

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|---|-----------|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C09K 5/06 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 89/ 09249 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Oktober 1989 (05.10.89) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE89/00191 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. März 1989 (24.03.89) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 38 10 838.0 (32) Prioritätsdatum: 30. März 1988 (30.03.88) (33) Prioritätsland: DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: MALATIDIS, Nikolaos [DE/DE]; Relenbergstraße 57, D-7000 Stuttgart 1 (DE). (74) Anwalt: SCHUSTER & THUL; Wiederholdstr. 10, D- 7000 Stuttgart 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (eu- ropäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE, DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent). | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| (54) Title: PHASE-TRANSITION MATERIAL FOR STORING HEAT IN THE FORM OF LATENT HEAT OF TRANSFORMATION (54) Bezeichnung: PHASENWECHSELMATERIAL ZUR SPEICHERUNG VON WÄRME ALS UMWANDLUNGS- WÄRME (57) Abstract The invention concerns a phase-transition material for storing heat in the form of latent heat of transformation which can be retrieved when needed. This type of storage has numerous potential applications, a major application being the storage of waste heat produced by motor vehicles, which would otherwise be lost. Magnesium nitrates bonded to water, admixed with nitrates of alkali metals or alkaline earth metals have proved suitable as phase-transition materials. (57) Zusammenfassung Die Erfindung bezieht sich auf ein Phasenwechselmaterial zur Speicherung von Wärme als Umwandlungswärme, um sie im Bedarfsfalle abrufen zu können. Es gibt viele Anwendungsmöglichkeiten für eine derartige Speicherung; ein wichtiges Beispiel ist die Speicherung der Abwärme von Kraftfahrzeugmotoren, die andernfalls verloren gehen würde. Als geeignetes Phasenwechselmaterial haben sich mit Wasser verbundene Magnesiumnitrate, denen Nitrate der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle beigemischt sind, erwiesen. | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | FR | Frankreich | MR | Mauritanien |
| AU | Australien | GA | Gabun | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BE | Belgien | HU | Ungarn | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | IT | Italien | RO | Rumänien |
| BJ | Benin | JP | Japan | SD | Sudan |
| BR | Brasilien | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | SN | Senegal |
| CG | Kongo | LI | Liechtenstein | SU | Soviet Union |
| CH | Schweiz | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CM | Kamerun | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| DE | Deutschland, Bundesrepublik | MC | Monaco | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DK | Dänemark | MG | Madagaskar | | |
| FI | Finnland | ML | Mali | | |

- 1 -

Phasenwechselmaterial zur Speicherung von Wärme als
Umwandlungswärme

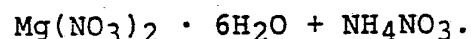
Die Erfindung bezieht sich auf ein sogenanntes Phasenwechselmaterial zur Speicherung von Wärme als Umwandlungswärme. Diese aus irgendeinem Energiesystem stammende Wärme wird genutzt, indem sie gespeichert und im Bedarfsfalle aus dem Speicher abgerufen werden kann. Zu dieser Art von Wärmelieferanten gehören z.B. die solare Strahlungsenergie, die Abwärme irgendwelcher Maschinen, z.B. von Kraftfahrzeugmotoren, Prozeßwärme oder auch die billigere elektrische Energie in den Nachtstunden (Nachtstrom).

Es ist bekannt, daß beim Schmelzen einer Substanz, d.h. beim Übergang von der festen in die flüssige Phase, Wärme verbraucht, d.h. aufgenommen wird, die,

- 2 -

solange der flüssige Zustand bestehen bleibt, latent gespeichert wird, und daß diese latente Wärme beim Erstarren, d.h. beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase, wieder frei wird. Wichtig ist es nun, Materialien zu finden, deren Schmelztemperatur in einem Bereich liegt, der dem Temperaturniveau der angebotenen Wärme entspricht. So ist es z.B. wünschenswert, daß für die Speicherung der Motorabwärme von Kraftfahrzeugen die Schmelztemperatur der Phasenwechselmaterialien bei ca. 75°C liegt.

Es hat sich nun gezeigt, daß anorganische eutektische Gemische diese Forderungen im Prinzip erfüllen. Als Phasenwechselmaterial ist das Magnesiumnitrat-hexahydrat mit dem Zusatzstoff Ammoniumnitrat geeignet:



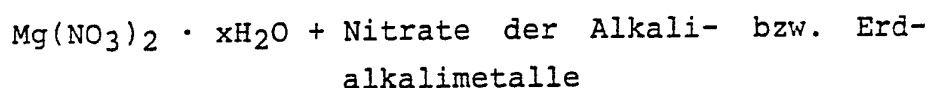
Die eutektische Temperatur dieses Gemisches liegt jedoch bei 50°C, d.h. sie ist z.B. zu niedrig, um als Phasenwechselmaterial in Kraftfahrzeugen zur Speicherung der Motorabwärme verwendet zu werden.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eutektische Gemische und Salzmischungen zu schaffen, deren eutektische Temperatur bzw. Schmelztemperatur durch geeignete Zusatzstoffe, die dem als Basismaterial

- 3 -

dienenden Magnesiumnitrat in Verbindung mit Wasser hinzugefügt werden, in weitem Bereich geändert werden kann.

Als Zusatzstoffe haben sich die Nitrate der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle als geeignet erwiesen, so daß die Gemische



wobei $9 \leq x \leq 0$ sein soll,

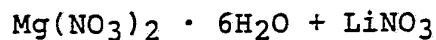
als Phasenwechselmaterial vorgeschlagen werden.

Das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten hängt von dem Anwendungsfall, d.h. von der erwünschten Schmelzpunkterniedrigung, ab, wobei meist der Anteil von Magnesiumnitrat wesentlich größer ist als der Anteil der anderen Nitrate.

Bei Kraftfahrzeugwärmespeichern wird wegen der möglichen Temperaturen des Kühlwassers erwartet, daß die Schmelztemperatur des Phasenwechselmaterials bei 75°C liegt, und daß das Phasenwechselmaterial bis 125°C aufheizbar ist, ohne zerstört zu werden. Ferner darf das Material nicht ätzend und nicht korrosiv sein und muß eine hohe Kristallisations- bzw. Schmelz-Enthalpie haben.

- 4 -

Zur Speicherung der Motorabwärme von Kraftfahrzeugen ist daher das Gemisch



besonders gut verwendbar, und zwar mit einem Mischungsverhältnis von ca. 9 : 1. Bei 100 g Gemisch mit 92 ... 87 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 8 ... 13 g LiNO_3 erreicht man eine Schmelztemperatur von 70°C.

Dieses Gemisch hat nämlich folgende Eigenschaften:

| | |
|------------------------|--|
| Schmelztemperatur: | $T_S = (70 \pm 2)^\circ\text{C}$ |
| Dichte: | $\rho = 1,652 \text{ kg}/(\text{dm})^3$ |
| Schmelzwärme: | $H = 54,32 \text{ Wh/kg}$ |
| Spez. Wärme (flüssig): | $cp_{fl} = 0,873 \text{ Wh/kg} \cdot \text{K}$ |
| Spez. Wärme (fest): | $cp_f = 0,553 \text{ Wh/kg} \cdot \text{K}$ |

Die Wärme, die in 10 kg Phasenwechselmaterial bei einer Temperatur von 90°C gespeichert werden kann, setzt sich zusammen aus:

- dem latenten Anteil:

$$Q_l = 10 \cdot 54,32 = 543,2 \text{ Wh (bei } 70 \pm 2^\circ\text{C)},$$

- dem sensiblen Anteil (flüssige Phase):

$$Q_{s(fl)} = 10 \cdot 0,873 \cdot 20 = 174,6 \text{ Wh} \\ (\text{zwischen } 70^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C})$$

- dem sensiblen Anteil (feste Phase):

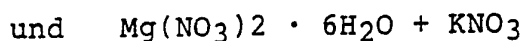
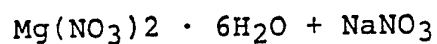
$$Q_{s(f)} = 10 \cdot 0,553 \cdot 15 = 82,92 \text{ Wh} \\ (\text{zwischen } 55^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C})$$

- 5 -

Die gesamte Wärme beträgt:

$$Q_g = 800,75 \text{ Wh.}$$

Auch die Gemische

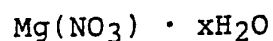


sind vorteilhafte Phasenwechselmaterialien.

In einigen Anwendungsfällen kann es zweckmäßig und vorteilhaft sein, wenn das x zwischen 2 und 4 liegt,

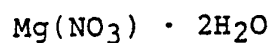
$$\text{also } 4 \leq x \leq 2.$$

Es hat sich ferner gezeigt, daß das Salzhydrat



mit $4 \leq x \leq 2$

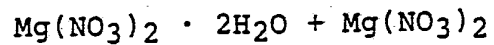
auch ein gutes Phasenwechselmaterial ist, wobei insbesondere das kongruent schmelzende Salzhydrat



vorteilhaft ist.

Ein anderer Vorschlag der Erfindung geht dahin, Magnesiumnitrat und Magnesiumnitrat, das in Verbindung mit Wasser steht, untereinander zu mischen, und zwar in der Form:

- 6 -

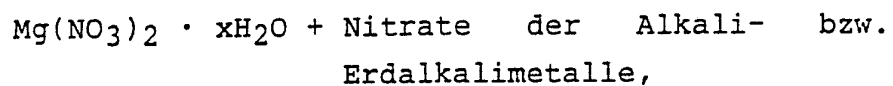


Dieses eutektische Gemisch hat eine eutektische Temperatur von 127,7°C und ist daher besonders gut als Phasenwechselmaterial für Prozeß- und Elektrowärme geeignet.

Die Wirksamkeit der beanspruchten Phasenwechselmaterialien ist experimentell als reproduzierbar nachgewiesen worden.

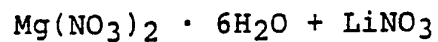
Patentansprüche

1. Phasenwechselmaterial zur Speicherung und Nutzung von Wärme als Umwandlungswärme, nämlich das Gemisch



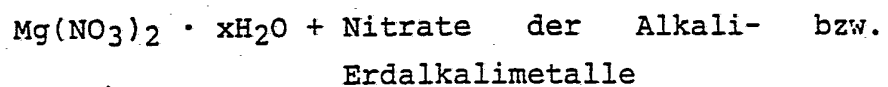
wobei $9 \leq x \leq 0$ ist.

2. Phasenwechselmaterial nach Anspruch 1, nämlich



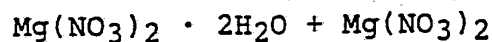
mit einem Mischungsverhältnis von ca. 9 : 1.

3. Phasenwechselmaterial zur Speicherung und Nutzung von Wärme als Umwandlungswärme, nämlich das Gemisch

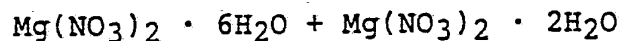


wobei $4 \leq x \leq 2$ ist.

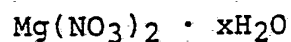
4. Phasenwechselmaterial zur Speicherung von Wärme als Umwandlungswärme, nämlich das Eutektikum



5. Phasenwechselmaterial zur Speicherung von Wärme als Umwandlungswärme, nämlich das Eutektikum



6. Phasenwechselmaterial zur Speicherung von Wärme als Umwandlungswärme, nämlich das Salznitrathydrat



wobei $4 \leq x \leq 2$ ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 89/00191

| | | |
|--|---|-------------------------------------|
| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) * | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC | | |
| Int. Cl. ⁴ C 09 K 5/06 | | |
| II. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum Documentation Searched ⁷ | | |
| Classification System | Classification Symbols | |
| Int. Cl. ⁴ | C 09 K | |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched * | | |
| | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT * | | |
| Category * | Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ |
| X | US, A, 4283298 (DOW CHEMICAL) 11 August 1981, see claims 1,8 -- | 1 |
| X | Chemical Abstracts, volume 98, 1983 (Columbus, Ohio, US), page 176, abstract Nr. 201423n, & JP, A, 5755746 (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 26 November 1982, see abstract -- | 1,2 |
| A | EP, A, 0257001 (ENEA) 24 February 1988, see claims 1,2 -- | 1,3 |
| A | AU, A, 538433 (PHILIPS') 29 October 1981, see claims 1,2; page 6 ----- | 1,3 |
| <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document 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</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> | | |
| IV. CERTIFICATION | | |
| Date of the Actual Completion of the International Search | Date of Mailing of this International Search Report | |
| 8 June 1989 (08.06.89) | 23 June 1989 (23.06.89) | |
| International Searching Authority | Signature of Authorized Officer | |
| European Patent Office | | |

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

DE 8900191
SA 27505

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 20/06/89. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US-A- 4283298 | 11-08-81 | | |
| EP-A- 0257001 | 24-02-88 | | |
| AU-A- 538433 | 16-08-84 | AU-A- 5770680 | 29-10-81 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 89/00191

| | | |
|--|---|---|
| I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassefizierungssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| Int. Cl. 4 C 09 K 5/06 | | |
| II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE | | |
| Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷ | | |
| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole | |
| Int. Cl. 4 | C 09 K | |
| Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸ | | |
| III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ | | |
| Art* | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. ¹³ |
| X | US, A, 4283298 (DOW CHEMICAL) 11. August 1981, siehe Ansprüche 1,8 -- | 1 |
| X | Chemical Abstracts, Band 98, 1983 (Columbus, Ohio, US), Seite 176, Zusammenfassung Nr. 201423n, & JP, A, 5755746 (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 26. November 1982, siehe Zusammenfassung -- | 1,2 |
| A | EP, A, 0257001 (ENEA) 24. Februar 1988, siehe Ansprüche 1,2 -- | 1,3 |
| A | AU, A, 538433 (PHILIPS') 29. Oktober 1981, siehe Ansprüche 1,2; Seite 6 ---- | 1,3 |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div> | | |
| IV. BESCHEINIGUNG | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
| 8. Juni 1989 | | 23 JUN 1989 |
| Internationale Recherchenbehörde | | Unterschrift des beaufmächtigten Bediensteten |
| Europäisches Patentamt | | P.C.G. VAN DER PUTTEN |

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

DE 8900191
SA 27505

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 20/06/89.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US-A- 4283298 | 11-08-81 | Keine | |
| EP-A- 0257001 | 24-02-88 | Keine | |
| AU-A- 538433 | 16-08-84 | AU-A- 5770680 | 29-10-81 |