

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6764483号
(P6764483)

(45) 発行日 令和2年9月30日(2020.9.30)

(24) 登録日 令和2年9月15日(2020.9.15)

(51) Int.Cl. F I
C09K 5/14 (2006.01) C O 9 K 5/14 E
F28D 20/00 (2006.01) F 2 8 D 20/00 A

請求項の数 15 (全 13 頁)

| | | | |
|--------------------|-------------------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2018-553296 (P2018-553296) | (73) 特許権者 | 518236627 |
| (86) (22) 出願日 | 平成28年5月13日 (2016.5.13) | | ネブマ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユ |
| (65) 公表番号 | 特表2019-508567 (P2019-508567A) | | レンクテル・ハフツング |
| (43) 公表日 | 平成31年3月28日 (2019.3.28) | | ドイツ連邦共和国, 66123 ザールブ |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP2016/060848 | | リュッケン, キャンパス・ゲボイデアー |
| (87) 国際公開番号 | W02017/118493 | | 1 2 |
| (87) 国際公開日 | 平成29年7月13日 (2017.7.13) | (74) 代理人 | 100099623 |
| 審査請求日 | 令和1年5月10日 (2019.5.10) | | 弁理士 奥山 尚一 |
| (31) 優先権主張番号 | 16150083.0 | (74) 代理人 | 100096769 |
| (32) 優先日 | 平成28年1月4日 (2016.1.4) | | 弁理士 有原 幸一 |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 欧州特許庁 (EP) | (74) 代理人 | 100107319 |
| | | | 弁理士 松島 鉄男 |
| | | (74) 代理人 | 100125380 |
| | | | 弁理士 中村 綾子 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン化合物を用いる蓄熱

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a . ソリッドコア粒子であって、前記コア粒子に化学吸着または物理吸着によって結合されたシェルリン化合物を含むシェルを有する、コア粒子と、

b . マトリックスリン化合物と

を含み、

前記シェルリン化合物および/または前記マトリックスリン化合物の少なくとも一部分がオリゴマーである、蓄熱用組成物。

【請求項 2】

固形分が 30 から 60 重量%の範囲内であることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。 10

【請求項 3】

前記コア粒子のメジアン径が 1 から 10 μm の範囲内であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記コア粒子の表面が反応種で前処理されていることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記シェルリン化合物としてのおよび/または前記マトリックスリン化合物としての少なくとも 1 種のオリゴマーが 3 から 50 の繰返し単位を含有することを特徴とする、請求 20

項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記シェルリン化合物中および/または前記マトリックスリン化合物中の結晶水の含有量が 0 から 20 重量%の範囲内であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記シェルリン化合物としての少なくとも 1 種のオリゴマーが、前記マトリックスリン化合物としての前記オリゴマーより少ない繰返し単位を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

充填材を更に含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

充填材粒子のメジアン径が 1 から 50 mm の範囲内であることを特徴とする、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

流動可能であることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

液体であることを特徴とする、請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 12】

水の少なくとも 90 重量%が除去され、硬化された請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物を含むことを特徴とする、硬化材料。

【請求項 13】

硬化された請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物を含む、蓄熱デバイス。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の蓄熱デバイスを加熱することを特徴とする、熱エネルギーを貯蔵するための方法。

【請求項 15】

前記マトリックスリン化合物を前記ソリッドコア粒子と混合することを特徴とし、前記マトリックスリン化合物の少なくとも一部分がオリゴマーである、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物を得るための方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄熱用組成物、その硬化材料、蓄熱デバイス、熱エネルギーを貯蔵するための方法、および前記組成物を得るための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

幾つかの先行技術では、ホスフェートを相転移材料として使用し（例えば、熔融および結晶化または溶解または結晶水を放出するリン酸塩）、それらの相が変化するとき熱を貯蔵および放出させている。US 20080008858 A1、DE 102011083735 A1、EP 140467 B1 に、このような例を見出すことができる。

【0003】

JP 5104836 B2 は、腐食防止剤としてのホスフェートについて述べている。

【0004】

KR 101233006 B1 は、アスファルトへの添加物としてのホスフェートについて述べている。

【0005】

WO 2012101110 A1 は、ホスフェートの重合および加水分解による熱の貯蔵および放出について述べている。

【0006】

10

20

30

40

50

WO2009034031A1は、リン化合物を含む建築材料について記載している。
【0007】

塩(NaNO₃など)をベースとする蓄熱は、耐食性の管材料および槽を必要とするため、かなり高価である。結晶化を避けるための最低温度も存在し、最大温度では分解が始まる。

【0008】

熱を貯蔵および放出するためのこれらの現行のシステムはすべて、潜熱蓄熱(LHS)に依存している。今までのところ、リン化合物を用いて顕熱蓄熱システム(SHS)を実現することは困難である。

【0009】

熱を貯蔵および放出するためのリン化合物を含む現行のシステムの別の不利な点として、これらには建築材料として使用されるために十分な物理的靱性がないことがある。

【0010】

コンクリートをベースとする蓄熱システムは、200 から約400 の温度に限定される。セラミック材料をベースとする蓄熱システムは、極めて高価である。

【発明の概要】

【0011】

本発明による課題は、建築材料に使用することができる、リン化合物を用いる顕熱蓄熱システム(SHS)またはこれらのシステムに有用な材料組成物を提供することである。

【0012】

第1の実施形態では、本発明による課題は、ソリッドコア粒子(solid core particle)と少なくとも1種のリン化合物とを含む蓄熱用組成物であって、リン化合物の少なくとも一部分がオリゴマーである組成物によって、解決される。

【0013】

この組成物は硬化したときに極めて強靱であり、建築材料として、例えばコンクリートの代用品として使用することができる。また、この材料は、硬化されたときに驚くほど高い熱容量を呈するため、顕熱蓄熱システム(SHS)に使用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

原材料の材料効率が高いことは、重要である。例えば、ホスフェートの製造プロセスを考慮すると、これらは通常、リン鉱石を硫酸に温浸することによって得られる。得られたリン酸は、化学工業や食品工業に送られる。硫酸の陰イオンはリン鉱石の他の構成成分と反応して、高度に汚染されたセッコウを生じるが、これらは現在のところ廃棄されるだけである。これによって、1メートルトンのP₂O₅につき4トン、最大5トンのセッコウが生成される。残りのホスフェート混合物は、通常、アンモニアで処理され、肥料として販売される。ホスフェートを分離した後、得られた原材料は、一例として、本発明に係るコアシェル添加物を利用する無機マトリックスをもたらしするために使用されてもよい。このマトリックスにおいて(重合が完了した後)、以前には廃棄されていたセッコウは、一例として、充填材として使用されてもよい。マトリックス材料が硬化すれば、90重量%超の水を精製された形態で放出して環境内に戻すことができる。これは、本発明に係る組成物を得るために、原材料、この場合はリン鉱石をほぼ100%使用するということである。この例では、セッコウの埋立(または海洋に廃水で負荷をかけること)を相当に低減することができる。材料効率は、環境効率と連携する。理論的には、本発明によって生成される材料は分解可能であり、よって再利用ループに入れることができる。

【0015】

[組成物]

組成物は、好ましくは、

- a. コア粒子であって、該コア粒子に化学吸着または物理吸着によって結合された少なくとも1種のシェルリン化合物を含むシェルを有するコア粒子と、
- b. 少なくとも1種のマトリックスリン化合物と

10

20

30

40

50

を含み、少なくとも1種のシエルリン化合物および/または少なくとも1種のマトリック
スリン化合物の少なくとも一部分がオリゴマーである。

【0016】

本発明に係る組成物は、好ましくは、流動可能であり、最も好ましくは、液体である。

【0017】

本発明に係る組成物は、好ましくは、水性である。また、本発明に係る組成物の固形分
は、好ましくは30から60重量%の範囲内であり、より好ましくは40から50重量%
の範囲内である。この好ましい範囲の利点は、取扱いおよび製造に最適な粘度であること
である。硬化中の反応条件を制御することも容易である。別の利点は、粒子間の距離がよ
り良いために、ゲルが形成されるほど粒子が近過ぎないことである。

10

【0018】

あるいは、建築物の蓄熱デバイスのような用途であれば、最大90重量%の固形分を有
するようにすることも実現可能であり得る。上述した好ましい範囲の下限がこれらの場合
にも適用できる。

【0019】

[コア粒子]

コア粒子のメジアン径(d_{50})は、好ましくは1から10 μm の範囲内である。この
ような直径および粒径分布は、光学顕微鏡を用いて典型的な条件下で測定できる。粒子を
小さくすると、組成物の反応性が増すことになり、硬化中の収縮が一層激しくなるという
著しく不利な点がある。これにより、プレハブ部品の応力亀裂および不正確さがもたらさ
れる虞があると思われる。

20

【0020】

コア粒子は、好ましくは、酸化物、水酸化物(hydroxydic)、オキシ水酸化物(oxihydrox
idic)、および/または極性の表面を有する材料からなる。表面はまた、グリコシドまた
はアミンなどの有機基を呈していてもよい。

【0021】

ヒドロキシル基または極性基の表面密度は、好ましくは、少なくとも2.4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$
 m^2 である。ヒドロキシル基の表面密度は、WO2002049559A2に記載される
ように得てもよい。

【0022】

コア粒子は、好ましくは、酸化物の表面を有する、0.1から10 μm の範囲内、より
好ましくは1から10 μm の範囲内のコア粒子のメジアン径(d_{50})を呈する材料から
なる。この範囲外では、(おそらくより少ない含水量との組み合わせで)最終生成物を加工
する時間および構築する時間(例えば、硬化する時間)が短か過ぎて、蓄熱デバイスな
どのより大きい構造を構築することができなくなる虞がある。この好ましい範囲を超える
粒子が使用されたとき、硬化された生成物の内部の網状構造は硬過ぎることがある。この
好ましい範囲内の粒子であれば、硬化された生成物中の網状構造をより柔軟にすることが
でき、これは、さもなければ熱膨張によって亀裂が生じるおそれがある蓄熱デバイスの場
合には必要であり得る。粒子を細かくすると、より多くの結合剤が必要とされることにも
なり、経済的な魅力が薄れることになる。

30

40

【0023】

コア粒子は、好ましくは、少なくとも1種のリン化合物を含むシエルを有する。

【0024】

コア粒子の表面は、好ましくは、反応種で前処理されている。この反応種は、モノホス
フェート、ジホスフェート、またはシランからなる群より選択することができる。これに
よって、本発明に係るオリゴマー等のリン化合物に曝されたときに、コア粒子の反応性が
増大する。別の利点は、連続構造を構築することができることであろう。

【0025】

本発明に係る組成物は、好ましくは、1から30重量%以内の量のコア粒子を含む。

【0026】

50

コア粒子は、例えば、少なくとも一部の機能性粒子、例えばマグネタイト粒子等も含んでもよい。これによって、興味深い物理的性質を最終生成物に追加することができる。

【0027】

[リン化合物]

少なくとも1種のリン化合物、特に少なくとも1種のシェルリン化合物および/または少なくとも1種のマトリックスリン化合物の分子は、好ましくは、15から50モル%、より好ましくは、20から40モル%の水素を含む。

【0028】

少なくとも1種のリン化合物、特に少なくとも1種のシェルリン化合物および/または少なくとも1種のマトリックスリン化合物の分子は、好ましくは、5から30モル%、より好ましくは、10から25モル%のリンを含む。

10

【0029】

少なくとも1種のリン化合物、特に少なくとも1種のシェルリン化合物および/または少なくとも1種のマトリックスリン化合物の分子は、好ましくは、35から65モル%、より好ましくは、40から60モル%の酸素を含む。

【0030】

少なくとも1種のリン化合物、特に少なくとも1種のシェルリン化合物および/または少なくとも1種のマトリックスリン化合物の分子は、好ましくは、10から25モル%のリン、20から40モル%の水素、および40から60モル%の酸素を含み、ここでは、3種の原子の含有量は100モル%を超えることはできない。

20

【0031】

少なくとも1種のリン化合物、特に少なくとも1種のシェルリン化合物および/または少なくとも1種のマトリックスリン化合物は、好ましくは、メタホスフェート、オリゴホスフェート、ポリホスフェート (polyphosphate)、単一のホスフェート、もしくはそれらの混合物、またはリンもしくはモノホスフェートを含むモノマーを含むそれらの混合物からなる群より選択されるものである。

【0032】

少なくとも1種のオリゴマーまたはオリゴホスフェートは、好ましくは、3から50、より好ましくは、6から12の繰返し単位 (repeating unit) を含有する。

【0033】

本発明に係る組成物は、好ましくは、少なくとも1種のリン化合物を、次の酸、 HPO_3 、 HPO_2 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_4$ 、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 H_3PO_5 、 H_3PO_6 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ 、またはそれらの混合物をベースとする8から14の繰返し単位を有するオリゴマーとして含む。得られる蓄熱デバイスは、その後物理的および熱的により安定することが示されている。組成物中のこの特定のオリゴマーの含有量は、好ましくは20から80重量%の範囲内である。

30

【0034】

また、組成物は、好ましくは、有機繰返し単位を含むオリゴマーまたはオリゴホスフェートを含む。これには、蓄熱デバイスの外側端部上の材料の一部としてこれらのオリゴマーを使用すれば蓄熱デバイスを断熱することができるという利点がある、

40

【0035】

リンもしくはモノホスフェートを含むモノマーまたはメタホスフェート、オリゴマー、オリゴホスフェート、もしくはポリホスフェートの繰返し単位は、好ましくは、 HPO_3 、 HPO_2 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_4$ 、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 H_3PO_5 、 H_3PO_6 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ 、これらの塩、またはこれらの混合物の群より選択される。

【0036】

塩は、好ましくは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期系の13族の金属 (例えば、Al) の塩とすることができる。

【0037】

50

少なくとも1種のシェルリン化合物は、好ましくはオリゴマーである。この少なくとも1種のシェルリン化合物のオリゴマーは、好ましくは3から50、より好ましくは6から12の繰返し単位を含有する。オリゴマーが長くなると、水性組成物を得るのが困難となる。オリゴマーが短くなると、驚くべきことに極めて稠密で脆性の材料となる。

【0038】

少なくとも1種のマトリックスリン化合物は、好ましくはオリゴマーである。この少なくとも1種のマトリックスリン化合物のオリゴマーは、好ましくは、3から50、より好ましくは、6から12の繰返し単位を含有する。オリゴマーが長くなると、水性組成物を得るのが困難となる。オリゴマーが短くなると、驚くべきことに極めて稠密で脆性の材料となる。

10

【0039】

少なくとも1種のリン化合物、特に少なくとも1種のシェルリン化合物および/または少なくとも1種のマトリックスリン化合物中の結晶水の含有量は、好ましくは、0から20重量%の範囲内である。より好ましくは、少なくとも1種のリン化合物、特に少なくとも1種のシェルリン化合物および/または少なくとも1種のマトリックスリン化合物は、結晶水を含有するものではない。これには、溶液中の反応性化合物の相対濃度が高くなるという利点がある。別の利点は、リン化合物の結晶水が少なくなれば、最終生成物 - 蓄熱デバイス - は、加熱したときに蒸発によってその体積がそれほど大きく変化しないと思われることである。また、蓄熱デバイス内の空隙(cavity)の蓄積を最低限にすることができる。

20

【0040】

好ましくは、オリゴマー対モノマーのリン化合物の比率、特に少なくとも1種のシェルリン化合物および/または少なくとも1種のマトリックスリン化合物のオリゴマー対モノマーのリン化合物の比率は、好ましくは少なくとも1:1、より好ましくは少なくとも10:1である。

【0041】

本発明に係る組成物は、好ましくは、少なくとも1種のリン化合物を5から50重量%以内の量で含む。

【0042】

本発明に係る組成物は、好ましくは、少なくとも1種のシェルリン化合物を0.1から5~10重量%以内の量で含む。

30

【0043】

本発明に係る組成物は、好ましくは、少なくとも1種のマトリックスリン化合物を5から50重量%以内の量で含む。

【0044】

シェルリン化合物としての少なくとも1種のオリゴマーは、好ましくは、マトリックスリン化合物としてのオリゴマーより少ない繰返し単位を有する。シェルリン化合物中の鎖が短くなると、表面上のカップリング基が多くなるのでマトリックスリン化合物の付着性が良くなり、それによって結果的に均質な構造がもたらされることになるという利点がある。

40

【0045】

シェルリン化合物とマトリックスリン化合物の重量比は、好ましくは1:10から1:100の範囲内である。

【0046】

[組成物の他の構成成分]

本発明に係る組成物は、好ましくは充填材も含む。これによって、組成物はより安価になる。

【0047】

充填材は、好ましくは、不活性なものである。充填材は、好ましくは、飛散灰、酸化物材料、玄武岩、コルク、乾燥材、スペルト小麦などの穀粒、窒化物、粒状ポリマー、花コ

50

ウ岩、砂、ガラス、セッコウ、金属およびそれらの混合物からなる群より選択することができる。穀粒はまた、挽いたものであっても、粉碎されたものであってもよい。

【0048】

また比熱容量は、好ましくは、少なくとも $0.8 \text{ kJ} / (\text{kg} \cdot \text{K})$ である。より好ましくは、比熱容量は、1から $4 \text{ kJ} / (\text{kg} \cdot \text{K})$ の範囲内である。

【0049】

充填材粒子のメジアン径 (d_{50}) は、好ましくは1から50mmの範囲内である。この直径および粒径分布は、光学顕微鏡を用いて典型的な条件下で測定することができる。粒子が小さ過ぎれば、得られる蓄熱材は、未硬化組成物の体積と比較して大きく縮むことがある。これは望ましくない。

10

【0050】

充填材対コア粒子の重量比は、好ましくは3:1から15:1の範囲内である。

【0051】

組成物は、好ましくは充填材を20から90重量%の範囲内の量で含む。

【0052】

本発明に係る組成物は、好ましくは0.001から1重量%の遷移金属ハロゲン化物(例えば、 FeCl_3)も含んでもよい。ある種のリン化合物、例えば、環状ホスフェートまたはメタホスフェートは、この添加物を有する水溶液により容易に溶解することが見出された。

【0053】

20

好ましくは、促進剤も、コア粒子、マトリックスリン化合物、およびシエルリン化合物の総重量の0.1から3重量%の量で存在する。促進剤は、好ましくは、塩基性鉱物、アルカリもしくはアルカリ土類陽イオン、および/または鉱酸であり得る。これは、硬化プロセスの速度および完全性を増大させる。

【0054】

組成物は、0.001から1重量%の消泡剤、脱気剤(deaerating agent)、および/または分散剤も含んでもよい。

【0055】

コア粒子およびリン化合物および充填材以外の、本発明に係る組成物の他の構成成分の総量は、0から5重量%の範囲内である。

30

【0056】

[他の実施形態]

本発明の別の実施形態では、本発明による課題は、水の少なくとも90重量%が除去された、硬化された本発明に係る組成物を含むことを特徴とする、硬化材料によって解決される。

【0057】

以前から公知の蓄熱用材料に優る利点は、1000 で少なくとも25MPa超という極めて高い圧縮強さである。

【0058】

本発明の別の実施形態では、本発明による課題は、硬化された本発明に係る組成物を含む蓄熱デバイスによって解決される。

40

【0059】

本発明に係る蓄熱デバイスの利点は、硬化された組成物を有する蓄熱デバイスが基本的に材料の固体ブロックまたは少なくとも定められた体積の貯蔵用粒状物(storage-grain)であるために、一般にHTF(伝熱流体)として公知である、水蒸気、空気、ガス、塩、または油のような任意のタイプの熱媒体を使用することができることである。

【0060】

好ましくは、蓄熱デバイスは、熱エネルギー貯蔵(TES)、より好ましくは顕熱蓄熱(SHS)システムである。

【0061】

50

本発明に係る蓄熱デバイスは、蓄熱デバイスの外表面の少なくとも50%、好ましくは少なくとも99%を被覆する断熱層を含んでもよい。

【0062】

好ましくは、断熱層の外表面の少なくとも50%、より好ましくは少なくとも99%は、好ましくは防水層で被覆される。これによって、地下水が断熱層中に漏れるリスクを伴うことなく蓄熱デバイスを地下に用いることが可能となる。

【0063】

断熱層は、任意の典型的な断熱材、例えば、ポリマー（例えば、PU発泡体）、または無機材料、例えば、パーライト、発泡粘土、もしくは発泡ガラスをベースにしてもよい。この材料は、蓄熱デバイスの最大温度に適合するように選択することができる。

10

【0064】

驚くべきことに、発泡ガラス顆粒を少なくとも1種のマトリックスリン化合物で被覆すると、熔融温度がおよそ700 から1200 超に上昇することが見出された。したがって、断熱層は、少なくとも1種のリン化合物で被覆された発泡ガラス顆粒を含むことが好ましい。充填材も被覆層に含まれてもよい。

【0065】

発泡ガラス顆粒は、より好ましくは、本発明に係る組成物でコーティングされるまたは被覆されていてもよい。これには、発泡ガラス顆粒の耐熱性を1400 まで向上させることができるという利点がある。

【0066】

20

断熱層中の少なくとも1つの副層は、好ましくは、少なくとも1種のマトリックスリン化合物を含む。好ましくは、この副層は、0.5から50cmの範囲内の厚さを有する。好ましくは、この副層は、発泡ガラスも含む。

【0067】

少なくとも1種のマトリックスリン化合物を含むこの副層の外表面は、好ましくは、有機発泡材料（例えば、ポリウレタン発泡体）の別の副層で少なくとも部分的に被覆される。好ましくは、有機発泡材料を含むこの副層は、0.5から10cmの範囲内の厚さを有する。

【0068】

有機発泡材料を含むこの副層または少なくとも1種のマトリックスリン化合物を含む副層の外表面は、好ましくは、反射金属（例えば、アルミニウム箔）の別の副層で少なくとも部分的に被覆される。好ましくは、有機発泡材料を含むこの副層は、0.01から10mmの範囲内の厚さを有する。

30

【0069】

断熱層の厚さは、好ましくは、蓄熱デバイスの最大直径の0.5から5%の範囲内であってもよい。

【0070】

断熱層は、硬化された少なくとも1種のリン化合物を含んでもよい。このようにすると、断熱層を1300 まで熱的に安定にすることが可能である。

【0071】

40

本発明の別の実施形態では、本発明による課題は、本発明に係る蓄熱デバイスを加熱することによって熱エネルギーを貯蔵するための方法によって解決される。

【0072】

本発明の別の実施形態では、本発明による課題は、本発明に係る組成物を得るための方法であって、少なくとも1種のオリゴマーを含む少なくとも1種のリン化合物をソリッドコア粒子と混合することを特徴とする方法によって解決される。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】記述なし。

【実施例】

50

【0074】

<組成物1>

33gのリン酸アンモニウムを、50の温度の水100mlに溶解させた。完全に溶解した後に固体は見えなかった。5gのベーム石コロイド水溶液（水中23.5重量%、製品NYACOL（登録商標）AL20）を滴加した。この混合物を、溶解機（800rpm、8cm歯付きディスク）で5分間ホモジナイズした。2.3gの濃リン酸を添加した。この混合物を、還流下で30分間攪拌した。この時間の間に、ホスフェートモノマーがベーム石粒子の表面と反応し、第1のエステル縮合反応が起こった。同時にまた、ホスフェートモノマーの一部が互いに反応して、大半が6から12の間である様々な数の反復単位(repeat unit)を有するオリゴマーを形成した。

10

【0075】

<組成物2>

30gのヘキサメタリン酸ナトリウムを、室温の水100mlに溶解させた。12gのフォスファイト（粒子径d50：150μm）を、混合物にゆっくり添加した。この混合物を、溶解機（800rpm、8cm歯付きディスク）で12分間ホモジナイズした。次いで組成物を静置して沈殿させ、目に見える固体をデカントすることによって除去した。次いでCO₂ガスを混合物中に気泡で導入して、ホスフェートを粒子の表面に結合するプロセスを開始した。これを行うことによって、シリカおよび炭酸水素塩が得られ、これらは次いでオリゴマー化の反応を開始して、約4時間後に大半が4から8の間である様々な数の反復単位を有するオリゴマーを形成した。

20

【0076】

<組成物3>

25gのピロリン酸カリウム（BK Guilini）を75mlの水に溶解させた。異なるピーカーに、5gの石英ダスト（Omega Minerals、Omega 800）をリン酸水（pH3）に分散させ、30分間静置して沈殿させた。次いで両方の溶液を強攪拌下で合わせた。発熱反応が観察され、この反応では、等電点を超えると中程度の強塩基が「酸性」コア粒子（石英）上にグラフトされた。したがって、第1のステップでコアシェル粒子が形成され、次いでそれが過剰のホスフェートとさらに反応して、本発明に係る組成物が得られた。4から14の平均反復単位数を有するオリゴマーが得られた。

30

【0077】

<硬化組成物>

この実施例では、組成物3を使用した。しかしながら、組成物1または組成物2を使用することによって、同様の結果が実現可能であった。

【0078】

600gの花コウ岩砂（造粒1~3mm）、600gのセッケン石（造粒0.5~1mm）、および360gの窒化ホウ素（造粒：細粉）をEirich-Labormischer EL1中で30秒間混合した。次いで、828gの組成物3を添加した。混合物をさらに30秒間混合した。CO₂が混合物から失われないように、更に空気が混合物中に導入されないようにするために、混合中に12gの消泡剤（Tego Airex 905W）を添加した。この混合物を型（40mm×40mm×40mm）に注入し、次いでそれを硬化させた。

40

【0079】

1時間後に圧縮強さの増大が顕著であった。24時間後に、28.5MPaの圧縮強さを実現した。48時間後に、33.1MPaの圧縮強さを実現した。試験する圧縮強さは、28日後に有意な変化を示さなかった。残留水分（含水量）は、24時間後に6.4重量%、48時間後に5.6重量%、1週間後に3重量%未満であった。密度は2.73g/cm³であった。多孔度は0.5体積%であった。多孔度は、DIN 1048-1、DIN EN 12350-7、ASTM C 231およびBS 1881に従って生コンクリート中の空気および細孔の含有量を測定するための空気含有量測定デバイスを用

50

いて測定した。

【0080】

<蓄熱デバイス>

上述したように組成物3を硬化させることによって得られた40mm×40mm×40mmの試験用立方体を、次いで熱に供した。立方体を50 から800 に加熱し、次いで冷却した。このサイクルを1000回繰り返した。圧縮強さは加熱中に有意に変化せず(図1参照)、実際には温度とともに増大した。圧縮強さは、1000 の温度まで測定した。

【0081】

これらの試験から、試験用立方体の体積比熱容量は(0.63kWh/m³Kであるコンクリート製の熱貯蔵と比較すると)0.98kWh/m³Kであることが判明した。熱伝導率は、温度とともに若干減少する。室温での熱伝導率は1.75W/mK、500での熱伝導率は1.6W/mK、800での熱伝導率は1.48W/mKであった。

10

【0082】

試験から、充填材をセッコウおよびスペルト小麦全粒粉(whole spelt meal)に置き換えると、体積比熱容量を1.2kWh/m³Kに増大させることができることが判明した。

【0083】

異なる構成成分を用いると、圧縮強さを65MPaに増大させることも可能であった。

【0084】

これらの実験から、このタイプの蓄熱デバイスが、適正に断熱されるならば、建築物の基礎として実際に機能することができることが示された。

20

【0085】

試験用立方体を、上述のような硬化組成物中に充填材として発泡ガラスを含む1.5cmの厚さの硬化組成物の層内に収容した。上述した実施例の花コウ岩砂、セッケン石、および窒化ホウ素を、ここでは、発泡ガラス(4つの画分:60重量%はd50が3mm、20重量%はd50が1.5mm、5重量%はd50が0.5mm、および15重量%はd50が0.5mmである)に単純に置き換えた。次いで、この層を1cm厚の普通のポリウレタン発泡体の層で被覆した。次いで、このポリウレタン発泡体の層を普通のアルミニウム箔で被覆した。次いで面のうち1つを鋭利な刃物で切り離し、蓋を得た。次いで立方体を断熱筐体から取り出した。

30

【0086】

試験用立方体を、マッフル炉内で48時間900 に加熱した。次いで、これを上述した断熱筐体内に入れ、断熱筐体を蓋で閉じた。2時間後に、内部の温度は870であった。2週間後に内部の温度は840であった。4週間後に内部の温度は803であった。6週間後に内部の温度は771であった。その間、温度は12%しか減少しなかった。

【0087】

本明細書、図面、および特許請求の範囲における特徴は、それ自体として、または任意に互いに組み合わせて解釈することができる。開示した特徴は、当業者が作業できると思われりいかなる可能な組み合わせにおいても、本発明に重要であり得る。

40

なお、本願の出願当初の特許請求の範囲は以下の通りである。

[請求項1]

ソリッドコア粒子と少なくとも1種のリン化合物とを含み、前記リン化合物の少なくとも一部分がオリゴマーである、蓄熱用組成物。

[請求項2]

a. コア粒子であって、前記コア粒子に化学吸着または物理吸着によって結合されたシエルリン化合物を含むシェルを有する、コア粒子と、b. マトリックスリン化合物とを含み、

前記シエルリン化合物および/または前記マトリックスリン化合物の少なくとも一部分

50

がオリゴマーである、請求項 1 に記載の組成物。

[請求項 3]

固形分が 3 0 から 6 0 重量%の範囲内であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

[請求項 4]

前記コア粒子のメジアン径が 1 から 1 0 μ m の範囲内であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項 5]

前記コア粒子の表面が反応種で前処理されていることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

10

[請求項 6]

少なくとも 1 種のオリゴマーが 3 から 5 0 の繰返し単位を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項 7]

前記少なくとも 1 種のリン化合物中の結晶水の含有量が 0 から 2 0 重量%の範囲内であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項 8]

前記シェルリン化合物としての少なくとも 1 種のオリゴマーが、前記マトリックスリン化合物としての前記オリゴマーより少ない繰返し単位を有することを特徴とする、請求項 2 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

20

[請求項 9]

充填材を更に含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項 1 0]

充填材粒子のメジアン径が 1 から 5 0 mm の範囲内であることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項 1 1]

流動可能であり、最も好ましくは液体であることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項 1 2]

水の少なくとも 9 0 重量%が除去され、硬化された請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の組成物を含むことを特徴とする、硬化材料。

30

[請求項 1 3]

硬化された請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の組成物を含む、蓄熱デバイス。

[請求項 1 4]

請求項 1 3 に記載の蓄熱デバイスを加熱することを特徴とする、熱エネルギーを貯蔵するための方法。

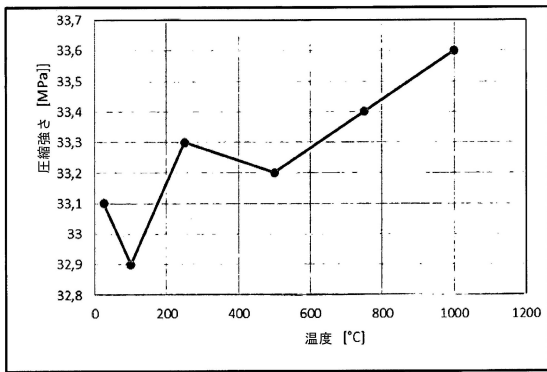
[請求項 1 5]

少なくとも 1 種のオリゴマーを含む前記少なくとも 1 種のリン化合物を前記ソリッドコア粒子と混合することを特徴とする、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の組成物を得るための方法。

40

【図 1】

Fig. 1



フロントページの続き

(74)代理人 100142996

弁理士 森本 聡二

(74)代理人 100166268

弁理士 田中 祐

(74)代理人 100170379

弁理士 徳本 浩一

(74)代理人 100180231

弁理士 水島 亜希子

(72)発明者 シヒテル, マルティン

ドイツ連邦共和国, 6 6 1 2 3 ザールブリュッケン, キャンパス・ゲボイデ アー 1 2

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 国際公開第2015/189517(WO, A1)

英国特許出願公開第02137978(GB, A)

米国特許出願公開第2013/0270476(US, A1)

特開平03-047889(JP, A)

特開平06-330029(JP, A)

特開平06-041522(JP, A)

特表2008-526658(JP, A)

国際公開第01/087798(WO, A1)

国際公開第2011/046081(WO, A1)

特開昭58-167672(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K5/00-5/20、

F28D20/00-20/02、

C04B41/67、

C04B28/34、

C04B20/00、

C04B22/06、

C08K3/00-13/08、

C08L1/00-101/14、

B01J13/02-13/22