

(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
26. Juni 2003 (26.06.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/051971 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 3/00

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04560

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2002 (12.12.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 61 882.4 17. Dezember 2001 (17.12.2001) DE

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten CN, europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GREINER, Robert [DE/DE]; Dr.-Von-Rauffer-Str. 2b, 91083 Baiersdorf (DE). SCHÖN, Lothar [DE/DE]; Klosteräckerweg 33, 91077 Neunkirchen (DE). OCHSENKÜHN, Manfred [DE/DE]; Kanalstr. 14, 92348 Berg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 03/051971 A2

(54) Title: HEAT-CONDUCTING THERMOPLASTIC COMPOUNDS AND USES THEREOF

(54) Bezeichnung: WÄRMELEITFÄHIGE COMPOUNDS UND VERWENDUNGEN DAZU

(57) Abstract: The invention relates to flexible compounds that are made of a thermoplastic elastomer and a filler having increased thermal conductivity, and to flexible heat-conducting tubes produced on the basis thereof that are especially useful as heating or cooling tubes. The inventive mixtures have a thermal conductivity in the range of from 0.5 to 2 W/mK.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft flexible Compounds aus einem thermoplastischen Elastomer und einem Füllstoff mit erhöhter Wärmeleitfähigkeit sowie daraus hergestellte flexible wärmeleitfähige Schläuche die insbesondere als Heiz- oder Kühlschlauch eingesetzt werden können. Die erfindungsgemäßen Mischungen haben eine Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 0,5 bis 2 W/mK.

Beschreibung

Wärmeleitfähige Compounds und Verwendungen dazu

- 5 Die Erfindung betrifft flexible Compounds, ein thermoplastischen Elastomer umfassend, sowie daraus hergestellte flexible wärmeleitfähige Schläuche, die insbesondere als Heiz- oder Kühltischlauch eingesetzt werden können.
- 10 Elektrische/elektronische Geräte werden zunehmend kompakter gebaut bei gleichzeitiger Steigerung der Leistungsfähigkeit. Dadurch bedingt steigen auch die ohmschen Verluste an, die zu einer erhöhten Betriebstemperatur führen. Diese ist aber meist nicht tolerierbar, da bei steigender Temperatur die Lebensdauer der Geräte stark sinkt und die Ausfallrate speziell bei Halbleitern exponentiell ansteigt. Weiterhin sind die zur Isolation eingesetzten Kunststoffe nur in einem begrenzten Temperaturbereich einsetzbar; bei höherer Temperatur geht die mechanische Stabilität zurück bzw. führen Alterungsprozesse oberhalb der Dauertemperaturbeständigkeit zu einer Verschlechterung sowohl der mechanischen und dielektrischen Eigenschaften.
- 25 Eine sehr effektive Art, Wärme zu übertragen und speziell aus großvolumigen Geräten wie elektrischen Wicklungen abzuführen besteht darin, gut wärmeleitfähige Metallrohre (z.B. aus Kupfer) einzubauen und durch diese Kühlflüssigkeit, beispielsweise kaltes Wasser, zu pumpen. Dabei kann es aber zur Vermeidung von Überschlügen erforderlich sein, das Metallrohr mit einer Isolationsschicht aus Kunststoff zu versehen, welche einen unerwünschten Wärmewiderstand darstellt. Nachteilig ist weiterhin, dass mehrere parallel geführte Rohre an den Enden aufwendig miteinander verbunden werden müssen und dass konstruktionsbedingte Biegungen nicht ohne Querschnittsänderungen machbar sind, welche den Durchfluss hemmen bzw. eine Erhöhung des Vordruckes erforderlich machen.
- 30
- 35

- Die Verwendung von flexiblen handelsüblichen Kunststoffschläuchen ermöglicht eine rationellere Fertigung (Wicklung um die zu kühlenden Teile; Vorfertigung von gewickelten Wärmetauschern). Nachteilig ist hier aber, dass der Kunststoff und damit die Schlauchwand eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit von ca. 0,15-0,20 W/mK besitzt und damit die Effektivität der Kühlung deutlich reduziert wird. Dies wird noch verstärkt, wenn wegen der geforderten Druckbeständigkeit Schläuche mit einer relativ großen Wandstärke von beispielsweise 1-2 mm eingesetzt werden müssen. Sind konstruktionsbedingt enge Biegeradien erforderlich, so muss auch aus diesem Grund ein dickwandiger Schlauch verwendet werden, da bekanntermaßen die Neigung zum Abknicken bei geringeren Wandstärken zunimmt. Zur Verbesserung der Wärmeübertragung zwischen dem Leiter und dem Kühlschlauch kann das Gerät/die Wicklung mit einem Gießharz, bevorzugt mit erhöhter Wärmeleitfähigkeit vergossen sein.
- Aufgabe der Erfindung ist es daher, thermoplastisch verarbeitbare Compounds zur Verfügung zu stellen, die trotz eines hohen Füllgrades in der Verarbeitung als Schlauch einen engen Biegeradius mit hohem Berstdruck und hoher Reißdehnung verbinden.
- Gegenstand der Erfindung sind flexible thermoplastisch verarbeitbare Compounds mit einer Wärmeleitfähigkeit größer 0,5 W/mK, eine thermoplastische verarbeitbare Formmasse und einen Füllstoff umfassend.
- Nach einer Ausführungsform hat der Compound eine Zugfestigkeit von größer 15 MPa und/oder ein Elastizitätsmodul zwischen 100 und 1000 MPa.

Nach einer Ausführungsform hat der Compound einen Gehalt an Füllstoff zwischen 15 und 50 Vol%, bevorzugt einen Gehalt von 20 bis 40 Vol%.

- 5 Der Compound umfasst eine thermoplastisch verarbeitbare Formmasse und einen wärmeleitfähigen Füllstoff.

Prinzipiell können alle thermoplastisch verarbeitbare Formmassen verwendet werden, welche über eine hohe Reißdehnung
10 (größer 200 %) und einen niedrigen E-Modul (100 bis 500 MPa) verfügen. Die Reißdehnung wird durch den hohen Füllstoffanteil erheblich reduziert, der E-Modul erhöht und damit das Endprodukt steifer als das Ausgangsprodukt. Die Zug- und Biegefestigkeit muss ausreichend hoch sein, um im gefüllten Zustand die notwendigen Biegeradien und Druckprüfungen zu erfüllen.
15 Die Zugspannung der Rohware sollte > 20 MPa betragen.

Daher eignet sich insbesondere die Gruppe der thermoplastischen Elastomere (Kunststoffe, welche die Eigenschaften von
20 Elastomeren besitzen und verarbeitbar wie Thermoplaste sind) und Copolymere zu diesem Zweck.

Nach einer Ausführungsform handelt es sich bei der Formmasse und um ein thermoplastisches Elastomer aus der Gruppe: TPE-U
25 (thermoplastisches Elastomer auf Polyurethan-Basis), TPE-A (thermoplastisches Elastomer auf Polyamid-Basis), TPE-E (thermoplastisches Elastomer auf Polyester-Basis), TPE-O (thermoplastische Elastomere auf Polyolefin-Basis), Styrol-Block-Copolymere (SEBS-Blockpolymer, SBS-Blockpolymer),
30 EPDM/PE-Mischungen, EPDM/PP-Mischungen, EVA, PEBA (Polyetherblockamide).

Nach einer Ausführungsform ist der Füllstoff ausgewählt aus der Gruppe folgender Füllstoffe: Quarz, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumnitrid, Siliziumcarbid, Siliziumnitrid,
35 Bornitrid, Zinksulfid sowie Mischungen daraus. Weiterhin ist es möglich, die vorgenannten Füllstoffe teilweise oder ganz

durch gut wärmeleitfähige pulverförmige Metalle wie Aluminium, Kupfer, Silber zu ersetzen.

Bevorzugt sind Quarz, Aluminiumoxid und Bornitrid.

5

Grundsätzlich können sowohl splittrige, sphärische, faserförmige als auch plättchenförmige Partikel verwendet werden.

10

Die Partikelgröße richtet sich nach dem jeweiligen Anwendungszweck. Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Mischungen als Schlauchmaterialien ist es vorteilhaft mit der maximalen Partikelgröße deutlich unter zu realisierenden Wandstärke zu bleiben; bevorzugt beträgt die maximale Partikelgröße weniger als die halbe Wandstärke. Die mittlere Partikelgröße beträgt weniger als 200µm, bevorzugt weniger als 100µm, besonders bevorzugt weniger als 50µm. Vorteilhaft ist außerdem, eine bi- oder trimodale Partikelgrößenverteilung zu verwenden

15

Prinzipiell ist die Verwendung von Additiven, Weichmachern, Haftvermittlern, Farbpigmenten, Verarbeitungshilfen zur gezielten Modifizierung von Verarbeitungs- und Endeigenschaften möglich und erlaubt. Aufgrund der Migrationsproblematik sollten die Additive, insbesondere die Weichmacher, nur sehr ausgewählt zugesetzt werden.

20

Die Compounds werden üblicherweise kontinuierlich auf einem Zweisnuckenextruder hergestellt. Dabei müssen die Verarbeitungsparameter auf den jeweiligen Kunststoff und den Füllstoff abgestimmt und die Schneckenometrie angepasst werden.

25

Prinzipiell ist die Herstellung auch diskontinuierlich in einem Knetter oder auf einem Kalandr (z.B. Scherwalzenkalandr) möglich.

30

Aufgrund der hohen Füllgrade und der eventuell auftretenden Abrasion muss auf entsprechende Ausrüstung der Compoundiermaschinen und Nachfolgeeinrichtungen geachtet werden (u. U. ge-

35

panzerter Zylinder, Schnecken, Werkzeuge, Granuliertmesser, etc.).

Der endgültige Compound muss für die Weiterverarbeitung über
5 eine ausreichend feine Füllstoffverteilung und Homogenität verfügen.

Der Schlauch wird auf einer herkömmlichen Schlauchextrusions-
linie hergestellt. Der Compound wird je nach Material in ei-
10 nem Ein-/ bzw. Zweischneckenextruder aufgeschmolzen und homo-
genisiert. Im geschmolzenen Zustand wird der Compound zu-
nächst über den Werkzeugeinsatz kontinuierlich zum Schlauch
geformt und ausgetragen. Anschließend kalibriert, verfestigt,
abgekühlt und aufgewickelt.

15 Aufgrund der hohen Füllgrade und der Abrasion muss auf ent-
sprechende Ausrüstung der Austragsextruder und Nachfolgeein-
richtungen geachtet werden (u. U. gepanzerte Zylinder, Schne-
cken, Werkzeugeinsätze, etc.).

20 Typischerweise beträgt der Innendurchmesser der Schläuche
zwischen 1 mm und 20 mm bei einer Wandstärke von 0,05-5 mm;
bevorzugt ist eine Wandstärke von 0,2-2 mm.

25 Der Querschnitt des Schlauchs kann rund oder oval sein, oder
auch aus mehreren durch Stege getrennten Kammern bestehen.

Der erfindungsgemäße Schlauch kann wegen der hohen Wärmeleit-
fähigkeit der Schlauchwand sowohl als Kühlschlauch als auch
30 als Heizschlauch eingesetzt werden. Besonders geeignet ist
der Schlauch zu Kühlung elektrischer Geräte wie Motoren oder
Transformatoren. Denkbar sind aber auch Anwendungen wie Fuß-
bodenheizungen und/oder andere Wärmetauscher aller Art.

35 Im folgenden wird die Erfindung noch anhand von 3 Beispielen
erläutert:

Für die nachfolgenden Beispiele erfolgte Compound- und Schlauchherstellung mit einem Zweisechneckenextruder.

Als Thermoplastmaterial wurde ein thermoplastisches Elastomer auf Polyamidbasis TPE-A) eingesetzt.

Die Zusammensetzungen und Eigenschaften sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

10

Beispiel		1	2	3
Kunststoff		TPE-A	TPE-A	TPE-A
Füllstoff		ohne	Aluminiumoxid	Bornitrid
mittl. Partikelgröße	µm	entf.	33,6	8,0
Füllstoffgehalt	Gew-%	0	72,3	35,3
Formstoffeigenschaften				
E-Modul	MPa	146	310	280
Reißdehnung	%	380	29	78
Wärmeleitfähigkeit	W/mK bei 40°C	0,2	1,1	0,7
Schlaucheigenschaften (Innendurchmesser 4 mm / Wandstärke 1 mm)				
min. Biegeradius		< 5 cm	< 5 cm	< 5 cm
Berstdruck		> 20bar	> 20bar	> 20bar

Beispiel 1 ist ein Vergleichsbeispiel ohne Zugabe von Füllstoff. Die Beispiele 2 und 3 zeigen gegenüber Beispiel 1 eine deutlich erhöhte Wärmeleitfähigkeit; trotz eines hohen Füllstoffgehaltes ist bei den Beispielen 2 und 3 die Reißdehnung jedoch ausreichend hoch um einen Biegeradius von < 5 cm zu ermöglichen.

15

Gegenüber handelsüblichen Thermoplastmaterialien und Schläuchen bzw. Rohren wird mit den erfindungsgemäßen Compounds eine hohe Wärmeleitfähigkeit von 0,5-2 W/mK erzielt, die damit um den Faktor 3-10 über dem des Ausgangskunststoffs liegt.

- 5 Gleichzeitig zeichnen sich die Schläuche durch hohe Flexibilität und Festigkeit aus. Durch die Reißdehnung von > 20 % ist es möglich, die hergestellten Schläuche mit einem Biegeradius von < 5cm zu verarbeiten. Trotz hoher Flexibilität weisen die hergestellten Schläuche einen Berstdruck von
10 > 20 bar auf.

- Es ist überraschend, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen trotz eines sehr hohen Füllstoffgehaltes eine Reißdehnung von > 20 % aufweisen und dass damit Schläuche hergestellt werden können mit denen ein Biegeradius < 5cm ohne
15 Reißen oder Abknicken realisiert werden kann. Weiterhin ist überraschend, dass die erfindungsgemäßen Schläuche einen Berstdruck von >20bar aufweisen.

Patentansprüche

1. Flexible thermoplastisch verarbeitbare Compounds mit einer Wärmeleitfähigkeit größer 0,5 W/mK eine thermoplastische verarbeitbaren Formmasse und einen Füllstoff umfassend.

2. Flexible thermoplastisch verarbeitbare Compounds nach Anspruch 1, mit einer Reißdehnung von größer 10 % bevorzugt größer 20%.

3. Flexible thermoplastisch verarbeitbare Compounds nach einem der Ansprüche 1 oder 2, mit einer Zugfestigkeit von größer 15 MPa und/oder ein Elastizitätsmodul zwischen 100 und 1000MPa hat.

4. Flexible thermoplastisch verarbeitbare Compounds nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Formmasse ausgewählt ist aus der Gruppe folgender thermoplastischer Elastomere: TPE-U (thermoplastisches Elastomer auf Polyurethan-Basis), TPE-A (thermoplastisches Elastomer auf Polyamid-Basis), TPE-E (thermoplastisches Elastomer auf Polyester-Basis), TPE-O (themoplastische Elastomere auf Polyolefin-Basis), Styrol-Block-Copolymere (SEBS-Blockpolymer, SBS-Blockpolymer), EPDM/PE-Mischungen, EPDM/PP-Mischungen, EVA, PEBA (Polyetherblockamide).

5. Flexible thermoplastisch verarbeitbare Compounds nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Füllstoff ausgewählt ist aus der Gruppe folgender Füllstoffe: Quarz, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumnitrid, Siliziumcarbid, Siliziumnitrid, Bornitrid, Zinksulfid sowie Mischungen daraus.

6. Flexible thermoplastisch verarbeitbare Compounds nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Füllstoff wärmeleitfähige pulverförmige Metalle wie Aluminium, Kupfer, Silber umfasst.

7. Flexible thermoplastisch verarbeitbare Compounds nach Anspruch 1, mit einem Gehalt an Füllstoff zwischen 15 und 50 Vol%.

5 8. Flexible thermoplastisch verarbeitbare Compounds nach Anspruch 1, wobei die mittlere Partikelgröße der eingesetzten Füllstoffe weniger als 200µm, bevorzugt weniger als 100µm, besonders bevorzugt weniger als 50µm beträgt.

10 9. Flexible thermoplastisch verarbeitbare Compounds nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der Füllstoff eine bi- oder trimodale Partikelgrößenverteilung hat.

15 10. Flexible thermoplastisch verarbeitbare Compounds nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Partikel im Füllstoff eine maximale Partikelgröße deutlich unter der zu realisierenden Wandstärke haben.

20 11. Verwendung eines flexiblen thermoplastisch verarbeitbaren Compounds nach einem der vorstehenden Ansprüche zur Herstellung eines Schlauches.

25 12. Verwendung nach Anspruch 11, wobei der Schlauch einen Innendurchmesser im Bereich von 1 bis 20 mm bei einer Wandstärke im Bereich von 0,05 bis 5 mm hat.

30 13. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12, wobei der Schlauch zur Kühlung elektrischer Geräte wie Motoren oder Transformatoren verwendet wird.

14. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12, wobei der Schlauch für Fußbodenheizungen oder Wärmetauscher aller Art verwendet wird.