(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4497130号
(P4497130)
(45)発行日　平成22年7月7日(2010.7.7)　(24)登録日　平成22年4月23日(2010.4.23)

(51)Int.Cl.　F I
C09K 5/06 (2006.01)　C09K 5/06 H

請求項の数 16 (全 32 頁)

(21)出願番号　特願2006-157902(P2006-157902)
(22)出願日　平成18年6月6日(2006.6.6)
(65)公開番号　特開2007-186667(P2007-186667A)
(43)公開日　平成19年7月26日(2007.7.26)
審査請求日　平成20年8月6日(2008.8.6)
(31)優先権主張番号　特願2005-168888(P2005-168888)
(32)優先日　平成17年6月8日(2005.6.8)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2005-360513(P2005-360513)
(32)優先日　平成17年12月14日(2005.12.14)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者　000004123
ＪＦＥエンジニアリング株式会社
東京都千代田区大手町二丁目６番２号
(74)代理人　100127845
弁理士　石川　壽彦
(72)発明者　戸村　啓二
神奈川県川崎市川崎区南渡田町１番１号
ＪＦＥ技研株式会社内
(72)発明者　高雄　信吾
東京都千代田区丸の内一丁目１番２号　ＪＦＥエンジニアリング株式会社内

審査官　小石　真弓

最終頁に続く

(54)【発明の名称】蓄熱性物質、蓄熱剤、蓄熱材、熱輸送媒体、蓄熱剤用融点調整剤、蓄熱剤用過冷却防止剤及び蓄熱剤または熱輸送媒体の主剤の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムと水を含有してなり、蓄熱剤あるいは熱輸送媒体の主剤であることを特徴とする蓄熱性物質。

【請求項２】

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物を含有してなり、蓄熱剤あるいは熱輸送媒体の主剤であることを特徴とする蓄熱性物質。

【請求項３】

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムと水を含有してなることを特徴とする蓄熱剤。

【請求項４】

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物を含有してなることを特徴とする蓄熱剤。

【請求項５】

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムと、臭化テトラｎブチルアンモニウム及び水を含有してなることを特徴とする蓄熱剤。

【請求項６】

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物と、臭化テトラｎブチルアンモニウム水和物を含有してなることを特徴とする蓄熱剤。

【請求項７】

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムが、トリブチルアミンと１ブロモペンタンとか

ら合成されることを特徴とする請求項３～６のいずれかに記載の蓄熱剤。
【請求項８】
過冷却防止剤を添加したことを特徴とする請求項３～７のいずれか一項に記載の蓄熱剤。
【請求項９】
腐食抑制剤を添加したことを特徴とする請求項３～８のいずれか一項に記載の蓄熱剤。
【請求項１０】
臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムと水を含有してなることを特徴とする熱輸送媒体。
【請求項１１】
臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物を含有してなることを特徴とする熱輸送媒体。
【請求項１２】
臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを含む水溶液であって、冷却すると水和物を生成してスラリとなることを特徴とする熱輸送媒体。
【請求項１３】
臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムが、トリブチルアミンと１ブロモペンタンとから合成されることを特徴とする請求項１０～１２のいずか一項に記載の熱輸送媒体。
【請求項１４】
臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを含有してなることを特徴とする蓄熱剤用融点調整剤。
【請求項１５】
臭化トリｎブチルisoペンチルアンモニウムを含有してなることを特徴とする蓄熱剤用過冷却防止剤。
【請求項１６】
トリブチルアミンと１ブロモペンタンとから臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを合成し、これを蓄熱剤または熱輸送媒体の主剤とすることを特徴とする蓄熱剤または熱輸送媒体の主剤の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、蓄熱機能を有する蓄熱性物質に関し、さらに例えば冷暖房などの空調設備や、食品等の冷却装置に用いられる蓄熱剤、蓄熱材、熱輸送媒体、蓄熱剤用融点調整剤及びに関する。また、本発明は、蓄熱剤または熱輸送媒体の主成分となる物質（以下「主剤」と称する）の製造方法に関する。
なお、本発明では、蓄熱機能を有する物質を「蓄熱性物質」と称する。
また、本発明では、蓄熱性物質を含有し蓄熱に供される物質を「蓄熱剤」と称し、該蓄熱剤が容器等に充填または収容され、蓄熱に供されるものを「蓄熱材」と称する。
また、本発明では、蓄熱性物質を含有し直接又は間接的に熱輸送に供される物質を広く「熱輸送媒体」と称する。従って、冷温水機と空調機器との間の熱搬送を目的とする物質（例えば、冷温水機において蓄熱又は蓄冷し、熱利用する場所に設置されている空調機器に搬送されて放熱又は放冷することができる物質）に限らず、熱を蓄積した後又は蓄積しながら貯留される物質であって、そこから当該熱が取り出されて所望の目的に供されるものも「熱輸送媒体」に含まれる。例えば、蓄熱性物質に熱が蓄積される場所と、当該蓄熱性物質が蓄積している熱が利用される場所とが異なるが故にこれらの場所間で熱の移動が起こる場合には、当該蓄熱性物質は、最終的に熱輸送に貢献するものとして「熱輸送媒体」に含まれる。
また、本発明では、蓄熱剤の主剤を「蓄熱主剤」という。ただし、蓄熱剤の主成分若しくはその主成分以外の成分となる物質について説明する場合又は特に明記して蓄熱剤と区別して表現する場合を除き、蓄熱主剤を含めて蓄熱剤と称する。同様に、熱輸送媒体の主成分若しくはその主成分以外の成分となる物質について説明する場合又は特に明記して熱

輸送媒体と区別して表現する場合を除き、熱輸送媒体の主剤を含めて熱輸送媒体と称する。

また、本発明では、主成分となる物質を「主剤」と称するが、これは成分比率が最大のものに限らず、蓄熱、熱輸送などの機能を発現する主要な構成物であって、複数成分のものも含まれる。

【背景技術】

【０００２】

潜熱蓄熱剤は、顕熱蓄熱剤に比べて蓄熱密度が高く、相変化温度が一定であり、熱の取り出し温度が安定である等の利点があるため、種々の用途に実用化されている。

また、空調システムにおいては設備費や運転費の削減のため、熱媒体を輸送するポンプ動力の低減が求められており、熱輸送密度を増大させるために蓄熱密度の高い潜熱蓄熱熱輸送媒体を用いることが検討されている。

【０００３】

このような潜熱蓄熱剤または潜熱蓄熱熱輸送媒体の主要な構成物質である蓄熱性物質として、ノルマルヘキサデカンやノルマルペンタデカン等のパラフィン類や、トリメチロールエタンやテトラアルキルアンモニウム化合物の包接水和物が知られている。しかしながら、パラフィン類は可燃性であるため取り扱いに注意を要し、粘性が高く熱交換するときの熱伝導性が悪いなどの問題点がある。また、トリメチロールエタンは水和物を生成する際に過冷却現象が大きいという問題がある。

他方、テトラアルキルアンモニウム化合物の包接水和物は、水和物を生成する際の潜熱が大きいため、比較的蓄熱量が大きく、またパラフィンのように可燃性ではないため取り扱いも容易であり、非常に有用な蓄熱性物質である。

【０００４】

また、テトラアルキルアンモニウム化合物の包接水和物は、調和融点が氷の融点の0℃よりも高いため、蓄熱剤を冷却して水和物を生成する際の冷媒の温度が高くてよく、冷凍機の成績係数（COP）が高くなり省エネルギーが図れるという利点もある。

なお、調和融点とは水和物を生成する化合物の水溶液を冷却して水和物を生成する際、水溶液（液相）から水和物（固相）に変相する前後の組成が変わらない場合（例えばもとの水溶液中の水和物を生成する化合物濃度と同じ濃度の水和物を生じる）の温度をいう。なお、縦軸を融点温度、横軸を濃度とした状態図では極大点が調和融点となる。本発明では調和融点を与える濃度を調和濃度という。

調和濃度の水溶液を冷却すると、調和融点で水和物が生成しはじめ、水溶液が全て水和物になるまでこの融点温度で温度は一定になる。融解時も同様にこの一定の融点温度で融解する。また、水和物の凝固融解時の潜熱量は調和濃度で最大となる。

調和濃度より濃度が低くなるか高くなると、融解温度は調和融点より低くなる。

【０００５】

テトラアルキルアンモニウム化合物として、例えば、臭化テトラｎブチルアンモニウムは、調和融点がおよそ12℃であり、空調用蓄熱剤あるいは熱輸送媒体として用いることが開示されている（特許文献１参照）。

また、テトラアルキルアンモニウム化合物の他の例として、硝酸テトラｎブチルアンモニウムは、調和融点がおよそ6.5℃であり、これも空調用蓄熱剤への応用が開示されている（特許文献２参照）。

【０００６】

そして、硝酸テトラｎブチルアンモニウムの製造方法が、非特許文献１に開示されており、下記の方法によるとされている。

まず原料となるヨウ化テトラｎブチルアンモニウムが、下記の反応により合成される。

適当な溶媒の存在下、

トリｎブチルアミン+１-ヨウ化ブタン→ヨウ化テトラｎブチルアンモニウム

$(n\text{-}C_4H_9)_3N + nC_4H_9I \rightarrow (n\text{-}C_4H_9)_4N\text{-}I$

そして、水を溶媒として、

ヨウ化テトラnブチルアンモニウム+硝酸銀→硝酸テトラnブチルアンモニウム+ヨウ化銀

$(n\text{-}C_4H_9)_4N\text{-}I + AgNO_3 \rightarrow (n\text{-}C_4H_9)_4N\text{-}NO_3 + AgI\downarrow$

の反応式にて硝酸テトラｎブチルアンモニウムが合成される。析出したヨウ化銀はフィルタリングにより除去される。

このように、硝酸テトラｎブチルアンモニウムは、原料のヨウ化テトラｎブチルアンモニウム合成工程、硝酸テトラｎブチルアンモニウム合成工程、ヨウ化銀除去工程という少なくとも３つの工程が必要である。

【０００７】

一方、テトラアルキルアンモニウム化合物として、例えば、臭化テトラｎブチルアンモニウムの水溶液に水よりも凝固点の小さい物質、例えばエチレングリコール、プロピレングリコールなどを混入して、水和物の融点を低下させ、任意の融点の蓄熱剤を作ることが特許文献３に開示されている。

また、有機系水和物を主剤とする潜熱蓄熱剤としては、トリメチロールエタン（ＴＭＥ）水和物が知られており、ＴＭＥ－水－尿素の三成分系を中心とした検討がなされている（特許文献４参照）。

【０００８】

さらに、水和物生成物の水溶液を冷却して、水和物生成温度（融点）に達してさらに低温になっても水和物が生成されず水溶液の状態を保っている状態を過冷却というが、水和物を蓄熱剤に用いる場合にはこの過冷却が大きいと、水溶液を冷却するための冷媒温度を低くしなければならず、問題となる。従って、過冷却をできるだけ小さくし、過冷却を防止することが重要である。過冷却を防止するためには、微粒子を蓄熱剤に混入し水和物の核生成材として過冷却を解除することが行われている。

【０００９】

【特許文献１】特許第３３０９７６０号公報

【特許文献２】特開平９－２９１２７２号公報

【特許文献３】特開平１１-２６４６８１号公報

【特許文献４】特開２０００－２５６６５９号公報

【非特許文献１】Bull.Chem.Soc.Jpn, 56, 877 (1983)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

蓄熱剤または熱輸送媒体により冷却されるべき目的温度より、蓄熱性物質たる包接水和物の調和融点が低い方が、潜熱を有効に利用できるため好ましい。一方、目的温度より包接水和物の調和融点が低すぎると冷凍機の成績係数（COP）が低くなり省エネルギーとならないので、好ましくない。

このように、蓄熱剤または熱輸送媒体により冷却されるべき対象あるいは蓄熱の目的に応じて蓄熱剤または熱輸送媒体の蓄熱温度が求められ、それに適合する調和融点を有する蓄熱剤または熱輸送媒体が求められ、また、これらの主剤となる蓄熱性物質が求められる。

【００１１】

例えば、蓄熱剤を空調装置に用いることを考えると蓄熱温度としては5～8℃が求められる。この場合、例えば冷熱の取り出し温度を8℃とした場合、蓄熱剤の調和融点はこれよりも少し低いものが最も好ましい。このようなものとしては、前述した硝酸テトラブチルアンモニウム水和物（調和融点6.5℃）が知られている。

【００１２】

しかしながら、前述したように硝酸テトラｎブチルアンモニウムは、原料のヨウ化テトラｎブチルアンモニウム合成工程、硝酸テトラｎブチルアンモニウム合成工程、ヨウ化銀除去工程という少なくとも３つの工程が必要であることから工業的には非常に高コストになり、空調システム等の設備費や運転費が高くなり実用的でないという問題がある。

また、ヨウ化銀などの副反応生成物が生じるという問題もある。

【００１３】
上述したように、蓄熱剤または熱輸送媒体により冷却されるべき対象あるいは蓄熱の目的に応じて蓄熱剤または熱輸送媒体の蓄熱温度が求められ、それに適合する調和融点を有する蓄熱剤または熱輸送媒体が求められ、また、これらの主剤となる蓄熱性物質が求められるが、従来においてはそのような蓄熱性物質、蓄熱剤、及び熱輸送媒体がよく知られておらず、知られていたとしても上述の硝酸テトラｎブチルアンモニウムのように製造コストが高く実用的でない。
また、実用上の問題として、上述したトリメチロールエタンは水和物を生成する際に過冷却現象が大きいという問題がある。
【００１４】
さらに、硝酸テトラｎブチルアンモニウムは著しく高い腐食性を持つため、実用上問題がある。また、実用上の問題として、上述したトリメチロールエタンは水和物を生成する際に過冷却現象が大きいという問題がある。
【００１５】
また、特許文献３に記載のように蓄熱剤の融点を調整するために水よりも融点の低い物質を混入すると、蓄熱剤全体の潜熱量が低下して蓄熱性能が低下する問題がある。
また、水和物を生成する際の過冷却を防止するために微粒子を混入させても、微粒子が均一に分散されていないと過冷却防止効能がなくなるという問題や、凝固と融解を繰返すと微粒子が分離され過冷却防止効能がなくなるという問題がある。
【００１６】
上記のように、低価格で、過冷却度が小さく、腐食性が低い蓄熱剤や熱輸送媒体にはこれまで実用的なものが無く、そのためこれらの条件を満足すると共により潜熱量の大きい蓄熱剤や熱輸送媒体及びこれらの主剤となる蓄熱性物質の開発が求められていた。
また、蓄熱剤の潜熱量を低下させず融点を調整できる融点調整剤や、過冷却防止効能が高く凝固と融解を繰返しても過冷却防止効能を維持できる過冷却防止剤が求められていた。
本発明は係る課題を解決するためになされたものである。
【課題を解決するための手段】
【００１８】
（１）本発明に係る蓄熱性物質は、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムと水を含有してなり、蓄熱剤あるいは熱輸送媒体の主剤であることを特徴とするものである。
（２）また、本発明に係る蓄熱性物質は、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物を含有してなり、蓄熱剤あるいは熱輸送媒体の主剤であることを特徴とするものである。
【００１９】
臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムは、包接水和物を形成し、その調和融点はおよそ6℃であり、この調和融点における潜熱量は１９３Ｊ／ｇであり、硝酸テトラｎブチルアンモニウムの潜熱量１７６Ｊ／ｇに比べてかなり大きい。
また、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムは、硝酸テトラｎブチルアンモニウムよりも簡単な工程で製造でき（製造方法は後述する。）、低コストにて製造することができることを見出した。
このように本発明に係る蓄熱性物質は、5～8℃の範囲に調和融点を持ち、蓄熱性能に優れ、低コストの蓄熱性物質であると言える。
また、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの腐食性を調査した結果、硝酸テトラｎブチルアンモニウムよりもはるかに腐食性が低いことが判明し、この意味でも実用性が極めて高いことを見出した。
【００２０】
（３）本発明に係る蓄熱剤は、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムと水を含有してなることを特徴とするものである。
（４）また、本発明に係る蓄熱剤は、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物を

含有してなることを特徴とするものである。

【００２１】

（５）また、本発明に係る蓄熱剤は、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムと、臭化テトラｎブチルアンモニウム及び水を含有してなることを特徴とするものである。

【００２３】

（６）また、本発明に係る蓄熱剤は、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物と、臭化テトラｎブチルアンモニウム水和物を含有してなることを特徴とするものである。

【００２４】

臭化テトラｎブチルアンモニウムの代わりに、テトラアルキルアンモニウム－アニオン塩を用いてもよい。

アニオンとして、Br、F、Cl、C_2H_5COO、OH、CH_3COO、HCOO、CH_3SO_3、CO_3、PO_4、HPO_4、WO_4、iC_3H_7COO、$O_3S(CH_2)_2SO_3$、sC_4H_9COO、NO_3、$(CH_3)_2CH(NH_2)_2COO$、$nC_3H_7SO_3$、CF_3COO、CrO_3、SO_4が挙げられる。

また、アルキルとして、ｎブチル、ｉｓｏブチル、ｎペンチル、ｉｓｏペンチル、ｎプロピル、ｉｓｏプロピル、エチル、メチル、ｎヘキシル、ｉｓｏヘキシル、ｎヘプチル、ｉｓｏヘプチル、ｉｓｏブチル等が挙げられる。

【００２５】

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物と融点の異なる水和物を生成する臭化テトラｎブチルアンモニウムと、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを水と混合することにより、混合水溶液を冷却した際に水和物が生成する温度（混合物融点）を臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物単独の融点より低く、あるいは高くすることができる。したがって、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムと、臭化テトラｎブチルアンモニウムとの配合組成を調整することにより、混合物融点を所望の範囲に調整することができる。このため、蓄熱剤により冷却されるべき対象あるいは蓄熱の目的に応じて求められる蓄熱剤の蓄熱温度に適合する融点を有する蓄熱剤を提供できる。

【００２６】

なお、混合物の総潜熱量は臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物と臭化テトラｎブチルアンモニウム水和物それぞれ単独の潜熱量に配合組成比率を乗じた総和とほぼ等しいことを確認している。

【００２７】

（７）また、本発明に係る蓄熱剤は、上記（３）～（６）のいずれかの臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムが、トリブチルアミンと１ブロモペンタンとから合成されることを特徴とするものである。具体的な製造方法は後述する。

【００２８】

（８）また、本発明に係る蓄熱剤は上記（３）～（７）に記載のものにおいて、過冷却防止剤を添加したことを特徴とするものである。

水和物生成物の水溶液を冷却して、水和物生成温度（融点）に達してさらに低温になっても水和物が生成されず水溶液の状態を保っている状態を過冷却というが、水和物を蓄熱剤に用いる場合にはこの過冷却が大きいと、水溶液を冷却するための冷媒温度を低くしなければならず、問題となる。従って、過冷却をできるだけ小さくし、過冷却を防止することが重要である。

過冷却防止剤としては、蓄熱主剤である臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物の融点より５℃以上高い融点の水和物を生成するテトラアルキルアンモニウム化合物が好ましい。

【００２９】

蓄熱主剤の融点より５℃以上高い融点の水和物を生成するテトラアルキルアンモニウム化合物を過冷却防止剤として蓄熱主剤に添加して冷却すると、先にテトラアルキルアンモニウム化合物の水和物を形成して蓄熱主剤の水和物形成の核になる。なお、融点の差が５℃より小さいと過冷却防止作用が十分に得られない。

テトラアルキルアンモニウム化合物は蓄熱主剤である臭化トリｎブチルｎペンチルアンモ

ニウムの類縁物質であるので、過冷却防止能を有している。つまり、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム蓄熱主剤と過冷却防止剤の水溶液を冷却すると先に過冷却防止剤の水和物が生成され、蓄熱主剤の水和物生成の核として作用し過冷却を防止することができる。

【００３０】

また、過冷却防止剤としては、蓄熱主剤である臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの適宜設定した濃度の水溶液の水和物生成温度よりも高い温度で水和物を生成するテトラアルキルアンモニウム化合物が好ましい。蓄熱主剤と過冷却防止剤の水溶液を冷却すると先に過冷却防止剤の水和物が生成され、過冷却防止効果が発揮されるからである。

【００３１】

なお、過冷却防止剤の添加量に関しては、過冷却防止剤を蓄熱主剤に対して1～20重量％添加することが好ましく、これにより確実に過冷却を防止することができる。添加量が1％未満であると、蓄熱主剤の水和物生成の核となって過冷却を防止する効果が不足する。他方、添加量が20％を超えると、蓄熱主剤と過冷却防止剤の混合物の融点が影響を受け上昇するので、不具合が生じる。

【００３２】

蓄熱主剤が臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの場合に、例えばフッ化テトラブチルアンモニウムを過冷却防止剤として添加する。フッ化テトラブチルアンモニウム水和物は調和融点が２５℃であり、効果的に過冷却を防止することができる。また、リン酸水素二ナトリウムを過冷却防止剤として添加しても効果的に過冷却を防止することができ、フッ化テトラブチルアンモニウムとリン酸水素二ナトリウムを過冷却防止剤として併用して添加して、さらに効果的に過冷却を防止することができる。

【００３３】

（９）また、本発明に係る蓄熱剤は上記（３）～（８）に記載のものにおいて、腐食抑制剤を添加したことを特徴とするものである。

【００３４】

腐食抑制剤としては、例えば亜硫酸塩、チオ硫酸塩または亜硝酸塩のナトリウム塩、リチウム塩が挙げられ、蓄熱剤に添加して溶存する酸素を消費して腐食を抑制することができる（脱酸型腐食抑制剤という）。

また、他の腐食抑制剤としては、ポリリン酸塩、トリポリリン酸塩、テトラポリリン酸塩、燐酸水素二塩、ピロ燐酸塩またはメタ珪酸塩のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、リチウム塩が挙げられ、金属表面に腐食を防止する被膜を形成して腐食を抑制することができる（被膜形成型腐食抑制剤という）。これらの被膜形成型腐食抑制剤と前述した脱酸型腐食抑制剤の亜硫酸塩またはチオ硫酸塩を併用することにより、さらに腐食を抑制することができる。

さらに、他の腐食抑制剤としてベンゾトリアゾールが挙げられる。

上記の腐食抑制剤を蓄熱剤に添加することにより、融点や蓄熱量を大きく変えずに腐食性の少ない蓄熱剤を提供することができる。

【００３６】

（１０）本発明に係る熱輸送媒体は、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムと水を含有してなることを特徴とするものである。

【００３７】

（１１）また、本発明に係る熱輸送媒体は、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物を含有してなることを特徴とするものである。

【００３８】

（１２）また、本発明に係る熱輸送媒体は、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを含む水溶液であって、冷却すると水和物を生成してスラリとなることを特徴とするものである。

【００３９】

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを含む水溶液を冷却すると水和物を生成して

、水和物粒子が水溶液または水に分散したスラリとなる。このスラリーは高い潜熱蓄熱量を有し、また流動性が高いので熱輸送媒体として優れている。

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの15％水溶液を調製し、4℃に冷却して水和物を生成し、水和物粒子が水溶液に分散した水和物スラリを調製することで、動粘度が水と同程度であり、流動性が高く搬送性に優れた熱輸送媒体となることを確認している。

【００４０】

（１３）本発明に係る熱輸送媒体は、上記（１０）～（１２）に記載の臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムが、トリブチルアミンと１ブロモペンタンとから合成されることを特徴とするものである。

【００４５】

（１４）本発明に係る蓄熱剤用融点調整剤は、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを含有してなることを特徴とするものである。

【００４６】

蓄熱主剤と融点の異なる水和物を生成する臭化トリｎブチルペンチルアンモニウムを融点調整剤として用いることができる。

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物を、例えばテトラアルキルアンモニウム化合物の水和物からなる蓄熱主剤に添加することにより、水和物が生成する温度（混合物融点）を蓄熱主剤単独の融点より低く、あるいは高くすることができる。

したがって、臭化トリｎブチルペンチルアンモニウムもしくはその水溶液の添加率を調整することにより、混合物融点を所望の範囲に調整することができる。このため、蓄熱剤により冷却されるべき対象あるいは蓄熱の目的に応じて求められる蓄熱剤の蓄熱温度に適合する融点を有する蓄熱剤を提供できる。

融点調整剤として臭化トリｎブチルペンチルアンモニウムを添加する蓄熱主剤としては、テトラアルキルアンモニウム化合物の水和物が類縁物質であり好ましい。テトラアルキルアンモニウム化合物としてはテトラアルキルアンモニウム－アニオン塩が挙げられる。

テトラアルキルアンモニウム－アニオン塩のアニオンとして、Br、F、Cl、C_2H_5COO、OH、CH_3COO、HCOO、CH_3SO_3、CO_3、PO_4、HPO_4、WO_4、iC_3H_7COO、$O_3S(CH_2)_2SO_3$、sC_4H_9COO、NO_3、$(CH_3)_2CH(NH_2)_2COO$、$nC_3H_7SO_3$、CF_3COO、CrO_3、SO_4が挙げられる。

また、テトラアルキルアンモニウム－アニオン塩のアルキルとして、ｎブチル、ｉｓｏブチル、ｎペンチル、ｉｓｏペンチル、ｎプロピル、ｉｓｏプロピル、エチル、メチル、ｎヘキシル、ｉｓｏヘキシル、ｎヘプチル、ｉｓｏヘプチル、ｉｓｏブチル等が挙げられる。

テトラアルキルアンモニウム－アニオン塩の具体例としては、例えば、臭化テトラｎブチルアンモニウムが挙げられる。

蓄熱主剤に臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを融点調整剤として添加して調製した蓄熱剤の総潜熱量は蓄熱主剤と臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物それぞれ単独の潜熱量の総和とほぼ等しいので、融点調整剤を添加することにより蓄熱剤の潜熱量が低下することなく、融点を調整することができる。

【００４８】

（１５）本発明に係る蓄熱剤用過冷却防止剤は、臭化トリｎブチルisoペンチルアンモニウムを含有してなることを特徴とするものである。

【００４９】

臭化トリｎブチルisoペンチルアンモニウムを例えばテトラアルキルアンモニウム化合物の水和物からなる蓄熱主剤に添加することにより、蓄熱剤の過冷却を防止できる。

蓄熱主剤がテトラアルキルアンモニウム化合物水和物の場合に、過冷却防止剤として臭化トリｎブチルisoペンチルアンモニウムを用いると、臭化トリｎブチルisoペンチルアンモニウムは蓄熱主剤の類縁物質であるので、均一に分散されて過冷却防止能が高く、さらに蓄熱剤の凝固、融解が繰返されても分離することなく、過冷却防止能を維持することができる。

【００５０】

（１６）本発明に係る蓄熱剤または熱輸送媒体の主剤の製造方法は、トリブチルアミンと１ブロモペンタンとから臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを合成し、これを蓄熱剤または熱輸送媒体の主剤とすることを特徴とするものである。

トリｎブチルアミンと１-ブロモペンタンを、適切な溶媒を用いて反応させると、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムが下式の反応により合成できることを見出した。

トリｎブチルアミン+１-ブロモペンタン→臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム

$(n\text{-}C_4H_9)_3N+nC_5H_{11}Br \rightarrow (n\text{-}C_4H_9)_3(nC_5H_{11})N\text{-}Br$

すなわち、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムは、上式のように１工程の合成方法で合成することができるので、合成にかかるコストを低くして製造できる。

【発明の効果】

【００５１】

本発明の蓄熱性物質、蓄熱剤、熱輸送媒体及びそれらの主剤は、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムと水を含有してなることから、低価格で腐食性が低く、潜熱量が大きい。それ故、蓄熱剤、熱輸送媒体（マイクロカプセル化したものを含む）及びそれらの主剤として、また蓄熱材や保冷材の内容物として優れた性質を有している。

また、本発明の蓄熱剤用融点調整剤は、蓄熱剤の潜熱量を低下させず融点を調整できる。

また、本発明の蓄熱剤用過冷却防止剤は、過冷却防止効能が高く凝固と融解を繰返しても過冷却防止効能を維持できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００５２】

トリｎブチルアルキルアンモニウム塩として臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムについて説明する。

後述する製造方法により臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを製造、精製し、30wt%～50wt％の水溶液を調整した。水溶液について、DSC（差動走査型熱量計）測定を実施し水和物の融点と潜熱量を測定した。その結果、縦軸を融点温度、横軸を濃度とした状態図では34wt％で融点が極大となり、調和融点を与える濃度（以下調和濃度という）は34wt％であることを確認した。

また、調和融点は6℃で、その潜熱量は193Ｊ/gであった。

【００５３】

ここで背景技術で示した既知の物質（硝酸テトラｎブチルｎアンモニウム水和物および臭化テトラｎブチルアンモニウム水和物）と本実施形態の臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物を比較するためそれぞれの調和融点と調和濃度での潜熱量とを対比して表１に示す。

【００５４】

【表１】

表1

蓄熱材	調和融点（℃）	潜熱量（J/g）
臭化トリnブチルnペンチルアンモニウム水和物	6	193
硝酸テトラnブチルnアンモニウム水和物	6.5	176
臭化テトラnブチルアンモニウム水和物	12.0	176

【００５５】
表１に示されるように、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物の調和融点が最も低く、潜熱量は最も大きく、蓄熱剤や熱輸送媒体として優れた性能を有していることが分かる。
【００５６】
臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの腐食性について評価した。
臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム34wt%水溶液に、炭素鋼板またはアルミニウム板を浸漬し、90℃にて1週間保持したのち、重量減少量を測定して、それを腐食速度に換算した。
また、硝酸テトラｎブチルアンモニウムのほぼ調和濃度である36wt%水溶液に対して、同様に腐食速度を測定した。
これらの結果を表２に示す。
【００５７】
【表２】

表2

蓄熱材	腐食速度mm/y	
	炭素鋼	アルミニウム
臭化トリnブチルnペンチルアンモニウム	0.02	0
硝酸テトラnブチルnアンモニウム	0.1	0.6

【００５８】
表２から分かるように、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムは炭素鋼に対する腐食性が硝酸テトラｎブチルアンモニウムに比べて大幅に低く、アルミニウムに対しては腐食性がない又は殆どない。
【００５９】
なお、上記においてはトリｎブチルアルキルアンモニウム塩の例として臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを示したが、トリｎブチルアルキルアンモニウム塩の他の例として、臭化トリｎブチルisoペンチルアンモニウムが挙げられる。
臭化トリｎブチルisoペンチルアンモニウムは、トリｎブチルアミンと１ブロモ３メチルブタンを原料にし、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムと同様の方法で合成できる。
臭化トリｎブチルisoペンチルアンモニウム30wt%～50wt％の水溶液を調整し、その水和物の調和融点と潜熱量を測定したところ、調和濃度33wt％、調和融点約17℃、潜熱227Ｊ/gであり、高い潜熱量を有する。
【００６０】
次に、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの製造、精製方法を説明する。
まず、製造、精製工程を説明し、その後具体例を示す。
１．原料仕込み工程
トリｎブチルアミン（ＴＢＡ）、１ブロモペンタン（ＰＢ）、溶媒（アセトニトリル）を容器に仕込む。
２．反応工程
常圧下、アルゴンガスを微量流通させ不活性ガス雰囲気下、温度８０～８５℃下で反応させる。
３．濃縮工程

反応後の溶液を加熱し、ＴＢＡ、ＰＢ、アセトニトリルを揮発させて生成物を濃縮する。なお、減圧下で濃縮工程を行うことにより効率が向上する。

【００６１】

４．精製工程

濃縮液に水を加え、油層と水層に分離した溶液から油層を除去する。得られた水層にシクロヘキセンを加えて洗浄し、油層を除去する。さらに、得られた水層にｎヘキサンを加えて洗浄し、油層を除去する。このように洗浄することにより残留している溶媒や原料を除去する。このように精製して得られた臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水溶液中の臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの純度は99%になる。

【００６２】

上記の製造工程により、実際に臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを製造した実施例を以下に示す。

トリｎブチルアミンを278g、１-ブロモペンタン249g、溶媒のアセトニトリル400gを反応容器に仕込み、アルゴンを微量流通させながら、常圧下還流温度（80～85℃）にて22時間反応させた。

反応後の溶液を、減圧下30℃程度にて、原料と溶媒を除去して生成物を濃縮した。

得られた濃縮液に水を400g加え、油層と水槽に分離した溶液から油層を除去した。得られた水層にシクロヘキセン300gを加えて洗浄した後、油層を除去した。更に得られた水層にｎヘキサン300gを加えて洗浄した後、油層を除去した。

【００６３】

得られた水層を分析したところ、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの53wt％水溶液であることが分かった。収率は86％であった。水を除いた純度を測定したところ、99%であった。本実施例には示していないが、反応圧力と温度を高めることによって、反応速度を引き上げられることは言うまでもない。

【００６４】

なお、上記「４．精製工程」に代えて、以下のようにして精製してもよい。

濃縮液に溶媒として酢酸エチルを加え、必要であれば加熱して全体を一様にする。得られた液を３０℃以下に冷却し、更に臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの固体粉末を極少量添加して、再結晶により臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを析出させる。結晶をろ過し、更に乾燥して残留した溶媒等の不純物を除去して、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの純度を99%以上に精製できる。５℃以下で再結晶させると、収率や効率の面で更に好ましい。

【００６５】

本発明の臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの水和物を主成分とする蓄熱剤または熱輸送媒体の特性や利用形態について、以下に述べる。

（１）純度と潜熱量の関係

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの純度と水和物潜熱量の関係について調べた。

上記の製造、精製工程のうち、精製工程中の有機溶媒による洗浄を経ずに製造した場合、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの純度は94％であった。そこで、この粗製品と精製品とを混合し、純度94～99%の臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを生成し、それぞれの水和物の潜熱量を計測した。測定結果を表３に示す。

【００６６】

【表３】

表3

純度%	潜熱量J/g
94	172
95	172
96	173
97	186
98	190
99	193

【００６７】

表３に示されるように臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物の潜熱量は、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの純度により異なることが判明した。すなわち、純度が高い（不純物が少ない）臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの方が純度の低い（不純物の多い）ものより高い潜熱量が得られることが分かった。製品に残存する原料や溶媒などの不純物がある程度以上含まれると、十分な潜熱量が得られないことがわかり、不純物を十分に取り除くことが重要であることが分かった。特に、表３にも示されるように純度を97％以上にすることで、それ以下の場合よりも高い潜熱量を確保できることが判明した。

【００６８】

不純物が潜熱量を減少させる理由としては、単に物理的に不純物が入ることにより純物質である水和物の割合が減少することにとどまらず、不純物が水和物に化学的に作用して潜熱量を減少させることがあると考えられる。表３において、96％以下の例では、後者の化学的な作用が顕著になることにより潜熱量が大きく減少したことが推定される。このような化学的な作用により潜熱量を減少させる物質としては、例えば水和物の結晶構造に影響を与える水素結合を作り得る物質が挙げられる。このような物質は、水素結合により籠状に形成される水和物の水の構造を不安定化させたり、構造を変化させたりすることなどにより潜熱量を減少させる原因物質となり得る。化学的な作用により潜熱量を減少させる物質としてはほかにも、水和物の結晶構造に影響を与えるイオンを含む物質が考えられる。このような物質は、水和物を構成する例えば臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの臭素イオンとトリｎブチルｎペンチルアンモニウムイオンの結合の状況に影響を与える原因物質となり得る。

【００６９】

（２）融点調整

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムとテトラアルキルアンモニウム化合物とを混合することで融点調整ができることを見出したので、以下詳細に説明する。

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム（ＴＢＰＡＢ）とテトラアルキルアンモニウム化合物の一例として臭化テトラｎブチルアンモニウム（ＴＢＡＢ）のそれぞれ調和濃度水溶液を等量含有する混合水溶液の融点温度と潜熱量を計測した。図１はこの測定結果を示すグラフであり、縦軸が潜熱量、横軸が融解温度を示している。

図１から分かるように、混合水溶液から生成する水和物は、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物と臭化テトラｎブチルアンモニウム水和物のそれぞれ単独の場合の融点温度の間で、融解することが判明した。また、混合物の総潜熱量はそれぞれ単独の潜熱量の総和とほぼ等しいことを確認した。

【００７０】
このように、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物と融点の異なる水和物を生成するテトラアルキルアンモニウム化合物を混合することにより、混合水溶液を冷却した際に水和物が生成する温度（混合物融点）を臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物単独の融点より低く、あるいは高くなるように調整することができる。
したがって、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムと、テトラアルキルアンモニウム化合物との配合組成を調整することにより、混合物融点を所望の範囲に調整することができる。このため、蓄熱剤により冷却されるべき対象あるいは蓄熱の目的に応じて求められる蓄熱剤の蓄熱温度に適合する融点を有する蓄熱剤を提供できる。
【００７１】
このように異なる水和物を混合して用いることにより、混合水和物の潜熱を利用できる温度幅が広がるので、幅広い温度域で潜熱を利用したいような用途に適する。また、冷却時の条件が周辺環境またはその他の理由で多少変動した（例えば冷却時に温度が十分低下しなかった）としても一定の潜熱蓄熱が達成できる。
【００７２】
上記では臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの融点調整のために、テトラアルキルアンモニウム化合物を用いているが、代わりにトリｎブチルアルキルアンモニウム塩を用いてもよい。
アルキルとして、ｎブチル以外の　ｎペンチル、ｉｓｏペンチル、ｎプロピル、ｉｓｏプロピル、エチル、メチル、ｎヘキシル、ｉｓｏヘキシル、ｎヘプチル、ｉｓｏヘプチル、ｉｓｏブチル等が挙げられる。
また、アンモニウム塩として、臭化アンモニウム塩、弗化アンモニウム塩、塩化アンモニウム塩、硝酸アンモニウム塩、亜硝酸アンモニウム塩、塩素酸アンモニウム塩、過塩素酸アンモニウム塩、臭素酸アンモニウム塩、よう素酸アンモニウム塩、炭酸アンモニウム塩、りん酸アンモニウム塩、タングステン酸アンモニウム塩、硫酸アンモニウム塩、水酸化アンモニウム塩、カルボン酸アンモニウム塩、ジカルボン酸アンモニウム塩、スルホン酸アンモニウム塩、ジスルホン酸アンモニウム塩等が挙げられる。
【００７３】
また、水溶液中の臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの濃度を、調和融点を与える濃度（調和濃度という）より大きくしたり、小さくしたりすることにより、融点の調整が可能である。調和濃度より濃度を小さくしたり、大きくしたりすると、融点は調和融点より低くなる。調和濃度より低い濃度の水溶液を冷却して水和物を生成すると、生成が進行するにつれて水溶液の濃度が小さくなるため融点が次第に低下する。調和濃度よりも小さくした場合、生成される水和物の水和数が増大する場合があるが、その場合には水和数増大により潜熱量が増大する。
【００７４】
（３）過冷却防止
蓄熱主剤として臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを用いる場合、フッ化テトラブチルアンモニウムを過冷却防止剤として添加することにより効果的に過冷却を防止できる。蓄熱主剤と過冷却防止剤の水溶液を冷却すると先に過冷却防止剤の水和物が生成され、生成された過冷却防止剤の水和物が蓄熱主剤の水和物生成の核として作用し過冷却を防止する。
以下、過冷却防止剤の適切な添加率を検討したので、詳細に説明する。
【００７５】
臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを蓄冷主剤とし、過冷却防止剤としてフッ化テトラｎブチルアンモニウムを添加した蓄冷剤を、冷房空調用に供する場合について検討した。
多くの場合、冷房空調において室内機から吹き出す冷空気の温度は一般に15℃程度であり、高くとも18℃程度である。それ以上に高い温度であると、空調対象の空間に向けて送り出すべき空気量を増やさない限り、同レベルの空調効果を得ることが困難になり、それ

どころか却って空調効率が低下する。そのため、冷空気に冷熱を供給する潜熱蓄熱剤は、空気との熱交換に必要な温度差（約2℃）を考慮して、16℃以下の潜熱を蓄熱できるものであることが要求される。

また、空調向けの潜熱蓄熱剤の典型例である氷の場合、0℃以下で冷却する必要があったため、冷凍機のCOPが低くなり、冷房に必要なエネルギーが大きくなり省エネルギー化ができないという問題があった。COPを高いまま維持し、省エネルギーを実現するためには、空調向けの潜熱蓄熱剤は、5℃以上、低くとも3℃以上で蓄熱できるものであることが要求される。上記の理由から、3℃～16℃の温度範囲で蓄熱できる空調向けの潜熱蓄熱剤が望まれている。

【００７６】

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物は融点が6℃であり、冷房空調用に適した蓄熱剤であり、過冷却防止剤としてフッ化テトラｎブチルアンモニウムを添加した蓄熱剤を検討した。臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの調和濃度水溶液にフッ化テトラｎブチルアンモニウムの調和濃度水溶液を添加して、蓄熱剤総量中のフッ化テトラｎブチルアンモニウム調和濃度水溶液の重量比率を０～２０％の範囲で数水準とった蓄熱剤について、過冷却解除性能と、3℃～16℃の温度範囲の潜熱量を調べた結果を表４に示す。

DSC（差動走査型熱量計）測定により3～16℃の温度範囲の潜熱量を求め、さらに潜熱量の変化を調べるため、過冷却防止剤を添加しないものの潜熱量との比を潜熱量比として表す。また、融点を示すが、 ここでの融点はDSC測定結果において横軸に温度、縦軸に比熱をとったグラフのピーク値とした。 さらに、過冷却防止性能について、3℃に冷却して数分以内に水和物結晶の成長が認められること、過冷却防止剤を入れない場合に比べて水和物結晶成長速度が大きくなっていること、1000回の凝固融解の繰り返しで過冷却防止性能の低下がないことが満たされた場合を○とし、満たされない場合を×とした。

【００７７】

【表４】

表４

添加率 （%）	0	2	4	7	12	16	20
潜熱量（J/g）	193.1	194.0	189.7	191.3	191.3	191.4	170.9
潜熱量比	1.00	1.00	0.98	0.99	0.99	0.99	0.89
融点（℃）	5.7	5.6	6.1	5.8	6.2	6.1	7.8
過冷却解除性	×	×	×	○	○	○	○

【００７８】

潜熱量比は、フッ化テトラｎブチルアンモニウム調和濃度水溶液の添加率が20％を超えると大きく減少し、 16％までの添加であれば潜熱量比の低下がほとんどない。過冷却解除性は、添加率が４％以下であると不十分である。

したがって、潜熱量の低下がなく、冷却温度と融点との差が３℃程度でも過冷却解除性が十分となるフッ化テトラｎブチルアンモニウム調和濃度水溶液の添加率は、７～１６％が好ましい。

また、フッ化テトラｎブチルアンモニウムを調和濃度水溶液として添加する例を挙げたが、フッ化テトラｎブチルアンモニウム三水和物等の粉末を添加する場合であっても同様の過冷却解除効果がある。

【００７９】

なお、フッ化テトラｎブチルアンモニウム以外の過冷却防止剤として適するテトラアルキルアンモニウム化合物としては、蓄熱主剤の融点より高い融点をもつ以下に示すような

ものが挙げられる。
$(i\text{-}C_5H_{11})_4N\text{-}F$、$(i\text{-}C_5H_{11})_4N\text{-}Cl$、$(i\text{-}C_5H_{11})_4N\text{-}C_2H_5COO$、$(n\text{-}C_4H_9)_4N\text{-}OH$、$(i\text{-}C_5H_{11})_4N\text{-}CH_3COO$、$(i\text{-}C_5H_{11})_4N\text{-}HCOO$、$(i\text{-}C_5H_{11})_4N\text{-}CH_3SO_3$、$((n\text{-}C_4H_9)_4N)_2\text{-}CO_3$、$((n\text{-}C_4H_9)_4N)_3\text{-}PO_4$、$((n\text{-}C_4H_9)_4N)_2\text{-}HPO_4$、$(n\text{-}C_4H_9)_4N\text{-}Cl$、$((n\text{-}C_4H_9)_4N)_2\text{-}WO_4$
$(n\text{-}C_4H_9)_4N\text{-}Br$
【００８０】
また、蓄熱主剤として臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを用いる場合、リン酸水素二ナトリウムを過冷却防止剤として0.1～2重量％添加しても効果的に過冷却を防止することができ、さらにフッ化テトラブチルアンモニウムとリン酸水素二ナトリウムを過冷却防止剤として併用して添加して、さらに効果的に過冷却を防止することができる。
【００８１】
（４）腐食抑制
臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムは硝酸テトラｎブチルアンモニウムに比べて大幅に腐食性が低いが、臭素イオンを含むため炭素鋼に対して腐食性があるので、腐食抑制剤を添加して腐食を抑制することが好ましい。
腐食抑制剤としては、例えば亜硫酸塩、チオ硫酸塩または亜硝酸塩のナトリウム塩、リチウム塩が挙げられ、蓄熱剤に添加して溶存する酸素を消費して腐食を抑制することができる（脱酸型腐食抑制剤という）。
また、他の腐食抑制剤としては、ポリリン酸塩、トリポリリン酸塩、テトラポリリン酸塩、燐酸水素二塩、ピロ燐酸塩またはメタ珪酸塩のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、リチウム塩が挙げられ、金属表面に腐食を防止する被膜を形成して腐食を抑制することができる（被膜形成型腐食抑制剤という）。これらの被膜形成型腐食抑制剤と前述した脱酸型腐食抑制剤の亜硫酸塩またはチオ硫酸塩を併用することにより、さらに腐食を抑制することができる。
さらに、他の腐食抑制剤としてベンゾトリアゾールが挙げられる。
上記の腐食抑制剤を添加することにより、融点や蓄熱量を大きく変えずに腐食性の少ない蓄熱剤を提供することができる。
【００８２】
臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムに腐食抑制剤を添加して腐食抑制効果について評価した。
臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム調和濃度水溶液に、表５に示すように腐食抑制剤を添加して、炭素鋼板を浸漬し90℃にて1週間保持したのち、重量減少量を測定して、それを腐食速度に換算し、結果を表５に示す。
【００８３】
【表５】

表５

亜硫酸ナトリウム 添加率 ｐｐｍ	ポリリン酸ナトリウム 添加率 ｐｐｍ	腐食速度 mm/年
1000	無	0.007
無	1000	0.008
1000	1000	0
無	無	0.02

【００８４】
表５に示すように、亜硫酸ナトリウムを添加すること、またはポリリン酸ナトリウムを添加することにより腐食速度を無添加の場合に比べて１/２以下に抑制でき、さらに亜硫酸ナトリウムとポリリン酸ナトリウムを併用することにより腐食を十分に抑制できる。また、上述した他の腐食抑制剤でも同様に腐食を十分に抑制できる効果があった。
また、これらの腐食抑制剤は他のトリｎブチルアルキルアンモニウム塩の腐食に対して

も抑制する効果がある。

【００８５】

（５）熱輸送媒体

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの15％水溶液を調製し、4℃に冷却して水和物を生成し、水和物粒子が水溶液に分散した水和物スラリを調製した。この水和物スラリは動粘度が水と同程度であり、流動性が高く搬送性に優れているので、蓄熱量の高い熱輸送媒体として好適である。

【００８６】

また、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム以外の他のトリｎブチルアルキルアンモニウム塩水溶液も、熱輸送媒体として利用できることは言うまでもない。特に、臭化トリｎブチルisoペンチルアンモニウム水溶液は調和融点が約17℃であるので、例えば4℃にて水和物スラリを熱輸送媒体として使用する場合には、水溶液の濃度を調和濃度より小さい濃度にして融点を下げるように調整する。この濃度調整は臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの場合よりも小さい水溶液濃度にて融点を調整することになる。つまり、臭化トリｎブチルisoペンチルアンモニウム水溶液（調和融点17℃）の場合は、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム（調和融点約6℃）や臭化テトラｎブチルアンモニウム（調和融点約12℃）の水溶液を熱輸送媒体として用いる場合に比べて、熱輸送媒体主剤の濃度をより小さく設定して同じ温度の熱輸送媒体として利用できるので、熱輸送媒体の材料コストを低減することが可能である。また、水和物を生成する材料の濃度を小さくすることにより、生成する水和物の水和数が増加して潜熱量が増加する効果も期待できる。

このように、トリｎブチルアルキルアンモニウム塩の調和濃度より小さい濃度の水溶液を冷却して調製した水和物スラリは熱輸送媒体として好適である。また、調和濃度や調和濃度より大きい濃度の水溶液でも与える冷熱量を調整することでスラリ状とすることができ、これらも熱輸送媒体として利用できる。

【００８７】

トリｎブチルアルキルアンモニウム塩を熱輸送媒体として使用する場合には、例えば特開平７-91872号公報に開示されている手法を用いてマイクロカプセル化し、これをスラリにして使用してもよい。

また、必要に応じて、別途、適宜選択した界面活性剤又は抵抗低減剤を添加するなどして抵抗低減措置を追加してもよい。

このような、マイクロカプセル化または界面活性剤又は抵抗低減剤の添加により流動性を高めることができ、熱輸送媒体を輸送するポンプ動力の低減を図ることができる。

【００８８】

（６）高温蓄熱剤

上記の実施形態ではトリｎブチルアルキルアンモニウム塩のうち主に臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを例に挙げて冷熱（特に２０℃未満の熱）を蓄熱する蓄熱剤や熱輸送媒体として用いることを述べたが、トリｎブチルアルキルアンモニウム塩のうち水和物融点温度が２０℃以上のもの（好ましくは２０～３０℃のもの）は、温室や床暖房等に適用される温熱を蓄熱する蓄熱剤または熱輸送媒体として用いることができる。

このような高温蓄熱剤としては、フッ化トリｎブチルイソペンチルアンモニウム、フッ化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムが挙げられる。

【００８９】

また、水和物融点温度を適宜設定することによって、冷熱、温熱の各領域のみならず、冷温熱の両領域においても適用可能である。つまり、夏場と冬場の両方に単一媒体で適用可能である。

【００９０】

次に本発明の臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの水和物を例に挙げ、これを主剤とする蓄熱剤または熱輸送媒体の利用形態について以下の実施例で説明する。他のトリｎブチルアルキルアンモニウム塩又はその水和物も、蓄熱剤または熱輸送媒体として同様の利用形態で利用できることは言うまでもない。

【実施例１】
【００９１】
実施例１は、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの水和物を熱輸送媒体として利用した空調設備に関するものである。
図２は本実施例の空調設備の説明図である。図２に示す空調設備は、室外ユニット１と負荷側の機器２とから構成され、この負荷側の機器２はたとえば複数の室内ユニット１４を備えている。また、上記の室外ユニット１は、冷凍装置３と蓄熱装置４から構成されている。
上記の冷凍装置３は、圧縮機５を備えており、フロン等の冷媒を圧縮し、凝縮器６で冷却して凝縮させる。そして、この凝縮された冷媒は制御弁７、膨脹弁８を介して流通されて蒸発し、冷熱を生成する。なお、蒸発膨脹した冷媒は再び上記の圧縮機５により圧縮される。
【００９２】
また、上記の蓄熱装置４には、一体形の蓄熱槽１０が設けられ、この蓄熱槽１０は断熱構造を採用している。そして、この蓄熱槽１０内には、本発明の臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの水溶液Ｓが収容されている。また、この蓄熱槽１０内には、熱交換器１１が内蔵され、前記の冷凍装置３からの冷媒が供給され、この蓄熱槽１０の内部の水溶液を冷却し、水和物の粒子を生成する。
【００９３】
この水和物の粒子と水溶液の混合した水和物スラリは、この蓄熱槽１０内に貯留されて冷熱を蓄熱し、さらに制御弁１２を介してポンプ１３により前記の各室内ユニット１４に送られ、空気と熱交換して冷熱を供給する。空気と熱交換した水和物スラリまたは水溶液は上記の蓄熱槽１０内に戻される。なお、１５は各室内ユニット１４の流量調整弁である。
【００９４】
本実施例に示したものは、深夜電力等により圧縮機５を作動させ、深夜に水和物スラリを生成し、この水和物スラリは蓄熱槽１０内に貯蔵される。そして、昼間などにおいてこの空調設備を作動させる際には、この蓄熱槽１０内に貯蔵されている水和物スラリを室内ユニット１４に供給して空調を行い、深夜電力を有効に利用する。
【実施例２】
【００９５】
実施例２は、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの水和物を蓄熱剤として利用した空調設備に関するものである。
図３は本実施例の空調設備の説明図である。図２と同一のものには同一の符号が付してある。本実施例の空調設備は貯蔵された水和物スラリをフロン等の冷媒と熱交換して負荷側に供給するとともに、蓄熱槽１０内に貯蔵されている水和物スラリを冷熱源として使用するのと並行して冷凍装置を運転可能としたものである。
【００９６】
すなわち、本実施例のものは図３に示すように、蓄熱槽１０内の水和物スラリとフロン等の冷媒とを熱交換する冷媒熱交換器２０を備えており、この冷媒熱交換器２０と前記の熱負荷側の室内ユニット１４との間は、往き配管２２および戻り配管２３を介してフロン等の冷媒が循環するように構成されている。そして、この冷媒熱交換器２０には、弁１２、ポンプ１３を介して蓄熱槽１０内の水和物スラリが供給され、冷媒と熱交換されてこの冷媒を冷却または凝縮する。また、この冷媒熱交換器２０内を流通する冷媒は、弁２４，２５を介して冷凍装置に流通される。
【００９７】
なお、図中で実線の矢印は夜間の蓄熱運転時の冷媒の流通経路を示し、また破線の矢印は昼間の負荷運転時の冷媒および水和物スラリの流通経路を示す。
本実施例のものは、昼間の負荷運転の場合には冷凍装置を作動させ、凝縮器６を通過したガス状または液状の一部の冷媒を上記の冷媒熱交換器２０に供給して蓄熱槽１０内の水

和物スラリと熱交換して冷却または凝縮し、この冷媒を熱負荷側の室内ユニット１４等に送る。また、これらの室内ユニット１４から戻された冷媒は、再び圧縮器５により圧縮され、凝縮器６に送られる。

【００９８】

本実施例では、室内ユニット１４に送られる熱媒体がフロン等の冷媒であり、このような従来の冷媒を使用する室内ユニット１４をそのまま使用することができる。また、この実施例のものは、蓄熱槽１０内の水和物スラリと冷凍装置を冷熱源とする並行運転が可能であり、負荷の変動等に柔軟に対応することができる。

【実施例３】

【００９９】

実施例３は、実施例２と同様に臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの水和物を蓄熱剤として利用した空調設備に関するものである。

図４は本実施例に係る空調設備の説明図である。図２と同一のものには同一の符号が付してある。本実施例の空調設備は、蓄熱槽１０内に貯蔵された水和物スラリの冷熱をフロン等の冷媒と熱交換して負荷側に供給する水和物スラリのみを冷熱源とする運転と、冷凍装置を冷熱源とする運転との少なくとも一つを運転可能としたものである。

【０１００】

すなわち、本実施例の空調設備は図４に示すように、蓄熱槽１０内の水和物スラリとフロン等の冷媒とを熱交換する第１の熱交換器である冷媒熱交換器２０を備えており、この冷媒熱交換器２０と熱負荷側の室内ユニット１４との間は、第１の往き配管である往き配管２２および第１の戻り配管である戻り配管２３を介してフロン等の冷媒が循環するように構成されている。そして、この冷媒熱交換器２０には、弁１２、ポンプ１３を介して蓄熱槽１０内の水和物スラリが供給され、冷媒と熱交換されてこの冷媒を冷却または凝縮する。

【０１０１】

また、この冷媒熱交換器２０内を流通する冷媒は、弁２４，２５を介して冷凍装置５，６に流通可能となっている。また、蓄熱槽１０内には、水和物を形成する臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの調和温度を生じる濃度より薄い濃度の水溶液が収容されている。また、この蓄熱槽１０内には、第２の熱交換器である熱交換器１１が内蔵され、冷凍装置５，６からの冷媒が第２の往き配管を介して供給され、この蓄熱槽１０の内部の水溶液を冷却し、水和物の粒子を生成し水和物スラリを生成する。さらに第２の熱交換器である熱交換器１１から冷媒が第２の戻り配管を介して圧縮形の冷凍装置５，６に循環される。

【０１０２】

なお、図中で実線の矢印は夜間の蓄熱運転時の冷媒の流通経路を示し、また破線の矢印は昼間の負荷運転時の冷媒および水和物スラリの流通経路を示す。

本実施例のものは、第１の戻り配管である冷媒の戻り配管２３の途中に冷媒ガスポンプ３１を設けるとともに、切換え用の弁３２，３３，３４，３５を設け、冷凍装置の圧縮器５を経由せずに、冷媒を室内ユニット１４と第１の熱交換器である冷媒熱交換器２０との間で循環させ、この冷媒と水和物スラリとを熱交換させることができるものである。

【０１０３】

また、本実施例のものは、上記の実施例２のものと同様に室内ユニット１４に送られる熱媒体がフロン等の冷媒であり、このような従来の冷媒を使用する室内ユニット１４をそのまま使用することができる。

また、本実施例のものは、切換え用の弁３２，３３，３４，３５を操作することにより、蓄熱槽１０内の水和物スラリのみを冷熱源とする運転、冷凍装置のみによる運転、蓄熱槽１０内の水和物スラリと冷凍装置を冷熱源とする並行運転のいずれも選択可能であり、状況に応じた柔軟な運転が可能である。

【０１０４】

なお、空調設備の形態は上記図２～図４に示したものには限定されず、例えば冷凍機の

形式は上記のものには限定されず、各種のものが採用可能である。

【実施例４】

【０１０５】

本実施例は臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの水溶液から包接水和物スラリを製造する包接水和物スラリ製造装置に関するものである。

図５は本実施例の包接水和物スラリ製造装置の説明図である。本実施例の包接水和物スラリ製造装置は、図５に示すように、包接水和物スラリを製造する水和物生成蒸発器（以下、円筒形熱交換器４１という）が設置されている。この円筒形熱交換器４１は、上部に開口部４２を有する大気開放型の円筒容器４３によって構成され、下部には漏斗状部４４が一体に設けられている。さらに、円筒形熱交換器４１の円筒容器４３の外周面にはジャケット４３ａが形成され、円筒容器４３の内周面は冷却面４３ｂに形成されている。

【０１０６】

前記漏斗状部４４は配管４５を介して蓄熱槽４６に接続されており、この配管４５の途中には電磁弁４７及びポンプ４８が設けられている。蓄熱槽４６は上部に開口部４６ａを有する大気開放型の容器４６ｂによって構成されている。

【０１０７】

前記円筒形熱交換器４１の内部には冷却すると包接水和物を生成する臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの水溶液Ｗが貯留されている。

円筒形熱交換器４１の外部には冷凍装置５０が設けられ、この冷凍装置５０には円筒形熱交換器４１の内部に包接水和物の生成温度以下の温度に冷却された冷却用流体としてのブラインを供給するためのブラインポンプ５１を備えた供給用冷媒配管５２が設けられ、円筒形熱交換器４１のジャケット４３ａに接続されている。また、円筒形熱交換器４１には戻り用冷媒配管５３が接続され、冷凍装置５０に循環するようになっている。

【０１０８】

そして、前記円筒形熱交換器４１でブラインによって内部の水溶液Ｗを冷却し、水溶液Ｗが冷却されて包接水和物が生成され、生成された包接水和物は冷却面４３ｂに付着するようになっている。

【０１０９】

また、円筒形熱交換器４１には冷却面４３ｂに付着した包接水和物を掻落としながら包接水和物と水溶液Ｗを撹拌する撹拌機構５４が設けられている。この撹拌機構５４は円筒形熱交換器４１の上部に設けられた電動機５５と、円筒形熱交換器４１の中心部に挿入され電動機５５によって回転する回転軸５６及びこの回転軸５６に取付けられ冷却面４３ｂと摺擦する回転撹拌翼５７とから構成されている。

【０１１０】

回転撹拌翼５７はゴムシート、軟質合成樹脂シート等の弾性体によって形成され、円筒形熱交換器４１の冷却面４３ｂに摺擦するようになっている。また、回転撹拌翼５７を弾性体とすることにより、円筒形熱交換器４１の真円度の精度が悪くても冷却面４３ｂに確実に摺擦して掻落とすことができるとともに、掻落し音を低減できるという効果がある。

【０１１１】

また、前記蓄熱槽４６には包接水和物スラリＷ１を円筒形熱交換器４１に還流する還流配管５８及び包接水和物スラリＷ１を空調設備等の熱負荷側（図示しない）に送る供給配管５９が設けられ、冷熱源として使用される。

【０１１２】

次に、前述のように構成された包接水和物スラリの製造装置の作用について説明する。円筒形熱交換器４１の円筒容器４３に水溶液Ｗを貯留し、冷凍装置５０を作動すると、ブラインはブラインポンプ５１によって円筒形熱交換器４１に導かれ、円筒形熱交換器４１内の水溶液Ｗは冷却されて包接水和物が生成されて冷却面４３ｂに付着する。

このとき、電動機５５の作動により回転軸５６が回転し、回転撹拌翼５７が回転して冷却面４３ｂを摺擦するため、冷却面４３ｂに付着した包接水和物は掻落とされる。包接水和物が掻落とされることによって包接水和物が溶液中に分散してクリーム状の包接水和物

スラリＷ１となるとともに、包接水和物スラリＷ１は回転撹拌翼５７によって撹拌されるため流動性を維持できる。

【０１１３】

また、電磁弁４７を開放し、ポンプ４８を作動させると、円筒容器４３の底部に溜った包接水和物スラリＷ１は配管４５を介して蓄熱槽４６に送り出され、蓄熱槽４６にて蓄熱される。蓄熱槽４６にて蓄熱された包接水和物スラリーＷ１は供給配管５９を介して空調設備等の熱負荷側に送られ、冷熱源として使用される。

【実施例５】

【０１１４】

実施例５は臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物スラリ製造装置を組み込んだ空調システムに関するものである。図６は本実施例の水和物スラリ製造装置を組み込んだ空調システムの説明図である。まず、この空調システムにおける主要な構成部材を概略的に説明する。

【０１１５】

冷却塔、ポンプ、熱交換器などを含む冷凍機６１は、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの水溶液および水和物スラリを冷却するための冷熱媒体としての冷水を生成する。水和物スラリを製造するための熱交換器としては二段階の熱交換器が設けられている。顕熱熱交換器（第１の熱交換器）６２は冷水との熱交換により水溶液を冷却する。顕熱熱交換器６２の下流に設けられた２台の潜熱熱交換器（第２の熱交換器）６３ａ、６３ｂは冷水との熱交換により水和物スラリを冷却する。

【０１１６】

図６の例では冷凍機６１で生成した冷水を顕熱熱交換器６２と潜熱熱交換器６３ａ、６３ｂに並列に供給しているが、直列に供給してもよい。なお、潜熱熱交換器の台数は、空調負荷に応じて３台以上にしてもよい。蓄熱槽６４からゲスト化合物である臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの水溶液が顕熱熱交換器６２へ送られて過冷却状態にまで冷却され、顕熱熱交換器６２の下流において水溶液の過冷却を解除することにより生成した水和物スラリが一方の潜熱熱交換器６３ａまたは６３ｂでさらに冷却されて蓄熱槽６４へ戻る。

【０１１７】

この装置では、顕熱熱交換器６２と潜熱熱交換器６３ａ、６３ｂとの間の配管に、潜熱熱交換器６３ａ、６３ｂの下流の配管から注入配管６５を接続し、過冷却状態の水溶液に水和物スラリの一部を注入することにより水溶液の過冷却を解除する。蓄熱槽６４から水和物スラリが空調負荷６６へ送られ、空調負荷６６で冷熱を供給して水和物スラリから相変化した水溶液が蓄熱槽６４へ戻る。温水タンク６７からは、水和物スラリの融解運転が必要になった潜熱熱交換器６３ａまたは６３ｂに対して温水が送られる。

【０１１８】

なお、図６では、冷却媒体として冷凍機６１で生成した冷水を用いて水溶液および水和物スラリを冷却しているが、冷却媒体としてたとえば氷蓄熱槽などから取り出した冷水などを用いてもよい。また、図６では、蓄熱槽６４を設けているが、蓄熱槽は必ずしも設ける必要はなく、潜熱熱交換器で製造した水和物スラリを直接に空調負荷へ送るようにしてもよい。

【０１１９】

以下、本実施例に係る空調システムの動作をより詳細に説明する。

システムの起動時には水和物スラリがなく、蓄熱槽６４内にゲスト化合物（臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム）を含む水溶液のみが収容されている。水溶液中のゲスト化合物の濃度は空調システムの空調負荷に応じて設定する。この濃度を変えることによって、空調システムの空調負荷に適するように水和物スラリの熱密度や冷水温度を変えることができる。

【０１２０】

空調運転を開始する前に水和物スラリを用意する。まず、蓄熱槽６４内の水溶液を製造

ポンプ７２により顕熱熱交換器６２および一方の潜熱熱交換器６３ａを通して蓄熱槽６４へ循環させる。他方の潜熱熱交換器６３ｂは使用しない。

【０１２１】

次に、冷凍機６１を動作させて、冷凍機６１の熱交換器で生成した冷水を冷水ポンプ７１により顕熱熱交換器６２と潜熱熱交換器６３ａを通して冷凍機６１の熱交換器へ循環させる。このとき、顕熱熱交換器６２による水溶液の冷却は過冷却が自然に解除する程度として、少量の水和物スラリを生成させる。さらに、潜熱熱交換器６３ａにより水和物スラリを冷却しながら、空調運転が可能になる量の水和物スラリを生成させる。このように、水和物スラリ製造装置内に最初に水溶液を流した後に、冷却媒体としての冷水を流すことにより、潜熱熱交換器の閉塞を防止できる。

【０１２２】

次いで、顕熱熱交換器６２で水溶液を過冷却する。そして、顕熱熱交換器６２と潜熱熱交換器６３ａとの間の配管を流れる過冷却状態の水溶液に対し、注入ポンプ７３を動作させ、注入配管６５を通して潜熱熱交換器６３ａの下流配管からの水和物スラリを注入する。注入された水和物スラリ中の水和物は、水溶液中での水和物生成の核となる。

【０１２３】

こうして、顕熱熱交換器６２で過冷却された水溶液の過冷却状態を解除して固相割合の小さい水和物スラリを生成させる。その後、潜熱熱交換器６３ａでさらに水和物スラリを冷却する。潜熱熱交換器６３ａには水和物スラリが送られるので過冷却がすでに解除されている。このとき、潜熱熱交換器６３ａに流す冷水の流量を制御することにより、空調負荷６６に応じた所望の熱密度を持つ水和物スラリを製造する。このようにして、高効率な水和物スラリの製造運転に移行することができ、かつ空調運転を開始することができる。

【０１２４】

空調運転時には、空調負荷６６から蓄熱槽６４へ戻った水溶液は製造ポンプ７２により顕熱熱交換器６２へ送られて過冷却され、注入配管６５からの水和物スラリの注入により過冷却が解除されて水和物スラリとなり、水和物スラリは潜熱熱交換器６３ａでさらに冷却されて蓄熱槽６４へ戻り、蓄熱槽６４からは負荷ポンプ７４により水和物スラリが空調負荷６６へ送られる。この際、空調負荷に応じて、熱交換器への搬送動力と負荷への搬送動力の合計動力が最も少なくなるように水和物スラリの熱密度を制御すると、省エネルギーを図ることができる。

【０１２５】

空調運転中に、潜熱熱交換器６３ａの伝熱面で水和物スラリの付着が起こり始めていると判断された場合には、閉塞を防止するために潜熱熱交換器６３ａでの水和物スラリの製造を停止し、潜熱熱交換器６３ｂに切り換えて水和物スラリの製造を継続する。

そして、潜熱熱交換器６３ａは融解運転に入る。潜熱熱交換器の伝熱面での水和物スラリの付着は、たとえば各々の潜熱熱交換器の上流側配管に取り付けた流量計（図示せず）で水和物スラリの流量を監視し、潜熱熱交換器へ流入する水和物スラリの流量の減少が検出されたことに基づいて判断することができる。同様に、潜熱熱交換器の伝熱面での水和物スラリの付着は、圧力損失の増大や潜熱熱交換器へ供給される冷水または水和物スラリの出入口温度差を計測することによる交換熱量の減少によっても判断することができる。

【０１２６】

融解運転時の動作について説明する。一方の潜熱熱交換器６３ａへの冷水の供給を停止し、他方の潜熱熱交換器６３ｂへの冷水の供給を開始する。このように、潜熱熱交換器６３ａから潜熱熱交換器６３ｂへの切り換えにより、水和物スラリを継続して製造することができる。冷水の供給を停止した潜熱熱交換器６３ａに対しては、温水タンク６７から温水を供給し、熱交換器内部の伝熱面に付着した水和物を融解する。なお、図６では、温水タンク６７においてヒータによって温めた融解用温水を使用しているが、潜熱熱交換器や顕熱熱交換器から排出される熱交換されて温度の上がった冷水を融解運転に使用してもよい。

【０１２７】

上記の説明では、潜熱熱交換器への水和物スラリの流量が減少した場合または圧力損失が増大した場合または熱交換量が減少した場合に融解運転を行うようにしている。これに対して、複数台の潜熱熱交換器を一定時間ごとに順次切り換えて、融解運転を行うようにすると、流量計や圧力計や温度計などの検出機器を削減でき、システムを簡素化できる。

【０１２８】

以上のように本実施例のように、水和物スラリ製造装置の熱交換器を、水溶液を溶液状態のままで過冷却する顕熱熱交換器と水和物スラリを冷却する潜熱熱交換器に分離し、かつ複数台の潜熱熱交換器を切り換え可能に設置すれば、潜熱熱交換器の閉塞を確実に防止することができ、水和物スラリを継続的に高効率で製造することができる。

【実施例６】

【０１２９】

実施例６は、既設ヒートポンプ式空調装置の冷房能力を増強する蓄熱ユニットに関するものである。

図７は本実施例の蓄熱ユニット装置を組み込んだヒートポンプ式空調装置の構成を説明する説明図である。この例のヒートポンプ式空調装置は、既設のヒートポンプ式空調装置として室外機８１と室内機８５を２本の冷媒配管で接続していたものに、新たに蓄熱ユニット装置８３を後から組み込んだものであり、室外機８１と、蓄熱ユニット装置８３と、複数の室内機８５とから構成される。

室外機８１と蓄熱ユニット装置８３とは２本の冷媒配管８７、８９で接続され、蓄熱ユニット装置８３と室内機８５とは同様に２本の冷媒配管９１、９３で接続されている。既設のヒートポンプ式空調装置において、冷媒配管８７および冷媒配管９１は主として液冷媒が流れる液冷媒配管、冷媒配管８９および冷媒配管９３は主としてガス冷媒が流れるガス冷媒配管である。

【０１３０】

室外機８１は、ガス冷媒を所定の圧力に昇圧する圧縮機９５、冷媒と外気との間で熱交換を行う室外側熱交換器９７、運転モードによって冷媒の流れを切り替える４方弁９９、膨張弁１０１を備えている。４方弁９９の４つの接続口は、それぞれ圧縮機９５の吐出側および吸込み側、室外側熱交換器９７の一端側、冷媒配管８９に配管を介して連結されている。また、室外側熱交換器９７における４方弁９９に連結されている側と反対側は膨張弁１０１を介して冷媒配管８７に接続されている。

【０１３１】

蓄熱ユニット装置８３は、蓄熱剤１０５を貯留する蓄熱槽１０３、蓄熱槽内の蓄熱剤１０５と冷媒とを熱交換させる蓄熱用熱交換器１０７を備えている。

蓄熱剤１０５は、本発明に係る臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの水溶液を用いる。臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの調和融点Tmは９℃であり、冷媒の蒸発温度Teより高く凝縮温度Tcより低い融点である。なお、蒸発温度Te、凝縮温度Tcとは、既設ヒートポンプ式空調装置の設計蒸発温度および設計凝縮温度のことをいう。

【０１３２】

融点Tmが上記範囲であることから、既設のヒートポンプ式空調装置の蒸発温度と凝縮温度での運転条件をそのまま用いた高効率な運転状態を保ったまま、蓄熱剤が液体から固体に相変化するときの凝固融解潜熱を利用して多量の熱量を蓄冷および蓄温熱することが可能となる。

このように、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムはその調和融点Tmが上記の範囲であることから、蓄熱ユニット装置８３を既設ヒートポンプ式空調装置にそのまま取り付けて冷暖房能力を増強させることができる。

【０１３３】

再び図７に戻って装置構成を説明する。

一端側が冷媒配管８７に接続され他端側が冷媒配管９１に接続される配管１０９（本発明の第１配管に相当）、一端側が冷媒配管８９に接続され他端側が冷媒配管９３に接続される配管１１１（本発明の第２配管に相当）を備えている。そして、配管１０９には冷媒

配管８７に近い方から順に開閉弁１１３（本発明の第１開閉弁に相当）、開閉弁１１５（本発明の第２開閉弁に相当）が設けられている。また、配管１１１には開閉弁１１７（本発明の第３開閉弁に相当）が設けられている。

【０１３４】

蓄熱用熱交換器１０７の一端側は配管１１９を介して配管１０９における開閉弁１１３、１１５の間に接続されている。そして配管１１９には蓄熱用熱交換器１０７に近い方から順に膨張弁１２１、アキュムレータ１２３、開閉弁１２５（本発明の第４開閉弁に相当）が設けられている。

また、蓄熱用熱交換器１０７の他端側は３つの配管１２７、１２９、１３１を介して、配管１１１および配管１０９に接続されている。すなわち、配管１２７を介して配管１１１における開閉弁１１７よりも冷媒配管８９に近い位置に接続され、配管１２９を介して配管１０９における開閉弁１１３よりも冷媒配管８７に近い位置に接続され、配管１３１を介して配管１０９における開閉弁１１５よりも冷媒配管９１に近い側に接続されている。そして、配管１２７には開閉弁１３３（本発明の第５開閉弁に相当）が、配管１２９には開閉弁１３５（本発明の第７開閉弁に相当）が、配管１３１には開閉弁１３７（本発明の第６開閉弁に相当）が設けられている。

【０１３５】

室内機８５には室内空気と冷媒との熱交換を行う室内側熱交換器１３９が設けられている。室内側熱交換器１３９の一端側は冷媒配管９１に、他端側は冷媒配管９３に、それぞれ配管を介して接続されている。室内側熱交換器１３９と冷媒配管９１とを連結する経路には膨張弁１４１が設けられている。

なお図７において、室外機８１、室内機８５は主要な構成機器のみを図示した代表的な構成を示しており、必要に応じてアキュムレータや制御弁などが接続されたり、構成機器が複数組設置されてもよい。すなわち、室外機と室内機が２本の冷媒配管で接続されているヒートポンプ式空調装置であれば、室外機および室内機における機器構成は問わない。

【０１３６】

上記のように構成されたヒートポンプ式空調装置においては、蓄熱ユニット装置８３を機能させないで冷房運転を行う通常冷房運転、蓄熱槽１０３内の蓄熱剤１０５に冷熱を蓄冷する蓄冷運転、蓄熱剤１０５に蓄冷した冷熱を利用した冷房運転を行う蓄冷利用冷房運転、蓄熱ユニット装置８３を機能させないで暖房運転を行う通常暖房運転、蓄熱槽１０３内の蓄熱剤１０５に温熱を蓄熱する温熱蓄熱運転、蓄熱剤１０５に蓄熱した温熱を利用した暖房運転をする蓄熱利用暖房運転の各運転モードが可能である。

【実施例７】

【０１３７】

実施例７は、水等の冷媒液中に蓄熱体を浸漬して蓄熱をなす蓄熱装置に関するものである。

図８は本実施例に係る蓄熱装置の説明図である。このものは、貯留槽１５１を備え、その内部には冷媒液たとえば水１５２が貯留されている。また、１５３は冷凍機であって、上記の貯留槽１５１の内部の水１５２は、配管１５４，１５５を介して上記の冷凍機１５３との間を循環し、冷却され、冷熱を蓄熱する。

【０１３８】

また、この貯留槽１５１内の水１５２は、配管１５６，１５７を介して空調設備などの冷熱負荷（図示せず）との間で循環され、蓄熱された冷熱が使用される。そして、この貯留槽１５１の内部の水１５２中には、内部に臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水溶液を封入した多数の蓄熱体１８０が浮遊状態で浸漬されており、この貯留槽１５１内の水１５２の蓄熱量を増大するように構成されている。なお、これらの蓄熱体１８０の構成については後述する。

【０１３９】

また、上記の貯留槽１５１には、上記の蓄熱体１８０の姿勢変化または移動をさせる容器駆動手段として、循環機構１６０が設けられており、この循環機構１６０はポンプ１６

１、ノズル１６２等から構成され、この貯留槽１５１内の水１５２を循環させ、流動または攪拌する。

【０１４０】

次に、前記の蓄熱体１８０の構成を説明する。この蓄熱体１８０は、密封性を有する球形の容器を備え、この容器の内部に臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水溶液が封入されている。

また、この容器内には、所定量の空気またはその他のガスが封入されて空間部を形成しており、この蓄熱体１８０の全体の見かけ上の比重が周囲の冷媒液たとえば水と等しくなるように構成され、この水中を自由に浮遊できるように構成されている。

【０１４１】

また、上記の空間部は、その膨張、収縮により、この蓄熱体１８０の容器内部の水溶液の膨張、収縮、および水和物の生成による体積変化等を補償することができる。

【０１４２】

次に、上記装置の作用を説明する。上記の冷凍機１５３は、たとえば深夜電力等で運転され、生成した冷熱を上記の貯留槽１５１内の水１５２に蓄熱する。

この場合に、貯留槽１５１内の水１５２が冷却されると、蓄熱体１８０の容器の壁を介して内部の臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水溶液が冷却されて水和物粒子を生成し、水和物スラリが生成される。貯留槽１５１内の水が冷熱源として使用されると、上記とは逆に蓄熱体１８０の内部の水和物スラリが融解する。このように水和物の潜熱により、蓄熱量が増大する。

【０１４３】

また、上記の水和物スラリは流動性があるので、周囲の水との熱交換の効率が高い。

【実施例８】

【０１４４】

実施例８は貯蔵室内に蓄冷材を収容した蓄冷型冷蔵庫に関するものである。本実施例の蓄冷型冷蔵庫は、例えば臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水溶液を容器に封入して蓄冷体とし、貯蔵室内に収容するトレイの下部に固定するようにする。このようにすることで、高い潜熱量を有する臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物を用いて蓄冷できるので、電力消費量を抑制できる。

【実施例９】

【０１４５】

実施例９は臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを蓄熱剤として利用した缶飲料等の冷蔵自動販売機に関するものである。

本実施例の冷蔵自動販売機は、例えば上記冷蔵庫の場合と同様に臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水溶液を容器に封入して蓄冷体とし、商品貯蔵庫の内壁面に配置する。そして、前記容器と内壁面との間に蒸発器を配置するようにする。

このようにすることで、高い潜熱量を有する臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物を用いて蓄冷できるので、商品の冷蔵に要する電力消費量を低減することができる。

【０１４６】

以上、実施例１～９で例示して説明したように、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムは蓄熱剤または熱輸送媒体として利用価値が高く種々の利用形態が可能である。

【０１４７】

本発明のトリｎブチルアルキルアンモニウム塩を含有してなる融点調整剤の例として、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを含有してなる融点調整剤の特性について、以下に述べる。

蓄熱主剤と融点の異なる水和物を生成する臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを蓄熱主剤に添加して蓄熱剤を調製することにより、蓄熱剤を冷却した際に水和物が生成する温度（混合物融点）を蓄熱主剤単独の融点より低く、あるいは高くすることができる。したがって、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの添加率を調整することにより、

混合物融点を所望の範囲に調整することができる。このため、蓄熱剤により冷却されるべき対象あるいは蓄熱の目的に応じて求められる蓄熱剤の蓄熱温度に適合する融点を有する蓄熱剤を提供できる。

【０１４８】

融点調整剤として臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを添加する蓄熱主剤としては、テトラアルキルアンモニウム化合物の水和物が臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの類縁物質であり、融点調整効果が顕著にあり好ましい。

テトラアルキルアンモニウム化合物としてはテトラアルキルアンモニウム－アニオン塩が挙げられる。

アニオンとして、Br、F、Cl、C_2H_5COO、OH、CH_3COO、HCOO、CH_3SO_3、CO_3、PO_4、HPO_4、WO_4、iC_3H_7COO、$O_3S(CH_2)_2SO_3$、sC_4H_9COO、NO_3、$(CH_3)_2CH(NH_2)_2COO$、$nC_3H_7SO_3$、CF_3COO、CrO_3、SO_4が挙げられる。

また、アルキルとして、ｎブチル、ｉｓｏブチル、ｎペンチル、ｉｓｏペンチル、ｎプロピル、ｉｓｏプロピル、エチル、メチル、ｎヘキシル、ｉｓｏヘキシル、ｎヘプチル、ｉｓｏヘプチル、ｉｓｏブチル等が挙げられる。

【０１４９】

融点調整剤として臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを添加する蓄熱主剤としては、例えば、臭化テトラｎブチルアンモニウムが挙げられる。蓄熱主剤の臭化テトラｎブチルアンモニウムに、融点調整剤として臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムを添加することにより、蓄熱剤の融点を蓄熱主剤の臭化テトラｎブチルアンモニウム単独の調和融点１２℃から、添加の割合に応じて連続的に変化させ、調整することができる。

【０１５０】

表６に蓄熱主剤の臭化テトラｎブチルアンモニウム調和濃度水溶液と、融点調整剤の臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム調和濃度水溶液との重量比率と、融点と潜熱量の関係の一例を示す。例えば、臭化テトラｎブチルアンモニウム調和濃度水溶液と臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの調和濃度水溶液を50：50に混合すると融点は9.4℃に、75：25に混合するとおよそ10.7℃となり、このように蓄熱主剤と融点調整剤の融点の間で任意に融点を調整することが可能である。なお、融点調整剤を添加した蓄熱剤の総潜熱量は蓄熱主剤の臭化テトラｎブチルアンモニウム水和物と融点調整剤の臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物それぞれ単独の潜熱量に配合組成比率を乗じた総和とほぼ等しいことを確認している。

【０１５１】

また、他の融点調整剤として臭化トリｎブチルisoペンチルアンモニウムを用いることも可能であり、表６に蓄熱主剤の臭化テトラｎブチルアンモニウム調和濃度水溶液と、融点調整剤の臭化トリｎブチルisoペンチルアンモニウム調和濃度水溶液とを50：50に混合した一例を示す。蓄熱剤の融点を蓄熱主剤の臭化テトラｎブチルアンモニウム単独の調和融点12℃から、14.4℃に調整することができる。

【０１５２】

【表６】

表６

臭化テトラｎブチルアンモニウム調和水溶液（%）	臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム調和水溶液（%）	融点（℃）	潜熱量（J/g）
50	50	9.4	186
75	25	10.7	183
80	20	10.9	182
臭化テトラｎブチルアンモニウム調和水溶液（%）	臭化トリｎブチルisoペンチルアンモニウム調和水溶液（%）	融点（℃）	潜熱量（J/g）
50	50	14.4	201

【０１５３】

なお、上記は蓄熱主剤が臭化テトラｎブチルアンモニウムである場合の融点調整剤として臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムまたは臭化トリｎブチルisoペンチルアンモニウムを添加することを述べているが、蓄熱主剤としては臭化テトラｎブチルアンモニウムに限らず、テトラアルキルアンモニウム化合物から適宜選択できることは言うまでもなく、融点調整剤の添加量を調整することにより効果的に蓄熱剤の融点を調整することができる。

【０１５４】

本発明のトリｎブチルアルキルアンモニウム塩の水和物を含有してなる過冷却防止剤の特性について、以下に述べる。

蓄熱主剤に、トリｎブチルアルキルアンモニウム塩を適量添加することにより蓄熱主剤の過冷却を効果的に防止することができる。

蓄熱主剤が例えばテトラアルキルアンモニウム化合物水和物の場合には、トリｎブチルアルキルアンモニウム塩は蓄熱主剤の類縁物質であるので、効果的な過冷却防止能を有している。

過冷却防止剤のトリｎブチルアルキルアンモニウム塩の融点より融点が低い別のトリｎブチルアルキルアンモニウム塩又はその水和物が蓄冷主剤であっても、効果的な過冷却防止能を発揮する。

つまり、テトラアルキルアンモニウム化合物やトリｎブチルアルキルアンモニウム塩又はその水和物の蓄熱主剤に、過冷却防止剤として蓄熱主剤の融点より高い融点のトリｎブチルアルキルアンモニウム塩を添加した水溶液を冷却すると、先に過冷却防止剤の水和物が生成され、蓄熱主剤の水和物生成の核として作用し過冷却を防止することができる。

【０１５５】

蓄冷主剤となるテトラアルキルアンモニウム化合物の具体例としては、例えば、臭化テトラｎブチルアンモニウムが挙げられ、過冷却防止剤として臭化トリｎブチルisoペンチルアンモニウムを用いる場合について説明する。

蓄熱主剤の臭化テトラｎブチルアンモニウムの調和濃度水溶液（融点12℃）に、過冷却防止剤として臭化トリｎブチルisoペンチルアンモニウムの調和濃度水溶液（融点17℃）を1～20重量％の範囲で添加して蓄熱剤を調製することにより、蓄熱剤の過冷却を防ぎ短時間で確実に蓄熱剤の水和物を生成することができる。さらに蓄熱剤の凝固、融解が繰返されても分離することなく、過冷却防止能を維持することができる。

同様に、蓄熱主剤の臭化テトラｎブチルアンモニウムの調和濃度水溶液に、過冷却防止剤としてフッ化トリｎブチルisoペンチルアンモニウムの調和濃度水溶液（融点２７℃）を添加したり、蓄熱主剤の臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの調和濃度水溶液（融点6℃）に、過冷却防止剤として臭化トリｎブチルisoペンチルアンモニウムの調和濃度水溶液（融点１７℃）を添加して蓄熱剤を調製することにより、蓄熱剤の過冷却を防ぐことができる。

また、過冷却防止剤としてのトリｎブチルアルキルアンモニウム塩の添加方法は、調和濃度水溶液を添加する方法だけに限らず、粉末のトリｎブチルアルキルアンモニウム塩を添加してもよい。

【０１５６】

なお、上記は蓄熱主剤が臭化テトラｎブチルアンモニウムや臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムである場合の過冷却防止剤として、トリｎブチルアルキルアンモニウム塩を添加することを述べているが、蓄熱主剤としてはこれらに限らず、テトラアルキルアンモニウム化合物やトリｎブチルアルキルアンモニウム塩から適宜選択できることは言うまでもなく、過冷却防止剤の添加量に関しては、過冷却防止剤を蓄熱主剤に対して1～20重量％添加することが好ましく、これにより効果的に過冷却を防止することができ、過冷却防止能を維持することができる。

【０１５７】

なお、過冷却防止剤の添加量が下限値未満であると、蓄熱主剤の水和物生成の核となって過冷却を防止する効果が不足する。他方、添加量が上限値を超えると、過冷却防止剤により蓄熱主剤である水和物の融点が強く影響を受け融点が上昇するので、不具合が生じる。

上記の過冷却防止剤の添加率の数値範囲は一例であって、本発明に係る過冷却防止剤の添加率はこれに限定されないことは言うまでもない。

【０１５８】

上記の実施の形態では、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの水和物を主成分とする蓄熱剤、熱輸送媒体、融点調整剤および過冷却防止剤について述べたが、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの水和物は融点温度が６℃と氷の融点０℃より高く、また高い潜熱量を有しているので、従来氷やパラフィンが用いられていた生鮮魚貝類や生鮮食品を保冷するための保冷剤として用いることができる。特に従来氷を用いていた場合は保冷温度が０℃と低すぎて生鮮魚貝類の食味を損なうことがあったが、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物や、これを主剤として他の成分を配合した組成物を保冷剤とすることにより、生鮮魚貝類に対して最適な保冷温度である０℃より高く１０℃より低い温度範囲で保冷することができる保冷剤を提供できる。

保冷剤をプラスチック製容器や袋体に充填して保冷材を作成して、予めこの保冷材を冷却しておき、断熱性のある壁材で構成された保冷容器に生鮮魚貝類や生鮮食品と共に収納して流通、貯蔵に供する。

【０１５９】

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物を主成分とする保冷剤の特性について、表７に示し以下に詳細に説明する。

【０１６０】

【表７】

表７

保冷剤実施例No	保冷剤組成	濃度%	融解温度℃	潜熱量J/g	水溶液比熱(J/g･K)	凝固融解繰返し1000回後＊
1	TBPAB	調和濃度34%	6	193	3.7	○
2	TBPAB(調和濃度以下)	18%	4	144	3.8	○
3	TBPAB＋TBAB 50:50	それぞれ調和濃度	8	186	3.7	○
4	TBPAB＋TBAB 30:70	それぞれ調和濃度	9	184	3.6	○

＊凝固融解繰返し1000回後 ○:相分離無し ×:相分離有り

【０１６１】

１）臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム調和濃度水和物（保冷剤実施例１）

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム（TBPAB）水和物の調和融点（６℃）における潜熱量は193Ｊ/gであり、大きい潜熱量を有しているので、凝固した水和物が融解し蓄熱した冷熱を放出し終わるまでの時間が長く、融解温度に維持される時間が長いので、保冷剤として用いる場合に被保冷物を適冷温度に維持する時間が長く優れている。

【０１６２】

また、水和物が融解した水溶液の比熱は3.7Ｊ/g・Kと、大きいため昇温しにくく、水溶液の温度がその雰囲気温度に達するまでの時間が長く、保冷材として用いる場合に被保冷物を適冷温度に近い温度に長時間保持することができる。

また、凝固融解を少なくとも1000回繰返しても相分離や蓄熱性能の低下がないことを確認した。また、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物は、毒性もなく生鮮食品の保冷剤として好ましい。

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物はこのような特性を有しているため、０℃より高く１０℃未満の範囲に適冷温度を有する被保冷物の保冷剤として好適である。

【０１６３】

２）臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム調和濃度未満水和物（保冷剤実施例２）

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの調和濃度未満の水溶液を冷却して生成した水和物では、融解温度領域を調和融点より低い温度の領域にすることができるので、被保冷物を一定の温度領域に保冷可能な保冷剤として用いることができる。

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム（TBPAB）の調和濃度未満である例えば１８％水溶液を冷却して生成した調和濃度未満水和物の融解開始温度は４℃で、融解温度は融解の進行に伴い次第に高くなるように変化し、融解終了温度は６℃である。その融解時の潜熱量は144Ｊ/gで、水和物が融解した水溶液の比熱は3.8J/g・Kであって、大きいため昇温しにくい。また、凝固融解を少なくとも1000回繰返しても相分離や蓄熱性能の低下がないことを確認した。調和濃度水和物にくらべて潜熱量は少なくなるが、４～６℃の範囲で保冷可能な保冷剤として用いることができる。

【０１６４】

３）臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムと臭化テトラｎブチルアンモニウムの混合水和物（保冷剤実施例３，４）

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの調和濃度水和物（TBPAB、融点６℃）と、臭化テトラｎブチルアンモニウムの調和濃度水和物（TBAB、融点12℃）とを重量比率で50：50と30：70の比率で混合した混合水和物の融解温度、潜熱量、水溶液の比熱を調べ、表７に示した。

表７に示すように融解温度は８～９℃で、潜熱量は184～186Ｊ/gであって大きい潜熱量を有していて、水和物が融解した水溶液の比熱は3.6～3.7J/g・Kであって、大きいため昇温しにくく、また、凝固融解を少なくとも1000回繰返しても相分離や蓄熱性能の低下がないことを確認した。８～９℃の温度範囲で保冷可能な保冷剤として用いることができる。

【０１６５】

上記のように臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム水和物や、これを主剤として他の成分を配合した組成物を保冷剤として、さらに該保冷剤をプラスチック製容器や袋体に充填して保冷材を提供することができる。

保冷剤を充填する容器または袋体としては、保冷材の容器または袋体として用いられている公知のものを用いることができる。例えば、金属箔（アルミニウム箔など）をラミネートした合成樹脂フィルムからなるフレキシブルな材質のシートで形成された袋体や容器（ゼリー飲料や詰め替え用シャンプーが入っているような袋・パック）、プラスチック成形容器などが挙げられる。

保冷剤をプラスチック製容器や袋体に充填して保冷材を作成して、予めこの保冷材を冷却しておき、保冷容器に被保冷物と共に収納して流通、貯蔵に供することができる。

【０１６６】

臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム調和濃度水和物（保冷剤実施例１）と、臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウムの調和濃度水和物と臭化テトラｎブチルアンモニウ

ムの調和濃度水和物とを重量比率で50：50に混合した混合水和物（保冷剤実施例３）の保冷性能を評価した。

保冷剤実施例１、３と比較例としてパラフィン（ｎテトラデカン）それぞれ３ｋｇをポリエチレン製袋に充填した保冷材を、０℃に冷却して凝固させ、保冷材を真空断熱パネルを用いた容量２０ｌの保冷箱の底面に装着し、保冷箱を３０℃の恒温室に置き、保冷箱内部の温度の経時変化を測定した。

【０１６７】

図９、図１０はこの結果を示すグラフであり、図９が保冷剤実施例１、３を示し、図１０が比較例を示している。図９、図１０においては縦軸が温度、横軸が経過日数を示している。

保冷剤実施例１では６℃で一定のまま、3.5日経過後に保冷剤の融解が終了し温度が上昇した。

保冷剤実施例３では８℃で一定のまま、3.5日経過後に保冷剤の融解が終了し温度が上昇した。

比較例では６℃で一定のまま、2.7日経過後に保冷剤の融解が終了し温度が急上昇した。

保冷剤実施例１，３は比較例にくらべて、保冷時間が長く、また融解後の温度上昇が小さく保冷剤として好適である。

【０１６８】

また、上記保冷剤は冷却防止剤として用いることもできる。周囲環境が保存対象物より低温の時に、保存対象物の周囲に融解している保冷剤を容器に充填した冷却防止材を配置し、水溶液から水和物を生成して凝固する際に周囲環境からの冷熱を吸熱して保存対象物の冷却を防止する冷却防止剤としても適用できる。

冬季に生鮮野菜、食品の凍結を防止する冷却防止剤として用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【０１６９】

【図１】本発明の一実施の形態に係る臭化トリｎブチルｎペンチルアンモニウム（ＴＢＰＡＢ）と臭化テトラｎブチルアンモニウム（ＴＢＡＢ）とを含有する混合水溶液の融解温度と潜熱量のグラフである。

【図２】実施例１に係る空調設備の説明図である。

【図３】実施例２に係る空調設備の説明図である。

【図４】実施例３に係る空調設備の説明図である。

【図５】実施例４に係る包接水和物スラリ製造装置の説明図である。

【図６】実施例５に係る水和物スラリ製造装置を組み込んだ空調システムの説明図である。

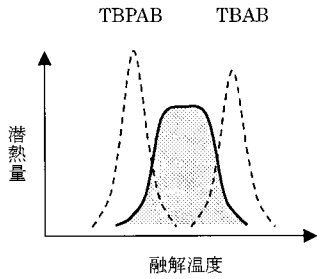
【図７】実施例６に係る蓄熱ユニットを設置した既設ヒートポンプ式空調装置の説明図である。

【図８】実施例７に係る蓄熱装置の説明図である。

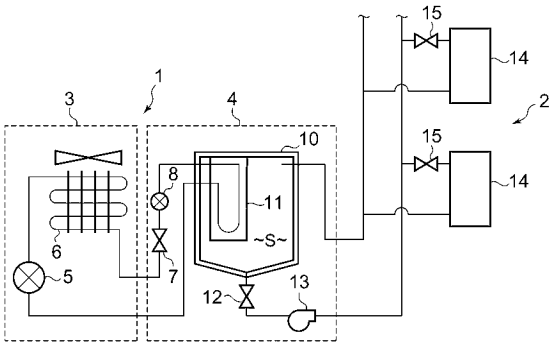
【図９】本発明の保冷剤実施例１，３の保冷剤としての特性を示すグラフである。

【図１０】保冷剤実施例１，３の比較例の保冷剤としての特性を示すグラフである。

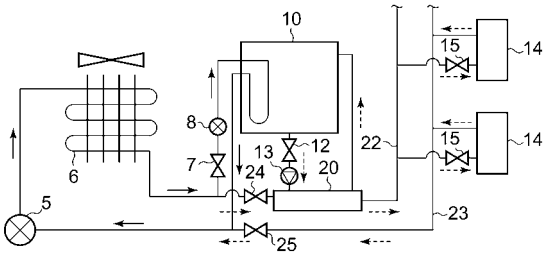
【図１】



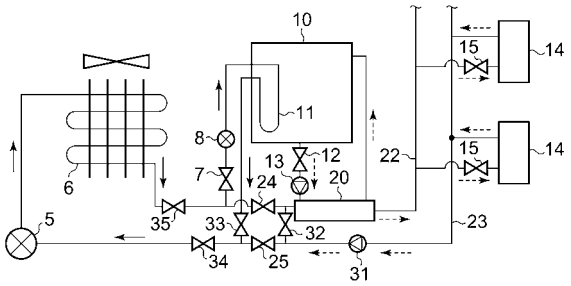
【図２】



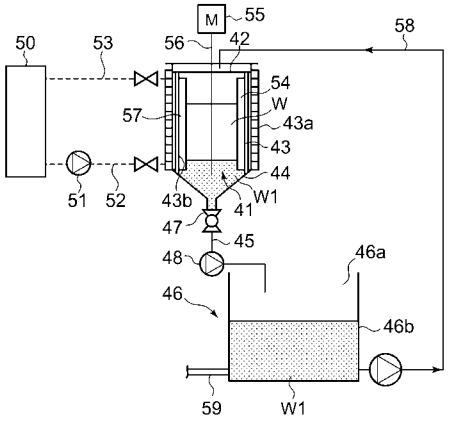
【図３】



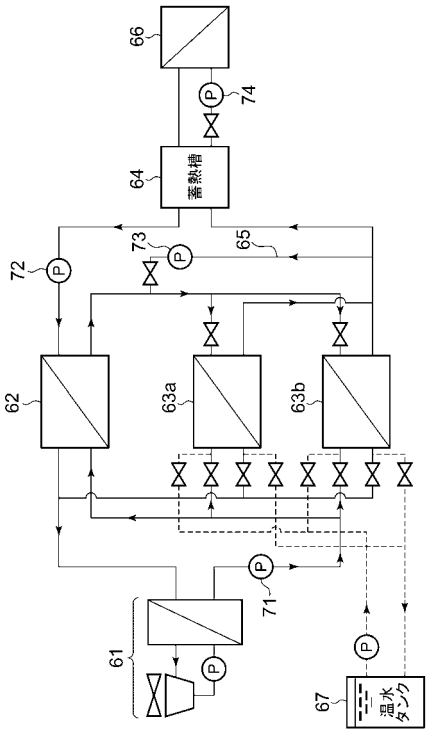
【図４】



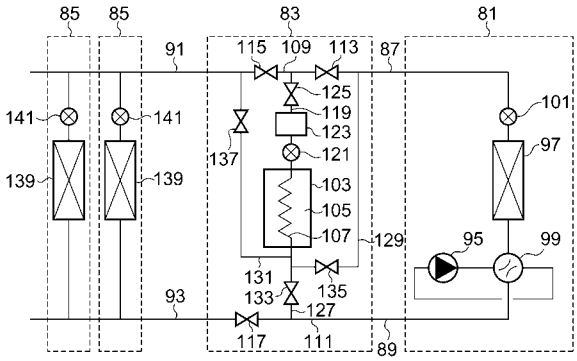
【図５】



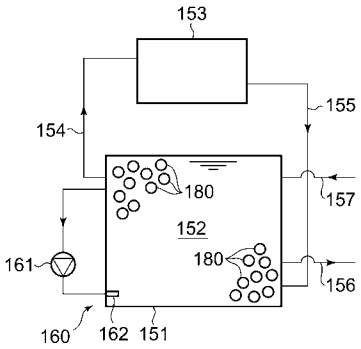
【図６】



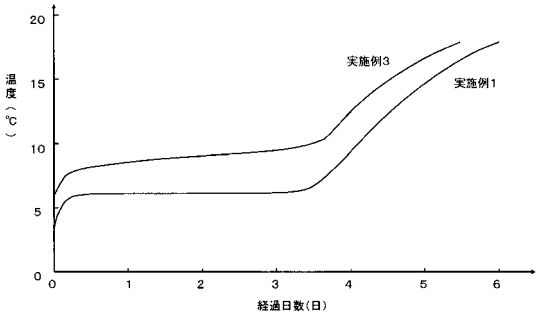
【図７】


85
85
83
81
91
115
109
113
87
125
119
123
121
141
141
101
137
97
139
139
103
105
107
129
95
99
131
133
135
93
127
117
111
89

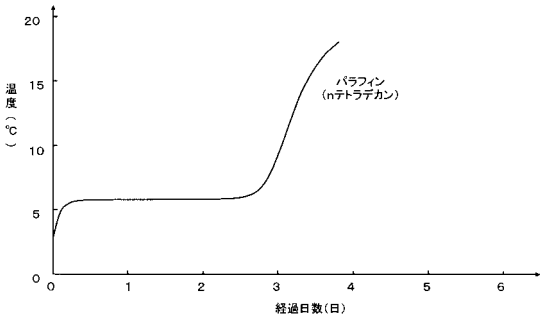
【図８】


153
155
154
180
157
152
161
180
156
160
162
151

【図９】


温度（℃）
20
15
10
5
0
0
1
2
3
4
5
6
経過日数(日)
実施例3
実施例1

【図１０】


温度（℃）
20
15
10
5
0
0
1
2
3
4
5
6
経過日数(日)
パラフィン
(nテトラデカン)

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０４－２２７８５６（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－３２９２９４（ＪＰ，Ａ）
特許第３１７４９７１（ＪＰ，Ｂ２）
特許第３３２４３９２（ＪＰ，Ｂ２）
米国特許第０５６４８５７５（ＵＳ，Ａ）
Ｊ．Phys．Chem．，１９９３年，Vol.97 No.39，p10236-10244

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｋ ５／００－２０