weniger Graphitmaterial vorliegt, das heißt je dünner die Graphitfolie ist, desto mehr Platz bleibt für Aktivmaterial, was beispielsweise elektrochemisch aktives Material sein kann, aber etwa auch Phasenwechselmaterial zur Speicherung von Wärme und/oder Kälte. Eine eventuelle Vielzahl von Fehlstellen bei extrem dünnen Graphitfolien kann dann vorteilhaft in Kauf genommen werden, wenn – wie im Fall von Stromfluss – fehlendes Graphitmaterial kaum Einfluss auf die gewünschten Eigenschaften – hier die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Graphitfolienebene – hat oder die Menge an Aktivmaterial der Homogenität der Folie entsprechend angepasst werden kann.

Eine weitere erfindungsgemäße Verwendung ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Graphitfolie als Widerstandheizung. Dies ist besonders vorteilhaft, da bei einer geringen Dicke der Graphitfolie bereits bei niedrigen Strömen ein starkes Aufheizen eintritt. Eine Widerstandsheizung kann für herkömmliche Heizungen, wie in Kochplatten, Warmhalteplatten und ähnlichem eingesetzt werden. Es lassen sich aber auch großflächige Bauteile damit versehen, wie etwa Flugzeugflügel oder Rotorblätter, die sich dadurch leicht enteisen lassen. Auch können Heizdecken mit der erfindungsgemäßen Graphitfolie als Widerstandsheizelement versehen werden. Eine geringe Dicke der Graphitfolie ermöglicht hier eine geringe Steifigkeit der Heizdecke.

Noch eine weitere erfindungsgemäße Verwendung ist der Einsatz der Graphitfolie in Dichtungen. Hier ist eine geringe Dicke besonders vorteilhaft, da die Volumenleckage einer Dichtung proportional zu ihrer Dicke sinkt. Ohne die typischen Eigenschaften einer Graphitfolie, wie etwa Anpassungsfähigkeit, Komprimierbarkeit und Rückfederung, sowie geringes Kriechverhalten, zu verlieren, kann durch die Ausführung einer Folie mit geringer Dicke bzw. niedrigem Flächengewicht die Dichtigkeit in der Ebene verbessert werden. Die besonders homogene Dicke- und Dichteverteilung der erfindungsgemäßen Graphitfolie ermöglicht die genannten Anwendungen selbst bei geringer Dicke der Graphitfolie mit sehr hoher Qualität und besonders niedrigen Qualitätsschwankungen. Eine dünne Graphitfolie als äußere Schicht in einem Mehrschichtaufbau einer Dichtung mit einer Metallverstärkung wirkt darüber hinaus als Antihaftschicht des Mehrschichtaufbaus, wenn diese zum Beispiel auf das Metall direkt oder eine weitere äußere Folie aufgebracht wird.

Weitere vorteilhafte Aus- und Weiterbildungen der Erfindung werden im Folgenden anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels und der dazugehörigen Figuren erläutert.

Dabei zeigen

Fig. 1: eine schematische Seitenansicht einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und

Fig. 2: eine schematische Seitenansicht einer Aufstreuvorichtung zum Aufbringen von Graphitsalz auf eine Transportunterlage.

Bei einem erfindungsgemäßen Verfahren (s. Fig. 1) wird auf ein Transportband 1 als Unterlage Graphitsalz 2 gestreut. Als Graphitsalz 2 wird GHS-Salz „SS3 – low ash – PT“ der Firma AirWater Chemicals verwendet. Die Partikelgröße der einzelnen Graphitsalzpartikel 3 liegt im vorliegenden Ausführungsbeispiel bei 50 mesh, d.h. alle Graphitsalzpartikel 3 können ein Sieb der Maschenweite 300 µm passieren.

Das Graphitsalz 2 wird, wie in Fig. 2 dargestellt, mittels einer Pulverstreueinheit 4 aufgestreut. Diese weist in diesem Ausführungsbeispiel einen Vorlagebehälter 5, eine Auftragswalze 6 und eine Auftragsbürste 7 auf. Durch eine Öffnung 8 im Vorlagebehälter 5 tritt Graphitsalz 2 aus dem Vorlagebehälter 5 nach unten aus und einzelne Graphitsalzpartikel 3 kommen in Zwischenräumen 9 zwischen einzelnen Zähnen 10 der Auftragswalze 6 zu liegen. Mit weiterer Drehung der Auftragswalze 6 fallen die Graphitsalzpartikel 3 auf das Transportband 1. Die Auftragsbürste 7 drückt gegen die Auftragswalze 6 und verhindert einerseits ein zu frühes Herausfallen der Graphitsalzpartikel 3 aus den Zwischenräumen 9 und fördert andererseits ein gezieltes Entfernen der Graphitsalzpartikel 3 aus den Zwischenräumen 9. So können die Graphitsalzpartikel 3 gezielt und sehr gleichmäßig auf dem Transportband 1 aufgebracht werden.

Durch ein gleichmäßige Vorschubgeschwindigkeit (in Fig. 2 mit einem Pfeil 12 dargestellt) des Transportbandes 1, die beispielsweise durch eine Antriebswalze 11 gewährleistet wird, kann in Verbindung mit der Drehgeschwindigkeit der Auftragswalze 6, dem Abstand der Zwischenräume 9, der Drehgeschwindigkeit der Auftragsbürste 7 und der Partikelgröße der Graphitsalzpartikel 3 exakt ein Flächengewicht der sich ergebenden Schicht 13 aus Graphitsalz 2 eingestellt werden. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel wird ein Flächengewicht der Graphitsalzpartikel 3 von 75 g/m² eingestellt.

In einer Variante des Ausführungsbeispiels ist, wie in Fig. 1 angedeutet, unter der Auftragswalze 6 ein Lochblech 22 angeordnet, auf das die Graphitsalzpartikel 3 fal-

len, und das – eventuell in Verbindung mit einem Abstreifer (nicht dargestellt), der die Graphitsalzpartikel 3 durch das Lochblech 22 drückt – eine noch gezieltere Aufbringung der Graphitsalzpartikel 3 auf das Transportband 1 ermöglicht.

Mit der Vorschubgeschwindigkeit 12 wird die Schicht 13 weiter transportiert und gelangt in eine Heizzone 14, in der Heizelemente 15 angeordnet sind. Die Heizelemente 15 sind in diesem Beispiel herkömmliche Heizstrahler, die über 2 m Länge angeordnet sind. Die Heizstrahler 15 erhitzen das Transportband 1 mit ca. 200 °C von unten. Zusätzlich sind oberhalb des Transportbandes Infrarotstrahler (nicht dargestellt) angebracht, die Temperaturen von über 500 °C erzeugen können. Durch die eingekoppelte Hitze von oben und unten wird das Graphitsalz 2 expandiert, wobei mit Sulfat als Interkalationsverbindung gasförmige Schwefelsäure entsteht, die das Graphitsalz um das 300- bis 400-fache zu Graphitexpandat 16 expandiert. Dies ist in Fig. 1 schematisch als sich stetig verdickende Schicht 13 dargestellt, wobei der Dickenverlauf in der Realität nicht so gleichmäßig verläuft. Insbesondere bei Verwendung von Graphitsalz, das mit organischen Säuren hergestellt wurde, kann eine Wärmeeinkopplung von oben zur Expansion des Graphitsalzes genügen.

Als Heizelemente 15 können erfindungsgemäß Mikrowellenstrahler, Infrarotstrahler, Umluftheizer und ähnliche Heizelemente, aber auch Laser, wie etwa Kohlendioxidlaser, verwendet und je nach Bedarf und Auslegung der gesamten Anlage miteinander kombiniert werden. Die Heizelemente 15 können oberhalb und unterhalb des Transportbandes 1 angeordnet sein, wobei die Wärmeleitfähigkeit und andere Materialeigenschaften des Transportbands, wie Hitzebeständigkeit, Chemikalienresistenz u. ä. berücksichtigt werden müssen. Für ein induktives Expandieren sind beispielsweise keramische und Edelstahlbänder geeignet.

Als Materialien für das in diesem Beispiel 60 cm breite Transportband 1 kommen beispielsweise auch Metallbänder in Frage, beispielsweise aus Stahl. Auch ist ein hoch temperaturstabiles Transportband 1 aus keramischen Nextel-Fasern der Firma 3M bevorzugt. Es kann beispielsweise auch CFK-Band eingesetzt werden.

An den Expandierschritt schließt sich in Vorschubrichtung ein Komprimierschritt an. Dieser wird in diesem Beispiel wie bereits der Aufstreuschritt und der Expandierschritt kontinuierlich ausgeführt. Dazu durchläuft die Schicht 13 aus Graphitexpandat 16 in einem Kalandrierschritt eine Kalandriervorrichtung 17, die mehrere Kalandrierwalzen 18 enthält. Durch einen vorgegebenen Abstand zwischen den Kalandrierwalzen 18 lässt sich die gewünschte Dicke der sich ergebenden Graphitfolie 19 einstellen. Es können mehrere Kalandrierwalzenpaare 18 hintereinander angeordnet werden (nicht dargestellt), um besonders schonend auch besonders dünne Graphitfolien 19 herzustellen.

In einem weiteren Schritt wird die Graphitfolie 19 vom Vorlageband 1 abgenommen und aufgerollt. Alternativ kann die Graphitfolie 19 vor dem Aufrollen in den Herstellungsprozess integriert oder nach dem Aufrollen in separaten Schritten nachverdichtet, auf Kunststofffolie laminiert, konfektioniert und/oder imprägniert werden. Diese und andere geeignete Schritte können vorteilhaft miteinander kombiniert, wiederholt, sowie gezielt aufeinander abgestimmt werden.

Das Transportband 1 wird über eine Mehrzahl Umlenkrollen 20 zurück zur Aufstreuvorrichtung 4 geführt. Spannvorrichtungen 21 dienen dazu, die Spannung des Transportbands 1 gezielt einzustellen.

Die erhaltene Graphitfolie 19 besitzt im vorliegenden Ausführungsbeispiel ein Flächengewicht von 62 g/m². Die Differenz zum Flächengewicht der Graphitsalzpartikel 3 rührt von dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile während des Expandierens. Die Graphitfolie 19 besitzt keinerlei Löcher, was die Homogenität der Schicht 13 aus Graphitsalz 2 und der sich ergebenden Graphitfolie 19 belegt. Die Dicke der Graphitfolie 19 liegt bei 70 µm, die Zugfestigkeit beträgt in Längsrichtung 2,8 MPa, in Querrichtung 2,7 MPa. Die Rohdichte liegt bei 0,9 g/cm³.

In weiteren Ausführungsbeispielen wird über eine Variation der Parameter Vorschubgeschwindigkeit 12 und Drehgeschwindigkeit der Auftragswalze 6 die Dicke der Schicht 13 und damit der Graphitfolie 19 variiert. So lässt sich beispielsweise eine

Graphitfolie mit einer Dicke von 35 µm bei einem Flächengewicht von 35 g/m² herstellen.

Die sich ergebende Graphitfolie 19 wird am Ende des Prozesses aufgewickelt und in einer separaten Anlage (nicht dargestellt) mit einer Mylar®-Folie unter Hitze und Druck, d.h. durch Schweißen, zu einer Verbundfolie laminiert. Alternativ wird eine Kunststofffolie aufgeklebt, beispielsweise mit einem Acrylatharz als Kleber, der beispielsweise flächig aufgesprüht wird.

Alle in der Beschreibung, den Beispielen und den Ansprüchen genannten Merkmale können in beliebiger Kombination zur Erfindung beitragen. Insbesondere können verschiedene Verfahrensparameter, wie etwa Parameter des Aufstreuschritts, des Expandierschritts und des Komprimierschritts und verschiedene Graphitsalze vorteilhaft miteinander kombiniert werden. Desweiteren kann eine derart mit gezielt eingestellten Eigenschaften hergestellte Graphitfolie in weiteren Schritten gezielt mit geeigneten Kunststofffolien für spezielle Anforderungen kombiniert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Graphitfolie (19) aus zumindest teilweise komprimiertem Graphitexpandat (16), umfassend einen Expandierschritt von Graphitsalz (2) und einen Komprimierschritt des sich im Expandierschritt bildenden Graphitexpandats (16), dadurch gekennzeichnet, dass im Expansionsschritt Graphitsalzpartikel (3) auf einer Unterlage (1) zu Graphitexpandat (16) expandiert werden, das Graphitexpandat (16) auf der Unterlage (1) verbleibt und im Komprimierschritt auf der Unterlage (1) zur Graphitfolie (19) komprimiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Expansionsschritt und/oder der Komprimierschritt kontinuierlich ausgebildet sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Komprimierschritt einen Kalandrierschritt umfasst.

4. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Unterlage (1) als Transportband, insbesondere als umlaufendes Endlosband, ausgebildet ist.

5. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Graphitsalz (2) mit einem Flächengewicht von weniger als 200 g/m² auf die Unterlage aufgebracht wird, insbesondere mit einem Flächengewicht von weniger als 150 g/m², insbesondere von weniger als 100 g/m², ganz insbesondere zwischen 30 und 50 g/m².

6. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgröße der Graphitsalzpartikel (3) kleiner ist als 50 mesh, insbesondere kleiner als 80 mesh.

7. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Graphitsalz (2) auf die Unterlage (1) aufgestreut oder aufgerakelt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Graphitsalz (2) über eine Aufstreueinheit (4) auf die Unterlage (1) aufgestreut oder aufgerakelt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufstreueinheit (4) eine Auftragsbürste (7), eine Auftragswalze (6), ein Rüttelblech und/oder ein Lochblech (1) umfasst.

10. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass beim Expansionsschritt als zumindest eine Heizung (15) zur Expansion des Graphitsalzes ein Umluftheizer und/oder ein Strahler aus der Gruppe bestehend aus Infrarotstrahler, Mikrowellenstrahler und Laser und/oder ein Induktionsheizelement oder eine Kombination aus diesen eingesetzt wird.

11. Graphitfolie hergestellt nach einem Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10.

12. Graphitfolie nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Flächengewicht kleiner als 150 g/m², insbesondere kleiner als 100 g/m², insbesondere kleiner 50 g/m², insbesondere zwischen 30 und 50 g/m² besitzt.

13. Graphitfolie nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Dicke zwischen 10 µm und 150 µm, insbesondere zwischen 15 µm und 100 µm, insbesondere zwischen 20 µm und 60 µm besitzt.

14. Graphitfolie nach zumindest einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Abweichung vom mittleren Flächengewicht auf 100

mm² großen Teilflächen bezogen weniger als 15 %, insbesondere weniger als 10 %, insbesondere weniger als 5 % beträgt.

15. Graphitfolie nach zumindest einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie mit zumindest einer Kunststofffolie ein Laminat bildet.

16. Graphitfolie nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststofffolie aus zumindest einem der Kunststoffe aus der Gruppe umfassend Polyethylenterephtalat (PET), insbesondere als biaxial orientierte Polyesterfolie, Polyolefine, wie etwa Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS), Polyester, Polyimid (PI), Fluorkunststoffe, wie etwa PVDF und PTFE, Polycarbonat und Biopolymere, wie etwa Polylactid (PLA), Celluloseacetat (CA) und Stärkeblends, gebildet ist.

17. Graphitfolie nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststofffolie gelocht ist.

18. Verwendung einer Graphitfolie gemäß zumindest einem Ansprüche 11 bis 17, insbesondere hergestellt mit einem Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10, in Batteriestrukturen, in Kondensatorstrukturen, als Wärmeableiter und –verteiler und/oder als Stromkollektor.

19. Verwendung einer Graphitfolie gemäß zumindest einem Ansprüche 11 bis 17, insbesondere hergestellt mit einem Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10, als Widerstandheizung für großflächige Bauteile, wie etwa Flugzeugflügel oder Rotorblätter, Heizdecken und Warmhalteplatten.

20. Verwendung einer Graphitfolie gemäß zumindest einem Ansprüche 11 bis 17, insbesondere hergestellt mit einem Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10, als Dichtung oder als äußere Schicht eines Mehrschichtaufbaus einer Dichtung.

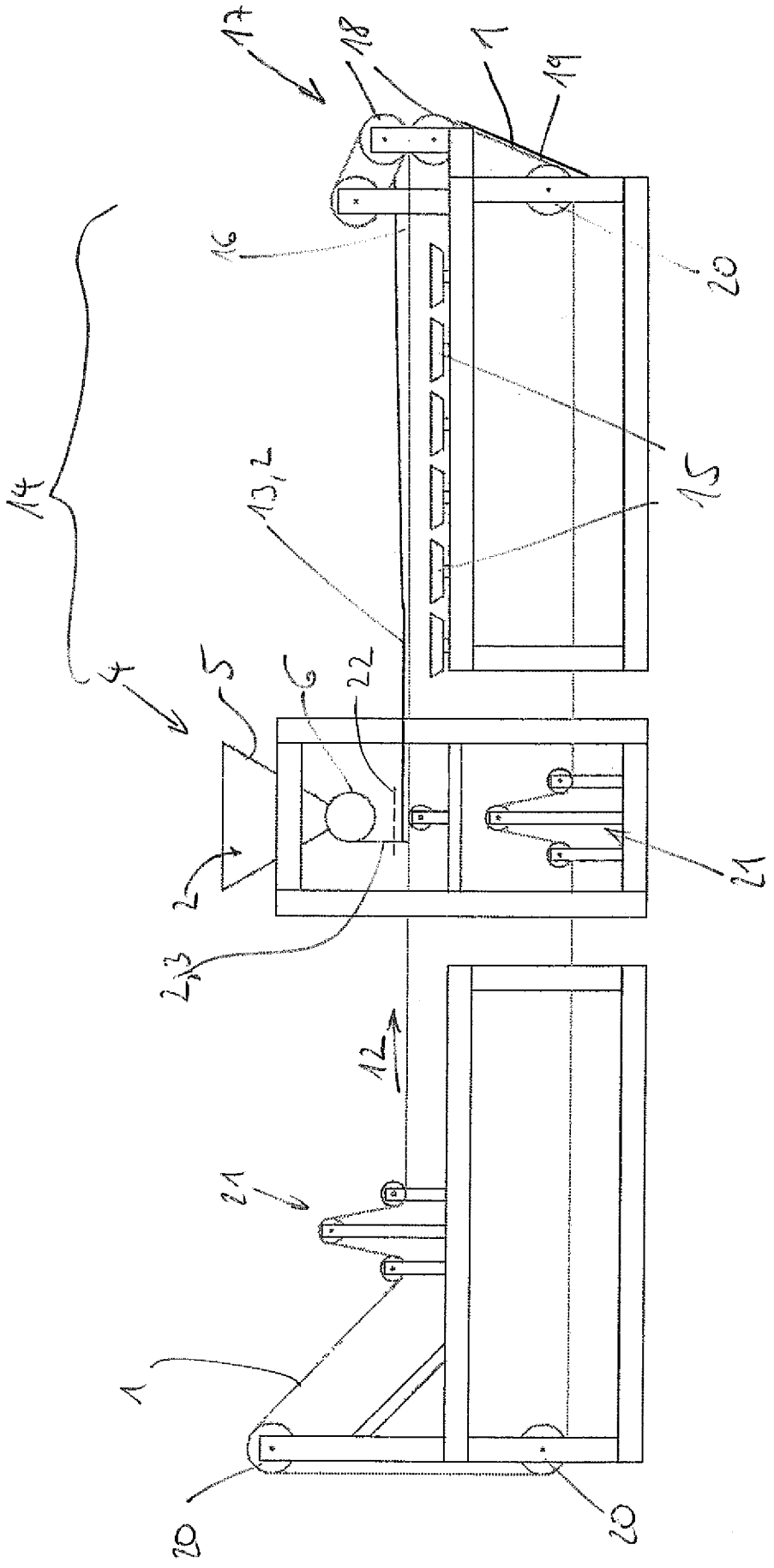


Fig. 1

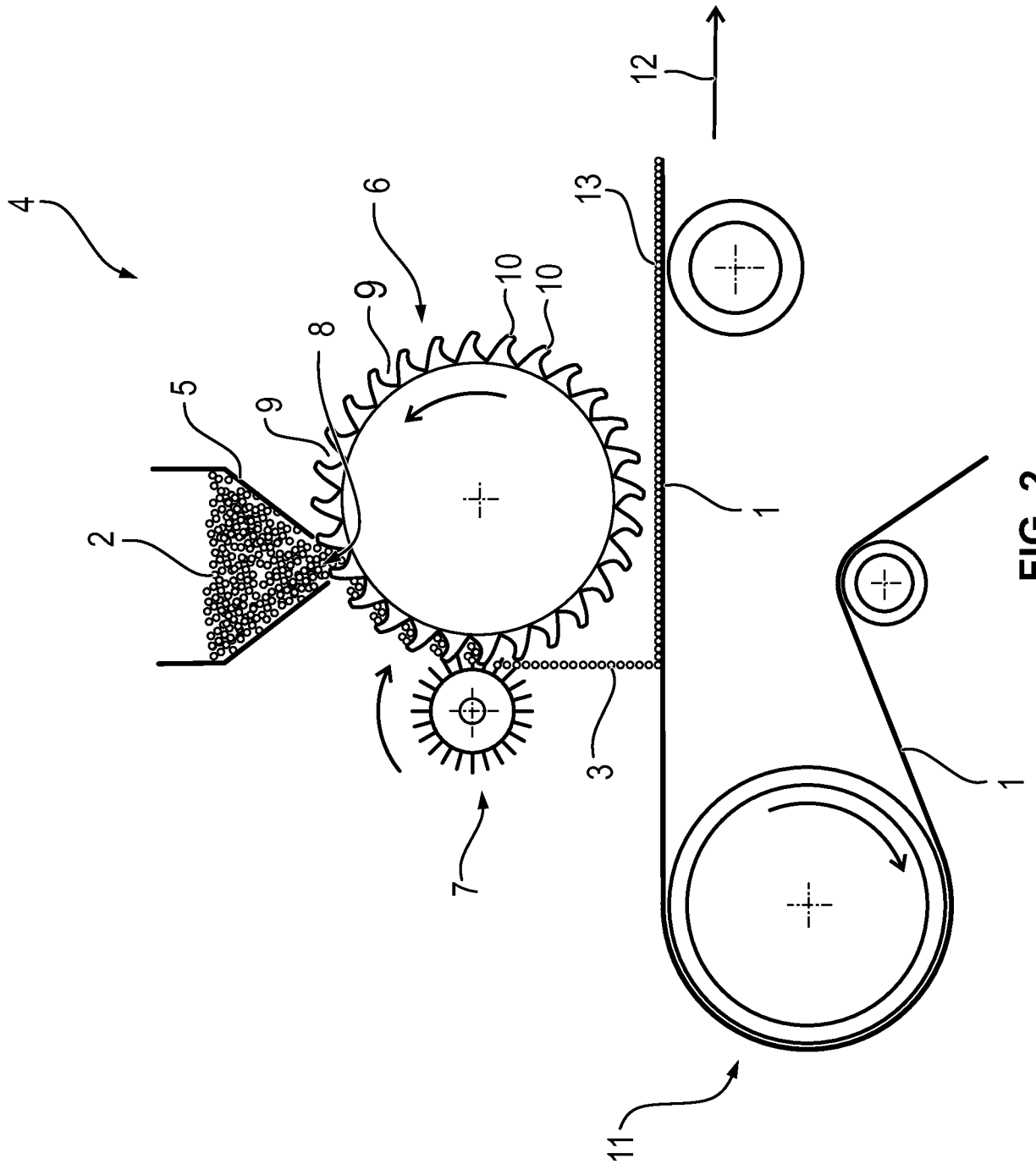


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/053623

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B35/536 F16J15/12 H01G11/32 H01M4/587 H01M4/66
B32B9/00 B32B9/04
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)
C04B F16J H01G H01M H05B C01B B32B

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, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	US 5 149 518 A (MERCURI ROBERT A [US] ET AL) 22 September 1992 (1992-09-22) the whole document insbesondere; claim 1; examples 1-2	11-14,20 3 2,4

X	DATABASE WPI Week 198805 Thomson Scientific, London, GB; AN 1988-033909 XP002695839, & JP S62 294549 A (NIPPON PILLAR KOGYO) 22 December 1987 (1987-12-22)	11,13, 15,16,20
A	abstract	2,4,7-9
	-/--	

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

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 April 2013	03/05/2013

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/053623

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	-& JP S62 294549 A (NIPPON PILLAR PACKING) 22 December 1987 (1987-12-22)	11,13, 15,16,20
A	Eine automatische Übersetzung wurde benutzt (http://www.ipdl.inpit.go.jp/homepg_e.ipdl) figure 2 "field of the invention"-Absatz; page 1 Unterteil der linken Spalte; page 3 letzter Absatz vor "Effect of the invention"; page 3	2,4,7-9

X	DE 10 2008 019888 A1 (GRAFTECH INT HOLDINGS INC [US]) 23 April 2009 (2009-04-23) paragraphs [0001], [0002], [0055], [0068]	11,13,19

X	US 2007/284259 A1 (MACLEOD ANDREW S [CA] ET AL) 13 December 2007 (2007-12-13)	11,13, 14,18
Y	claims 1, 5	3
A	paragraphs [0062], [0084]	12

X	US 3 404 061 A (SHANE JAMES H ET AL) 1 October 1968 (1968-10-01)	1,2, 4-11,13, 15,17, 19,20
Y	claims 13, 14 column 6, lines 2, 8 figure 2 column 10, lines 34-44 column 13, lines 31-38, 43-54 column 15, lines 1-14	3

A	DE 41 17 074 A1 (BAYER AG [DE]) 26 November 1992 (1992-11-26) examples 2, 4, 6 column 3, lines 49-52 column 4, lines 4-6 column 4, line 67 - column 5, line 4	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/053623

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5149518 A	22-09-1992	NONE	
JP S62294549 A	22-12-1987	JP H06104354 B2	21-12-1994
		JP S62294549 A	22-12-1987
JP S62294549 A	22-12-1987	JP H06104354 B2	21-12-1994
		JP S62294549 A	22-12-1987
DE 102008019888 A1	23-04-2009	CN 201844471 U	25-05-2011
		DE 102008019888 A1	23-04-2009
		EP 2208004 A1	21-07-2010
		KR 20090040831 A	27-04-2009
		US 2009101306 A1	23-04-2009
		WO 2009055081 A1	30-04-2009
US 2007284259 A1	13-12-2007	AT 458074 T	15-03-2010
		AU 2007258182 A1	21-12-2007
		CA 2643442 A1	21-12-2007
		EP 2027309 A2	25-02-2009
		US 2007284259 A1	13-12-2007
		WO 2007146492 A2	21-12-2007
		ZA 200810525 A	28-10-2009
US 3404061 A	01-10-1968	DE 1253130 B	26-10-1967
		GB 991581 A	12-05-1965
		GB 1049588 A	30-11-1966
		US 3404061 A	01-10-1968
		US 3494382 A	10-02-1970
DE 4117074 A1	26-11-1992	AT 124676 T	15-07-1995
		CA 2069219 A1	26-11-1992
		DE 4117074 A1	26-11-1992
		EP 0515891 A1	02-12-1992
		JP H05221721 A	31-08-1993
		US 5247005 A	21-09-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/053623

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B35/536 F16J15/12 H01G11/32 H01M4/587 H01M4/66
B32B9/00 B32B9/04
ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C04B F16J H01G H01M H05B C01B B32B

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, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y A	US 5 149 518 A (MERCURI ROBERT A [US] ET AL) 22. September 1992 (1992-09-22) das ganze Dokument insbesondere; Anspruch 1; Beispiele 1-2	11-14,20 3 2,4

X	DATABASE WPI Week 198805 Thomson Scientific, London, GB; AN 1988-033909 XP002695839, & JP S62 294549 A (NIPPON PILLAR KOGYO) 22. Dezember 1987 (1987-12-22)	11,13, 15,16,20
A	Zusammenfassung	2,4,7-9
	-/--	

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

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
23. April 2013	03/05/2013

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/053623

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	-& JP S62 294549 A (NIPPON PILLAR PACKING) 22. Dezember 1987 (1987-12-22)	11,13, 15,16,20
A	Eine automatische Übersetzung wurde benutzt (http://www.ipdl.inpit.go.jp/homepg_e.ipdl) Abbildung 2 "field of the invention"-Absatz; Seite 1 Unterteil der linken Spalte; Seite 3 letzter Absatz vor "Effect of the invention"; Seite 3	2,4,7-9

X	DE 10 2008 019888 A1 (GRAFTECH INT HOLDINGS INC [US]) 23. April 2009 (2009-04-23) Absätze [0001], [0002], [0055], [0068]	11,13,19

X	US 2007/284259 A1 (MACLEOD ANDREW S [CA] ET AL) 13. Dezember 2007 (2007-12-13)	11,13, 14,18
Y	Ansprüche 1, 5	3
A	Absätze [0062], [0084]	12

X	US 3 404 061 A (SHANE JAMES H ET AL) 1. Oktober 1968 (1968-10-01)	1,2, 4-11,13, 15,17, 19,20
Y	Ansprüche 13, 14 Spalte 6, Zeilen 2, 8 Abbildung 2 Spalte 10, Zeilen 34-44 Spalte 13, Zeilen 31-38, 43-54 Spalte 15, Zeilen 1-14	3

A	DE 41 17 074 A1 (BAYER AG [DE]) 26. November 1992 (1992-11-26) Beispiele 2, 4, 6 Spalte 3, Zeilen 49-52 Spalte 4, Zeilen 4-6 Spalte 4, Zeile 67 - Spalte 5, Zeile 4	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/053623

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5149518 A	22-09-1992	KEINE	
JP S62294549 A	22-12-1987	JP H06104354 B2	21-12-1994
		JP S62294549 A	22-12-1987
JP S62294549 A	22-12-1987	JP H06104354 B2	21-12-1994
		JP S62294549 A	22-12-1987
DE 102008019888 A1	23-04-2009	CN 201844471 U	25-05-2011
		DE 102008019888 A1	23-04-2009
		EP 2208004 A1	21-07-2010
		KR 20090040831 A	27-04-2009
		US 2009101306 A1	23-04-2009
		WO 2009055081 A1	30-04-2009
US 2007284259 A1	13-12-2007	AT 458074 T	15-03-2010
		AU 2007258182 A1	21-12-2007
		CA 2643442 A1	21-12-2007
		EP 2027309 A2	25-02-2009
		US 2007284259 A1	13-12-2007
		WO 2007146492 A2	21-12-2007
		ZA 200810525 A	28-10-2009
US 3404061 A	01-10-1968	DE 1253130 B	26-10-1967
		GB 991581 A	12-05-1965
		GB 1049588 A	30-11-1966
		US 3404061 A	01-10-1968
		US 3494382 A	10-02-1970
DE 4117074 A1	26-11-1992	AT 124676 T	15-07-1995
		CA 2069219 A1	26-11-1992
		DE 4117074 A1	26-11-1992
		EP 0515891 A1	02-12-1992
		JP H05221721 A	31-08-1993
		US 5247005 A	21-09-1993