

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月31日(31.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/162972 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 5/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/006229
- (22) 国際出願日: 2023年2月21日(21.02.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-027321 2022年2月24日(24.02.2022) JP
- (71) 出願人: パナソニックホールディングス株式会社 (PANASONIC HOLDINGS CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 町田 博宣 (MACHIDA Hironobu).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一, 外 (KAMADA Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: COLD STORAGE MATERIAL

(54) 発明の名称: 蓄冷材

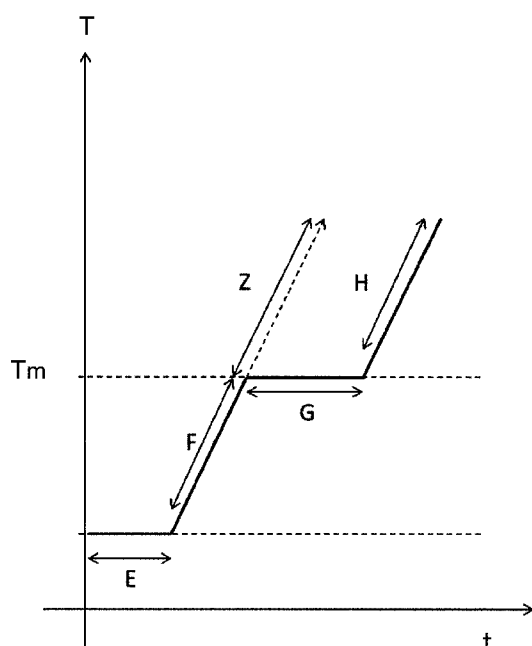


FIG.1

(57) Abstract: A cold storage material according to the present disclosure comprises: at least one salt that is selected from the group consisting of a carboxylic acid tetra-n-butyl ammonium salt and a carboxylic acid tetra-n-butyl phosphonium salt; water; activated carbon; and a silver compound. The salt contains an anionic atomic group that has two or more oxygen atoms. The activated carbon has a basic surface.

(57) 要約: 本開示の蓄冷材は、カルボン酸テトラ-n-ブチルアンモニウム塩及びカルボン酸テトラ-n-ブチルホスホニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも1つの塩と、水と、活性炭と、銀化合物とを備える。塩は、2個以上の酸素原子を有するアニオン性の原子団を含む。活性炭の表面は、塩基性である。

WO 2023/162972 A1

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：蓄冷材

技術分野

[0001] 本開示は、蓄冷材に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1は、ビルの空調又は氷温にて冷却若しくは冷蔵される食品の生産若しくは加工に用いられる氷蓄熱装置等の過冷却解除装置に関する。

[0003] 特許文献2は、冷暖房等の空調設備又は食品等の冷却装置に用いられる蓄熱剤及び蓄熱剤の調製方法に関する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平5-187673号公報

特許文献2：特開2007-246778号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示は、所定の塩を備えつつ、省エネルギー及び放冷時間の長期化の観点から有利な蓄冷材を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示における蓄冷材は、

カルボン酸テトラ-n-ブチルアンモニウム塩及びカルボン酸テトラ-n-ブチルホスホニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも1つの塩と、
水と、

活性炭と、

銀化合物と、を備え、

前記塩は、2個以上の酸素原子を有するアニオン性の原子団を含み、

前記活性炭の表面は、塩基性である。

発明の効果

[0007] 本開示における蓄冷材によれば、蓄冷材において上記の活性炭の表面にO⁻H⁻イオンが誘引されて吸着しやすいと考えられる。加えて、銀化合物の触媒作用により、テトラ - n - ブチルアンモニウムヒドロキシドセミクラスレートハイドレート又はテトラ - n - ブチルホスホニウムヒドロキシドセミクラスレートハイドレートが生成されやすいと考えられる。このため、それらのセミクラスレートハイドレートの結晶構造と類似の結晶構造を有する、上記の塩のセミクラスレートハイドレートの結晶が小さな過冷却度でも生成されやすい。テトラ - n - ブチルアンモニウムヒドロキシドセミクラスレートハイドレート及びテトラ - n - ブチルホスホニウムヒドロキシドセミクラスレートハイドレートの融点は、上記の塩のセミクラスレートハイドレートの融点より高い。上記の活性炭及び銀化合物によって、高融点を有するセミクラスレートハイドレートが少量でも効率的に形成されやすい。このため、低融点を有する上記の塩のセミクラスレートハイドレートの融点を僅かに上回る温度でその塩のセミクラスレートハイドレートの大部分が分解しやすい。これにより、上記の蓄冷材は、小さな過冷却度で蓄冷でき、大きな潜熱量を冷熱として蓄えることができる。このため、上記の蓄冷材は、省エネルギー及び放冷時間の長期化の観点から有利である。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施の形態1における蓄冷材の放冷時の特性を示すグラフ

[図2]実施の形態2における蓄冷システムの図

発明を実施するための形態

[0009] (本開示の基礎となった知見等)

本発明者が本開示に相当するに至った当時、蓄冷材の過冷却を解除する技術の開発に関する様々な試みがなされていた。カルボン酸テトラ - n - ブチルアンモニウム塩及びカルボン酸テトラ - n - ブチルホスホニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも1つの塩を備えた蓄冷材を提供することが考えられる。この塩のセミクラスレートハイドレートは、例えば、20℃以下の

低融点を有する。20℃以下の低融点を有するセミクラスレートハイドレートと、25℃以上の高融点を有し、低融点を有するセミクラスレートハイドレートの結晶構造と類似の結晶構造を有するセミクラスレートハイドレートを有することが考えられる。この場合、例えば、5℃で冷却がなされると、高融点を有するセミクラスレートハイドレートの過冷却度は20K以上と大きくなり、高融点を有するセミクラスレートハイドレートの結晶が生成されやすい。これにより、高融点を有するセミクラスレートハイドレートの結晶構造と類似の結晶構造を有する、低融点を有するセミクラスレートハイドレートの過冷却が解除されやすい。このため、低融点を有するセミクラスレートハイドレートが小さな過冷却度で生成されうる。

[0010] 一方、高融点を有するセミクラスレートハイドレートと、高融点を有するセミクラスレートハイドレートと低融点を有するセミクラスレートハイドレートとの混合セミクラスレートハイドレートとが同時に形成されうる。これらのセミクラスレートハイドレートは、低融点セミクラスレートハイドレートの融点を僅かに上回る温度では分解できない。これらのセミクラスレートハイドレートの量が多いと、蓄冷材において利用可能な潜熱量が少なくなるという課題が新たに見出された。このため、当該業界では、例えば、食品生産又は食品加工のプロセス及び冷房用空調等の運転温度帯が狭い用途では、セミクラスレートハイドレートが形成される蓄冷材を適用することは困難であると想定された。その用途における運転温度帯は、例えば、約5℃での蓄冷及び約11℃での放冷を想定した温度帯である。

[0011] そうした状況下において、本発明者は、所望の冷却温度でセミクラスレートハイドレートの結晶を生成でき、かつ、所望の放冷温度でそのセミクラスレートハイドレートの大部分を分解させることができる添加剤を探索した。所望の冷却温度は、例えば、セミクラスレートハイドレートの融点より5℃低い温度以上である。所望の放冷温度は、その融点より1℃高い温度以上である。本発明者は、多大な試行錯誤を重ねて、その添加剤の探索を行った。その結果、本発明者は、特定の活性炭と銀化合物との組み合わせによって、

所望の冷却温度でセミクラスレートハイドレートの結晶の生成及び所望の放冷温度でのセミクラスレートハイドレートの大部分の分解が可能であることを発見した。この新たな発見に基づき、本発明者は、本開示の主題を構成するに至った。

[0012] そこで、本開示は、カルボン酸テトラ - n - ブチルアンモニウム塩及びカルボン酸テトラ - n - ブチルホスホニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも1つの塩を備えつつ、省エネルギー及び放冷時間の長期化の観点から有利な蓄冷材を提供する。

[0013] 以下、本開示の実施の形態が、図面を参照しながら説明される。但し、必要以上に詳細な説明は省略する場合がある。例えば、既によく知られた事項の詳細説明、又は、実質的に同一の構成に対する重複説明を省略する場合がある。なお、添付図面及び以下の説明は、当業者が本開示を十分に理解するために提供されるのであって、これらにより特許請求の範囲に記載の主題を限定することを意図していない。

[0014] (実施の形態1)

以下、図1を用いて、実施の形態1を説明する。

[0015] [1-1. 構成]

実施の形態1における蓄冷材は、カルボン酸テトラ - n - ブチルアンモニウム塩及びカルボン酸テトラ - n - ブチルホスホニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも1つの塩と、水と、活性炭と、銀化合物とを備えている。塩は、2個以上の酸素原子を有するアニオン性の原子団を含んでいる。活性炭の表面は塩基性である。

[0016] 蓄冷材の結晶化においてセミクラスレートハイドレートが形成される。本明細書において、クラスレートハイドレートは、ホスト分子である水分子が水素結合によってかご状の結晶を作り、その中に水以外の物質であるゲスト物質が包み込まれてできる結晶を意味する。加えて、セミクラスレートハイドレートは、水分子の水素結合ネットワークにゲスト物質が参加してできる結晶である。水分子とゲスト物質が過不足なくハイドレートを形成する濃度

は、調和濃度と呼ばれる。クラスレートハイドレート及びセミクラスレートハイドレートが形成される蓄冷材において、蓄冷材におけるゲスト物質の濃度は調和濃度又は調和濃度付近に調整されうる。

[0017] 蓄冷材は、所定の融点を有する。蓄冷材の融点は、蓄冷材の技術分野においてよく知られているように、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定されうる。

[0018] 図1は、予め結晶化された蓄冷材の放冷時の特性を示すグラフである。図1において、横軸及び縦軸は、それぞれ、時間 t 及び温度 T を示す。図1の区間Eにおいて、蓄冷材の温度は、結晶化温度以下の温度に維持されている。例えば、蓄冷槽の内部に蓄冷材が配置されており、蓄冷槽の内部において蓄冷材の周囲に冷媒が貯留されている。蓄冷材の周囲に貯留された冷媒の温度は、蓄冷材の温度が結晶化温度以下の温度に維持されるように、その結晶化温度以下の温度に調整されている。冷媒は、例えば水である。

[0019] 次に、蓄冷槽の内部に高温の冷媒が供給され、蓄冷材が徐々に温められる。図1における区間Fを参照せよ。例えば、区間Eの終わり、すなわち、区間Fの始まりで蓄冷槽の内部に高温の冷媒が供給されると、蓄冷材の周囲の温度が徐々に高くなる。

[0020] 蓄冷材の温度が蓄冷材の融点 T_m に達すると、蓄冷材の温度は蓄冷材の融点 T_m 付近に保たれる。図1における区間Gを参照せよ。万一、蓄冷槽の内部に蓄冷材が存在しない場合、蓄冷槽の内部に貯留された冷媒の温度は、図1における区間Zに示されるように連続的に上昇する。一方、蓄冷槽の内部に蓄冷材が存在していると、区間Gにおいて、蓄冷槽の内部に貯留された冷媒の温度は、蓄冷材の融点 T_m 付近に保たれる。このようにして、蓄冷材が蓄冷効果を発揮する。区間Gの終わりで、蓄冷材における結晶が融解して消失する。その結果、蓄冷材は液化する。蓄冷材の温度が融点 T_m 付近で保持される区間Gの時間が長いほど、蓄冷材の放冷性能が高いと理解される。

[0021] その後、液化した蓄冷材の温度は、蓄冷槽の内部に供給される高温の冷媒の温度と等しくなるように上昇する。図1における区間Hを参照せよ。

[0022] 蓄冷材は冷却され、再利用されうる。

[0023] 蓄冷材は、例えば、以下の条件（I）及び条件（II）を満たしている。蓄冷材がこれらの条件を満たしていると、食品生産若しくは食品加工のプロセス、又は、冷房用空調に蓄冷材が有利に使用されうる。

条件（I）：蓄冷材が約5℃以上の温度で蓄冷可能である。

条件（II）：蓄冷材は、約11℃で潜熱を用いた放冷が可能であり、165 kJ/kg以上の潜熱量を有する。

[0024] 条件（I）に関し、例えば、食品生産若しくは食品加工のプロセス、又は、冷房用空調において、深夜電力を用いて冷凍機で冷却された冷媒を蓄冷槽に供給して蓄冷材を結晶化させて蓄冷を行う温度が約5℃である。冷凍機の設定温度が5℃未満であると、冷凍機の運転条件のばらつきによって冷媒の凍結が生じる可能性がある。条件（I）が満たされていることが冷媒の凍結を防止する観点から望ましい。

[0025] 条件（II）に関し、食品生産・加工プロセスや冷房用空調においては、約11℃で放冷がなされる必要がある。例えば、深夜電力を利用して冷熱を蓄えた冷媒は、日中に、蓄冷槽と冷却対象との間の循環路を通過して約11℃以上の温度で蓄冷槽に戻る。蓄冷材は、このような蓄冷材を冷却する必要がある、約11℃で潜熱を用いた放冷が可能であることが重要である。例えば、n-ペンタデカンの融点は9.9℃であり、n-ペンタデカンの融解に伴う潜熱量は164 kJ/kgである。このため、条件（II）が満たされていると、蓄冷材が、n-ペンタデカンを含む蓄冷材に対して、蓄冷性能の観点で優位になりやすい。

[0026] このように、本開示の蓄冷材によれば、蓄冷温度と放冷温度との差分を約6℃に調整しうる。蓄冷材にとって不可避な過冷却を考慮すると、使用条件に合わせて、蓄冷材の融点は、放冷温度より1℃低い温度に設定されうる。また、蓄冷温度は、蓄冷材の融点より5℃低い温度以上であることが重要である。蓄冷温度が、蓄冷材の融点より5℃を超えて低く調整する必要がある場合、冷凍機の消費電力が大きくなり、省エネルギーの観点から有利である

とは言い難い。

[0027] この技術分野において、融解熱量は潜熱量とも呼ばれる。

[0028] 蓄冷材の塩において、アニオン性の原子団は、2個以上の酸素原子を有する限り、特定の原子団に限定されない。アニオン性の原子団は、例えば、6個以下の炭素原子を有するカルボン酸（カルボキシラートイオン）である。アニオン性の原子団は、2-エチルブタノアート、アセテート、及びペンタノアートからなる群より選ばれる少なくとも1つを含んでいてもよい。この場合、蓄冷材が上記（I）及び(II)の条件を満たしやすい。蓄冷材の塩において、アニオン性の原子団は、 SO_4^{2-} であってもよいし、 CO_3^{2-} であってもよいし、 PO_4^{3-} であってもよいし、 NO_3^- であってもよい。

[0029] 蓄冷材において、水の含有量に対する上記の塩の含有量の比は特定の値に限定されない。その比は、モル基準で、例えば2%以上4%以下である。蓄冷材において、水及びカルボン酸テトラ-n-ブチルアンモニウム塩、又は、水及びカルボン酸テトラ-n-ブチルホスホニウム塩が過不足なくセミクラスレートハイドレートを形成すると、蓄冷材の融点及び潜熱量が最大になりうる。この水及び塩が過不足なくセミクラスレートハイドレートを形成するときの塩の濃度は調和濃度とも呼ばれる。水の含有量に対する上記の塩の含有量の比がモル基準で2%以上4%以下であると、蓄冷材における塩の濃度が調和濃度又は調和濃度付近に調整されやすい。

[0030] 活性炭は、その表面が塩基性である限り、特定の活性炭に限定されない。例えば、蓄冷材から取り出した活性炭を洗浄した後に純水中で分散させ、分散液のpHが塩基性を示した場合に活性炭の表面が塩基性であると判断できる。活性炭は、例えば、Na及びKからなる群より選ばれる少なくとも1つを蓄冷材の水に溶出させていてもよい。活性炭は、例えば、純水中に分散させたときに純水中にNa及びKからなる群より選ばれる少なくとも1つを溶出させるものであってもよい。

[0031] 蓄冷材の水に溶存しているNaの濃度は特定の値に限定されない。その濃度は、例えば、3mg/L以上である。蓄冷材の水に溶出しているNaの少

なくとも一部は活性炭に由来する。

[0032] 蓄冷材の水に溶存しているKの濃度は特定の値に限定されない。その濃度は、例えば、20 mg/L以上である。蓄冷材の水に溶出しているKの少なくとも一部は活性炭に由来する。

[0033] 蓄冷材における活性炭の含有量は、特定の値に限定されない。その含有量は、例えば、2質量%以下である。この場合、(II)の条件がより満たされやすい。

[0034] 蓄冷材において、活性炭のサイズは特定の値に限定されない。活性炭は、例えば1 mm以上の最大径を有する粒子を含んでいてもよい。活性炭は、1 mm未満の最大径を有する粒子を含んでいてもよい。

[0035] 活性炭は、例えば、液体状態の蓄冷材において沈んでいる。活性炭の一部は、液体状態の蓄冷材において浮遊していてもよい。

[0036] 蓄冷材において、銀化合物は特定の化合物に限定されない。銀化合物は、例えば、 Ag_2O 、 AgO 、 Ag_2CO_3 、 Ag_3PO_4 、 AgF 、 Ag_2SO_4 、 Ag_2CrO_4 、 Ag_2WO_4 、及び5個以下の炭素原子を有するカルボン酸銀からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。

[0037] 蓄冷材における銀化合物の含有量は特定の値に限定されない。上記の塩の含有量に対する銀化合物の含有量の比は、例えば、モル基準で0.05%以上0.10%以下である。

[0038] 蓄冷材は、上記の塩、水、活性炭、及び銀化合物以外の成分である添加剤をさらに含有していてもよい。添加剤の例は、過冷却抑制剤、増粘剤、及び防腐剤である。

[0039] 蓄冷材は、添加剤を含有していなくてもよい。換言すると、蓄冷材は、上記の塩、水、活性炭、及び銀化合物のみから構成されていてもよい。

[0040] 蓄冷材は、上記の塩、水、活性炭、及び銀化合物を混合することによって製造されうる。

[0041] [1-2. 動作]

実施の形態1における蓄冷材について、その動作、作用を説明する。

[0042] 蓄冷材の使用において、蓄冷と、放冷とが繰り返される。上記の通り、活性炭の表面は塩基性である。このため、蓄冷において、蓄冷材の上記の活性炭の表面にOH⁻イオンが誘引されて吸着しうる。加えて、銀化合物の触媒作用により、テトラ - n - ブチルアンモニウムヒドロキシドセミクラスレートハイドレート又はテトラ - n - ブチルホスホニウムヒドロキシドセミクラスレートハイドレートが生成されうる。これにより、蓄冷において、それらのセミクラスレートハイドレートの結晶構造と類似の結晶構造を有する、上記の塩のセミクラスレートハイドレートの結晶が小さな過冷却度で生成されうる。

[0043] 放冷において、上記の塩のセミクラスレートハイドレートの分解が生じる。上記の活性炭及び銀化合物によって、テトラ - n - ブチルアンモニウムヒドロキシドセミクラスレートハイドレート又はテトラ - n - ブチルホスホニウムヒドロキシドセミクラスレートハイドレートが少量で効率的に形成されうる。このため、放冷において、低融点を有する上記の塩のセミクラスレートハイドレートの融点を僅かに上回る温度でその塩のセミクラスレートハイドレートの大部分が分解しやすい。例えば、上記の塩のセミクラスレートハイドレートの85%以上は、上記の塩のセミクラスレートハイドレートの融点よりも1℃高い温度以上で分解しうる。

[0044] [1 - 3. 効果等]

以上のように、本実施の形態において、蓄冷材は、カルボン酸テトラ - n - ブチルアンモニウム塩及びカルボン酸テトラ - n - ブチルホスホニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも1つの塩と、水と、活性炭と、銀化合物とを備えている。塩は、2個以上の酸素原子を有するアニオン性の原子団を含んでいる。活性炭の表面は、塩基性である。

[0045] これにより、蓄冷材の蓄冷において、上記の塩のセミクラスレートハイドレートの結晶が小さな過冷却度で生成されやすい。例えば、蓄冷材の融点より5℃低い温度以上で上記の塩のセミクラスレートハイドレートの結晶が生成されやすい。このため、蓄冷材の蓄冷に必要なエネルギーを低減しやすい

。加えて、放冷において、低融点を有する上記の塩のセミクラスレートハイドレードの融点を僅かに上回る温度でその塩のセミクラスレートハイドレードの大部分が分解しやすい。このため、放冷が可能な時間が長くなりやすい。このように、蓄冷材は、省エネルギー及び放冷時間の長期化の観点から有利である。

[0046] 本実施の形態のように、活性炭は、例えば、Na及びKからなる群より選ばれた少なくとも1つを蓄冷材の水に溶出させていてもよい。この場合、上記の塩のセミクラスレートハイドレードの結晶が小さな過冷却度でより生成されやすい。

[0047] 本実施の形態のように、蓄冷材の水において3 mg/L以上のNaが溶存していてもよい。この場合、上記の塩のセミクラスレートハイドレードの結晶が小さな過冷却度でより生成されやすい。

[0048] 本実施の形態のように、蓄冷材の水において20 mg/L以上のKが溶存していてもよい。この場合、上記の塩のセミクラスレートハイドレードの結晶が小さな過冷却度でより生成されやすい。

[0049] 本実施の形態のように、アニオン性の原子団は、6個以下の炭素原子を有するカルボン酸（カルボキシラートイオン）であってもよい。この場合、上記の塩のセミクラスレートハイドレードの結晶が小さな過冷却度でより生成されやすい。

[0050] 本実施の形態のように、アニオン性の原子団は、2-エチルブタノアートであってもよい。この場合、カルボン酸テトラ-n-ブチルアンモニウム塩及びカルボン酸テトラ-n-ブチルホスホニウム塩のセミクラスレートハイドレードの分解温度は、それぞれ、約9.9℃及び約8.3℃である。加えて、カルボン酸テトラ-n-ブチルアンモニウム塩及びカルボン酸テトラ-n-ブチルホスホニウム塩のセミクラスレートハイドレードの潜熱量は、それぞれ、約200 kJ/kg及び約195 kJ/kgである。この場合、上記の塩のセミクラスレートハイドレードの結晶が小さな過冷却度でより生成されやすい。加えて、蓄冷材に冷熱として蓄えることができる潜熱量が大きい。

くなりやすい。このため、蓄冷材は、省エネルギー及び放冷時間の長期化の観点からより有利である。

[0051] 本実施の形態のように、銀化合物は、 Ag_2O 、 AgO 、 Ag_2CO_3 、 Ag_3PO_4 、 AgF 、 Ag_2SO_4 、 Ag_2CrO_4 、 Ag_2WO_4 、及び5個以下の炭素原子を有するカルボン酸銀からなる群より選ばれる少なくとも1つを含んでもよい。この場合、上記の塩のセミクラスレートハイドレードの結晶が小さな過冷却度でより生成されやすい。このため、蓄冷材は、省エネルギー及び放冷時間の長期化の観点からより有利である。

[0052] (実施の形態2)

以下、図2を用いて、実施の形態2を説明する。

[0053] 図2は、実施の形態2における蓄冷システム1aを示す。

[0054] 蓄冷システム1aは、蓄冷槽10と、冷凍機20と、冷却対象30、第一循環路22と、第二循環路32とを備えている。蓄冷槽10の内部には、冷媒11が貯留されている。冷媒11は、例えば水である。蓄冷槽10は、例えば、食品工場又はビルディングの地下に配置されうる。蓄冷槽10の内部には、複数の蓄冷モジュール12が配置されている。複数の蓄冷モジュール12は冷媒11に浸漬されている。蓄冷モジュール12は、例えば、直方体状の外形を有する樹脂製の容器と、その容器の内部に収容された上記の蓄冷材とを備えている。容器をなす板材の厚みは、例えば3mm以下である。蓄冷モジュール12の容器の内部に収容された蓄冷材は、例えば、固体状態において20mm以下の厚みを有する。

[0055] 図2に示す通り、蓄冷槽10の内部には、複数のケース14が配置されている。ケース14の内部において、複数の蓄冷モジュール12が所定の間隔で配置されている。

[0056] 第一循環路22は、冷凍機20と蓄冷槽10との間に形成されている。例えば、第一循環路22には、ポンプ(図示省略)が配置されている。蓄冷システム1aの蓄冷運転において、このポンプの作動により、冷媒11は、図2の実線の矢印で示すように、第一循環路22を通過して冷凍機20と蓄冷槽

10との間を循環する。冷凍機20によって冷却された冷媒11と蓄冷モジュール12との間の熱交換により、蓄冷モジュール12の内部の蓄冷材が結晶化し、潜熱が冷熱として蓄えられる。蓄冷システム1aの蓄冷運転において、冷凍機20は、例えば深夜電力を利用して運転される。

[0057] 第二循環路32は、冷却対象30と蓄冷槽10との間に形成されている。例えば、第二循環路32には、ポンプ（図示省略）が配置されている。蓄冷システム1aの放冷運転において、このポンプの作動により、冷媒11は、図2の破線の矢印で示すように、第二循環路32を通過して冷却対象30と蓄冷槽10との間を循環する。冷却対象30において温められた冷媒11と蓄冷モジュール12との間の熱交換により、蓄冷モジュール12の内部の蓄冷材に潜熱として蓄えられた冷熱が冷媒11に対して放出され、放冷がなされる。蓄冷システム1aの放冷運転は、例えば、気温が高くなりやすい日中になされうる。冷却対象30は、例えば、食品工場の内部の製造現場又はビルディングの室内に配置される。蓄冷システム1aにおいて、冷媒11の顕熱のみならず、蓄冷材の潜熱も利用できるため、蓄冷槽10に蓄えることができる冷熱の量が大きくなりやすい。

[0058] 蓄冷槽10の内部に配置される蓄冷モジュール12の数は特定の値に限定されない。蓄冷モジュール12の形状は、直方体状に限定されず、その他の形状であってもよい。蓄冷モジュール12の大きさは特定の大きさに限定されない。蓄冷システム1aにおいてケース14の寸法及び形状は特定の態様に限定されない。蓄冷システム1aにおいて、ケース14が省略され、蓄冷槽10の内部に複数の蓄冷モジュール12が直接配置されていてもよい。蓄冷槽10に蓄えることができる冷熱量を大きくするためには、蓄冷槽10の内部に存在する蓄冷材の体積が大きいことが有利である。冷熱量と製造コストとのバランスを考慮して、蓄冷槽10の内部に存在する蓄冷材の体積が決定されうる。

[0059] 例えば、食品工場又はビルディングの地下に蓄冷槽10が配置されている場合、夜間の速やかな蓄冷及び日中の速やかな放冷の観点から、冷媒と蓄冷

材との間で速やかに熱交換がなされることが重要である。このため、蓄冷モジュール12の表面積が大きいことが有利である。例えば、蓄冷モジュール12は、特定方向において小さな寸法を有する薄型であり、かつ、大表面積を有する形状に構成されていることが望ましい。このため、蓄冷モジュール12の容器の内部に收容された蓄冷材は固体状態において小さい厚みを有することが有利である。加えて、蓄冷モジュール12の容器をなす板材の厚みが小さいことが有利である。

実施例

[0060] 以下の実施例を参照しながら、本開示がより詳細に説明される。なお、本開示は以下の実施例に限定されない。

[0061] 本実施例において、テトラ - n - ブチルアンモニウム - アセテートは「TBA-Acetate」と略記される。TBA-Acetateは、シグマアルドリッチジャパン合同会社から購入された。テトラ - n - ブチルアンモニウム - pentanoateは「TBA-Pentanoate」と略記される。TBA-Pentanoateは、ペンタン酸銀とテトラ - n - ブチルアンモニウムヨードとの反応から合成された。ペンタン酸銀は、ペンタン酸と硝酸銀との反応から合成された。テトラ - n - ブチルアンモニウムヨード及びペンタン酸は、東京化成工業社から購入された。硝酸銀は、富士フィルム和光純薬社から購入された。テトラ - n - ブチルホスホニウム - アセテートは「TBP-Acetate」と略記される。TBP-Acetateは、酢酸銀とテトラ - n - ブチルホスホニウムヨードとの反応から合成された。酢酸銀及びテトラ - n - ブチルホスホニウムヨードは、富士フィルム和光純薬社から購入された。テトラ - n - ブチルアンモニウム - 2-ethylbutanoateは、「TBA-2-EB」と略記される。TBA-2-EBは、2 - エチル酪酸銀とテトラ - n - ブチルアンモニウムヨードとの反応から合成された。2 - エチル酪酸銀は、2 - エチル酪酸と硝酸銀との反応から合成された。テトラ - n - ブチルアンモニウムヨード及び2 - エチル酪酸は、東京化成工業社から購入された。硝酸銀は、富士フィルム和光純薬社から購入された。活性炭Aは、その表面が塩基性を示す活性炭であり、クラレ社から購入された有害ガス又は悪臭

ガス除去用のクラレコール活性炭であった。活性炭Bは、その表面が酸性を示す活性炭であり、クラレ社から購入されたBGXであった。Ag₂Oは富士フィルム和光純薬社から購入された。AgOは富士フィルム和光純薬社から購入された。酢酸Agは富士フィルム和光純薬社から購入された。AgFはシグマアルドリッチジャパン合同会社から購入された。Ag₂CO₃は富士フィルム和光純薬社から購入された。

[0062] (実施例1)

表1に示す通り、9ミリリットルの容量を有するスクリー管に、TBA-Acetate、純水、Ag₂O、及び活性炭Aを加えて、混合物を得た。混合物はスクリー管の内部で十分に攪拌され、実施例1に係る蓄冷材を得た。スクリー管は、ねじのついた蓋を有するガラス管であった。実施例1に係る蓄冷材が液体状態であるとき活性炭Aはガラス管の底に沈んでいた。活性炭Aは、1mm以上の最大径を有する粒子を含んでいた。

[0063] (実施例2)

TBA-Pentanoate、純水、Ag₂O、及び活性炭Aを表1に示す量で加えた以外は実施例1と同様にして、実施例2に係る蓄冷材を得た。実施例2に係る蓄冷材が液体状態であるとき活性炭Aはガラス管の底に沈んでいた。

[0064] (実施例3)

TBP-Acetate、純水、Ag₂O、及び活性炭Aを表1に示す量で加えた以外は実施例1と同様にして、実施例3に係る蓄冷材を得た。実施例3に係る蓄冷材が液体状態であるとき活性炭Aはガラス管の底に沈んでいた。

[0065] (実施例4)

TBA-2-EB、純水、Ag₂O、及び活性炭Aを表1に示す量で加えた以外は実施例1と同様にして、実施例4に係る蓄冷材を得た。実施例4に係る蓄冷材が液体状態であるとき活性炭Aはガラス管の底に沈んでいた。

[0066] (実施例5)

TBA-Acetate、純水、AgO、及び活性炭Aを表1に示す量で加えた以外は実施例1と同様にして、実施例5に係る蓄冷材を得た。実施例5に係る蓄冷

材が液体状態であるとき活性炭 A はガラス管の底に沈んでいた。

[0067] (実施例 6)

TBA-Acetate、純水、酢酸 A g、及び活性炭 A を表 1 に示す量で加えた以外は実施例 1 と同様にして、実施例 6 に係る蓄冷材を得た。実施例 6 に係る蓄冷材が液体状態であるとき活性炭 A はガラス管の底に沈んでいた。

[0068] (実施例 7)

TBA-2-EB、純水、A g O、及び活性炭 A を表 1 に示す量で加えた以外は実施例 1 と同様にして、実施例 7 に係る蓄冷材を得た。実施例 7 に係る蓄冷材が液体状態であるとき活性炭 A はガラス管の底に沈んでいた。

[0069] (実施例 8)

TBA-2-EB、純水、A g F、及び活性炭 A を表 1 に示す量で加えた以外は実施例 1 と同様にして、実施例 8 に係る蓄冷材を得た。実施例 8 に係る蓄冷材が液体状態であるとき活性炭 A はガラス管の底に沈んでいた。

[0070] (実施例 9)

TBA-2-EB、純水、A g₂C O₃、及び活性炭 A を表 1 に示す量で加えた以外は実施例 1 と同様にして、実施例 9 に係る蓄冷材を得た。実施例 9 に係る蓄冷材が液体状態であるとき活性炭 A はガラス管の底に沈んでいた。

[0071] (比較例 1)

TBA-Acetate、純水、及び A g₂O を表 1 に示す量で加えた以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 に係る蓄冷材を得た。比較例 1 に係る蓄冷材は、活性炭を含有していなかった。

[0072] (比較例 2)

TBA-Acetate、純水、A g₂O、及び活性炭 B を表 1 に示す量で加えた以外は実施例 1 と同様にして、比較例 2 に係る蓄冷材を得た。

[0073] (比較例 3)

TBA-Acetate、純水、及び活性炭 A を表 1 に示す量で加えた以外は実施例 1 と同様にして、比較例 3 に係る蓄冷材を得た。比較例 3 に係る蓄冷材は、A g₂O を含有していなかった。

[0074] (融点および潜熱量の測定)

パーキンエルマージャパン社製の示差走査熱量計DSC-8500を用いた、各実施例及び各比較例に係る蓄冷材から得られた約10ミリグラムの試料のそれぞれに対して、示差走査熱量測定(DSC)を行った。予めプログラムされた通りに温度調整を行いこの測定を行った。まず、基準物質の温度が摂氏30度に10分間維持された。次いで、基準物質の温度が摂氏1度/1分の速度で低下された。その冷却過程において、蓄冷材の結晶化に伴う温度上昇が発熱ピークとして観測され、その後、蓄冷材の温度はプログラムされた温度に収束した。これにより、蓄冷材の結晶化が完了したことを確認した。基準物質の温度が摂氏マイナス20度に到達した後、基準物質の温度は摂氏マイナス20度で10分間維持された。その後、基準物質の温度は摂氏マイナス20度から摂氏30度まで、摂氏1度/1分の速度で、上昇された。結晶化した蓄冷材の融解が始まると、潜熱分だけ吸熱されるため、温度上昇が停滞した。融解が終了すると、また元のプログラムの温度上昇線に収束した。このときの吸熱ピークの温度を蓄冷材の融点と決定し、吸熱量を蓄冷材の潜熱量と決定した。このように、DSC-8500を用いて、各実施例及び各比較例に係る蓄冷材の融点及び潜熱量が測定された。結果を表2に示す。

[0075] (性能評価)

各実施例及び各比較例に係る蓄冷材を、20℃で1時間加熱、融点よりも5℃低い温度で10時間冷却、及び融点よりも1℃高い温度で14時間加熱を含むサイクルを繰り返した。融点よりも5℃低い温度で10時間冷却において、目視により蓄冷材の全体の結晶化が完了した場合には結晶化特性を「A」と評価し、それ以外の場合には結晶化特性を「X」と評価した。融点よりも1℃高い温度で14時間加熱において、目視により確認した結晶の分解の状態から、結晶全体において分解した結晶の割合を決定した。この割合に基づいて、165kJ/kg以上の潜熱を放出できると見込まれる場合には融解特性を「A」と評価し、それ以外の場合には融解特性を「X」と評価し

た。各実施例及び各比較例に係る蓄冷材に関する結晶化特性及び融解特性の評価結果を表2に示す。

[0076] (溶出試験)

活性炭Aを40g/Lの濃度で20℃純水中に分散させ、分散液を得た。この分散液を0.45μmの孔径を有するシリンジフィルターでろ過して液体試料を得た。この液体試料に少量の硝酸を加え、さらに純水で100倍に希釈して分析用試料αを得た。

[0077] 活性炭A及び銀化合物を添加しなかったこと以外は、実施例4と同様にして、カルボン酸アンモニウム塩の水溶液を得た。この水溶液を0.45μmの孔径を有するシリンジフィルターでろ過して液体試料を得た。この液体試料に少量の硝酸を加え、さらに純水で100倍に希釈して分析用試料βを得た。

[0078] 銀化合物を添加しなかったこと以外は、実施例4と同様にして、活性炭Aが添加されたカルボン酸アンモニウム塩の水溶液を得た。この水溶液を0.45μmの孔径を有するシリンジフィルターでろ過して液体試料を得た。この液体試料に少量の硝酸を加え、さらに純水で100倍に希釈して分析用試料γを得た。

[0079] アジレント・テクノロジー社製の誘導プラズマ質量分析(ICP-MS)装置Agilent7700を用いて、上記の分析用試料α、β、及びγに対してICP-MSを行い、LiからUまでの69元素について半定量分析を行った。その結果、分析用試料αでは、Naが5mg/Lの濃度で検出され、Kが30mg/Lの濃度で検出された。分析用試料βでは、Naの検出濃度は1mg/L未満であり、Naが実質的に検出されなかった。分析用試料γでは、Naが6mg/Lの濃度で検出され、Kが40mg/Lの濃度で検出された。この結果より、活性炭Aは、蓄冷材の水にNa及びKを溶出させるものであることが示唆された。

[0080] 各実施例に係る蓄冷材は、小さな過冷却度で蓄冷ができ、大きな潜熱量を冷熱として蓄えることができることが期待された。一方、各比較例に係る蓄

冷材において、小さな過冷却度での蓄冷は期待できず、冷熱として蓄えることができる潜熱量も大きくなりにくいことが示された。

[0081] 以上のように、各実施例に係る蓄冷材は、各比較例に係る蓄冷材よりも、小さな過冷却度で蓄冷でき、大きな潜熱量を冷熱として蓄えることができる。このため、各実施例に係る蓄冷材は、省エネルギー及び放冷時間の長期化の観点で有利である。

[0082]

[表1]

| | カルボン酸 アンモニウム塩 | | | 純水 | | 銀化合物 | | | 炭素酸 アンモニウム塩 のモル量に対する 銀化合物の モル量の比 | 活性炭 | |
|-------|------------------|-----------|--------------|-----------|--------------|---------------------------------|-----------|---------------|----------------------------------------------|-----|------------|
| | 種類 | 質量 [g] | モル量 [mol] | 質量 [g] | モル量 [mol] | 種類 | 質量 [g] | モル量 [μmol] | | 種類 | 質量 [mg] |
| 実施例 1 | TBA-Acetate | 0.609 | 約 0.0020 | 1.091 | 約 0.0606 | Ag ₂ O | 0.23 | 約 1.01 | 活性炭 A | 10 | |
| 実施例 2 | TBA-Pentanoate | 0.661 | 約 0.0019 | 1.039 | 約 0.0577 | Ag ₂ O | 0.22 | 約 0.96 | 活性炭 A | 10 | |
| 実施例 3 | TBP-Acetate | 0.664 | 約 0.0021 | 1.036 | 約 0.0576 | Ag ₂ O | 0.24 | 約 1.04 | 活性炭 A | 10 | |
| 実施例 4 | TBA-2-EB | 0.605 | 約 0.0017 | 1.095 | 約 0.0609 | Ag ₂ O | 0.19 | 約 0.85 | 活性炭 A | 10 | |
| 実施例 5 | TBA-Acetate | 0.609 | 約 0.0020 | 1.091 | 約 0.0606 | AgO | 0.13 | 約 1.01 | 活性炭 A | 10 | |
| 実施例 6 | TBA-Acetate | 0.609 | 約 0.0020 | 1.091 | 約 0.0606 | 酢酸 Ag | 0.17 | 約 1.01 | 活性炭 A | 10 | |
| 実施例 7 | TBA-2-EB | 0.605 | 約 0.0017 | 1.095 | 約 0.0609 | AgO | 0.10 | 約 0.85 | 活性炭 A | 10 | |
| 実施例 8 | TBA-2-EB | 0.605 | 約 0.0017 | 1.095 | 約 0.0609 | AgF | 0.11 | 約 0.85 | 活性炭 A | 10 | |
| 実施例 9 | TBA-2-EB | 0.605 | 約 0.0017 | 1.095 | 約 0.0609 | Ag ₂ CO ₃ | 0.23 | 約 0.85 | 活性炭 A | 10 | |
| 比較例 1 | TBA-Acetate | 0.609 | 約 0.0020 | 1.091 | 約 0.0606 | Ag ₂ O | 0.23 | 約 1.01 | - | | |
| 比較例 2 | TBA-Acetate | 0.609 | 約 0.0020 | 1.091 | 約 0.0606 | Ag ₂ O | 0.23 | 約 1.01 | 活性炭 B | 10 | |
| 比較例 3 | TBA-Acetate | 0.609 | 約 0.0020 | 1.091 | 約 0.0606 | - | - | - | 活性炭 A | 10 | |

[0083]

[表2]

| | 融点 [°C] | 潜熱量 [kJ/k g] | 結晶 化 | 融解 | | |
|-------|------------|--------------------|---------|----------------------------|---------------|----|
| | | | 判定 | 潜熱 利用見込量 [kJ/k g] | 分解した 結晶の割合 | 判定 |
| 実施例 1 | 14.2 | 198 | A | 178 以上 | 85%以上 | A |
| 実施例 2 | 11.0 | 196 | A | 176 以上 | 90%以上 | A |
| 実施例 3 | 11.0 | 196 | A | 176 以上 | 90%以上 | A |
| 実施例 4 | 10.0 | 200 | A | 180 以上 | 90%以上 | A |
| 実施例 5 | 14.2 | 198 | A | 178 以上 | 90%以上 | A |
| 実施例 6 | 14.2 | 198 | A | 178 以上 | 90%以上 | A |
| 実施例 7 | 10.0 | 200 | A | 180 以上 | 90%以上 | A |
| 実施例 8 | 10.0 | 200 | A | 180 以上 | 90%以上 | A |
| 実施例 9 | 10.0 | 200 | A | 180 以上 | 90%以上 | A |
| 比較例 1 | 14.2 | 198 | X | 165 未満 | - | X |
| 比較例 2 | 14.2 | 198 | X | 165 未満 | - | X |
| 比較例 3 | 14.2 | 198 | X | 165 未満 | - | X |

産業上の利用可能性

[0084] 本開示の蓄冷材は、食品工場及びビルディングなど、冷却又は保冷が求められる用途で用いられうる。

請求の範囲

- [請求項1] カルボン酸テトラ - n - ブチルアンモニウム塩及びカルボン酸テトラ - n - ブチルホスホニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも1つの塩と、
 水と、
 活性炭と、
 銀化合物と、を備え、
 前記塩は、2個以上の酸素原子を有するアニオン性の原子団を含み、
 前記活性炭の表面は、塩基性である、
 蓄冷材。
- [請求項2] 前記活性炭は、Na及びKからなる群より選ばれる少なくとも1つを前記水に溶出させている、請求項1に記載の蓄冷材。
- [請求項3] 前記水において3mg/L以上のNaが溶存している、請求項1又は2に記載の蓄冷材。
- [請求項4] 前記水において20mg/L以上のKが溶存している、請求項1から3のいずれか1項に記載の蓄冷材。
- [請求項5] 前記原子団は、6個以下の炭素原子を有するカルボン酸である、請求項1から4のいずれか1項に記載の蓄冷材。
- [請求項6] 前記原子団は、2 - エチルブタノートである、請求項5に記載の蓄冷材。
- [請求項7] 前記銀化合物は、 Ag_2O 、 AgO 、 Ag_2CO_3 、 Ag_3PO_4 、 AgF 、 Ag_2SO_4 、 Ag_2CrO_4 、 Ag_2WO_4 、及び5個以下の炭素原子を有するカルボン酸銀からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、請求項1から6のいずれか1項に記載の蓄冷材。

[図1]

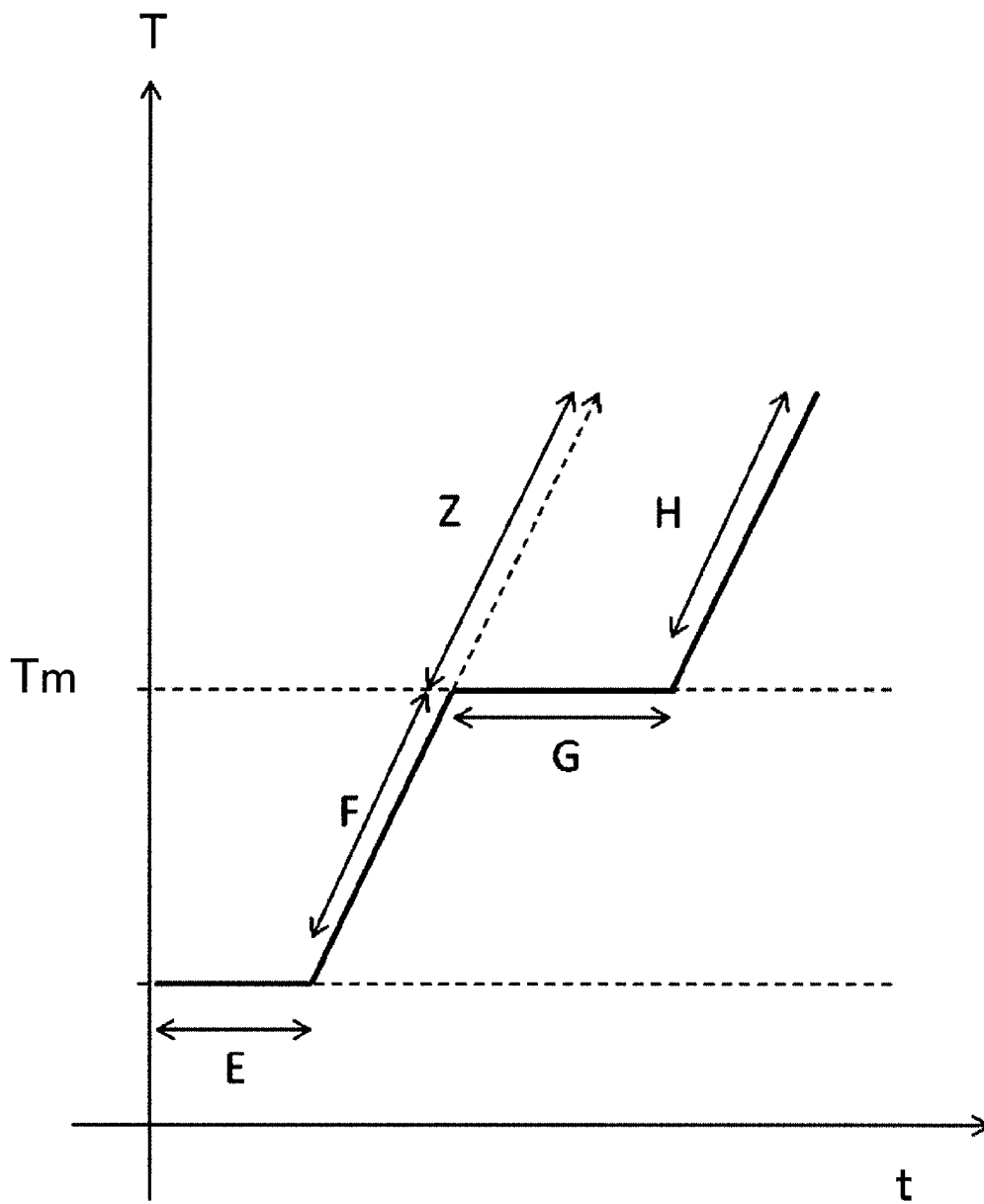


FIG.1

[図2]

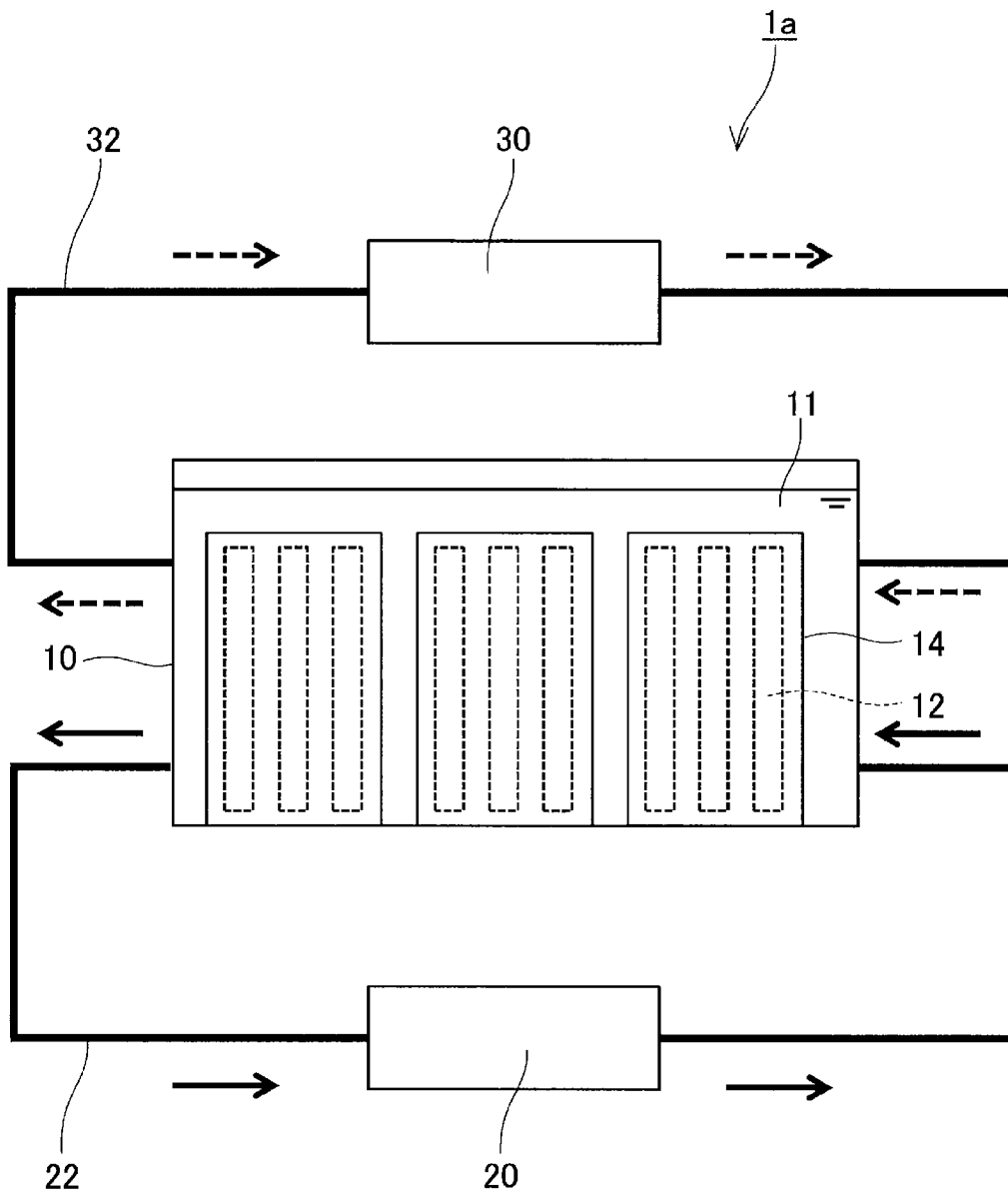


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/006229

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| C09K 5/06(2006.01)i FI: C09K5/06 J | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K5/06 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | WO 2019/146390 A1 (PANASONIC CORPORATION) 01 August 2019 (2019-08-01) claims, paragraphs [0048]-[0249], etc. | 1-7 |
| Y | JP 2020-147718 A (PANASONIC CORPORATION) 17 September 2020 (2020-09-17) claims, paragraphs [0025]-[0125], etc. | 1-7 |
| Y | WO 2019/003523 A1 (PANASONIC CORPORATION) 03 January 2019 (2019-01-03) columns, paragraphs [0042]-[0071], etc. | 1-7 |
| Y | JP 2013-067720 A (PANASONIC CORPORATION) 18 April 2013 (2013-04-18) claims, paragraphs [0035]-[0054], etc. | 1-7 |
| A | 菅原武 ほか, セミクラスレートハイドレート分解後の残余溶液構造と結晶生成ヒステリシスの関係, 混相流, (2021), vol. 35, no. 4, pp. 516-524, doi:10.3811/jjmf.2021.T012 entire text, (SUGAHARA, Takeshi et al. Hysteresis of Crystallization Derived from Residual Solution Structures after Semiclathrate Hydrate Decomposition. JAPANESE JOURNAL OF MULTIPHASE FLOW.) | 1-7 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> | | |
| Date of the actual completion of the international search 13 April 2023 | | Date of mailing of the international search report 09 May 2023 |
| Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/006229

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | 森口太智 ほか, TBAB hydrate蓄冷材における過冷却緩和手法の開発, 化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集(CD-ROM), (2021), vol. 52, pp.ROMBUNNO.VS126 entire text, (MORIGUCHI, Taichi et al.), non-official translation (Development of supercooling relaxation method for TBAB hydrate cold storage material. Lecture Abstracts of Research Presentation of SCEJ Fall Meeting (CD-ROM).) | 1-7 |
| | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/006229

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|----------------------------------------|-------------|----|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| WO | 2019/146390 | A1 | 01 August 2019 | US 2020/0102485 A1 claims, paragraphs [0074]- [0350] EP 3747971 A1 CN 111051465 A | |
| JP | 2020-147718 | A | 17 September 2020 | (Family: none) | |
| WO | 2019/003523 | A1 | 03 January 2019 | EP 3647708 A1 claims, paragraphs [0042]- [0061], etc. | |
| JP | 2013-067720 | A | 18 April 2013 | (Family: none) | |

| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 5/06(2006.01)i FI: C09K5/06 J | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09K5/06 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)JSTplus/JMEDplus/JST7580 (JDreamIII) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| Y | WO 2019/146390 A1 (パナソニック株式会社) 01.08.2019 (2019 - 08 - 01) 請求の範囲、段落[0048]-[0249]等 | 1-7 |
| Y | JP 2020-147718 A (パナソニック株式会社) 17.09.2020 (2020 - 09 - 17) 特許請求の範囲、段落[0025]-[0125]等 | 1-7 |
| Y | WO 2019/003523 A1 (パナソニック株式会社) 03.01.2019 (2019 - 01 - 03) 請求の範囲、段落[0042]-[0071]等 | 1-7 |
| Y | JP 2013-067720 A (パナソニック株式会社) 18.04.2013 (2013 - 04 - 18) 特許請求の範囲、段落[0035]-[0054]等 | 1-7 |
| A | 菅原武 ほか, セミクラスレートハイドレート分解後の残余溶液構造と結晶生成ヒステリシスの関係, 混相流, (2021), Vol.35, No.4, pp.516-524, doi: 10.3811/jjmf.2021.T012 全文 | 1-7 |
| A | 森口太智 ほか, TBAB hydrate蓄冷材における過冷却緩和手法の開発, 化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集(CD-ROM), (2021), Vol.52, pp.ROMBUNNO.VS126 全文 | 1-7 |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 | 13.04.2023 | 国際調査報告の発送日 09.05.2023 |
| 名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 権限のある職員（特許庁審査官） 井上 恵理 4V 4767 電話番号 03-3581-1101 内線 3483 | |

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/006229

| 引用文献 | | | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| WO | 2019/146390 | A1 | 01.08.2019 | US 2020/0102485 A1 CLAIMS, 段落[0074]-[0350] EP 3747971 A1 CN 111051465 A | |
| JP | 2020-147718 | A | 17.09.2020 | (ファミリーなし) | |
| WO | 2019/003523 | A1 | 03.01.2019 | EP 3647708 A1 CLAIMS, 段落[0042]-[0061] 等 | |
| JP | 2013-067720 | A | 18.04.2013 | (ファミリーなし) | |