



**SUOMI-FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU**  
**UTLAGGNINGSSKRIFT**

**84277**

C (11) Patenti- ja rekisterihallitus  
Patentti- ja rekisterihallitus 11.11.1991

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 09K 5/06

|                                                                                             |          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| (21) Patenttihakemus - Patentansökning                                                      | 873441   |
| (22) Hakemispäivä - Ansökningsdag                                                           | 07.08.87 |
| (24) Alkupäivä - Löpdag                                                                     | 07.08.87 |
| (41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig                                                   | 09.02.88 |
| (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -<br>Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 31.07.91 |
| (32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet                                                        |          |
| 08.08.86 US 894592 P                                                                        |          |

(71) Hakija - Sökande

1. The Dow Chemical Company, 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, Mich., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Lane, George A., 3802 Wintergreen Drive, Midland, Mich., USA, (US)

2. Rossow, Harold E., 2888 Poseyville Road, Midland, Mich., USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Reversiibelin neste/kiinteä-faasinmuutoksen omaava koostumus sekä lämmön varastointilaitte ja menetelmä tämän valmistamiseksi**  
**Komposition med inneboende reversibel vätske/fastfasförändring samt apparat för uppbevaring av värme och förfarande för framställning av denna**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DK B 157883 (C 09K 5/06),  
Patent Abstracts of Japan, JP 57-96079, julk. 15.6.1982,  
Patent Abstracts of Japan, JP 59-170181, julk. 26.9.1984

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on reversiibelin neste/kiinteä-faasinmuutoksen omaava koostumus, joka käsittää  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :n ja  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :n muodostaman eutektisen koostumuksen, jossa on enemmän kuin 5,4, mutta vähemmän kuin 6,0 moolia  $\text{H}_2\text{O}$  moolia kohti  $\text{CaBr}_2$ . Koostumus sisältää vapaavalintaisesti lisäaineita, jotka on valittu KBr:stä ja NaBr:stä, alentamaan koostumuksen sulamispistettä. Koostumus sisältää myös vapaavalintaisesti kidealkion muodostavaa ainetta, joka on valittu Ba- ja Sr-suoloista, koostumuksen alijäähtymisen alentamiseksi  $5^\circ\text{C}$ :seen tai pienemmäksi. Lisäksi keksinnön kohteena on lämmön varastointilaitte sekä menetelmä lämpöenergian varastoimiseksi.

Uppfinningen avser en komposition med inneboende reversibel vätske/fastfasförändring och den omfattar en av  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  och  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bestående eutektisk komposition med mera än 5,4 men mindre än 6,0 mol  $\text{H}_2\text{O}$  per mol  $\text{CaBr}_2$ . Eventuellt inkluderar kompositionen tillsatser, vilka valts bland KBr och NaBr, för sänkande av kompositionens smältpunkt. Eventuellt inkluderar kompositionen även ett kärnbildande medel, vilket valts bland Ba- och Sr-salt för reducering av kompositionens underkylning till  $5^\circ\text{C}$  eller mindre. Dessutom avser uppfinningen en värmeackumulator och ett förfarande för uppbevaring av värmeenergi.

Reversiibelin neste/kiinteä- faasinmuutoksen omaava koostumus sekä lämmön varastointilaite ja menetelmä tämän valmistamiseksi

5           Keksinnön kohteena ovat reversiibelin neste/kiinteä-faasinmuutoksen omaavat koostumukset, joille on tunnusomaista, että ne käsittävät  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :n ja  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :n muodostaman eutektisen koostumuksen, jossa on enemmän kuin 5,4, mutta vähemmän kuin 6,0 moolia vettä moolia kohti  $\text{CaBr}_2$ :ta.

10           Lukuisia faasimuutoksen omaavia aineita, jotka pysyvät varastoimaan lämpöenergiaa sitoutuneena lämpönä, on identifioitu julkaisussa "Solar Heat Storage: Latent Heat Materials" osa 1. G.A. Lane; CRC Press. Inc., 1983. Esi-  
15           tettyjen faasimuutoksen omaavien aineiden joukossa on useita epäorgaanisia eutektisia yhdisteitä, joiden muutos-  
lämpötilat ovat alueella 13-61°C (sivut 46 ja 47). Eutektisia järjestelmiä on erityisesti kuvattu sivuilla 69-72 ja 76-78. Faasimuutoslämpötilan, sulamislämmön, tiheyden,  
20           alijäähtymisen ja kidekasvun määritelmät annetaan sivuilla 42 ja 43.

          Kidealkion muodostumisen ja kidealkion muodostavien aineiden määritelmä annetaan sivuilla 116 ja 143. Edellä mainitut määritelmät ovat sovellettavissa esillä olevaan  
25           keksintöön.

          Muita julkaisuja, erityisesti sellaisia, jotka viittaavat  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :ta sisältäviin faasimuutoksen omaaviin materiaaleihin, ovat japanilainen julkaisu 57-180684 (Matsushita Electric Works), joka kuvaa  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :ta sisältävää faasinmuutoksen omaavaa materiaalia, johon on  
30           liitetty erilaisia barium- ja/tai strontiumsuoloja estämään faasimuutoksen omaavan materiaalin alijäähtymistä; japanilainen julkaisu 51-070193 (Mitsubishi Electric Corp.) esittää  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :ta sisältävän, faasinmuutoksen  
35           omaavan materiaalin, joka sisältää pienen määrän  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ :ta tai  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ :ta tai anhydridiä estämään

koostumuksen alijäähtymisen; ja japanilainen julkaisu 57-076079 (Mitsubishi Electric Corp.) esittää faasinmuutoksen omaavan koostumuksen, joka käsittää  $\text{CaCl}_2$ :ta ja/tai  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :ta ja joka sisältää pienen määrän Sr- tai Ba-oksidia estämään faasimuutoksen omaavan koostumuksen alijäähtymistä.

Varastointimateriaaleja, joissa tapahtuu faasimuutos, on käytetty houkuttelevana vaihtoehtona materiaaleille, jotka varastoivat lämpöenergiaa aistittavana lämpönä kuten nostamalla veden tai kivien lämpötilaa. Faasimuutoksen omaava materiaali (PCM) päinvastoin absorboi suuren määrän sitoutunutta lämpöenergiaa faasimuutoksensa aikana kiinteästä nestemäiseen tilaan ja vapauttaa tällaisen lämpöenergian vakiolämpötilassa käänteisessä prosessissa.

On olemassa useita luokkia faasimuutoksen omaavia materiaaleja, jotka koostuvat hydratoiduista epäorgaanisista suoloista ja jotka voidaan yleensä jakaa kahteen ryhmään:

(1) Suolahydraatit, jotka käyvät läpi monia jäätymis- ja sulamisjaksoja ilman huomattavaa kemiallisten komponenttiensa erottumista, luokitellaan kongruentisti sulaviksi ja eutektisiksi suolahydraateiksi ja

(2) suolahydraatit, jotka käyvät läpi huomattavan kemiallisten komponenttiensa erottumisen toistuvien jäätymis- ja sulamisjaksojen aikana, luokitellaan yleensä semikongruentisti sulaviksi tai inkongruentisti sulaviksi.

Ryhmän (1) suolahydraatit, jotka ovat "kongruentisti sulavia" ovat hydratoituja materiaaleja, kuten  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , jolla sulamispisteessä kiinteän ja nestefaasin stabiilissa tasapainossa kiinteä faasi ei sisällä mitään muuta hydratoitua  $\text{CaBr}_2$ :ta kuin heksahydraattia ja nestefaasi sisältää 6 moolia vettä jokaista  $\text{CaBr}_2$ -moolia kohti sekä riittävästi vettä muodostamaan stabiilin hydraatin liuoksen muista mahdollisista lisäaineista.

Eutektiset suolahydraatit ovat kahden tai useamman sellaisessa suhteessa sekoitetun komponentin seoksia, että

seoksen sulamispiste on alempi kuin minkään komponentin, ja koko seos yhdessä ja samassa lämpötilassa siirtyy kiinteästä muodosta (jäätynyt) nestemäiseen muotoon ja päinvastoin. Esimerkki eutektisesta suolahydraatista on sellainen, joka sisältää 58,7 paino-%  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :ta ja 41,3 paino-%  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :ta. Tässä pohdiskeltavan tyyppinen suolahydraatti on eutektinen suolahydraatti.

Komponenttiseokset, jotka muodostavat muun eutektisen koostumuksen, kuin edellä määritellyn, kuuluvat esillä olevan keksinnön piiriin ja ne luokitellaan joko "hyper-eutektisiksi" tai "hypo-eutektisiksi" hydratoituiksi suolaseoksiksi. Hypereutektiset koostumukset sisältävät enemmän ja hypo-eutektiset sisältävät vähemmän pääkomponenttia kuin eutektinen koostumus.

Kalsiumbromidiheksahydraatti,  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sisältää 64,90 paino-%  $\text{CaBr}_2$ :ta ja sulaa lämpötilassa  $34,3^\circ\text{C}$ . Heksahydraatti on kongruentisti sulava ja muodostaa eutektisen koostumuksen tetrahydraatin kanssa, joka sisältää 66,95 paino-%  $\text{CaBr}_2$ :ta, joka sulaa lämpötilassa  $33,8^\circ\text{C}$  hydratoitumisasteen ollessa 5,57. Vaikkakin  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sulamislämpö on alempi kuin muutamien muiden suolahydraattien, merkittävä ominaisuus on sen erittäin suuri tiheys. Tilavuuteen perustuen sulamislämpö  $226 \text{ J/cm}^3$  on korkea verrattuna moniin muihin hydratoituihin suoloihin. Painoon perustuen  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :n sulamislämpö on  $116 \text{ J/g}$ . Käyttökohteisiin, joissa tila on vähissä,  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  on siten erittäin tavoiteltava faasimuutosmateriaali.

Termi "alijäähtyminen" viittaa tässä annetun hydratoitun suolan jäätymisen alkamislämpötilan ja sulamislämpötilan erilaisuuteen jäähdytettäessä ja lämmitettäessä lepo-olosuhteissa.

Termi "kidealkion muodostava aine" viittaa pieniin "ymppäys"kiteisiin, jotka initioivat kiteytymisen. Kidealkion yleensä muodostumisen ja kiteen kasvun tapahtumiseksi sulan faasinmuutoksen omaavan materiaalin täytyy olla ylikyllästetty tai alijäähtynyt. Jos faasinmuutoksen

omaava materiaali on sulamispisteensä alapuolella, kide-  
alkion muodostavien kiteiden lisääminen pyrkii initioimaan  
kiteytymisen. Eutektinen faasinmuutoksen omaava materiaali  
jäätyy eutektisen koostumuksen eri komponenttien moniki-  
teiseksi seokseksi. Kidealkion muodostuminen on mahdolli-  
nen initioimalla jäätyminen jossain näistä faaseista. Jos  
vain yksi faasi alkaa jäätyä, jäljelle jääneen koostumuk-  
sen nesteen poisto nostaa toisen faasin nestelämpötilaa,  
kunnes kriittinen alijäähtyminen saavutetaan. Tässä pis-  
teessä toiseen faasiin muodostuu kidealkio ja se alkaa  
jäätyä.

Termi "lisäaine" kattaa kidealkion muodostavien  
aineiden lisäksi KBr:n ja/tai NaBr:n aikaansaamaan faasi-  
muutosmateriaalin sulamispisteen alenemisen.

Faasinmuutoksen omaavat materiaalit pakataan ihan-  
teellisesti yksittäisiin kapselointivälineisiin käytettä-  
väksi kaupallisten tai asuinrakennusten aurinkolämmitys-  
järjestelmien yhteydessä, käytettäväksi lämmönvaihtojär-  
jestelmissä, joissa lämmönvaihtokierukat tai -levyt sijoit-  
etaan säiliöihin, jotka sisältävät faasinmuutoksen omaa-  
van materiaalin, ja vastaavissa. Esimerkkeihin sopivista  
tunnetuista lämmön varastointimateriaalien kapselointivä-  
lineistä voivat myös kuulua vettä läpäisemättömät kalvot  
tai muovi/metallilaminaattikalvot. Muita käyttökelpoisia  
kapselointivälineitä ovat betoni-, metalli- tai muovisäi-  
liöt, putket ja vastaavat.

Keksinnön kohteena on myös lämmön varastointilaitte,  
joka käsittää kapselointivälineen, jossa on reversiibelin  
neste/kiinteä-faasinmuutoksen omaava koostumus hermeetti-  
sesti suljettuna mainittuun kapselointivälineeseen veden  
haihtumisen estämiseksi koostumuksesta, jolle lämmön va-  
rastointilaitteelle on tunnusomaista, että mainittu koos-  
tumus käsittää  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :n ja  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :n muodostaman eu-  
tektisen koostumuksen, jossa on enemmän kuin 5,4, mutta  
vähemmän kuin 6,0 moolia vettä moolia kohti  $\text{CaBr}_2$ :ta.

Keksinnön kohteena on edelleen menetelmä lämmön-  
varastointilaitteen valmistamiseksi, joka käsittää vai-  
heet, joissa valmistetaan reversiibelin neste/kiinteä-faa-  
sinmuutoksen omaava koostumus. Tälle menetelmälle on tun-  
nusomaista, että faasinmuutoskoostumuksen valmistus käsit-  
tää vaiheen, jossa sekoitetaan  $\text{CaBr}_2$ :ta ja vettä  
 $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :n ja  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :n muodostaman eutektisen koos-  
tumuksen muodostamiseksi, jossa on enemmän kuin 5,4, mutta  
vähemmän kuin 6,0 moolia vettä moolia kohti  $\text{CaBr}_2$ :ta, koos-  
tumus siirretään kapselointivälineeseen käytettäväksi läm-  
mön varastointilaitteena ja kapselointiväline suljetaan  
hermeettisesti veden haihtumisen estämiseksi koostumukses-  
ta ja varastointilaitteesta.

Edullisesti koostumus sisältää määrättyä kidealkion  
muodostavaa ainetta tai tällaisten kidealkion muodostavien  
aineiden seosta hydratoidun eutektisen koostumuksen ali-  
jäähtymisen pienentämiseksi.

Vapaavalintaisesti keksinnön mukaisen faasinmuutok-  
sen omaava koostumus sisältää lisäaineena  $\text{KBr}$ :ta ja/tai  
 $\text{NaBr}$ :ta määrän, joka on tehokas alentamaan koostumuksen  
sulamispistettä.

Esillä oleva keksintö edustaa merkittävää parannus-  
ta kehitettäessä  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :n ja  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :n eutektista  
koostumusta, joka sulaa ja jähmettyy täydellisesti ja re-  
versiibelisti lämpötilassa  $33,4^\circ\text{C}$  ja johon voidaan lisätä  
vaihtelevia määriä vettä aiheuttamatta heksahydraatti- ja  
tetrahydraattifaasien erottumista. Silloinkin, kun koostu-  
muksessa on vaihtelevia määriä vettä, koostumus vielä su-  
laa ja jäätyy lähes isotermisesti, so vakiolämpötilassa.  
Tapahtuvaan isotermiseen jäätymisprosessiin viitaten jos-  
kus "faasireaktiona", jossa nestefaasi häviää samalla, kun  
kaksi eutektisen koostumuksen kiinteää faasia kasvaa. Oli-  
si huomattava, että faasireaktion jäätymisen aikana tai  
vastakkaisen reaktion sulamisen aikana muodostuneen mate-  
riaalin erottumista ei todennäköisesti tapahdu. Koska mo-

lemmat kiinteät aineet muodostuvat yhdessä, ne jäävät perusteellisesti sekoittuneiksi.

Kongruentisti sulavassa faasinmuutoksen omaavassa materiaalissa kuten  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :ta sisältävässä materiaalis-  
5 sa faasinmuutoksen omaava materiaali ei erotu sulamisen ja jähmettymisen aikana. Materiaali varastoi lämpöä isotermissesti sulaen täydellisesti lämpötilassa  $34,3^\circ\text{C}$  ja käänteisesti jähmettyy samassa lämpötilassa (tasapainossa). Kuitenkin teollisen mittakaavan tuotantolaitoksissa, joissa  
10 faasinmuutoksen omaavia materiaaleja käytetään suuressa mittakaavassa, voi vaatia suurta huolenpitoa ja tarkkaa prosessiparametrien valvontaa varmistautuminen siitä, että  $\text{CaBr}_2$ -suola sisältää täsmälleen 6,0 moolia  $\text{H}_2\text{O}$ :ta moolia kohti  $\text{CaBr}_2$ :ta. Koostumuksessa mahdollisesti läsnäoleva  
15 ylimääräinen vesi on hyvin vahingollista, koska jäätymisessä muodostuu kiteinen  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  jättäen jälkeensä kylästetyn  $\text{CaBr}_2$ -liuoksen ylimäärään  $\text{H}_2\text{O}$ :ta. Jos lämpötilaa alennetaan, kiteytyy lisää heksahydraattia, mutta täydellistä jäätymistä ei saavuteta, ennen kuin saavutetaan  
20 kryohydrinen piste (lämpötila, jossa kryohydraatti kiteytyy jäätyvästä seoksesta) lämpötilassa, joka on reippaasti  $0^\circ\text{C}$ :n alapuolella.

Esillä olevan keksinnön eutektisella koostumuksella on se etu, että kaikki mahdollinen vaihtelevissa määrin  
25 läsnäoleva ylimääräinen vesi sulattaa ja jäädyttää koostumuksen lähes isotermissesti. Koostumuksen sulamisalue on vain  $0,4-0,8^\circ\text{C}$ .

Keksinnön mukaisessa faasinmuutoksen omaavassa koostumuksessa  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  on läsnä koostumuksessa määrässä  
30 yli 0 paino-%, mutta alle 30 paino-% ja  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  on läsnä määrässä alle 100 paino-%, mutta yli 70 paino-%. Yksityiskohtaisemmin, jos koostumus sisältää enemmän kuin 5,4 moolia vettä moolia kohti  $\text{CaBr}_2$ :ta,  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  on läsnä koostumuksessa määrässä alle 30 paino-%, kun taas  
35  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :ta on läsnä koostumuksessa määrässä yli 70 pai-

no-%. Kun koostumus sisältää 5,6 moolia  $H_2O$  moolia kohti  $CaBr_2$ :ta, koostumus sisältää 20 paino-%  $CaBr_2 \cdot 4H_2O$ :ta ja 80 paino-%  $CaBr_2 \cdot 6H_2O$ :ta. 5,8 moolin  $H_2O$  tasolla moolia kohti  $CaBr_2$ :ta koostumus sisältää 10 paino-%  $CaBr_2 \cdot 4H_2O$ :ta ja 90  
 5 paino-%  $CaBr_2 \cdot 6H_2O$ :ta. Kun koostumus sisältää vähemmän kuin 6,0 moolia vettä moolia kohti  $CaBr_2$ :ta,  $CaBr_2 \cdot 4H_2O$ :ta on läsnä koostumuksessa suurempi määrä kuin 0 paino-%, kun taas  $CaBr_2 \cdot 6H_2O$ :ta on läsnä koostumuksessa määrässä alle 100 paino-%. Edullisesti eutektinen koostumus sisältää  
 10 5,5-5,8 moolia  $H_2O$  moolia kohti  $CaBr_2$ :ta. Edullisimmin koostumus sisältää noin 5,6 moolia  $H_2O$  moolia kohti  $CaBr_2$ :ta.

Koostumus sisältää edullisesti kidealkion muodostavaa ainetta, joka valitaan yhdisteistä  $BaO$ ,  $Ba(OH)_2$ ,  
 15  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $BaCO_3$ ,  $BaSO_4$ ,  $BaCl_2$ ,  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $BaBr_2$ ,  $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ ,  $BaI_2$ ,  $BaI_2 \cdot 6H_2O$ ,  $SrO$ ,  $Sr(OH)_2$ ,  $SrCO_3$ ,  $SrSO_4$ ,  $SrCl_2$ ,  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $SrBr_2$ ,  $SrBr_2 \cdot 6H_2O$ ,  $SrI_2$ ,  $FeF_2$  ja niiden seoksista. Edullisia kidealkion muodostavia aineita ovat yhdisteet  $BaO$ ,  $Ba(OH)_2$ ,  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $BaCl_2$ ,  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  
 20  $BaI_2 \cdot 6H_2O$ ,  $SrBr_2$  ja  $SrBr_2 \cdot 6H_2O$  ja niiden seokset.

Kidealkion muodostavaa ainetta lisätään koostumukseen tehokas määrä hillitsemään hydratoidun  $CaBr_2$ :n nestefaasin alijäähdyttäviä ominaisuuksia. Tehokkaat määrät valittua kidealkion muodostavaa ainetta keksinnön hydratoidulle  $CaBr_2$ -suolalle määritetään testaamalla annettu  
 25 koostumus toistuvien faasimuutosjaksojen ajan samalla tavalla kuin US-patentissa nro 4 613 444, julkaistu 23. syyskuuta, 1986, käytetyssä menetelmässä.

Kidealkion muodostava aine määrässä, joka ylittää  
 30 noin 2,0 paino-% koostumuksen painosta, ei yleensä ole vahingollinen faasinmuutoksen omaavan koostumuksen käyttäytymiselle eikä myöskään tuota mitään lisähyötyä. Sen mukaisesti kidealkion muodostavaa ainetta on edullisesti läsnä määrässä noin 0,005 - noin 2,0 paino-% laskettuna  
 35 koostumuksen kokonaispainosta.

Esillä olevan keksinnön koostumus sisältää vapaa-  
valintaisesti myös KBr:ta ja/tai NaBr:ta, joka toimii mo-  
difioivana aineena muuttamassa faasinmuutoksen omaavan  
peruskoostumuksen jäätymispistettä. Modifioivaa ainetta on  
5 läsnä koostumuksessa määrä, joka on suurempi kuin 0 paino-  
% ja enintään noin 5,0 paino-%, laskettuna koostumuksen  
kokonaispainosta. Noin 5,0 paino-% suurempi määrä ei  
yleensä ole vahingollinen faasinmuutoksen omaavan koostu-  
muksen käyttäytymiselle eikä myöskään tuota mitään lisä-  
10 hyötyä koostumuksen jäätymispisteen muuttamisessa. KBr:n  
ja/tai NaBr:n koostumukseen lisäyksen vaikutus on alentaa  
koostumuksen jäätymispistettä jopa 3°C:lla.

Faasinmuutoksen omaavassa koostumuksessa voi olla  
läsnä myös epäpuhtauksia pienehköjä, alle noin 3,0 paino-  
15 % määriä ja edellyttäen, etteivät sellaiset epäpuhtaudet  
vaikuta vahingollisesti keksinnön peruskoostumuksen toi-  
mintaan, joka peruskoostumus voi sisältää edellä määritel-  
lyt kidealkion muodostavat aineet ja modifioivat lisäai-  
neet. Epäpuhtautena voi olla esimerkiksi LiBr, MgBr<sub>2</sub>,  
20 CaCl<sub>2</sub>, CaI<sub>2</sub> tai niiden seos.

Keksinnön mukaisen eutektisen koostumuksen tehok-  
kuutta kuvataan seuraavissa esimerkeissä, joissa ylimää-  
räistä vettä lisätään vaihtelevia määriä hydratoituun kal-  
siumbromidikoostumukseen, joka kuitenkin sulaa ja jäätyy  
25 lähes isotermisesti ja alueella 0,4-0,8°C.

#### Vertaileva esimerkki 1

CaBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O valmistetaan sekoittamalla vettä ja hyd-  
ratoitua CaBr<sub>2</sub>:ta. Seos saatetaan tasapainoon sulamispis-  
teessä siten, että sekä kiinteää että nestemäistä  
30 CaBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O:ta on läsnä. Heksahydraatti sisältää 64,90 pai-  
no-% CaBr<sub>2</sub>:ta ja sen sulamispiste on 34,3°C. Tasapainossa  
koostumus jäätyy täysin tässä lämpötilassa muodostaen 100  
mooli-% CaBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O:ta.

Tämä esimerkki osoittaa että kongruentisti sulava,  
35 CaBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O:ta sisältävä faasinmuutoksen omaava materiaali  
on erittäin tyydyttävä eikä erotu sulamisen ja jähmetty-

misen aikana. Koostumus varastoi lämpöenergiaa isotermissä ja sulaa täydellisesti lämpötilassa  $34,5^{\circ}\text{C}$  ja käänteisesti jäätyy samassa lämpötilassa tasapainossa. Vaikkakin koostumus käyttäytyy erittäin tyydyttävästi, on hyvää huolta ja prosessiparametrien tarkkaa valvontaa harjoitettava käytettäessä tätä materiaalia teollisessa tuotantolaitoksessa sen varmistamiseksi, että faasinmuutoksen omaava materiaali sisältää täsmälleen  $6,0$  moolia  $\text{H}_2\text{O}$  moolia kohti  $\text{CaBr}_2$ :ta.

10                    Vertaileva esimerkki 2

Samalla tavalla kuin esimerkissä 1 valmistetaan  $\text{CaBr}_2$ :ta sisältävä faasinmuutoksen omaava materiaali pitäisi, että käytetään vettä ylimäärin koostumuksen valmistamiseksi, joka sisältää  $6,4$  moolia vettä moolia kohti  $\text{CaBr}_2$ :ta. Tämän faasinmuutoksen omaavan materiaalin sulamislämpötila on alle  $32,6^{\circ}\text{C}$ . Koostumus sulaa täysin  $32,6^{\circ}\text{C}$ :ssa, mutta jäätyminen tapahtuu lämpötilavälillä eikä ole ehdottoman täydellinen ennenkuin koostumus saavuttaa lämpötilan selvästi alle  $0^{\circ}\text{C}$ .

20                    Tämä esimerkki esittää vesiylimäärän, so.  $6,4$  moolin vaikutusta koostumuksessa. Jäätymisen aikana muodostuu kiteistä  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :ta, joka jättää jälkeensä kyllästetyn  $\text{CaBr}_2$ -liuoksen ylimääräisessä vedessä. Jos lämpötilaa lasketaan, ennemmän heksahydraattia kiteytyy, mutta täydellistä jäätymistä ei saavuteta ennen kryohydraattipisteen (lämpötilan, jossa kryohydraatti kiteytyy jäätyvästä seoksesta) saavuttamista selvästi alle  $0^{\circ}\text{C}$ :ssa.

Esimerkki 3

30                    Samalla tavalla kuin esimerkissä 1 valmistetaan faasinmuutoksen omaava materiaali, joka sisältää  $5,6$  moolia vettä moolia kohti  $\text{CaBr}_2$ :ta. Eutektisen koostumuksen sulamispiste on  $33,4^{\circ}\text{C}$ . Materiaali jäätyy täysin  $33,4^{\circ}\text{C}$ :ssa ja muodostaa perinpohjaisen seoksen  $80$  mooliprosenttia  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $20$  mooliprosenttia  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  jättämättä koostumukseen nestettä.

Tämä esimerkki kuvaa keksinnön mukaista 5,6 moolia vettä sisältävää eutektista koostumusta, joka sulaa ja jäätyy täydellisesti ja käänteisesti tasapainossa, so. lämpötilassa 33,4°C.

5        Esimerkki 4

Valmistetaan kolme näytettä samalla tavalla kuin esimerkissä 1 paitsi, että eutektiset koostumukset sisältävät 5,7, 5,8 ja 5,9 moolia vettä moolia kohti  $\text{CaBr}_2$ :ta. Kolmen (3) koostumuksen sulamisvälit ovat 33,4-33,8°C, 33,4-34,0°C ja 33,4-34,2°C, vastaavasti. Jokainen näistä näytteistä jäätyy täydellisesti lämpötilassa 33,4°C muodostaen perinpohjaisen seoksen, joka sisältää  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :ta suuremman määrän kuin 80 mooli-% ja vähemmän kuin 20 mooli-%  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :ta.

15        Jokainen koostumuksista sulaa ja jäätyy lähes isotermisesti sulamisvälin ollessa kapealla lämpötila-alueella 0,4-0,8°C.

Esimerkki 5

20        Valmistetaan samanlainen näyte kuin esimerkissä 3 paitsi, että hydratoitu koostumus kyllästetään 2,6 paino-%:lla kaliumbromidia. Eutektinen koostumus sisältää 5,5 moolia vettä moolia kohti  $\text{CaBr}_2$ :ta ja sen sulamispiste on 31,9°C. Koostumus jäätyy täydellisesti tässä lämpötilassa. Tämä esimerkki kuvaa sitä, että on mahdollista muuttaa eutektisen koostumuksen jäätymispistettä lisäämällä  $\text{KBr}$ :ta sulamispisteen alentamiseksi 2,4°C:lla.

Esimerkki 6

30        Valmistetaan näyte kuten esimerkissä 5 paitsi, että eutektiseen koostumukseen lisätään  $\text{NaBr}$ :ää  $\text{KBr}$ :n asemesta. Eutektinen koostumus sisältää 5,6 moolia vettä moolia kohti  $\text{CaBr}_2$ :ta ja 0,4 paino-%  $\text{NaBr}$ :ää. Koostumuksen sulamispiste on 33,1°C ja se jäätyy täydellisesti tässä lämpötilassa. Esimerkki 6 osoittaa, että on mahdollista muuttaa koostumuksen jäätymispistettä 1,2°C:lla lisäämällä  $\text{NaBr}$ :ää.

Esimerkki 7

Faasinmuutoksen omaavan materiaalin näyte valmistetaan 64,9 paino-%:sta  $\text{CaBr}_2$ :ta ja 35,1 paino-%:sta vettä. Jähmettymissulamiskokeet tehdään käyttämällä  $\text{CaBr}_2$ -koostumusnäytteitä, joista kukin painaa 65 g. Suoritetaan kymmenen peräkkäistä jäätymis-sulamisjaksoa jäädyttämällä vuorotellen jokainen näyte vesihauteessa lämpötilassa noin  $10^\circ\text{C}$  ja sitten sulattamalla näyte uunissa lämpötilassa  $40^\circ\text{C}$ . Kymmenestä peräkkäisestä jähmettymis-sulamisjaksosta  $\text{CaBr}_2$ -koostumus jää kiteytymättä yhdeksän kertaa ja se on ympättävä jäätyneellä  $\text{CaBr}_2$ -heksahydraatilla, jotta se kiteytyy. Kolmannessa jaksossa aine jäätyy itsestään lämpötilassa  $22^\circ\text{C}$  alijäähtymisen ollessa  $12^\circ\text{C}$ . Tämä esimerkki osoittaa kidealkion muodostavan aineen lisäämisen tarpeellisuuden  $\text{CaBr}_2$ -koostumuksen alijäähtymisen saavuttamiseksi.

Esimerkki 8

Toiseen näytteeseen samaa esimerkin 7  $\text{CaBr}_2$ -koostumusta lisätään riittävä määrä  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :ta kidealkion muodostavaksi aineeksi tuottamaan faasinmuutoksen omaava koostumus, joka sisältää 0,5 paino-%  $\text{BaCl}_2$ :ta. Samassa jähmettymis-sulamisjaksomenettelyssä kuin esimerkissä 7 näyte jähmettyy itsestään kymmenen kertaa kymmenestä keskimääräisen alijäähtymisen ollessa  $8^\circ\text{C}$ . Tämä esimerkki osoittaa, että  $\text{BaCl}_2$  on tehokas kidealkion muodostavana aineena keksinnön  $\text{CaBr}_2$ -koostumuksessa. Kuitenkin tässä esimerkissä suurempi määrä kidealkion muodostavaa ainetta, so. yli 0,5 paino-%, on toivottava koostumuksen alijäähtymisen tarkistamiseksi pienemmäksi kuin noin  $5^\circ\text{C}$ .

Kun 0,5 painoprosentilla  $\text{BaO}$ :ta korvataan  $\text{BaCl}_2$  kidealkion muodostavana aineena, näyte jähmettyy itsestään kymmenen kertaa kymmenestä jaksosta keskimääräisen alijäähtymisen ollessa  $1^\circ\text{C}$ . Tämä esimerkki osoittaa, että  $\text{BaO}$  on erinomainen kidealkion muodostava aine keksinnön mukaiselle  $\text{CaBr}_2$ :ta sisältävälle faasinmuutoksen omaavalle koostumukselle.

Esimerkki 9

Suoritetaan lisää kokeita käyttämällä 50 g:n näyt-  
teitä esimerkin 7 mukaista faasinmuutoksen omaavaa koos-  
tumusta. Näytteet käyvät jälleen läpi kymmenen jähmetty-  
misjaksoa huoneen lämpötilassa ja sulamista uunissa lämpö-  
tilassa 50°C. Kolmella kidealkion muodostavalla aineella,  
jotka valittiin  $\text{BaI}_2$ :sta (heksahydraatista),  $\text{Ba(OH)}_2$ :sta  
(oktahydraatista) ja  $\text{SrBr}_2$ :sta (heksahydraatista), kymmenen  
näytettä kymmenestä jäätyy itsestään keskimääräisen ali-  
jäähdytymisen ollessa 7°C, 4°C ja 10°C vastaavasti. Nämä ko-  
keet osoittavat, että nämä kolme kidealkion muodostavaa  
ainetta ovat tehokkaita. Kuitenkin alijäähtymisen tarkis-  
tamiseksi pienemmäksi kuin 5°C, erityisesti  $\text{BaI}_2$ :n ja  
 $\text{SrBr}_2$ :n tapauksessa suurempi määrä kidealkion muodostavaa  
ainetta, so. yli 0,5 paino-%, on edullinen.

Useat muut kidealkion muodostavat aineet osoittavat  
kidealkion muodostavaa aktiivisuutta, mutta ovat jonkin  
verran tehottomampia kidealkion muodostavan aineen jää-  
tyessä itsessään joissakin jaksoissa ja ollessa jäätymättä  
toisissa jaksoissa, kunnes näyte sijoitetaan jäähautee-  
seen.  $\text{Sr(OH)}_2$ :n lisääminen kidealkion muodostavaksi aineek-  
si aiheuttaa itsestään jäätymisen kolmessa kymmenestä jak-  
sosta.  $\text{SrI}_2$ :n lisääminen faasinmuutoksen omaavaan koostu-  
mukseen aiheuttaa koostumuksen jähmettymisen kahdessa kym-  
menestä jaksosta. Bariumsulfaatin lisääminen kidealkion  
muodostavaksi aineeksi koostumukseen aiheuttaa koostumuk-  
sen jähmettymisen neljässä kymmenestä jaksosta. Kokeet  
osoittavat 7°C, 2°C ja 11°C alijäähtymistä, vastaavasti,  
kidealkion muodostavilla  $\text{Sr(OH)}_2$ :lla,  $\text{SrI}_2$ :lla ja barium-  
sulfaatilla. Suurempi kidealkion muodostavan aineen määrä,  
so. suurempi kuin 0,5 paino-%, tarvittaisiin jokaisessa  
tapauksessa alijäähtymisen pienentämiseksi pienemmäksi  
kuin 5°C.

Esimerkeistä 8 ja 9 voidaan päätellä, että edulli-  
set kidealkion muodostavat aineet tehokkuusjärjestyksessä  
ovat  $\text{BaO}$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaI}_2$ ,  $\text{BaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  
 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrBr}_2$  ja  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

## Patenttivaatimukset

1. Reversiibelin neste/kiinteä-faasinmuutoksen omaava koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää  
5  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :n ja  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :n muodostaman eutektisen koostumuksen, jossa on enemmän kuin 5,4, mutta vähemmän kuin 6,0 moolia vettä moolia kohti  $\text{CaBr}_2$ :ta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 5,5 - 5,8 moolia vettä  
10 moolia kohti  $\text{CaBr}_2$ :ta.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :ta on läsnä eutektisessä koostumuksessa suuremmassa määrin kuin 0 paino-%, mutta vähemmän kuin 30 paino-%, ja että  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :ta on  
15 läsnä pienemmässä määrin kuin 100 paino-%, mutta enemmän kuin 70 paino-%.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää modifioivaa lisäainetta, joka on valittu  $\text{KBr}$ :stä ja  $\text{NaBr}$ :stä, mainittua lisäainetta ollessa läsnä 0,5 - 8,0 paino-% alentamaan eutektisen koostumuksen sulamispistettä.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,005 - 2,0 paino-% kidealkion muodostavaa ainetta alentamaan eutektisen koostumuksen alijäähtymisen  $5^\circ\text{C}$ :seen tai pienemmäksi varastoidun lämpöenergian esilleottamisen aikana eutektisen koostumuksen kiteytyttyä, jolloin kidealkion muodostava aine on valittu yhdisteistä  $\text{BaO}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaBr}_2$ ,  
25  $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaI}_2$ ,  $\text{BaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrBr}_2$ ,  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrI}_2$ ,  $\text{FeF}_2$  ja niiden seoksista.

6. Lämmön varastointilaitte, joka käsittää kapselointivälineen, jossa reversiibelin neste/kiinteä-faasinmuutoksen omaava koostumus on hermeettisesti suljettuna  
35 mainittuun kapselointivälineeseen veden haihtumisen estä-

miseksi koostumuksesta, t u n n e t t u siitä että, mainittu koostumus käsittää  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :n ja  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :n muodostaman eutektisen koostumuksen, jossa on enemmän kuin 5,4, mutta vähemmän kuin 6,0 moolia vettä moolia kohti  $\text{CaBr}_2$ :ta.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen varastointilaitte, t u n n e t t u siitä, että mainittu eutektinen koostumus sisältää 0,5 - 8,0 paino-% modifioivaa ainetta, joka on valittu  $\text{KBr}$ :stä ja  $\text{NaBr}$ :stä, koostumuksen sulamispisteen alentamiseksi  $3^\circ\text{C}$ :lla.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen varastointilaitte, t u n n e t t u siitä, että mainittu eutektinen koostumus sisältää 0,005 - 2,0 paino-% kidealkion muodostavaa ainetta, jolloin mainittu kidealkion muodostava aine on valittu yhdisteistä  $\text{BaO}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaI}_2$ ,  $\text{BaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrBr}_2$ ,  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrI}_2$ ,  $\text{FeF}_2$  ja niiden seoksista.

9. Menetelmä lämmön varastointilaitteen valmistamiseksi, joka käsittää vaiheet, joissa valmistetaan reversiibelin neste/kiinteä-faasinmuutoksen omaava koostumus, t u n n e t t u siitä, että faasinmuutoskoostumuksen valmistus käsittää vaiheen, jossa sekoitetaan  $\text{CaBr}_2$ :ta ja vettä  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :n ja  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  muodostaman eutektisen koostumuksen muodostamiseksi, jossa on enemmän kuin 5,4, mutta vähemmän kuin 6,0 moolia vettä moolia kohti  $\text{CaBr}_2$ :ta, koostumus siirretään kapselointivälineeseen käytettäväksi lämmön varastointilaitteena ja kapselointiväline suljetaan hermeettisesti veden haihtumisen estämiseksi koostumuksesta ja varastointilaitteesta.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheen, jossa lisätään 0,5 - 5,0 paino-% modifioivaa ainetta koostumuksen sulamispisteen alentamiseksi mainittu modifioiva aine valitaan  $\text{KBr}$ :stä ja  $\text{NaBr}$ :stä, ja vaiheen, jossa lisätään 0,005 - 2,0 paino-% kidealkion muodostavaa ainetta, jol-

loin mainittu kidealkion muodostava aine valitaan yhdisteistä  $\text{BaO}$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaI}_2$ ,  $\text{BaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Sr(OH)}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrBr}_2$ ,  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrI}_2$ ,  $\text{FeF}_2$  ja niiden seoksista.

## Patentkrav

1. Komposition med inneboende reversibel vätske/-  
fastfasförändring, k ä n n e t e c k n a d därav, att den  
5 omfattar en av  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  och  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bestående eutektisk  
komposition med mera än 5,4 men mindre än 6,0 mol vatten  
per mol  $\text{CaBr}_2$ .

2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -  
t e c k n a d därav, att den omfattar 5,5 - 5,8 mol vat-  
10 ten per mol  $\text{CaBr}_2$ .

3. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2,  
k ä n n e t e c k n a d därav, att  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  är närva-  
rande i den eutektiska kompositionen i en mängd, vilken är  
större än 0 vikt-% men mindre än 30 vikt-%, och att  
15  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  är närvarande däri i en mängd, vilken är mindre  
än 100 vikt-% men större än 70 vikt-%.

4. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -  
t e c k n a d därav, att den omfattar ett modifierande  
tillsatsmedel som valts bland  $\text{KBr}$  och  $\text{NaBr}$  och nämnda  
20 tillsatsmedel är närvarande i en mängd av 0,5 - 8,0 vikt-  
% för att sänka smältpunkten hos den eutektiska komposi-  
tionen.

5. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 4,  
k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar 0,005 -  
25 2,0 vikt-% av ett kärnbildande medel för att sänka under-  
kylning hos den eutektiska kompositionen till 5 °C eller  
mindre under uppsökning av den uppbevarade värmeenergin  
efter kristallisering av den eutektiska kompositionen,  
varvid det kärnbildande medlet valts bland föreningar  $\text{BaO}$ ,  
30  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaBr}_2$ ,  
 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaI}_2$ ,  $\text{BaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  
 $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrBr}_2$ ,  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrI}_2$ ,  $\text{FeF}_2$  och bland-  
ningar därav.

6. Apparat för uppbevaring av värme omfattande ett  
35 inkapslingsmedel, vari en komposition med inneboende re-  
versibel vätske/fastfasförändring slutits hermetiskt till  
nämnda inkapslingsmedel för att hindra vattnet att avduns-

ta från kompositionen, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda komposition omfattar en av  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  och  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bestående eutektisk komposition med mera än 5,4 men mindre än 6,0 mol vatten per mol  $\text{CaBr}_2$ .

5           7. Uppbevaringsapparat enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda eutektisk komposition omfattar 0,5 - 8,0 vikt-% av ett modifierande medel som valts bland KBr och NaBr för att sänka smältpunkten hos kompositionen med 3 °C.

10           8. Uppbevaringsapparat enligt patentkravet 6 eller 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda eutektisk komposition omfattar 0,005 - 2,0 vikt-% av ett kärnbildande medel, varvid nämnda kärnbildande medel valts bland föreningar  $\text{BaO}$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  
15  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaI}_2$ ,  $\text{BaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Sr(OH)}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrBr}_2$ ,  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrI}_2$ ,  $\text{FeF}_2$  och blandningar därav.

          9. Förfarande för framställning av en uppbevaringsapparat för värme, vilket omfattar steg, vari framställs  
20 en komposition med inneboende reversibel vätske/fastfasförändring, k ä n n e t e c k n a t därav, att framställning av fasförändringskompositionen omfattar ett steg, vari blandas  $\text{CaBr}_2$  och vatten för att bilda en av  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  och  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bestående eutektisk komposition med mera än  
25 5,4 men mindre än 6,0 mol vatten per mol  $\text{CaBr}_2$ , kompositionen överförs till ett inkapslingsmedel för användning som uppbevaringsapparat för värme och inkapslingsmedlet sluts hermetiskt för att hindra vattnet att avdunsta från kompositionen och uppbevaringsapparaten.

30           10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar ett steg, vari tillsätts 0,5 - 5,0 vikt-% av ett modifierande medel för att sänka smältpunkten hos kompositionen, varvid nämnda modifierande medel väljs bland KBr och NaBr, och ett steg,  
35 vari tillsätts 0,005 - 2,0 vikt-% av ett kärnbildande medel, varvid nämnda kärnbildande medel väljs bland föreningar  $\text{BaO}$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaI}_2$ ,  $\text{BaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  
 $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrBr}_2$ ,  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrI}_2$ ,  $\text{FeF}_2$   
och blandningar därav.