

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 088**

51 Int. Cl.:

F28F 21/02 (2006.01)

F28D 20/02 (2006.01)

C09K 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2013 PCT/EP2013/057396**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2013 WO13153067**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2013 E 13715213 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019 EP 2836784**

54 Título: **Método de producción de un dispositivo de almacenamiento de calor latente con material de cambio de fase y matriz de grafito**

30 Prioridad:

09.04.2012 US 201213442091

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.03.2020

73 Titular/es:

**SGL CARBON SE (100.0%)
Söhnleinstrasse 8
65201 Wiesbaden, DE**

72 Inventor/es:

**HUDLER, BASTIAN;
SCHMITT, RAINER;
FORD, BRIAN;
LANGER, WERNER y
MECHEN, SYLVIA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 749 088 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de producción de un dispositivo de almacenamiento de calor latente con material de cambio de fase y matriz de grafito

Antecedentes de la invención

5 Campo de la invención:

La invención se refiere a un método de producción de un dispositivo de conducción de calor, tal como disipadores de calor y estructuras de refrigeración similares.

10 Los materiales de cambio de fase (PCM) son capaces de almacenar energía térmica en forma de calor latente. El contenido de calor se almacena principalmente mediante la conversión del PCM de una fase a otra. La mayoría de los PCM cambian así entre una fase líquida y una fase sólida. El calor transferido dentro o fuera del PCM no cambia su temperatura; se le conoce como calor latente.

15 Los materiales de cambio de fase se utilizan cada vez más en sistemas de refrigeración para dispositivos electrónicos. Dentro de las aplicaciones electrónicas, la refrigeración de los dispositivos se realiza a través de láminas metálicas delgadas, láminas de grafito o geles conductores térmicos. Como el espacio en la aplicación es típicamente muy limitado, es necesario proporcionar la refrigeración por medio de materiales muy delgados. Para combinar un material de dispersión o conducción de calor con alguna opción de almacenamiento de calor, para proteger el sistema contra la fuga térmica, se necesita desarrollar un sistema eficiente en el espacio.

20 Además de la necesidad de dispositivos electrónicos, el mismo sistema también puede utilizarse como un tipo de elemento de refrigeración activado para sistemas de batería, donde los materiales de almacenamiento de calor se combinan con otros materiales de carbono y grafito como materiales de construcción o de disipación de calor.

25 Los materiales o estructuras adicionales se proporcionan principalmente porque los materiales de cambio de fase tienen típicamente una conductividad térmica muy baja. Como tal, es técnicamente difícil conducir el calor al PCM. Además, el PCM no es estructuralmente rígido, al menos en una de sus fases útiles. La conductividad térmica característicamente baja de los PCM puede superarse proporcionando materiales altamente conductivos adicionales, como materiales de carbono o grafito.

30 El documento US 2002/0135984 A1 describe una interfaz laminar, termoconductora, interponible, intermedia, una primera superficie de transferencia de calor y una segunda superficie de transferencia de calor opuesta para proporcionar una vía termoconductora entre ellas. El documento US 2009/0250189 A1 describe materiales de almacenamiento de energía que pueden incluir un material de cambio de fase que incluye un compuesto que contiene metal. El documento US 2008/0230203 A1 describe un material de almacenamiento térmico latente que comprende al menos dos materiales de cambio de fase y un material de grafito expandido.

35 La publicación de solicitud de patente estadounidense US 2007/0175609 A1 describe un recipiente con material de cambio de fase a granel. Una pluralidad de láminas de grafito se extiende dentro del PCM a granel para permitir un flujo de calor eficiente dentro y fuera del PCM a granel. Ese sistema es adecuado para sistemas de refrigeración a gran escala o para el intercambio de calor en general. No es posible miniaturizar el dispositivo hasta el punto de hacerlo adecuado para la refrigeración del dispositivo electrónico.

El documento de patente de Estados Unidos n.º US 7.235.301 B2 mezcla escamas de grafito en el PCM a granel para aumentar la conductividad térmica del material. La orientación de las escamas de grafito puede estar alineada en una dirección dada, para definir la mejor conductividad en la dirección más útil del producto final.

40 Actualmente, los dispositivos de almacenamiento de calor latente basados en el principio compuesto de PCM/grafito tienen un uso limitado, ya que su espesor aún no se puede reducir por debajo de ciertos límites y la estabilidad mecánica de los sistemas solo se puede asegurar con una dificultad considerable.

Breve compendio de la invención

45 Es un objeto proporcionar, de conformidad con la invención, un método de producción de un dispositivo de almacenamiento de calor latente como se describe en esta memoria. El método comprende:

colocar uno o más blancos de grafito en un espacio del reactor, teniendo el blanco de grafito una densidad dada;

precalentar el blanco de grafito a una temperatura que se encuentra por encima de la temperatura de fusión del material de cambio de fase que se va a infiltrar; el precalentamiento se efectúa en un horno de vacío;

50 aspirar el material de cambio de fase (PCM) en la fase líquida al espacio del reactor y hacer que el material de cambio de fase (PCM) se infiltre en el blanco de grafito para formar un cuerpo de grafito infiltrado que tiene una densidad que excede la densidad del blanco de grafito en al menos 3:1; y

retirar el cuerpo de grafito infiltrado del espacio del reactor.

Después de retirar el producto del reactor, se encola una lámina de cubierta de grafito en al menos una superficie del cuerpo de grafito infiltrado. Esto se hace mejor después de refrigerar y secar con adhesivo de esterilización.

5 La presente invención proporciona así un método de producción de un dispositivo de almacenamiento de calor latente que comprende:

colocar al menos un blanco de grafito (1) en un espacio del reactor, teniendo el blanco de grafito una densidad dada;

precalentar el blanco de grafito (1) a una temperatura superior a la temperatura de fusión (T_m) de un material de cambio de fase (PCM) en un horno de vacío;

10 suministrar el material de cambio de fase (PCM) en una fase líquida al espacio del reactor y hacer que el material de cambio de fase (PCM) se infiltre en el blanco de grafito (1) para formar un cuerpo de grafito infiltrado que tiene una densidad que excede la densidad del blanco de grafito en al menos 3:1; y

retirar el cuerpo de grafito infiltrado del espacio del reactor.

El material de cambio de fase (PCM) puede tener una fase sólida y la fase líquida, y la temperatura de fusión (T_m) dada.

15 El método según la invención puede comprender además encolar una lámina de cubierta de grafito sobre al menos una superficie del cuerpo de grafito infiltrado.

El método según la invención puede comprender además colocar una pluralidad de placas sustancialmente planas de blancos de grafito (1) en orden estratificado en el espacio del reactor e infiltrar una pluralidad de placas de grafito.

20 Los términos "infiltración" e "impregnación" en el contexto de esta descripción son bastante sinónimos. El término "infiltración" se refiere principalmente a las fuerzas adhesivas a nivel molecular y microscópico. El sustrato de grafito tiene perforaciones microscópicas, medidas en un dominio micrométrico y submilimétrico, y huecos en los que se extrae el PCM líquido (por ejemplo, aspirado por un fuerte vacío). El PCM, por lo tanto, no reside en un volumen masivo dentro del dispositivo.

Otras características que se consideran características de la invención se exponen en las reivindicaciones adjuntas.

25 Aunque la invención se ilustra y describe en la presente memoria como realizada en un método de producción de un dispositivo de almacenamiento de calor latente con material de cambio de fase y grafito, sin embargo, no se pretende que se limite a los detalles mostrados, ya que pueden realizarse varias modificaciones y cambios estructurales en el mismo sin salirse del alcance e intervalo de equivalentes de las reivindicaciones.

30 Sin embargo, la construcción de la invención, junto con objetos adicionales y ventajas de la misma, se entenderá mejor a partir de la siguiente descripción de la realización específica cuando se lea en relación con los dibujos adjuntos.

Breve descripción de varias vistas del dibujo

La figura 1 es una sección parcial esquemática tomada a través de una estructura compuesta de un dispositivo de almacenamiento de calor latente que se puede obtener según la invención;

35 la figura 2 es una vista esquemática que muestra un tanque de impregnación con espacios en blanco y separadores de rejilla;

la figura 3 es una tabla que hace referencia a varios ejemplos de producción de hojas de grafito infiltrado.

Descripción detallada de la invención

40 Con referencia ahora a las figuras del dibujo en detalle y primero, particularmente, a la Fig. 1 del mismo, se ve una estructura compuesta de un sustrato 11 con un recubrimiento PCM 12. El sustrato 11 es una lámina delgada de cobre (aprox. 0,1 mm) y el recubrimiento PCM 12 es un compuesto formado por una matriz portadora con microcápsulas de material de cambio de fase 13. Las cápsulas 13 están formadas por un material polimérico que encapsula una cantidad de PCM y tienen un diámetro de aprox. 5 μm . Como con la mayoría de los PCM, el material encapsulado es un material similar a la cera o parafina (por ejemplo, $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$) Tales microcápsulas están disponibles en BASF, Alemania, bajo el nombre comercial Micronal®. La matriz portadora del recubrimiento 12 está formada por un polímero (por ejemplo, fluoruro de polivinilideno PVDF), grafito altamente expandido y un disolvente.

45

Se coloca una capa de cubierta altamente conductora sobre el revestimiento 12. Esto proporciona el intercambio de calor eficiente con el compuesto de revestimiento PCM 12.

Ejemplos de producción:

Ejemplo de referencia 1 - PCM en cobre:

Se mezclaron 4 g de una solución de PVDF al 5% (polímero de fluoruro de vinilideno) con 2,3 g de una mezcla de Micronal® (PCM, temperatura de fusión ~ 25 °C, BASF, Alemania) y grafito altamente expandido (GFG 5) en una proporción del 75% en peso al 25% en peso se mezclaron junto con N-metil-2-pirrolidona (2,5 NMP, disolvente). El tiempo de agitación para la solución fue de aproximadamente 1 hora. La solución mezclada se revistió sobre una lámina de Cu (0,1 mm de espesor) por medio de una cuchilla rascadora, siendo el espesor del revestimiento de aproximadamente 250 µm. El revestimiento se secó posteriormente a 60 °C.

A continuación, se encoló una lámina de grafito de alta densidad sobre el revestimiento, para lograr de ese modo la alta conductividad térmica requerida de tales dispositivos. El espesor de la lámina de grafito era de aprox. 0,5 mm y su densidad era de 18 g/cm³ (tipo L05518Z, SGL Carbon SE). La aplicación de pegamento sobre el revestimiento se realizó mediante adhesivo en aerosol.

Ejemplo de referencia 2: PCM sobre/en grafito:

Primero se produjo una solución de Tylose. Se introdujo agua destilada en un vaso de precipitados y se mezcló lentamente un 0,75% de Tylose MHB 3000 con agitación constante. Después de un tiempo de agitación de aproximadamente 30 minutos, la mezcla se dejó en reposo y aumentó. A continuación, se produjo un lote de una solución de alcohol polivinílico (PVA). Con este fin, el agua destilada se calentó a aproximadamente 80-90 °C y, a continuación, se introdujo un 0,75% de Mowiol 588 (PVA) con agitación constante en un mezclador de laboratorio. Después de un tiempo de agitación de aproximadamente 30 minutos, todos los gránulos de PVA se habían disueltos.

En una etapa siguiente, la solución portadora se produjo a partir de solución de tilosa al 0,75% y de solución de PVA al 0,75% mediante mezclado. La relación de mezclado de las dos soluciones en este caso fue de 1:1.

A continuación, se introdujo una proporción de material de cambio de fase en la solución portadora. Una vez más utilizamos Micronal® (T_m = 25 °C), aquí en una proporción de 1,75:1 (solución portadora con respecto a Micronal®). El material de cambio de fase se introdujo en la solución con la ayuda de un agitador.

A continuación, la suspensión se aplicó a una lámina delgada de grafito (tipo F05007Z, SGL Carbon SE) mediante un proceso de serigrafía (aproximadamente 50 g/m²). La lámina de grafito tiene un espesor de aprox. 0,5 mm y una densidad de 0,7 g/cm³, es decir, es altamente inexpugnable. El secado tuvo lugar a temperatura ambiente. A continuación, se encoló una lámina de grafito de alta densidad (tipo L05518Z, SGL Carbon SE) sobre el revestimiento, por medio de adhesivo en aerosol, para lograr de ese modo la alta conductividad térmica requerida. El espesor total del emparedado era de aproximadamente 1 mm.

Las pruebas detalladas de estos dos tipos de dispositivos proporcionaron resultados prometedores. Primero, demostramos que es posible, en principio, producir componentes PCM muy delgados con un espesor del sistema en el intervalo de 1,0 mm. Las capacidades de almacenamiento exhibidas y las conductividades térmicas logradas con estos componentes muy delgados fueron bastante prometedoras. A pesar de que aún no alcanzaron las demandas extremas mencionadas anteriormente (por ejemplo, capacidad de 500 kJ/kg y conductividad de 500 W/mK), sin embargo, son adecuadas para muchas aplicaciones.

Los resultados de las pruebas de los dos tipos de muestras de producción mostraron que la capacidad de almacenamiento del sistema de sustrato de grafito es considerablemente mayor, a aproximadamente 85 J/g, que la del sistema de sustrato de cobre, que alcanzó aproximadamente 15 J/g. La capacidad del material de partida puro PCM fue de aproximadamente 110 J/g. Se presume que la disminución de la capacidad de almacenamiento puede explicarse por la adición del disolvente, que disuelve las cápsulas de PCM parcialmente y, por lo tanto, afecta negativamente a la capacidad de almacenamiento de algunos de los materiales.

Para probar el concepto y mejorar aún más los dispositivos de este tipo, seguimos nuevos desarrollos y llevamos a cabo más investigaciones:

Ejemplo 3 - Grafito impregnado;

Aquí, nos preocupaban las propiedades de infiltración de ciertos materiales. El desarrollo no se limitó a las dimensiones extremadamente delgadas de 1 mm, sino que los espacios en blanco y los conjuntos de productos resultantes tenían espesores entre 2 y 10 mm. El sistema base se formó con sustratos en blanco con alta capacidad de absorción para la infiltración con material de cambio de fase (PCM) y la adhesión adecuada de una lámina de cubierta de grafito de alta densidad.

La lámina de cubierta de alta densidad también se puede proporcionar en ambas superficies planas y, de hecho, se puede usar para encerrar o encapsular toda la estructura de sándwich. De este modo, la placa de grafito o la lámina de grafito pueden formarse con perforaciones a gran escala en las que puede infiltrarse el PCM. En su fase líquida, el

material de cambio de fase no puede escapar del sustrato de grafito poroso debido a la protección que ofrece la lámina de cubierta.

5 Se utilizó una variedad de diferentes sustratos de grafito para la producción de las diversas muestras, como se enumera en la tabla de la Fig. 3 en "antes de la impregnación". Las placas u hojas de grafito están formadas de grafito expandido comprimido (EG). Como se puede ver, la relación de masa de infiltrado a grafito se encuentra muy por encima de 3:1 y alcanza cerca de 8:1 en varias implementaciones.

Las placas de grafito tenían las dimensiones generales de 300 mm por 240 mm. Los espesores variaron de 2,0 mm a 10 mm. Las densidades también variaron entre 0,15 y 0,30 g/cm³.

Se entenderá que las placas de grafito utilizadas en el contexto eran/son placas de grafito expandido (EG) comprimido.

10 Aunque hay una variedad de materiales de cambio de fase (PCM) disponibles comercialmente, utilizamos una sola fuente. Aquí utilizamos un material PureTemp PT 37 fabricado por Entropy Solutions, Inc. de Plymouth, MN. El PCM tiene una temperatura de fusión de ~ 37 °C y una densidad en su fase líquida de aproximadamente 0,83 g/cm³. Se confirmó que la capacidad de almacenamiento del PCM era de aproximadamente ~ 200 J/g.

15 Con referencia a la Fig. 2, se colocaron espacios en blanco de grafito planos 1 y se estratificaron en un tanque 4. Los espacios en blanco 1 se pesaron con pesos 3 para evitar que las muestras flotarán. Los separadores de rejilla 2 se indican entre las muestras 1. A continuación, las muestras se precalentaron a una temperatura de 50 °C durante aproximadamente 4 h en un horno de vacío. Antes de poder aspirar el PCM líquido (temperatura 50 °C), el horno tuvo que ser evacuado durante aproximadamente dos horas (2 h). A continuación, se aplicó vacío húmedo durante otras dos horas (2 h), seguido de ventilación del horno. Después de otras 18 horas a presión estándar, fue posible eliminar las muestras del PCM a granel.

20 Después de la infiltración/impregnación, el lado superior o el lado inferior de algunos de los espacios en blanco se proporcionaron con una lámina de grafito de alta densidad (tipo L 029 18 Z, SGL Carbon SE) para aumentar así la conductividad térmica en el plano de la placa del sistema de material compuesto. La lámina de cubierta tiene un espesor de aprox. 0,3 mm y una densidad de 18 g/cm³. El material compuesto se encoló mediante adhesivo en aerosol.

25 Los resultados de la infiltración fueron muy alentadores. Todos los espacios en blanco se examinaron geométricamente y se pesaron antes y después de la infiltración para poder determinar la absorción de PCM de las muestras individuales. Los resultados se muestran en la tabla de la figura 3.

De las muestras numeradas en la Fig. 3, las muestras 3, 4, 7, 13 recibieron cada una, una capa de cubierta de alta densidad.

30 Las dimensiones de volumen (longitud, ancho, altura) del sustrato portador inicial (antes de la infiltración) permanecen sustancialmente sin cambios durante la infiltración. Aquí, una variante de un pequeño porcentaje (por ejemplo, aumento, contracción, cizallamiento unidireccional) es aceptable y se encuentra dentro del término "sin cambios".

35 La infiltración del material líquido de cambio de fase es posible sin ningún problema con los parámetros utilizados. Además, la producción de los compuestos y la conexión entre la lámina de grafito de alta densidad y los blancos infiltrados también fue posible sin ningún problema.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de un dispositivo de almacenamiento de calor latente que comprende:
colocar al menos un blanco de grafito (1) en un espacio del reactor, teniendo el blanco de grafito una densidad dada;
precalentar el blanco de grafito (1) a una temperatura superior a la temperatura de fusión (T_m) del material de cambio de fase (PCM) en un horno de vacío;
5 suministrar el material de cambio de fase (PCM) en una fase líquida al espacio del reactor y hacer que el material de cambio de fase (PCM) se infiltre en el blanco de grafito (1) para formar un cuerpo de grafito infiltrado que tiene una densidad que excede la densidad del blanco de grafito en al menos 3:1; y
retirar el cuerpo de grafito infiltrado del espacio del reactor.
- 10 2. El método según la reivindicación 1, en donde el material de cambio de fase (PCM) tiene una fase sólida y una fase líquida, y una temperatura de fusión dada (T_m).
3. El método según la reivindicación 1, que comprende además encolar una lámina de cubierta de grafito sobre al menos una superficie del cuerpo de grafito infiltrado.
- 15 4. El método según la reivindicación 1, que comprende colocar una pluralidad de placas sustancialmente planas de blancos de grafito (1) en orden estratificado en el espacio del reactor e infiltrar una pluralidad de placas de grafito.

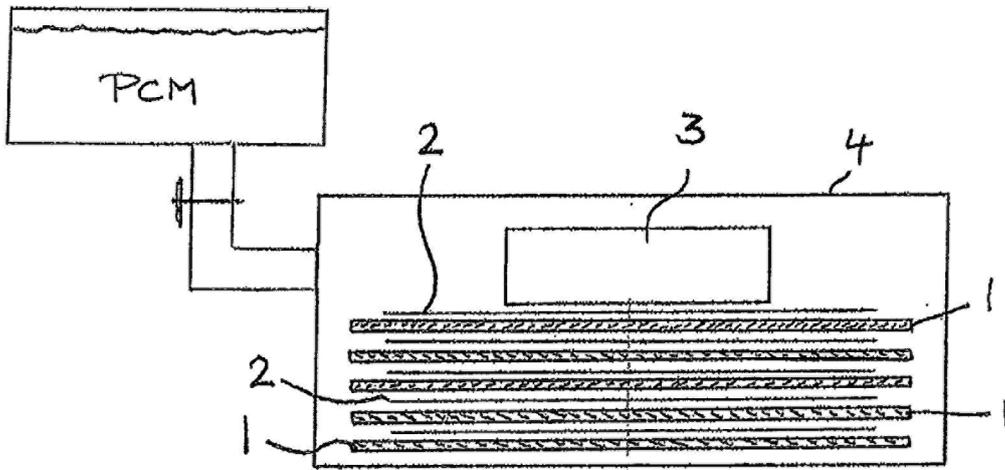


FIG. 2

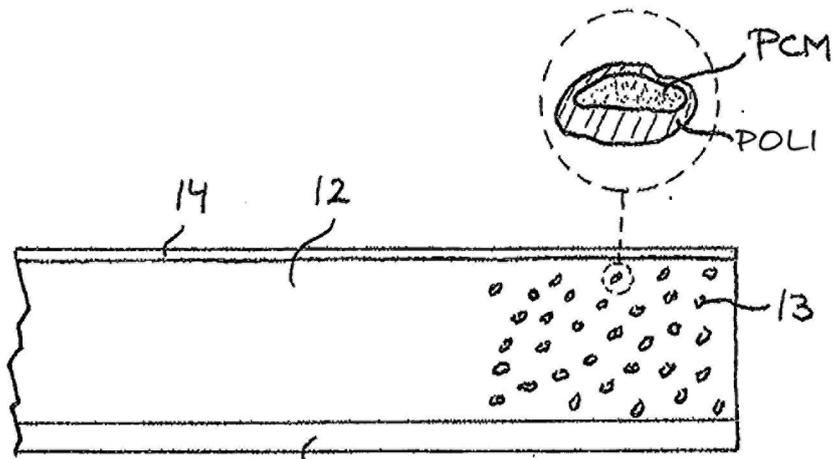


FIG. 1

muestra	antes de la impregnación				después de la impregnación						contenido de volumen		
	masa [g]	L [mm]	B [mm]	H [mm]	densidad [g/cm ³]	masa [g]	L [mm]	B [mm]	H [mm]	densidad [g/cm ³]	porosidad residual [%]	PCM [%]	grafito [%]
1	100,8	300	233	9,7	0,15	619	299	232	10	0,91	2	92	6
2	100,3	301	234	9,8	0,15	626	300	233	10	0,90	3	91	6
3	100,2	300	234	10,0	0,14	627	299	233	10	0,90	3	91	6
4	98,6	301	235	5,5	0,25	378	300	234	5	1,00	0	89	11
5	98,2	301	234	5,6	0,25	391	300	234	6	0,99	0	89	11
6	98,1	301	234	5,6	0,25	381	300	233	6	0,99	0	89	11
7	51,9	301	221	5,1	0,15	321	298	219	5	0,96	1	92	7
8	52,2	301	221	5,2	0,15	330	298	219	5	0,97	2	91	7
9	66,7	300	282	5,3	0,15	428	298	280	5	0,99	1	92	7
10	67,2	300	282	5,3	0,15	415	298	279	5	0,98	2	91	7
11	44,6	300	242	2,1	0,30	156	299	241	2	1,09	1	85	14
12	44,7	301	242	2,1	0,30	158	300	241	2	1,10	1	85	14
13	44,8	300	242	2,1	0,30	157	299	241	2	1,10	0	86	14

FIG. 3