

(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  
12. August 2004 (12.08.2004)

PCT

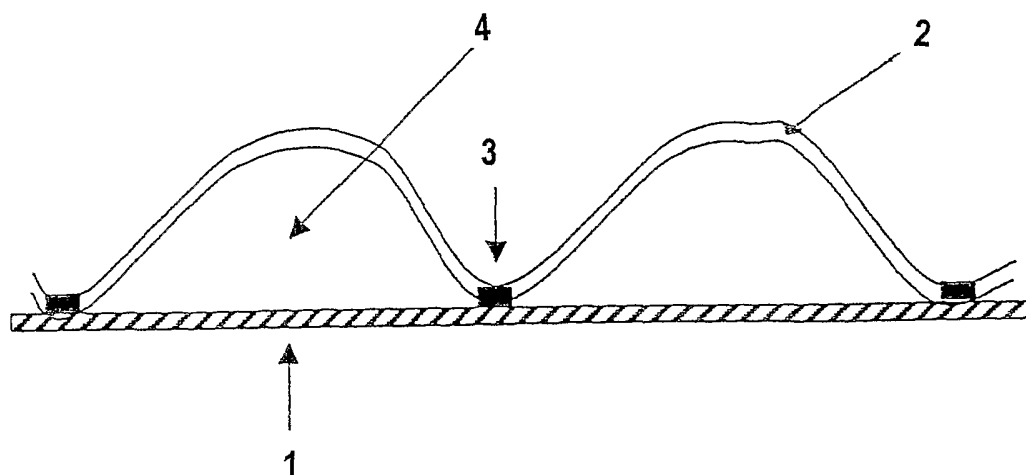
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/067671 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09K 5/06, F28D 20/02 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GUTSCHE, Bernhard [DE/DE]; Kalstert 96, 40724 Hilden (DE). WOLLMANN, Gerhard [DE/DE]; Kölner Strasse 87, 40723 Hilden (DE). STRUBE, Albert [DE/DE]; Max-Ernst-Strasse 107, 41470 Neuss (DE). MAHNKE, Eike, Ulf [DE/DE]; Gustav-Linden-Str. 12, 40878 Ratingen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014595
- (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Dezember 2003 (19.12.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, CA, JP, US.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (30) Angaben zur Priorität: 103 03 334.3 29. Januar 2003 (29.01.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).  
Erklärung gemäß Regel 4.17:  
— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US  
Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COMPOSITION FOR CONTROLLED TEMPERING BY MEANS OF PHASE CHANGE, PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNG ZUR KONTROLLIERTEN TEMPERIERUNG DURCH PHASENWECHSEL, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to a composition comprising at least one continuous phase that is liquid or at least deformable in a plastic manner within a temperature range of -10 °C to 50 °C and at least one particulate discontinuous phase which is provided in the continuous phase. The discontinuous phase contains at least 10 percent by weight of an organic compound having a melting point that ranges between 0 °C and 50 °C as a phase change material (PCM) and at least one structuring polymeric compound.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung mit mindestens einer kontinuierlichen und mindestens einer diskontinuierlichen Phase, umfassend eine innerhalb eines Temperaturbereichs von -10 bis 50 °C flüssige oder zumindest plastisch verformbare kontinuierliche Phase und eine in der kontinuierlichen Phase vorliegende teilchenförmige diskontinuierliche Phase, wobei die diskontinuierliche Phase als Phasenwechselmaterial (PCM) mindestens 10 Gew.% einer organischen Verbindung mit einem Schmelzpunkt in einem Bereich von 0 bis 50 °C und mindestens eine strukturgebende polymere Verbindung enthält.

WO 2004/067671 A1



---

*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.*

**"Zusammensetzung zur kontrollierten Temperierung durch Phasenwechsel, deren Herstellung und Verwendung"**

5

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung mit mindestens einer kontinuierlichen und mindestens einer diskontinuierlichen Phase, umfassend eine innerhalb eines Temperaturbereichs von  $-10$  bis  $50$  °C flüssige oder zumindest plastisch verformbare kontinuierliche Phase und eine in der kontinuierlichen Phase vorliegende teilchenförmige diskontinuierliche Phase, wobei die diskontinuierliche Phase als Phasenwechselmaterial (PCM) mindestens 10 Gew.-% einer organischen Verbindung mit einem Schmelzpunkt in einem Bereich von  $0$  bis  $50$  °C und mindestens eine strukturgebende polymere Verbindung enthält.

10

15

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung aus kontinuierlicher und disperser Phase wird im Rahmen einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Bestandteil einer Vorrichtung zur kontrollierten Temperierung eines Objekts durch Phasenwechsel eingesetzt. Geeignete Vorrichtungen weisen dabei mindestens einen Behälter auf, der eine nachstehend beschriebene erfindungsgemäße Zusammensetzung aufnehmen kann.

20

Die Speicherung von Wärme bzw. Kälte sowie die kontrollierte und lang andauernde Temperierung von lebenden oder nicht lebenden Objekten ist in vielen Bereichen der Technik, des Haushaltes oder der Medizin ein häufig auftretendes Problem. Insbesondere die Kühlung von Objekten oder Körperteilen ohne den Einsatz elektrisch betriebener Geräte bereitet häufig Probleme.

25

Viele Verletzungen von Körperteilen, beispielsweise solche Verletzungen, die häufig unter dem Begriff "Sportverletzungen" zusammengefasst werden, führen für den Betroffenen zu erheblichen Schmerzen und damit zu einer erheblichen Einschränkung seines Wohlbefindens. Derartige Sportverletzungen umfassen häufig Prellungen oder Brüche, die oft zur Verletzung von Gewebe, dem Austritt von Blut unterhalb der Haut und einem damit verbundenen Anschwellen der betroffenen Stelle verbunden sind. Häufig werden in der Folge auch Entzündungen hervorgerufen, die ein Anschwellen des betroffenen Körperteils und eine erhebliche Wärmeentwicklung in diesem Körperteil verursachen.

30

35

Zur Verbesserung des Wohlbefindens von Personen, die durch solche Sportverletzungen oder durch mit einer großflächigen Wärmeentwicklung verbundenen Krankheitsprozesse in ihrem Wohlbefinden eingeschränkt sind, wird schon seit langer Zeit als Methode zur Verbesserung des Wohlbefindens die Kühlung betroffener Körperteile angewandt.

Während zu diesem Zweck häufig auf allgemein zugängliche Mittel wie feuchte Tücher oder mit Eiswürfeln gefüllte Beutel zurück gegriffen wird, weisen diese Hausmittel eine Vielzahl von Nachteilen, beispielsweise im Hinblick auf ihre Kühlleistung sowie im Hinblick auf ihre Temperierbarkeit bzw. Anpassungsfähigkeit an unterschiedlichste Objekt- oder Körperformen auf.

Um diesem Nachteil abzuhelpfen, sind aus dem Stand der Technik eine Vielzahl von Mitteln und Vorrichtungen bekannt, welche die Kühlung von Objekten und insbesondere Körperteilen erleichtern sollen.

10 So beschreibt beispielsweise die **US 3,885,403** eine Vorrichtung, die sich zur Verwendung als heiße oder kalte Kompresse eignet. Die Vorrichtung umfaßt eine flexible Hülle, die mit einem Gel gefüllt ist, welches seine gelartige Konsistenz über einen weiten Temperaturbereich behält. Der in dieser Druckschrift beschriebene Gegenstand weist jedoch den Nachteil auf, dass sich das Gel mit der Zeit aufwärmt und nicht mehr bei konstanter Temperatur kühlt. Die Kühlleistung nimmt also mit der Zeit ab und  
15 lässt für viele Anwendungen noch zu wünschen übrig.

Die **US 4,377,160** beschreibt eine selbsthaftende, komprimierende Bandage, die ein verletztes Körperteil eines Menschen oder eines Tieres komprimieren und kühlen kann. Das Band besteht aus einem flexiblen synthetischen Harzschaum, der mit einem wässrigen Gel imprägniert ist. Abgesehen von der  
20 Tatsache, dass derartige Vorrichtungen in der Regel nur einmal eingesetzt werden können, weist die beschriebene Bandage den Nachteil auf, dass ihre Kühlleistung in vielen Fällen nicht ausreichend ist.

Die **US 4,711,813** betrifft eine Zusammensetzung zur Speicherung thermischer Energie. Die Zusammensetzung wird aus einem vernetzten Polyethylen gebildet, das mit einem langkettigen Alkylkohlenwasserstoff als Phasenwechselmaterial (PCM) ausgestattet ist. Die beschriebenen Zusammensetzungen werden als Bestandteile von Boden- oder Wandbelägen eingesetzt.

Die **WO 90/01911** beschreibt ein orthopädisches Gerät, welches ein Gelkissen umfaßt. Das Gelkissen enthält ein Gel und mindestens ein Phasenwechselmaterial, wobei das Phasenwechselmaterial verkapselt sein kann. Problematisch wirkt sich bei derartigen Zusammensetzungen jedoch oft aus, dass die Kapseln keine ausreichende mechanische Festigkeit aufweisen und bei einer stärkeren Beanspruchung der Vorrichtung zerstört werden. Dies führt jedoch in der Regel zu einem zumindest teilweisen Verlust der kältespeichernden Eigenschaften.

35 Die **US 4,617,332** beschreibt Zusammensetzungen, die kristalline, langkettige Kohlenwasserstoffe als Phasenwechselmaterialien enthalten. Die beschriebenen Materialien werden beispielsweise in Baumaterialien eingesetzt.

Während die oben beschriebenen Probleme im Wesentlichen unter Berücksichtigung einer Anwendung solcher Kühlaggregate an lebenden Objekten beschrieben wurden, ergeben sich ähnliche Probleme jedoch auch grundsätzlich beim Kühlen nicht lebender Objekte, beispielsweise beim Kühlen von Maschinenteilen, Reaktoren und dergleichen. Auch hier wird, sofern nicht eine entsprechende Kühleinrichtung unter Einsatz von elektrischer Energie fest installiert ist, auf Flexibilität im Hinblick auf die Anwendung eines solchen Kühlaggregates und insbesondere auf Flexibilität im Hinblick auf die Anpassung an bestimmte Konturen eines entsprechenden Bauteils verlangt. Darüber hinaus soll die kühlende Wirkung möglichst zu einer lang anhaltenden und genauen Temperierung des entsprechenden Bauteils führen.

Es bestand daher ein Bedürfnis nach Zusammensetzungen, Verfahren zu deren Herstellung sowie Vorrichtungen, welche derartige Zusammensetzungen nutzen, welche die Nachteile des oben genannten Standes der Technik nicht aufweisen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die eine möglichst lang anhaltende Temperierung von Objekten ermöglichen. Weiterhin lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die einen möglichst hohen Anteil eines Phasenwechselmaterials aufweisen, ohne dass dadurch die mechanischen Eigenschaften des Materials nachteilig beeinflusst werden. Weiterhin lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die ein Phasenwechselmaterial in Partikelform enthält, das auch in geschmolzenem Zustand diese Partikelform behält, sich im wesentlichen nicht mit einem die Partikel umgebenden Trägermaterial vermischt und diese Eigenschaften vorzugsweise auch unter mechanischer Belastung im wesentlichen vollständig aufrechterhält.

Weiterhin lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Zusammensetzung und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines solchen partikelförmigen Phasenwechselmaterials zur Verfügung zu stellen. Darüber hinaus lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zur Verfügung zu stellen, welche eine erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält und zur Kühlung von lebenden oder nicht lebenden Objekten eingesetzt werden kann.

Die der Erfindung zugrunde liegenden Aufgaben werden durch Zusammensetzungen, Verfahren zu deren Herstellung sowie durch Vorrichtungen gelöst, wie sie im Rahmen des nachfolgenden Textes beschrieben werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Zusammensetzung mit mindestens einer kontinuierlichen und mindestens einer diskontinuierlichen Phase, umfassend eine innerhalb eines Tempera-

turbereiches von minus 10 bis 50°C flüssige oder zumindest plastisch verformbare kontinuierliche Phase und eine in der kontinuierlichen Phase vorliegende teilchenförmige diskontinuierliche Phase, wobei die diskontinuierliche Phase als Phasenwechselmaterial (PCM) mindestens 10 Gew.-% einer organischen Verbindung mit einem Schmelzpunkt in einem Bereich von 0 bis 50°C und mindestens eine  
5 strukturgebende polymere Verbindung enthält.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen PCM-Schwammes, bei dem eine vertropfbare wässrige Dispersion, enthaltend, mindestens ein Säuregruppen aufweisendes Polymeres, mindestens eine nicht wasserlösliche organische Verbindung mit einem Schmelzpunkt in einem Bereich von 0 bis 50°C und mindestens einen Emulgator in  
10 eine wässrige Lösung eines in bezug auf die Säuregruppen des Polymeren mindestens zweiwertigen Kations so eingetropft wird, dass sich Tropfen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,5 bis 4 mm bilden.

15 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung zur kontrollierten Temperierung durch Phasenwechsel.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zur kontrollierten Temperierung eines Objektes durch Phasenwechsel, mindestens umfassend einen Behälter zur Aufnahme einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung sowie eine solche erfindungsgemäße Zusammensetzung.  
20

Gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt eine erfindungsgemäße Zusammensetzung mindestens eine kontinuierliche Phase. Unter einer „kontinuierlichen Phase“ wird dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Phase verstanden, die über die gesamte Zusammensetzung hinweg über mindestens einen Weg in Verbindung steht und vorzugsweise eine diskontinuierliche Phase zumindest teilweise umschließt. Der kontinuierlichen Phase kommt im Rahmen der vorliegenden Erfindung zumindest die Aufgabe zu, die Beweglichkeit der einzelnen Teilchen der diskontinuierlichen Phase gegeneinander zu gewährleisten bzw. vorzugsweise so abzdämpfen, dass eine Zerstörung der Teilchen der diskontinuierlichen Phase auch unter Belastung im wesentlichen ausgeschlossen ist. Die kontinuierliche Phase kann dabei beispielsweise die diskontinuierliche Phase vollständig und über ihre gesamte Oberfläche einschließen. Es ist jedoch erfindungsgemäß ebenso möglich und vorgesehen, dass die kontinuierliche Phase die Teilchen der diskontinuierlichen Phase beispielsweise nur teilweise einschließt bzw. die Oberfläche der Teilchen der diskontinuierlichen Phase mit einem Film überzieht. Die Eigenschaften der kontinuierlichen Phase und insbesondere deren Einfluss  
25 auf das Verhalten der Teilchen der diskontinuierlichen Phase untereinander kann beispielsweise über das Verhältnis von kontinuierlicher zu diskontinuierlicher Phase beeinflusst werden, wie es im Rahmen des nachfolgenden Textes noch näher erläutert wird.  
30  
35

Als kontinuierliche Phase eignen sich grundsätzlich alle Verbindungen, die einen im Rahmen der Anwendungsgebiete der vorliegenden Erfindung ausreichend niedrigen Verfestigungspunkt aufweisen und auf die diskontinuierliche Phase keinen im Sinne der vorliegenden Erfindung nachteiligen Einfluss ausüben.

5

Vorzugsweise handelt es sich bei der kontinuierlichen Phase um eine gelartige Flüssigkeit, insbesondere um ein wässriges Gel. Darüber hinaus soll das Gel eine ausreichend hohe Viskosität aufweisen, um die diskontinuierliche Phase zumindest während der Dauer der Anwendung der Zusammensetzung im wesentlichen vollständig zu umhüllen bzw., sofern das Verhältnis von kontinuierlicher zu diskontinuierlicher Phase dies erlaubt, die diskontinuierliche Phase zumindest im für die Anwendung vorgesehenen Temperaturbereich suspendiert. Vorzugsweise soll das Gel beim Abkühlen nicht gefrieren und noch im kalten Zustand verformbar bzw. fließfähig sein.

10

Geeignete Gele lassen sich beispielsweise auf Basis von Wasser, einem den Gefrierpunkt von Wasser in ausreichender Weise erniedrigenden Zusatzstoff und, sofern die Viskosität dieser Mischung im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht ausreichend ist, gegebenenfalls einem Verdicker erhalten.

15

Als den Gefrierpunkt von Wasser erniedrigende Verbindungen eignen sich grundsätzlich beispielsweise Polyole wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, niedere Oligomere des Glycerins, wie Diglycerin oder Triglycerin, Monoester kurzkettiger Fettsäuren (etwa 2 bis etwa 8 C-Atome) mit Trimethylolpropan, Triethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkoholen oder Polyetherverbindungen wie Polyethylenglykol, vorzugsweise Polyethylenglykol in einem Molekulargewichtsbereich von etwa 200 bis etwa 600 kg/kmol, Monoester ungesättigter Fettsäuren wie Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure mit Trimethylolpropan, Triethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkoholen oder Polyetherverbindungen wie Polyethylenglykol, vorzugsweise Polyethylenglykol in einem Molekulargewichtsbereich von etwa 200 bis etwa 600 kg/kmol sowie Trimethylolpropan, Triethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkoholen oder Polyetherverbindungen wie Polyethylenglykol, vorzugsweise Polyethylenglykol in einem Molekulargewichtsbereich von etwa 200 bis etwa 600 kg/kmol selbst.

20

25

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als den Gefrierpunkt erniedrigende Verbindung Glycerin eingesetzt.

30

Als Verdickungsmittel eignen sich grundsätzlich alle im wesentlichen wasserlöslichen Verbindungen, welche die Viskosität einer wässrigen Lösung einer solchen Verbindung nennenswert und im Rahmen der vorliegenden Erfindung in ausreichender Weise erhöhen. Besonders geeignet sind dabei wasserlösliche polymere Verdickungsmittel.

35

Grundsätzlich sind als polymere Verdickungsmittel Polymerisationsverbindungen, Polyadditionsverbindungen oder Polykondensationsverbindungen geeignet, die durch entsprechende funktionelle Gruppen, insbesondere durch Carboxylgruppen, eine für die vorliegende Erfindung ausreichende Wasserlöslichkeit aufweisen. Geeignet sind dabei beispielsweise Carboxylgruppen tragende Polyurethane, wie sie  
5 sich in bekannter Weise durch eine Polyadditionsreaktion von Polyisocyanaten, Polyolen und mit Carboxylgruppen ausgestatteten Polyolen erhalten lassen. Ebenfalls als Verdickungsmittel geeignet sind Polyurethane, die beispielsweise Polyalkylenetherketten aufweisen und dadurch über eine entsprechende Wasserlöslichkeit verfügen.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls geeignet, jedoch weniger bevorzugt sind Polykondensationsverbindungen, beispielsweise Polyesterverbindungen, deren Löslichkeit durch Polyethylenethergruppen oder Säuregruppen oder beides gewährleistet wird.

Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar und als Verdickungsmittel bevorzugt sind  
15 Polymerisate, insbesondere die Polymerisate der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Gemische.

Da die genannte Verdickungsmittel Säuregruppen aufweisen und damit der pH-Wert des Gels in einen nicht bevorzugten, sauren Bereich abfallen würden, werden die Säuregruppen vorzugsweise vor dem  
20 Einsatz des Verdickungsmittels neutralisiert. Üblicher Weise wird hierzu ein Hydroxid eines Alkalimetalls, insbesondere NaOH eingesetzt. Es ist jedoch ebenfalls möglich, Polyacrylsäurederivate einzusetzen, die mit Ammoniumhydroxid oder organischen Aminen wie Monoethanolamin, Triethanolamin, Diisopropanolamin, Di(2-ethylhexyl)-amin, Triamylamin oder dergleichen neutralisiert wurden. Die Neutralisation wird vorzugsweise so weit durchgeführt, dass die entsprechenden Gele einen pH-Wert innerhalb  
25 eines geeigneten Bereiches von etwa 5 bis etwa 8,5 aufweisen.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist ein als kontinuierliche Phase im vorliegenden Fall einsetzbares Gel beispielsweise etwa 1 bis etwa 10 Gew.-% einer Polyacrylsäure, etwa 1 bis etwa 10 Gew.-% Glycerin und etwa 40 bis etwa 98 Gew.-% Wasser auf.

30

Es ist im vorliegenden Fall bevorzugt, wenn der pH-Wert des Gels im wesentlichen innerhalb eines Bereiches von etwa 5 bis etwa 8,5, vorzugsweise jedoch innerhalb eines Bereiches von etwa 6 bis etwa 8 und insbesondere bei etwa 6,5 bis etwa 7, 5 liegt.

35 Ein erfindungsgemäß als kontinuierliche Phase einsetzbares Gel kann darüber hinaus noch weitere Zusatzstoffe aufweisen, falls dies gewünscht ist. Weitere geeignete Zusatzstoffe sind beispielsweise Farbstoffe oder Pigmente, Konservierungsmittel, Wärmestabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Salze und dergleichen.



Als diskontinuierliche Phase werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung sogenannte "PCM-Schwämme" eingesetzt. Unter einem "PCM-Schwamm" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Partikel verstanden, das mindestens eine strukturgebende polymere Verbindung und mindestens  
5 10 Gew.-% einer organischen Verbindung mit einem Schmelzpunkt in einem Bereich von etwa 0 bis etwa 50°C enthält, wobei die strukturgebende polymere Verbindung im wesentlichen über den gesamten Partikelquerschnitt einen Bestandteil des Partikels bildet. Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzter PCM-Schwamm weist daher keine "Kern-Schale-Struktur" auf.

10 Ein "PCM-Schwamm" gemäß der vorliegenden Erfindung zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass die Partikelform sich bei einem Übergang der organischen Verbindung aus der festen Phase in die flüssige Phase und umgekehrt unter gleichbleibender äußerer Belastung im wesentlichen nicht ändert und der Partikel auch dann, wenn die organische Verbindung in flüssiger Form vorliegt, einer  
15 von außen einwirkenden Kraft ausgesetzt werden kann, ohne zu zerfließen oder in Einzelteile zu zerfallen. Ein erfindungsgemäß eingesetzter PCM-Schwamm unterscheidet sich in grundsätzlicher Weise von der in ihm enthaltenden organischen Verbindung, die bei einer entsprechenden Behandlung im geschmolzenen Zustand die ursprüngliche Form nicht beibehalten würde.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden PCM-Schwämme  
20 eingesetzt, die bei geschmolzener organischer Verbindung mindestens einer äußeren Kraffteinwirkung von 5 N/ cm<sup>2</sup> standhalten, ohne nach Beendigung der äußeren Kraffteinwirkung wieder im wesentlichen in ihre ursprüngliche Form zurückzukehren. Vorzugsweise können die PCM-Schwämme einer Kraffteinwirkung von mindestens etwa 7 N/ cm<sup>2</sup>, insbesondere von mindestens etwa 10 N/ cm<sup>2</sup> ausgesetzt werden.

25 Die Teilchengröße der diskontinuierlichen Phase liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 0,5 bis etwa 4 mm, insbesondere in einem Bereich von etwa 1 bis etwa 3 mm. Die Bestimmung der Teilchengröße kann beispielsweise mittels mikroskopischer Methoden erfolgen, wie sie dem Fachmann allgemein bekannt sind.

30 Als strukturgebende polymere Verbindungen enthalten die erfindungsgemäßen PCM-Schwämme vorzugsweise Polymere, die zwei oder mehr anionische Gruppen, insbesondere mindestes drei oder mehr anionische Gruppen aufweisen. Grundsätzlich eignen sich im wesentlichen alle anionischen Gruppen, die mit zwei oder mehrwertigen Kationen eine im Sinne der vorliegenden Erfindung stabile Vernetzungsreaktion eingehen können. Vorzugsweise werden jedoch strukturgebende Polymere eingesetzt,  
5 die Carboxylgruppen als anionische Gruppen aufweisen.

Geeignete Verbindungen mit Carboxylgruppen sind beispielsweise die bereits oben im Rahmen der Erläuterung der Verdickungsmittel in der kontinuierlichen Phase genannten anionischen Polymere. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden jedoch Polymere auf Basis von Stärke oder Zellulose eingesetzt. Bevorzugte anionische Gruppen aufweisende Polymere sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise Alginat- oder Zelluloseverbindungen, insbesondere Natriumalginat, Bariumalginat, carboxymethyliertes Chitin oder Chitosan, Carboxymethylstärke oder Carboxymethylcellulose.

Als organische Verbindung mit einem Schmelzpunkt in einem Bereich von etwa 0 bis etwa 50°C eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung grundsätzlich alle organischen Verbindungen, die zusammen mit einer entsprechenden strukturgebenden polymeren Verbindung, wie sie oben beschrieben wurde, einen erfindungsgemäß einsetzbaren PCM-Schwamm bilden. Geeignet sind beispielsweise wachsartige Kohlenwasserstoffverbindungen, die einen entsprechenden Schmelzpunkt aufweisen. Hierunter befinden sich beispielsweise kristalline, langkettige Alkylkohlenwasserstoffe mit etwa 10 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen und deren Gemische.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform werden jedoch als organische Verbindungen in den erfindungsgemäß eingesetzten PCM-Schwämmen organische Substanzen eingesetzt, die sich auf Basis von natürlichen, nachwachsenden Rohstoffen auf Basis pflanzlicher oder tierischer Fette und Öle erhalten lassen. Geeignet sind hierbei beispielsweise die daraus erhältlichen Aldehyde; Alkanolamide; Alkylpolyglycoside; Fettsäure-Alkyl-Ester, insbesondere Methylester, Ethylester, Butylester; Fettalkohole; Ocenole, Guerbetalkohole, Fettsäuren, Glycerin, ethoxyliertes Glycerin, Fettsäuremonoglyceride, -diglyceride oder -triglyceride; Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 1000; Alkylsulfosuccinatsalze; Fettalkoholsulfatsalze; Salze der Fettsäuren, und ethoxylierte Triglyceride.

Besonders geeignet sind hierbei die nachfolgend tabellarisch angegebenen Verbindungen, deren Erweichungspunkt oder Erweichungsbereich jeweils in Klammern angefügt ist. Hierbei werden die Verbindungsklasse des entsprechenden Stoffs, sein chemischer Name, der Handelsname unter dem die entsprechende Verbindung beispielsweise bei der Firma Cognis Deutschland GmbH & Co. KG zu beziehen ist, die CAS-Nummer sowie minimaler und maximaler Erweichungspunkt (ERP min und ERP max. in °C) genannt.

Klasse	Cognis Handelsname	Chem. Name	CAS	ERP min °C	ERP max °C
Aldehyd	Aldehyde C-12	C12 Aldehyde; Dodecanal	112-54-9	11,0	11,0
Aldehyd	Aldehyde C-14	C14 Aldehyd; Tetradecanal	124-25-4	23,0	23,0
Aldehyd	Aldehyde C-16	C16 Aldehyde; Hexadecanal	629-80-1	34,0	34,0
Aldehyd	Aldehyde C-18	C18:0 Aldehyd; Stearinaldehyde	638-66-4	33,0	38,0
Alkanolamid	Comperlan LMD	C12-C14 Laurinmyristinsäurediethanolamid C12-C14	97926-10-8	31,0	37,0
Alkanolamid	Comperlan VOD	Fettsäurediethanolamid auf Basis Pflanzlicher Öle	68155-26-0	5,0	5,0
Alkanolamid	Comperlan 100+8EO	Kokosfettsäuremonoethanolamid+8-EO	68425-44-5	25,0	30,0
APG	Plantaren 1200	C12-16-Fettalkohol-1.4-glucosid	110615-47-9	35,0	40,0
Ester	Emerest 2325	C18:0 Stearinsäurebutylester	123-95-5	17,0	21,0
Ester	Cegesoff C 17	Milchsäuretetradecylester	1323-03-1	29,0	34,0
Ester	Hydropalat 88	Sulfobornsteinsäurediisododecylester-Natrium-Salz	29857-13-4	5,0	5,0
Ethylester	Ethylester C14	C14 Ethylester; Tetradecansäure-Ethylester	124-06-1	12,3	12,3
Ethylester	Ethylester C16	C16 Ethylester; Hexadecansäure-Ethylester	628-97-7	24,4	24,4
Ethylester	Ethylester C18	C18:0 Ethylester; Octadecansäure-Ethylester	111-61-5	33,9	33,9
Ethylester	Ethylester C20	C18:1 Ethylester; Octadecansäure-Ethylester	111-62-6	5,8	5,8

Klasse	Cognis Handelsname	Chem. Name	CAS	ERP min °C	ERP max °C
Fettalkohol	Lorol C10	C10 Fettalkohol ;	112-30-1	3,0	6,0
Fettalkohol	Lorol 1216	C10-16 Fettalkohol	67762-41-8	18,0	22,0
Fettalkohol	LorolC12	C12 Fettalkohol; Laurinalkohol	112-53-8	23,7	23,9
Fettalkohol	LorolC12-14N	C12-14 Fettalkohol	80206-82-2	17,0	23,0
Fettalkohol	LorolC12-16	C12-16 Fettalkohol	68855-56-1	22,0	25,0
Fettalkohol	Lorol technisch	C12-18 Fettalkohol	67762-25-8	18,0	23,0
Fettalkohol	LorolC14	C14 Fettalkohol; Myristylalkohol	112-72-1	35,0	38,0
Fettalkohol	HD Ocenol 70/75 V	C14-C18 + C16-18:1 Oleylcetylalkohol pflanzlich	68155-00-0	19,0	26,0
Fettalkohol	HD Ocenol 90/95	C16-18 + C18:1-Fettalkohol-ungesättigt	68002-94-8	6,0	10,0
Fettalkohol	HD OcenolRa	C16-18 Fettalkohol-ungesättigt	68002-94-8	5,0	15,0
Fettalkohol	HD Ocenol 30/40	C18:1 Fettalkohol Oleylcetylalkohol	68155-00-0	30,0	37,0
Fettalkohol	HD Ocenol 93/96	C18; C18:1 Stearyl- Oleylalkohol-Gemisch	68002-94-8	2,0	6,0
Fettalkohol	Erucaalkohol	C22 Fettalkohol, Docosenol-1 *13-cis-	629-98-1	24,0	30,0
Fettalkohol	LorolC10-12	C8-12 Fettalkohol	84539-75-3	0,0	0,0

Klasse	Cognis Handelsname	Chem. Name	CAS	ERP min °C	ERP max °C
Gly+EO	CutinaE 24	Glycerinmonostearat+24-EODAC 1986 (3. Lf. 88)	68153-76-4	18,0	21,0
Glyceride	Novata BCF	Glyceride-Partialglyceride-Gemisch	67701-26-2	33,5	38,0
Glyceride	Edenor SPNF 8	Spermöfiltrat	8002-24-2	7,0	9,0
Glycerin	GlycerinPh.Eur. 99.5%	Propantriol *1,2,3-	56-81-5	18,0	18,0
Guerbetalkohol	Eutanol G 32/36	Guerbetalkohol-C16-18 rein	90604-46-9	32,0	35,0
Guerbetalkohol	Primarol 1511 oleat	Ölsäure(verzw.-C24-28-alkyl)ester	85203-93-6	20,0	20,0
Guerbetalkohol	Primarol 1107 stearat	Stearinsäure(verzw.-C16-20-alkyl)ester	85203-92-5	0,0	0,0
Kohlenwasserst.	Alkan- C16	C16 Alkan; Hexadecan	544-76-3	18,1	18,1
Kohlenwasserst.	Alkan- C18	C18 Alkan; Octadecan	593-45-3	28,0	28,0
Methylester	Edenor ME C16 98	C16 Fettsäuremethylester	112-39-0	30,6	30,6
Methylester	Edenor Me St 1	C16-18-Fettsäuremethylester Gemisch	85586-21-6	25,0	27,0
Methylester	Edenor ME C18 98	C18 Fettsäuremethylester	112-61-8	37,8	37,8
Methylester	Edenor MEHTi	Talgfettsäuremethylester-gehärtet	68815-18-9	28,0	28,0
Monoglycerid	Monoglycerid C18:1	C18:0 Monoglycerid; Octadecensäuremonoglycerid	123-94-4	35,0	35,5
Monoglycerid	Edenor GMO	C18:1 Monoglycerid; Ölsäuremonoglycerid	25496-72-4	5,0	5,0
Monoglycerid	Monoglycerid C6	C6 Monoglycerid; Hexansäuremonoglycerid	26402-23-3	19,4	19,4
Monoglycerid	Monoglycerid C8	C8 Monoglycerid; Octansäuremonoglycerid	26402-26-6	19,4	19,4

Klasse	Cognis Handelsname	Chem. Name	CAS	ERP min °C	ERP max °C
Triglycerid	Triglycerid C8	C8 Triglycerid; Octansäuretriglycerid	538-23-8	8,3	8,3
Triglycerid	Kokosöl raffiniert	Kokosnussöl	8001-31-38	21,0	25,0
Triglycerid	Palmkernöl raffiniert	Palmkernöl raffiniert	8023-79-8	24,0	30,0
Triglycerid	Triglycerid C18:1	C18:1 Triglycerid; Octadecensäuretriglycerid, Glycerintriöleat	122-32-7	5,5	5,5
Triglycerid.	Triglycerid C22:1	C 22:1 Triglycerid; Docosensäuretriglycerid ; Triglycerin-Erucate	137398-69-7	30,0	30,0
Triglycerid+ EO	Crovol PK 70	Palmkernöl-ethoxyliert	124046-52-2	18,0	22,0
PEG	Polydiol-600	Polyethylenglykol	25322-68-3	22,0	22,0
PEG	Emerest 2661	Polyethylenglykol-600-monolaurat	61791-29-5	14,0	14,0
Salz	Collector SCO 40	Alkylsulfosuccinat-Natrium-Ammonium-Salz	147993-66-6	4,0	4,0
Salz	TexaponLS 35	Fettalkoholsulfat-Natrium-Salz	85586-07-8	15,0	15,0
Salz	EWPOL 7902NaC12	Natriumlaurat	629-25-4	23,0	23,0

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren organischen Verbindungen können jeweils Einzel eingesetzt werden. Es ist jedoch erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn beispielsweise Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Verbindungen eingesetzt werden.

- 5 Besonders vorteilhaft ist es Gemische mit einer Zusammensetzung einzusetzen, die eine Art "Eutektikum" bilden.

Bei der Zusammensetzung eines solchen "Eutektikums" bilden sich beim Erstarren Kristalle mit der selben Zusammensetzung wie die Schmelze aus. Es kommt beim Erstarren zu keiner Verschiebung der Kettenlängenzusammensetzung in den Kristallen im Vergleich zur Schmelze. Beim Aufschmelzen eines Gemisches mit "eutektischer Zusammensetzung" ist die Schmelztemperatur während der gesamten Zeit des Phasenwechsels konstant. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann beim Aufschmelzen eines Gemisches mit "eutektischer Zusammensetzung", das in einem PCM-Schwamm eingeschlossen ist, während der gesamten Zeit des Kühlvorgangs mit gleichbleibender Kühltemperatur ge-  
15 kühlt werden.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird beispielsweise ein Fettsäuregemisch mit "eutektischer Zusammensetzung" aus 72 mol-% Caprinsäure und 28 mol-% Laurinsäure eingesetzt. Der Schmelzpunkt eines solchen "eutektischen" Gemisches beträgt  
20 21°C, während die Schmelzpunkte der reinen Säuren bei 31,3 bzw. 44,2 °C liegen.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als organische Verbindungen Fettalkohole, insbesondere ein Fettalkohol mit 12 Kohlenstoffatomen (Schmelzpunkt: 24°C) eingesetzt.  
25

Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als organische Verbindungen Gemische aus Fettalkoholen, insbesondere ein Gemisch enthaltend einen Fettalkohol mit 12 Kohlenstoffatomen (Schmelzpunkt: 24°C) und einen Fettalkohol mit 14 Kohlenstoffatomen (Schmelzpunkt: 38°C) eingesetzt. Vorzugsweise wird ein Massenverhältnis von Verbindungen mit 12 Kohlenstoffatomen zu Verbindungen mit 14 Kohlenstoffatomen von 90 zu 10 bis 40 zu 60 % eingesetzt.  
30

Die oben genannten organischen Verbindungen wirken im Rahmen der vorliegenden Erfindung als so genannte Phasenwechselmaterialien (phase change materials, PCM). Diese so genannten PCM führen bei Erwärmung sowohl die latente Wärme als auch die Schmelzwärme des PCM ab. Es hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung herausgestellt, dass die oben genannten, auf Basis von natürlichen nachwachsenden Rohstoffen ausgewählten PCM eine geringe Volumenänderung beim Phasenwechsel und eine hohe Schmelzwärme aufweisen. Durch die bei den oben genannten Gemischen häu-  
35

fig zu findenden Schmelzpunktdepressionen eignen sie sich besonders gut zur Herstellung von maßgeschneiderten Produkten im Hinblick auf die Abführung von Wärme. Darüber hinaus sind die genannten Stoffe in der Regel nicht toxisch und äußerst umweltverträglich, so dass auch das Austreten einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung aus einer im Rahmen des weiteren Textes beschriebenen  
5 Vorrichtung weder dem behandelnden Objekt oder einem damit behandelten Patienten noch der Umwelt schadet.

Die Auswahl geeigneter organischer Verbindungen wurde im vorliegenden Fall im Hinblick auf eine Kühlung von menschlichen Körperteilen entsprechenden Temperaturbereich getroffen. Es ist jedoch für  
10 den Fachmann klar, dass bei unterschiedlichen zu kühlenden Objekten unterschiedliche bevorzugte Kühlbereiche existieren und entsprechend eine andere Auswahl an organischen Verbindungen getroffen werden kann. Die oben beschriebenen und als bevorzugt dargestellten organischen Verbindungen sollen daher im Rahmen des vorliegenden Textes keine beschränkende Wirkung dahingehend entfalten, dass der Gegenstand der vorliegenden Erfindung ausschließlich mit diesen organischen Verbindungen durchgeführt werden kann. Es liegt im Rahmen des Fachwissens des Fachmanns für einen  
15 anderen Einsatzzweck, beispielsweise eine Kühlung bei niedriger oder bei höherer gewünschter Durchschnittstemperatur, eine andere organische Verbindung oder ein Gemisch anderer organischer Verbindungen einzusetzen, welche einen Schmelzpunkt im entsprechenden gewünschten Bereich aufweisen.

20 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden die oben beschriebenen PCM-Schwämme mit einem entsprechenden Gel als kontinuierliche Phase vermischt.

Das Mischungsverhältnis kann dabei innerhalb eines weiten Bereiches liegen. Beispielsweise kann das  
25 Verhältnis von kontinuierlicher Phase zu diskontinuierlicher Phase etwa 1:100 bis 100:1 betragen. Da die Wärmeabfuhr aus einem zu kühlenden Objekt bzw. die Wärmeabfuhrkapazität mit zunehmendem Anteil an diskontinuierlicher Phase, nämlich dem PCM, zunimmt, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, einen möglichst hohen Anteil an PCM in einer entsprechenden Zusammensetzung einzusetzen. Vorzugsweise werden daher Zusammensetzungen eingesetzt, die ein Verhältnis von  
30 kontinuierlicher zu diskontinuierlicher Phase von höchstens etwa 1:1, vorzugsweise etwa 1: 9 bis 1:20, beispielsweise etwa 1:10 bis etwa 1:15 aufweisen.

Die im Rahmen einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzten PCM-Schwämme lassen sich grundsätzlich auf beliebige Weise herstellen, sofern die Struktur und Partikelgröße, wie sie oben  
35 beschrieben wurde, erzielt wird.



Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen PCM-Schwämme durch Vertropfung eines das strukturgebende Polymere und die organische Verbindung enthaltenden, flüssigen Gemisches in ein Fällbad erhalten.

- 5 Zur Vertropfung geeignete Zusammensetzungen enthalten dabei mindestens Wasser sowie mindestens ein strukturgebendes Polymer und mindestens eine organische Verbindung mit einem Schmelzpunkt in einem Bereich von etwa 0 bis etwa 50°C.

Da die im Rahmen der erfindungsgemäß einsetzbaren PCM-Schwämme eingesetzten organischen Verbindungen eine äußerst geringe Wasserlöslichkeit bzw. keine Wasserlöslichkeit aufweisen, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bei der Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren PCM-Schwämme vorteilhaft, wenn das zu vertropfende Gemisch in Form einer Emulsion vorliegt. Geeignete vertropfbare Gemische enthalten daher im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens mindestens einen Emulgator. Als Emulgatoren eignen sich beispielsweise Tenside wie

10 Alkylethoxylate, Monoglyceride, Alkylpolyglycoside, Seifen, Alkylbenzolsulfonate, sekundäre Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfettsäuren, Alkyl- und/oder Alkenylsulfate, Alkylethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Fettalkohol(ether)phosphate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ether-

15 carbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglykoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

25

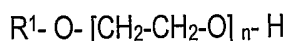
Bevorzugt werden als Emulgatoren Tenside, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylethoxylaten, Monoglyceriden, Alkylpolyglycosiden oder Seifen, insbesondere Fettalkohol-Ethoxylate, Fettalkoholsulfate, sekundäre Alkansulfonate und lineare Alkylbenzolsulfonate eingesetzt.

30

#### **Alkylethoxylate:**

Unter Alkylethoxylaten, die auch häufig als Fettalkoholethoxylate bezeichnet werden, werden die Ethoxylierungsprodukte primärer oder verzweigte Alkohole verstanden, die der Formel (I) folgen.

35



(I)

in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, 18:1 und 18:2 Kohlenstoffatomen steht. Es werden vorzugsweise Fettalkoholethoxylate mit 1 bis 40 vorzugsweise 20 -30 Ethylenoxideinheiten eingesetzt.

- 5 Typische Beispiele für Alkylethoxylate, die im Sinne der Erfindung vorzugsweise als Emulgatoren Anwendung finden können, sind die Ethoxylierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, sowie deren technischen Gemischen, die durch Hydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Fettsäuren oder Triglyceriden erhalten werden; sowie von verzweigten Alkoholen aus  
10 Oxosynthesen.

Insbesondere werden als Emulgatoren Gemische aus Cetylalkohol-ethoxylat mit Stearylalkohol-Ethoxylat oder mit Oleylalkohol-Ethoxylat mit 20 -30 Ethoxylgruppen eingesetzt.

15

### Alkylbenzolsulfonate:

Geeignete Alkylbenzolsulfonate folgen vorzugsweise der Formel (II),



- in der R<sup>2</sup> für einen verzweigten, vorzugsweise jedoch linearen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Vorzugsweise werden Dodecylbenzolsulfonate,  
25 Tetradecylbenzolsulfonate, Hexadecylbenzolsulfonate sowie deren technische Gemische in Form der Natriumsalze eingesetzt.

### Seifen:

30

Unter Seifen sind schließlich Fettsäuresalze der Formel (III) zu verstehen,



- 35 in der R<sup>3</sup>CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und wiederum X für Alkali- und/oder Erdalkali, Ammonium, Alkylammonium oder Alkanolammonium steht. Typische Beispiele sind die Natrium-, Kalium-,

Magnesium-, Ammonium- und Triethanolammoniumsalze der Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Kokos- oder Palmkernfettsäure in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt.

Ebenfalls geeignet sind Partialester von Glycerin oder Sorbitan mit ungesättigten, gesättigten, linearen oder gesättigten, verzweigten Fettsäuren mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Hydroxycarbonsäuren mit 3- 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid.

Besonders geeignet sind beispielsweise Glycerin-Mono-Oleate (z.B. Edenor GMO CAS 25496-72-4), Glycerin-Di-Oleate (Edenor GMO H); Glyceryl Laurate (CAS 142-18-7 ); Glycerinmonocaprylat (CAS 26402-26-6) (alle Handelsnamen: Fa. Cognis Deutschland GmbH & Co. KG).

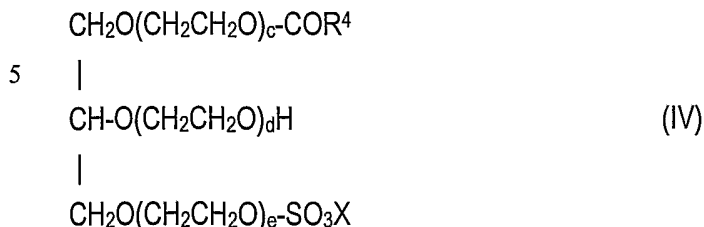
Sorbitan-ester: Sorbitan ester ethoxyliert und oder propoxyliert sowie deren Gemische

Ebenfalls geeignet sind Rizinusöle bzw. hydrierte Rizinusöle: z.B. Eumulgin B1 (CAS 68439-49-6), Eumulgin B2 (CAS 68439-49-6), Eumulgin B3 (CAS 68439-49-6), Eumulgin L (CAS 187412-42-6), Eumulgin HRE 40 ( CAS 61788-85-0), Eumulgin HRE 60 ( CAS 61788-85-0), Emulgin RO 40 (CAS 61791-12-6), Cremophor CO 40 (CAS 61788-85-0), Cremophor CO 60 (CAS 94581-01-8), Cremophor EL (CAS 61791-12-6) , Cremophor WO 7 (CAS 61788-85-0), Dehymuls HRE 7 ( CAS 61788-85-0), Arlachel 989 (CAS 94581-01-8 ), alle Handelsnamen: Fa. Cognis Deutschland GmbH & Co. KG.

### **Monoglycerid(ether)sulfate:**

Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate stellen bekannte anionische Tenside dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Üblicherweise geht man zu ihrer Herstellung von Triglyceriden aus, die gegebenenfalls nach Ethoxylierung zu den Monoglyceriden umgeestert und nachfolgend sulfatiert und neutralisiert werden. Gleichfalls ist es möglich, die Partialglyceride mit geeigneten Sulfatierungsmitteln, vorzugsweise gasförmiges Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure umzusetzen [vgl. EP 0561825 B1, EP 0561999 B1 (Henkel)]. Die neutralisierten Stoffe können – falls gewünscht – einer Ultrafiltration unterworfen werden, um den Elektrolytgehalt auf ein gewünschtes Maß zu vermindern [DE 4204700 A1 (Henkel)]. Übersichten zur Chemie der Monoglyceridsulfate sind beispielsweise von A. K. Biswas et al. in J.Am.Oil.Chem.Soc. 37, 171

(1960) und F. U. Ahmed J.Am.Oil.Chem.Soc. 67, 8 (1990) erschienen. Die im Sinne der Erfindung einzusetzenden Monoglycerid(ether)sulfate folgen der Formel (IV),



10 in der  $\text{R}^4\text{CO}$  für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, c, d und e in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10, und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht. Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete Monoglycerid(ether)sulfate sind die Umsetzungsprodukte von Laurinsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Ölsäuremonoglycerid und Talgfettsäuremonoglycerid sowie deren Ethylenoxidaddukte mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure in Form ihrer Natriumsalze.

#### Alkansulfonate:

20 Alkansulfonate lassen sich in primäre und sekundäre Alkansulfonate einteilen. Darunter versteht man Verbindungen der Formel (V),



25 wobei bei primären Alkansulfonaten  $\text{R}^5$  für Wasserstoff und  $\text{R}^6$  für einen Alkylrest mit nicht mehr als 50 Kohlenstoffen steht. Bevorzugt sind die sekundären Alkansulfonate.

Neben den oben genannten Emulgatoren können zur Vertropfung geeignete Zusammensetzungen noch weitere Inhaltsstoffe enthalten. Ein weiterer geeigneter Inhaltsstoff ist beispielsweise ein Co-Emulgator oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Co-Emulgatoren. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um niedermolekulare nichtionische Verbindungen, beispielsweise um Fettsäuremonoethanolamid. Weitere geeignete Co-Emulgatoren sind beispielsweise Fettsäureisopropanolamid, Fettsäurediethanolamid.

35 Als Fettsäuren werden dabei Fettsäuren der Kettenlänge C10 bis C12, beispielsweise Kokosfettsäuren oder Talgfettsäuren eingesetzt..

Als weitere Zusatzstoffe eignen sich grundsätzlich polymere Verbindungen, welche zu einer Regelung der Viskosität der zu vertropfenden Emulsion beitragen können. Geeignet sind hier beispielsweise nichtionische, wasserlösliche Polymerverbindungen wie Polyethylenglykol oder Polyvinylalkohol. Besonders geeignet ist dabei Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von etwa 150 bis etwa 1000. Ebenfalls geeignet sind kurzfasrige Cellulosen sowie Polyacrylate mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 30000 sowie die Alkalisalze von Maleinsäure/Acrylsäure Copolymeren.

Ebenfalls zur Regelung der Viskosität und als Vernetzungsmittel geeignet sind kationische Polymere. Unter „kationischen Polymeren“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung polymere Verbindungen verstanden, die eine oder mehrere Aminogruppen aufweisen, die beispielsweise durch Protonierung oder Quarternisierung in kationische Gruppen überführt werden können. Besonders geeignet sind in diesem Zusammenhang im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen wie Chitosan.

Weiterhin als Bestandteil einer zu vertropfenden Emulsion geeignet sind niedermolekulare Verbindungen, welche das Viskositäts- bzw. Fließverhalten der Emulsion regeln. Besonders geeignet ist hierbei Glycerin.

Weiterhin als Bestandteil einer zu vertropfenden Emulsion geeignet sind den pH-Wert regelnde Verbindungen. Es ist im vorliegenden Fall bevorzugt, wenn der pH-Wert der zu vertropfenden Emulsion im Bereich von pH 4 bis 7, vorzugsweise innerhalb des Bereiches von etwa 4,3 bis 5 liegt. Zum Einstellen des pH Wertes können z.B. verdünnte Salzsäure, Essigsäure oder Glutarsäure eingesetzt werden.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist eine zu vertropfende Emulsion beispielsweise etwa folgende Zusammensetzung auf:

- etwa 50 bis etwa 90 Gew.-%, insbesondere etwa 65 bis etwa 75 Gew.-% Wasser
- etwa 0,2 bis etwa 4 Gew.-%, insbesondere etwa 0,5 bis etwa 2,5 Gew.-% eines strukturgebenden Polymeren, insbesondere Natrium-Alginat
- etwa 10 bis etwa 40 Gew.-%, insbesondere etwa 15 bis etwa 40 Gew.-% einer organischen Verbindung mit einem Schmelzpunkt zwischen etwa 0 und etwa 50 °C oder eines Gemisches aus zwei oder mehr solcher Verbindungen, wobei das Gemisch einen Schmelzpunkt innerhalb des oben Bereiches aufweist,
- etwa 0 bis etwa 25 Gew.-%, insbesondere etwa 5 bis etwa 15 Gew.-% eines Viskositätsreglers aus der Gruppe der nichtionischen polymeren Verbindungen, insbesondere Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von etwa 100 bis etwa 500,
- etwa 0,1 bis etwa 1,5 Gew.-%, insbesondere etwa 0,2 bis etwa 0,8 Gew.-% eines Emulgators,
- etwa 0,05 bis etwa 0,7, insbesondere etwa 0,1 bis etwa 0,4 Gew.-% eines Co-Emulgators,
- 0 bis etwa 2 Gew.-% eines kationischen Polymeren, insbesondere Chitosan und

- 0 bis etwa 15 Gew.-% Glycerin.

Die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Emulsionen werden mit Hilfe der oben genannten Verbindungen auf eine Viskosität von etwa 20 bis etwa 500 mPas, insbesondere von etwa .50 bis etwa 150 mPas eingestellt.

Zur Herstellung von regelmäßig geformten Tropfen mit einer engen Größenverteilung kann dem Strom der Organisch/Wässrigen-Emulsion zusätzlich eine Frequenz aufgeprägt werden. Die Aufprägung der Frequenz kann durch eine vibrierende Membran, eine vibrierende Platte, pulsierendem Aufgabestrom, ein elektrisches Feld oder ein Schallfeld erfolgen.

Die gemäß dem oben beschriebenen Verfahren gebildeten Tropfen werden zur Ausbildung der erfindungsgemäß eingesetzten PCM-Schwämme in ein Fällbad eingetragen. Geeignete Fällbäder enthalten mindestens ein, zwei- oder mehrwertiges Kation. Grundsätzlich geeignet sind alle mehrwertigen Kationen, die mit dem in der Emulsion enthaltenen, strukturgebenden Polymeren eine ausreichend feste ionische Bindung ausbilden, um das strukturgebende Polymere zu vernetzen. Besonders geeignet sind dabei mehrwertige Metallionen, insbesondere die Kationen der Metalle der zweiten und dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente. Vorzugsweise werden als Metallionen Magnesiumionen, Calciumionen oder Aluminiumionen eingesetzt.

Beim Eintrag der vertropften Emulsion in das Fällbad wird das in der Emulsion enthaltene strukturgebende Polymere durch die in dem Fällbad enthaltenen mehrwertigen Kationen vernetzt. Die Vernetzung erfolgt durch Ausbildung ionischer Bindungen zwischen den im strukturgebenden Polymeren enthaltenen Säuregruppen, insbesondere den Carboxylgruppen und den Kationen. Besonders geeignet ist die Kombination aus Säuregruppen im strukturgebenden Polymeren und Calcium oder Magnesiumionen als Kationen im Fällbad.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält ein geeignetes Fällbad etwa 0,1 bis etwa 3 Gew.-% eines Salzes eines mehrwertigen Metallkations. Besonders geeignet sind dabei die Chloride. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält ein geeignetes Fällbad etwa 0,7 bis etwa 1,5 Gew.-% eines entsprechenden Salzes, insbesondere 0,7 bis etwa 1,2 Gew.-% Calciumchlorid. Beim Eintropfen der Emulsion in das Fällbad tritt aufgrund des osmotischen Gefälles zwischen dem Tropfeninneren und dem den Tropfen umgebenden Fällbad ein Schwammbildungseffekt ein. Ursprünglich im Tropfeninneren enthaltenes Wasser diffundiert aus dem Tropfeninneren in das umgebende Fällbad, wodurch eine Schwammstruktur ausgebildet wird. Gleichzeitig wird jedoch durch den Zutritt der mehrwertigen Kationen, insbesondere durch den Zutritt von Calciumionen eine Vernetzung des strukturgebenden Polymeren und damit eine Verfestigung des Schwammgerüsts erzielt.

Um die Handhabbarkeit des Fällbades zu verbessern und die Entnahme der PCM-Schwämme aus dem Fällbad zu erleichtern, wird dem Fällbad im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein die Viskosität erhöhendes Mittel zugesetzt. Vorzugsweise handelt es sich bei einem  
5 derartigen die Viskosität erhöhenden Mittel um ein Polyalkylenglykol, insbesondere um ein wasserlösliches Polyalkylenglykol, vorzugsweise Polyethylenglykol. Geeignete Polyethylenglykole weisen ein Molekulargewicht von etwa 100 bis etwa 1000 auf.

Um möglichst gleichmäßige Tropfenform zu erzielen und ein Verschmelzen von Tropfen miteinander  
10 im Fällbad zu verhindern ist eine schnelle Vernetzung der Tropfenoberfläche im Fällbad wünschenswert. Damit also einzelne Tropfen nicht nur teilweise in das Fällbad eintauchen und damit ein Teil der Tropfenoberfläche nicht schnell genug vernetzt wird, wirkt es sich auf das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft aus, wenn das Fällbad in Bewegung ist. Um eine Bewegung des Fällbads zu gewährleisten, eignen sich übliche Methoden, beispielsweise ein einfaches Rühren des Fällbads oder ein Umpumpen  
15 in einem geeigneten Behälter. In einem solchen Fall bietet es sich an, das erfindungsgemäße Verfahren als Batch-Verfahren zu betreiben.

Es ist jedoch ebenso möglich, und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich zu betreiben. Hierzu werden die einzelnen Tropfen in einen Strom  
20 einer Fällbadlösung eingetragen, welche sich auf ein zur Entnahme der PCM-Schwämme geeignetes Vorrichtungselement hin bewegt. Entsprechende Strömungen der Fällbadlösung können beispielsweise durch den Einsatz von Pumpen und ein damit verbundenes Umpumpen der Fällbadlösung erreicht werden.

Die Verweilzeit der Tropfen im Fällbad wird im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung so eingestellt, dass die Verweildauer der Tropfen im kontinuierlichen Fällbad insgesamt etwa 0,5 bis etwa 50 Sekunden, insbesondere etwa 1 bis etwa zehn Sekunden beträgt.

Grundsätzlich ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich, die oben beschriebene  
30 Ausgestaltung des Fällbads so zu dimensionieren, dass die gebildeten PCM-Schwämme durch geeignete Verfahren, beispielsweise durch Filter oder Siebe oder andere Fest-Flüssig-Trennapparate, aus dem Fällbadstrom entnommen werden können.

Besonders geeignet zum Austrag der PCM-Schwämme sind jedoch beispielsweise schräge Förderbänder.  
35 der. Es ist möglich, die PCM-Schwämme durch ein kombiniertes Filtrier-Wasch-Entwässerungsverfahren überwiegend von anhaftenden Resten des Fällbads zu befreien. Hierzu wird zuerst die Suspension aus Fällbad und PCM-Schwämmen in einer ersten Zone von der Hauptmenge

an Fällbad abgetrennt.. Das abgetrennte Fällbad wird gesammelt und der Vertropfungszone wieder zugeführt.

5 Anschließend durchlaufen in einer zweiten Zone die PCM-Schwämme auf dem Filterband eine Waschzone, wobei sie mit Wasser, beispielsweise mit Leitungswasser oder demineralisiertem Wasser, gewaschen werden.

10 In einem abschließenden Schritt kann das Filterband beispielsweise eine Entwässerungszone durchlaufen, in der die PCM-Schwämme beispielsweise durch Anlegen von Vakuum auf der Unterseite des Filterbandes von Restmengen an Fällbadflüssigkeit befreit werden.

15 Es hat sich jedoch zusätzlich als vorteilhaft herausgestellt, wenn die PCM-Schwämme noch für einen grob definierten Zeitraum im wesentlichen ruhen und weiter vernetzen können. Dazu werden die vom kontinuierlichen Fällbad abgetrennten PCM-Schwämme in ein sogenanntes „Ruhebecken“ überführt. In Gegenwart von Calciumionen läuft die Vernetzung der PCM-Schwämme weiter ab. Gleichzeitig wird das Wasser, das noch in den PCM-Schwämmen enthalten ist, durch osmotischen Druck aus den PCM-Schwämmen entfernt. Die mechanische Stabilität der PCM-Schwämme nimmt im Ruhebecken zu. Die Verweildauer im Ruhebecken beträgt an dieser Stelle vorzugsweise 0,2 bis 5 Stunden.

20 Die erfindungsgemäß hergestellten PCM-Schwämme eignen sich grundsätzlich als Bestandteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zum Einsatz in Vorrichtungen, mit denen Objekte kontrolliert temperiert werden können. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen PCM-Schwamms als Bestandteil von Zusammensetzungen zur kontrollierten Temperierung durch Phasenwechsel (PCM).

25 Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung wird im Rahmen einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Bestandteil einer Vorrichtung zur kontrollierten Temperierung eines Objekts durch Phasenwechsel eingesetzt. Geeignete Vorrichtungen weisen dabei mindestens einen Behälter auf, der eine erfindungsgemäße Zusammensetzung aufnehmen kann.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch eine Vorrichtung zur kontrollierten Temperierung eines Objekts durch Phasenwechsel, mindestens umfassend einen Behälter zur Aufnahme einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

35 Im Rahmen einer erfindungsgemäße Vorrichtungen geeigneten Behälter kann grundsätzlich einen beliebigen Aufbau aufweisen. Die Zahl der einzelnen Behälter pro erfindungsgemäßer Vorrichtung ist im wesentlichen unbegrenzt und im Hinblick auf die gewünschte Einsatzform der Vorrichtung durch den Fachmann problemlos abzustimmen. Im Hinblick auf einen möglichst flexiblen Einsatz einer solchen



Vorrichtung bei Objekten mit unterschiedlichster Raumform hat es sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, wenn der Behälter eine gewisse Flexibilität aufweist, um sich entsprechenden Raumformen anzupassen. Die Flexibilität eines entsprechenden Behälter kann dabei prinzipiell in Richtung einer jeden Raumachse des Behälters im wesentlichen gleich groß sein oder nur geringfügige Unterschiede aufweist. Es ist jedoch erfindungsgemäß ebenso vorgesehen, dass ein entsprechender Behälter in Richtung unterschiedlicher Raumachsen des Behälters eine unterschiedliche Flexibilität aufweist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Vorrichtung, bei welcher der Behälter mindestens eine der nachfolgenden Eigenschaften aufweist:

- a) der Behälter ist flexibel,
- b) der Behälter ist allseitig geschlossen,
- c) der Behälter weist zwei oder mehr getrennte oder miteinander in flüssiger Kommunikation stehende Kammern auf,
- d) der Behälter besteht aus einem organischen polymeren Material.
- e) Das äußere Behältermaterial wird durch eine Folie gebildet.

Grundsätzlich kann eine erfindungsgemäße Vorrichtung einen Behälter aufweisen, der an einer oder mehreren Seiten offen ist. Es ist jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn der Behälter zur Verhinderung des Austritts der erfindungsgemäßen Zusammensetzung allseitig geschlossen ist.

Die Raumform eines Behälters, wie er im Rahmen einer erfindungsgemäße Vorrichtung eingesetzt werden kann, ist im wesentlichen beliebig und kann beispielsweise an einen gewünschten Zweck im Hinblick auf die Kühlung eines spezifischen Objekts oder eines spezifischen Objekttyps angepasst werden. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform weist ein entsprechender Behälter jedoch eine grundsätzlich in zwei Raumrichtungen ausgedehnte Raumform auf. Dem steht nicht entgegen, dass ein derartiger Behälter beispielsweise durch das Verbinden der Enden eines solchen flachen Behältertyps zu einer zylindrischen Form, einer Kegelform oder ähnlichen Raumformen ausgestaltet wird. Denkbar und im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorgesehen ist beispielsweise die Ausbildung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung mit einem im wesentlichen flächig ausgebildeten Behälter beispielsweise über Verknüpfungspunkte zu unterschiedlichsten Mantelformen und Manschetten gestaltet werden kann.

Bei einer flächigen Ausbildung eines entsprechenden Behälters hat es sich darüber hinaus bewährt, wenn ein entsprechender Behälter in mehrere Kammern aufgeteilt ist, die gegebenenfalls untereinander in flüssiger Kommunikation stehen. Bereits die Aufteilung in unterschiedliche Kammern kann ver-

hindern, dass durch Ausübung eines äußeren Drucks auf den Behälter, wie er im Anwendungsfall häufig auftritt, die Gesamte im Inneren des Behälters befindliche erfindungsgemäße Zusammensetzung an einer solchen Druckstelle verdrängt wird, wodurch partiell der Temperiereffekt ausbleibt.

5 Eine beispielhafte Ausführungsform einer Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung wird in der Zeichnung erläutert.

Fig. 1: zeigt den Schnitt durch einen mehrere Kammern aufweisenden, flächig aufgebauten Behälter. Dabei wird auf einer gegebenenfalls thermisch isolierenden Basisfolie (1) eine wellenartig geformte Deckfolie (2) aufgebracht und in den Wellentälern beispielsweise durch Schweißnähte (3) oder durch Verklebung befestigt. Der sich durch den wellenartigen Aufbau der Deckfolie ergebende Hohlraum (4) wird mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung befüllt.

10

Fig. 2: zeigt einen entsprechenden Behälter in der Aufsicht. Durch die Schweißnähte (3) werden auf dem flächig aufgebauten Behälter abwechselnd schlauchartige Hohlräume (5) gebildet, welche eine erfindungsgemäße Zusammensetzung enthalten.

15

Fig. 3: zeigt ein Anwendungsbeispiel für einen derartigen Behälter. Durch die erhöhte Flexibilität entlang der Schweißnähte (3) lassen sich entsprechende Behälter beispielsweise um Körperteile wie Arme oder Beine (6) herum anordnen und sorgen dort für eine entsprechende Temperierung.

20

Vorzugsweise wird zur Bildung des Behälters eine Folie als Schlauch verwendet. Der Schlauch wird mit der Zusammensetzung aus kontinuierlicher und diskontinuierlicher Phase gefüllt und die Kanten mit einem Schweißgerät verschweißt. Damit lassen sich Folienbeutel der unterschiedlichsten Form und Länge erhalten.

25

In einer weiteren Ausführungsform wird der Schlauch mit einer Folienverschweißvorrichtung mehrmals mit breiter Schweißfläche verschweißt. Es entsteht so ein Gebilde mit mehreren zusammenhängenden Folienbeuteln. In einer besonderen Ausführungsform wird zwischen den zusammenhängenden Beuteln eine Perforationslinie gestanzt. Dies hat den Vorteil, dass mehrere Beutel zu einem System zusammengefasst werden können. Je nach Anwendungsfall kann man zusammenhängende Beutel mühelos abtrennen und in der wie für das Anwendungssystem benötigten Form und Menge einsetzen.

30

Als Folienmaterial kann beispielsweise Polyethylen PE eingesetzt werden. Vorzugsweise wird ein LDPE mit einer Dehnung von 400-600 % verwendet. Es ist gegenüber der Zusammensetzung inert und dicht. Es kann bei 105- 115 °C verschweißt werden. PE ist auch nach dem Abkühlen auf -20 °C noch elastisch und wird nicht spröde. In einer besonderen Ausführungsform wird eine doppelschichtige Folie

35

aus Polyethylen und Polypropylen PP bzw. PET verwendet. Dabei ist PE die innenliegende Folie, die Kontakt zur erfindungsgemäßen Zusammensetzung aufweist. Das PP bzw. PET-Schicht bildet die elastische Außenschicht, die beim Verschweißen der Innenschicht nicht verschweißt wird. Diese Schicht ist dicht und chemikalienbeständig. Die Außenschicht aus PP bzw. PET kann mit Etiketten  
5 beklebt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert.

### Beispiele

5

#### Beispiel 1:

10 In einer wässrige Lösung mit 0,7% Natriumalginat, 5% Polyethylenglykol 200 und 0,25% Cetylstearylal-  
kohol+20EO wurden 30% Fettalkohol bei 50 °C dispergiert. 500 g dieser Lösung wurden in ein Fällbad  
mit 1% CaCl<sub>2</sub> und 5% Polyethylenglykol 200 vertropft. Dabei bildeten sich 250g PCM-Schwämme mit  
einem Durchmesser von 1-2 mm. Die PCM-Schwämme wurden mit einem Sieb abfiltriert. Die PCM-  
Schwämme ließen sich auch größeren äußeren Drücken aussetzen, beispielsweise zwischen den Fin-  
gern, ohne zu zerfließen oder sich zu zerteilen.

15 Die PCM-Schwämme wurden mit 10 Gew.-% eines viskosen Gels auf Basis von Wasser, Glycerin und  
Polyacrylat (Hispagel 200, Fa. Cognis, Deutschland) vermischt, in einen mit Kammern ausgestatteten  
Folienbeutel eingefüllt und verschweißt. Man erhielt so einen folienartigen Behälter mit den Abmaßen  
150 mm \* 250 mm. Als Folienbeutel wurde ein handelsüblicher Beutel aus Polyethylen zur Herstellung  
von Eiswürfeln benutzt. Durch die Kombination von viskosen Gels und PCM-Schwämmen können sich  
20 die PCM-Schwämme innerhalb der Kammern verschieben. So werden in der Regel nur geringe me-  
chanische Kräfte auf die PCM-Schwämme übertragen. Der Folienbeutel ist nicht starr, sondern kann  
sich flexibel im wesentlichen jeder Form anpassen.

25 Das so erhaltene PCM-Pad wurde über Nacht bei 10 °C gekühlt. Die Wärmeübertragung wurde an  
einem Glaskühler getestet. Durch den Glaskühler strömte Wasser mit einer Temperatur von 34 °C. Das  
Kühlerrohr wurde mit dem Pad umwickelt und die Oberfläche mit einem Tuch isoliert. Die Temperatur  
an der Grenzfläche zwischen Kühlerrohr und Pad stieg innerhalb von drei Stunden von 14 °C auf 31,5  
°C an. Auf der dem Kühlerrohr abgewandten Seite des PCM-Pads blieb die Temperatur zunächst etwa  
0,5 h bei 17 °C konstant (Erweichungsbereich des Gels). Anschließend stieg die Temperatur auf die  
30 Schmelztemperatur des Fettalkohols an (24 °C) und wurde dort etwa 1 h konstant gehalten, bis der  
gesamte Fettalkohol geschmolzen war. Insgesamt konnte über 3 h ein kühlender Effekt beobachtet  
werden.

#### 35 Beispiel 2:

In einer wässrige Lösung mit 1 % Natriumalginat und 0,6 % Oleylcetylalkohol+30EO wurden 18 % Fett-  
alkohol C12 und 7 % Fettalkohol C14 bei 85 °C dispergiert. 547 g/h dieser Lösung wurden in ein 15 °C

warmes Fällbad mit 1%  $\text{CaCl}_2$  vertropft. Die PCM-Schwämme wurden mit einem Sieb abfiltriert. Es wurden 565 g/h feuchte PCM-Schwämme mit einem Durchmesser von 2,5 - 3 mm zurückgewogen.

5 Die PCM-Schwämme wurden in einen Ruhebecken mit 0,6 %  $\text{CaCl}_2$  überführt. Nach 3 Tagen bei 20 °C waren die PCM-Schwämme auf 1,7 - 2 mm geschrumpft. Dies bedeutet eine Volumenabnahme durch Verdrängen des Wassers von 70 %. Ein Austreten des Fettalkohols wurde während des Schrumpfens nicht beobachtet. Damit enthält der PCM-Schwamm im wesentlichen nur noch organisches Phasenwechselmaterial und strukturgebendes Polymeres.

10 Die PCM-Schwämme ließen sich auch größeren äußeren Drücken von 12 N/cm<sup>2</sup> aussetzen, beispielsweise zwischen den Fingern, ohne zu zerfließen oder sich zu zerteilen.

15 Die PCM-Schwämme wurden im DSC (differential scanning calorimetric) mit Glycerin als kontinuierliche Phase hinsichtlich ihres Schmelzverhaltens untersucht. Dabei wurde sie 4 mal zwischen -minus 60 und 55 °C erwärmt und wieder abgekühlt. Die DSC Messung über die Phasenwechsel Temperatur ist sowohl beim Erwärmen als auch beim Abkühlen viermal reproduzierbar. Die Probe zeigt eine Phasenwechseltemperatur von 19 bis 22 °C mit einem scharfen Schmelzpeak von 34-35 kJ/kg.

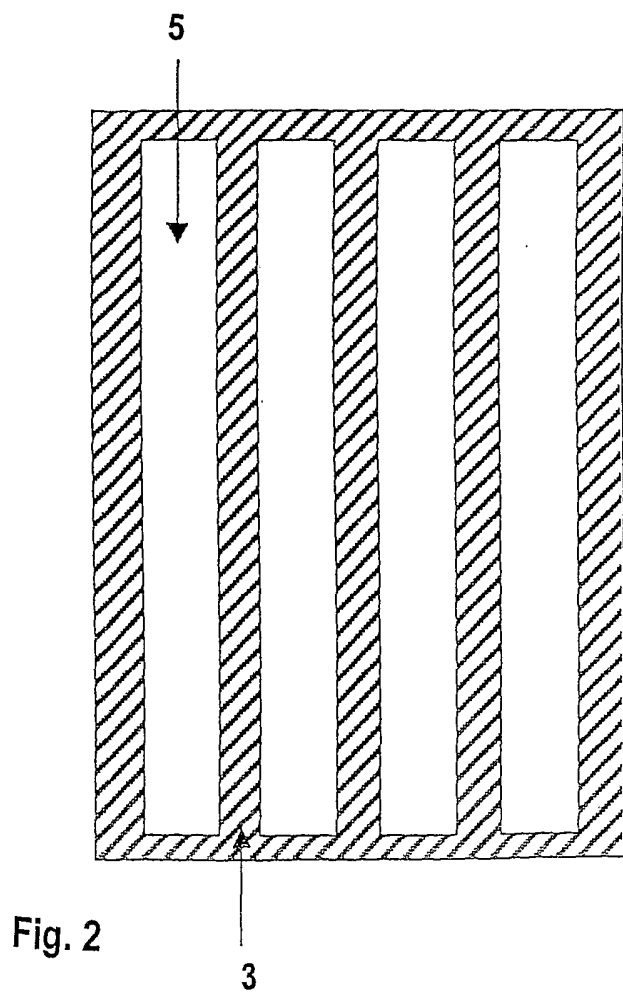
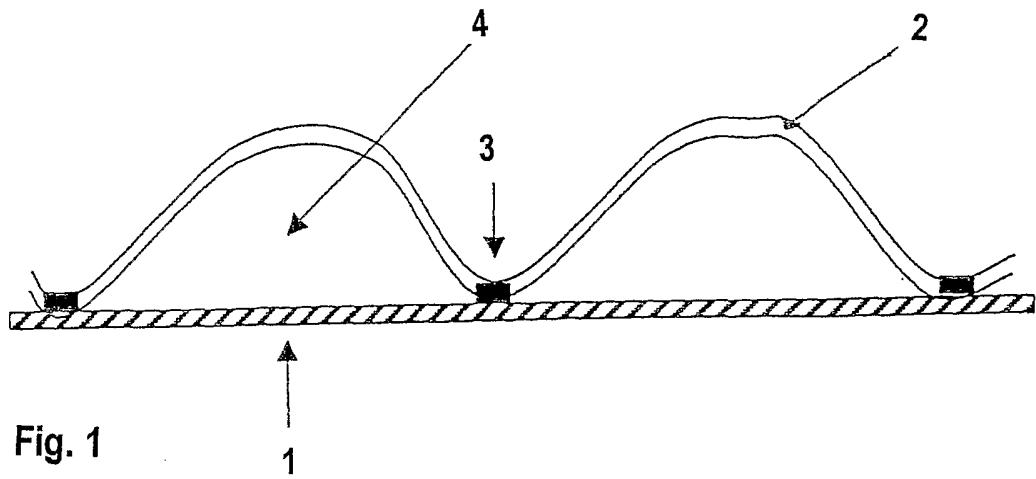
20 Die PCM-Schwämme wurden mit 7 Gew.-% eines viskosen Gels auf Basis von Wasser, Glycerin und Polyacrylat (Hispagel 200, Fa. Cognis, Deutschland) vermischt, in einen Folienbeutel eingefüllt und verschweißt. Man erhielt so einen Behälter mit den Abmaßen 100 mm \* 100 mm. Als Folienbeutel wurde eine handelsübliche Folie verwendet, wie sie mit Haushaltsfolienweißgeräten vertrieben wird. Der Folienbeutel ist auch nach Abkühlen im Eisschrank bzw. in dessen Gefrierfach nicht starr, sondern kann sich sowohl im kalten als auch im warmen Zustand flexibel im wesentlichen jeder Form anpassen.

25

### "Patentansprüche"

1. Zusammensetzung mit mindestens einer kontinuierlichen und mindestens einer diskontinuierlichen Phase, umfassend eine innerhalb eines Temperaturbereichs von  $-10$  bis  $50$  °C flüssige oder zumindest plastisch verformbare kontinuierliche Phase und eine in der kontinuierlichen Phase vorliegende teilchenförmige diskontinuierliche Phase, wobei die diskontinuierliche Phase als Phasenwechselmaterial (PCM) mindestens 10 Gew.-% einer organischen Verbindung mit einem Schmelzpunkt in einem Bereich von  $0$  bis  $50$  °C und mindestens eine strukturgebende polymere Verbindung enthält.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass organischen Substanzen eingesetzt werden, die sich auf Basis von natürlichen, nachwachsenden Rohstoffen auf Basis pflanzlicher oder tierischer Fette und Öle erhalten lassen und aus der Gruppe der Aldehyde; Alkanolamide; Alkylpolyglycoside; Fettsäure-Alkyl-Ester; Fettalkohole; Ocenole, Guerbetalkohole, Fettsäuren; Glycerin; ethoxyliertes Glycerin; Fettsäuremonoglyceride; Diglyceride; Triglyceride; Polyethylenglykol; Alkylsulfosuccinatsalze; Fettalkoholsulfatsalze; Salze der Fettsäuren, und ethoxylierte Triglyceride ausgewählt werden.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die diskontinuierliche Phase als strukturgebendes Polymer mindestens ein Polymeres mit anionischen Gruppen enthält.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die diskontinuierliche Phase als strukturgebendes Polymeres das Salz eines Alginats enthält.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die diskontinuierliche Phase als strukturgebendes Polymeres Natrium- oder Bariumalginat enthält.
6. Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen PCM-Schwamms, bei dem eine vertropfbare wässrige Emulsion, enthaltend, mindestens ein Säuregruppen aufweisendes Polymeres, mindestens eine nicht wasserlösliche organische Verbindung mit einem Schmelzpunkt in einem Bereich von  $0$  bis  $50$  °C und mindestens einen Emulgator, in eine wässrige Lösung eines in Bezug auf die Säuregruppen des Polymeren mindestens zweiwertigen Kations so eingetroppt wird, dass sich Tropfen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von  $0,5$  bis  $4$  mm bilden.
7. Verfahren nach Anspruch 6 **dadurch gekennzeichnet**, dass in der wässrigen Lösung als mindestens zweiwertiges Kation Calcium enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die vertropfbare wässrige Dispersion bzw. Emulsion mindestens 10 Gew.-% einer organischen Verbindung mit einem Schmelzpunkt in einem Bereich von 0 bis 50 °C enthält.
- 5
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige Lösung eines in Bezug auf die Säuregruppen des Polymeren mindestens zweiwertigen Kations während des Eintropfens bewegt wird.
- 10
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Tropfen der wässrigen Lösung eines in Bezug auf die Säuregruppen des Polymeren zweiwertigen Kations innerhalb einer Verweildauer von 0,2 s bis 2 min ausgesetzt sind.
- 15
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Tropfen aus dem Fällbad abgetrennt werden.
- 20
12. Verwendung eines nach einem der Ansprüche 7 bis 11 hergestellten teilchenförmigen PCM-Schwamms als Bestandteil von Zusammensetzungen zur kontrollierten Temperierung durch Phasenwechsel.
- 25
13. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur kontrollierten Temperierung durch Phasenwechsel.
- 30
14. Vorrichtung zur kontrollierten Temperierung eines Objekts durch Phasenwechsel, mindestens umfassend einen Behälter zur Aufnahme einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 35
15. Vorrichtung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Behälter mindestens eine der nachfolgenden Eigenschaften aufweist:
- a) der Behälter ist flexibel,
  - b) der Behälter ist allseitig geschlossen,
  - c) der Behälter weist zwei oder mehr getrennte oder miteinander in flüssiger Kommunikation stehende Kammern auf,
  - d) der Behälter besteht aus einem organischen polymeren Material.
  - e) der Behälter wird durch eine Folie gebildet.





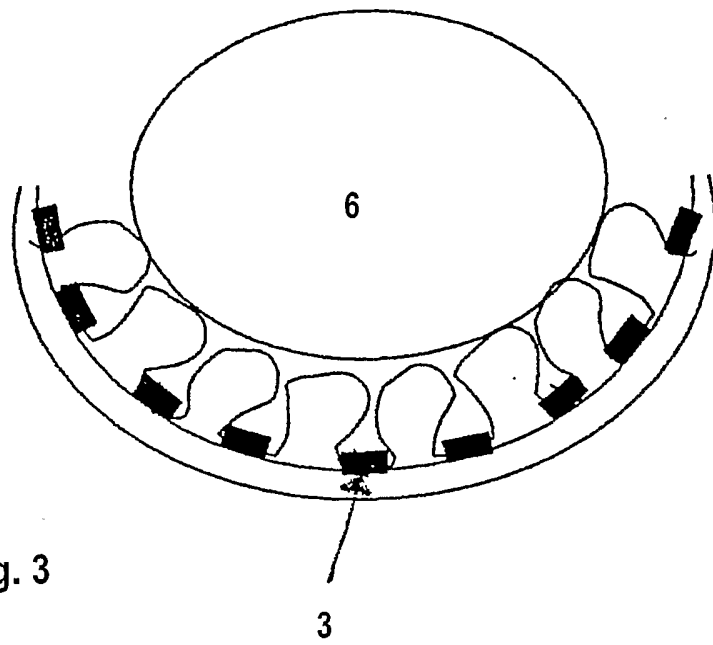


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/14595

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C09K5/06 F28D20/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09K F28D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 964 402 A (GRIM TRACY E ET AL) 23 October 1990 (1990-10-23) cited in the application	1,2, 13-15
Y	-----	3-12
Y	US 2002/061954 A1 (DAVIS DANNY ALLEN ET AL) 23 May 2002 (2002-05-23) claims; example 1	3-12
A	WO 02/062918 A (ARGILLIER JEAN-FRANCOIS ; BOUYGUES OFFSHORE (FR); HIPEAUX JEAN-CLAUDE) 15 August 2002 (2002-08-15) claims 1-6	1,6,12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such 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  19 May 2004		Date of mailing of the international search report  27/05/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Puetz, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/14595

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4964402	A	23-10-1990	AU	4188089 A	23-03-1990
			ES	2015208 A6	01-08-1990
			WO	9001911 A1	08-03-1990
-----					
US 2002061954	A1	23-05-2002	AU	9477201 A	08-04-2002
			WO	0226911 A1	04-04-2002
-----					
WO 02062918	A	15-08-2002	FR	2820426 A1	09-08-2002
			FR	2820752 A1	16-08-2002
			BR	0207028 A	17-02-2004
			BR	0207031 A	17-02-2004
			EP	1360259 A1	12-11-2003
			EP	1368414 A1	10-12-2003
			WO	02062918 A1	15-08-2002
			WO	02062874 A1	15-08-2002
-----					

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14595

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C09K5/06 F28D20/02

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C09K F28D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 964 402 A (GRIM TRACY E ET AL) 23. Oktober 1990 (1990-10-23) in der Anmeldung erwähnt	1,2, 13-15
Y	-----	3-12
Y	US 2002/061954 A1 (DAVIS DANNY ALLEN ET AL) 23. Mai 2002 (2002-05-23) Ansprüche; Beispiel 1	3-12
A	WO 02/062918 A (ARGILLIER JEAN-FRANCOIS ; BOUYGUES OFFSHORE (FR); HIPEAUX JEAN-CLAUDE) 15. August 2002 (2002-08-15) Ansprüche 1-6	1,6,12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Mai 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/05/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puetz, C

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14595

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4964402	A	23-10-1990	AU	4188089 A	23-03-1990
			ES	2015208 A6	01-08-1990
			WO	9001911 A1	08-03-1990
-----					
US 2002061954	A1	23-05-2002	AU	9477201 A	08-04-2002
			WO	0226911 A1	04-04-2002
-----					
WO 02062918	A	15-08-2002	FR	2820426 A1	09-08-2002
			FR	2820752 A1	16-08-2002
			BR	0207028 A	17-02-2004
			BR	0207031 A	17-02-2004
			EP	1360259 A1	12-11-2003
			EP	1368414 A1	10-12-2003
			WO	02062918 A1	15-08-2002
			WO	02062874 A1	15-08-2002
-----					