

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類⁴ C09K 5/00	A1	(11) 国際公開番号 WO 88/ 05458 (43) 国際公開日 1988年7月28日 (28.07.88)		
<table border="0"><tr><td style="vertical-align: top; width: 50%;"> (21) 国際出願番号 PCT/JP88/00031 (22) 国際出願日 1988年1月16日 (16. 01. 88) (31) 優先権主張番号 特願昭 62-8809 特願昭 62-281360 (32) 優先日 1987年1月17日 (17. 01. 87) 1987年11月5日 (05. 11. 87) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友ゴム工業株式会社 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.)(JP/Jp) 〒651 兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号 Hyogo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中下武文 (NAKASHITA, Takefumi)(JP/Jp) 〒652 兵庫県神戸市兵庫区切戸町1番21号 Hyogo, (JP) 光葉篤子 (MITSUBA, Atsuko)(JP/Jp) 〒657 兵庫県神戸市灘区鶴甲4-12-8 Hyogo, (JP) 田路 大二郎 (TOUJI, Daijiro)(JP/Jp) 〒675 兵庫県加古川市加古川町平野24番地 加古川グリーンシティ D 603 Hyogo, (JP) 富永一郎 (TOMINAGA, Ichiro)(JP/Jp) 〒651-12 兵庫県神戸市北区青葉台31番7号 Hyogo, (JP) </td><td style="vertical-align: top; width: 50%;"> 佐々木 輝男 (SASAKI, Teruo)(JP/Jp) 〒662 兵庫県西宮市能登町12-58-324 Hyogo, (JP) 中塩幸泰 (NAKASHIO, Yukiyasu)(JP/Jp) 〒655 兵庫県神戸市垂水区千鳥が丘1丁目2番19号 Hyogo, (JP) 長瀬恒之 (NAGASE, Tsuneyuki)(JP/Jp) 〒569 大阪府高槻市宮之川原5丁目12番11号 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 稔, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市東区城見2丁目1番61号 ツイン21 MIDタワー内 Osaka, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書 </td></tr></table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP88/00031 (22) 国際出願日 1988年1月16日 (16. 01. 88) (31) 優先権主張番号 特願昭 62-8809 特願昭 62-281360 (32) 優先日 1987年1月17日 (17. 01. 87) 1987年11月5日 (05. 11. 87) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友ゴム工業株式会社 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.)(JP/Jp) 〒651 兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号 Hyogo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中下武文 (NAKASHITA, Takefumi)(JP/Jp) 〒652 兵庫県神戸市兵庫区切戸町1番21号 Hyogo, (JP) 光葉篤子 (MITSUBA, Atsuko)(JP/Jp) 〒657 兵庫県神戸市灘区鶴甲4-12-8 Hyogo, (JP) 田路 大二郎 (TOUJI, Daijiro)(JP/Jp) 〒675 兵庫県加古川市加古川町平野24番地 加古川グリーンシティ D 603 Hyogo, (JP) 富永一郎 (TOMINAGA, Ichiro)(JP/Jp) 〒651-12 兵庫県神戸市北区青葉台31番7号 Hyogo, (JP)	佐々木 輝男 (SASAKI, Teruo)(JP/Jp) 〒662 兵庫県西宮市能登町12-58-324 Hyogo, (JP) 中塩幸泰 (NAKASHIO, Yukiyasu)(JP/Jp) 〒655 兵庫県神戸市垂水区千鳥が丘1丁目2番19号 Hyogo, (JP) 長瀬恒之 (NAGASE, Tsuneyuki)(JP/Jp) 〒569 大阪府高槻市宮之川原5丁目12番11号 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 稔, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市東区城見2丁目1番61号 ツイン21 MIDタワー内 Osaka, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書
(21) 国際出願番号 PCT/JP88/00031 (22) 国際出願日 1988年1月16日 (16. 01. 88) (31) 優先権主張番号 特願昭 62-8809 特願昭 62-281360 (32) 優先日 1987年1月17日 (17. 01. 87) 1987年11月5日 (05. 11. 87) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友ゴム工業株式会社 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.)(JP/Jp) 〒651 兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号 Hyogo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中下武文 (NAKASHITA, Takefumi)(JP/Jp) 〒652 兵庫県神戸市兵庫区切戸町1番21号 Hyogo, (JP) 光葉篤子 (MITSUBA, Atsuko)(JP/Jp) 〒657 兵庫県神戸市灘区鶴甲4-12-8 Hyogo, (JP) 田路 大二郎 (TOUJI, Daijiro)(JP/Jp) 〒675 兵庫県加古川市加古川町平野24番地 加古川グリーンシティ D 603 Hyogo, (JP) 富永一郎 (TOMINAGA, Ichiro)(JP/Jp) 〒651-12 兵庫県神戸市北区青葉台31番7号 Hyogo, (JP)	佐々木 輝男 (SASAKI, Teruo)(JP/Jp) 〒662 兵庫県西宮市能登町12-58-324 Hyogo, (JP) 中塩幸泰 (NAKASHIO, Yukiyasu)(JP/Jp) 〒655 兵庫県神戸市垂水区千鳥が丘1丁目2番19号 Hyogo, (JP) 長瀬恒之 (NAGASE, Tsuneyuki)(JP/Jp) 〒569 大阪府高槻市宮之川原5丁目12番11号 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 稔, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市東区城見2丁目1番61号 ツイン21 MIDタワー内 Osaka, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書			
(54) Title: LOW-TEMPERATURE INSULATING MATERIAL (54) 発明の名称 保 冷 材 (57) Abstract A low-temperature insulating material which comprises polyvinyl chloride, a plasticizer, a water-containing or absorbing gel or an aqueous solution of a water-soluble polymer and an emulsifier and another low-temperature insulating material which comprises polyvinyl chloride gelled by mixing with a plasticizer and a surface-covered, water-containing hydrogel. The insulating materials are inexpensive and show excellent heat-insulating properties and excellent flexibility at low temperatures. (57) 要約 本発明はポリ塩化ビニル、可塑剤、含水吸水ゲルまたは水溶性ポリマー水溶液および乳化剤を含有する保冷材を提供する。また、本発明は可塑剤を混合してゲル化させたポリ塩化ビニルおよび、表面被覆した含水ハイドロゲルを含有する保冷材を提供する。 本発明の保冷材は安価で保冷性に優れ、かつ低温での柔軟性に優れる。				

(57) 要約

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

明 細 書

保 冷 材

(技術分野)

本発明は低温での柔軟性と弾力性に優れる保冷材に関する。

(背景技術)

市販の保冷材の多くはゼラチンやポリビニルアルコール或いはポリエチレンオキサイドなどの水溶性高分子に水を吸着せしめたゲルが用いられているが(特開昭 5 6 - 3 6 5 3 8 号公報および特開昭 5 6 - 4 5 9 7 7 号公報)、このゲルは低温では非常に固く固化するので低温柔軟性は無い。従って、氷枕の代用として使用する場合には不便である。

特公昭 4 7 - 1 8 4 0 9 号公報には未加硫弾性ブロック共重合体とパラフィン系油からなる油性ゲルが開示されているが、これらは柔軟ではあるが保冷性に劣る欠点を有する。

特開昭 6 0 - 7 9 0 6 1 号公報にはテレブロック共重合エラストマーと油成分からなる連続相に含水した吸水性架橋性高分子粒子を

分散したものが開示されており、特公昭 60-11738 号公報には高沸点の油性物質と天然ゴム、合成ゴム質とを含む均一系分散媒に水分散質を分散させた油中水型エマルジョンを架橋剤の存在下で架橋してゲル化したものが開示されている。これらはいずれも保冷性に優れ、低温での柔軟性に優れるものの、工程が複雑で高価になる。また、水の量が増すと機械的、熱的安定性が損なわれ、水の分離がみられることがある。さらに、変形に対する形状記憶があり、使用上問題がある。

(発明の開示)

本発明は安価で保冷性に優れ、かつ低温での柔軟性に優れる保冷材を提供する。

即ち、本発明はポリ塩化ビニル、可塑剤、含水吸水ゲルまたは水溶性ポリマー水溶液および乳化剤を含有する保冷材を提供する。

また、本発明は可塑剤を混合してゲル化させたポリ塩化ビニルおよび、表面被覆した含水ハイドロゲルを含有する保冷材を提供する。

ポリ塩化ビニルは容易に入手できる安価な工業材料である。ポリ

塩化ビニルの平均重合度は通常 900 ~ 4000 が好適である。

本発明に使用する可塑剤はポリ塩化ビニル用のものであればいかなるものを用いてもよい。使用し得る可塑剤の例としてはジ 2 - エチルヘキシルフタレート (DOP)、ジブチルフタレート (DBP)、ジ 2 - エチルヘキシルアジペート (DOA)、ジ 2 - エチルヘキシルセバケート (DOS)、ジ 2 - エチルヘキシルアゼレート (DOZ)、ジイソデシルアジペート (DIDA)、ジブチルセバケート (DBS) エポキシ化大豆油、塩素化パラフィン、ポリエステル可塑剤等が挙げられる。可塑剤の使用量はポリ塩化ビニル 10 重量部に対して 30 ~ 500 重量部、好ましくは 75 ~ 200 重量部である。500 重量部を越えるとゲル強度が悪くなる等の欠点を有する。70 重量部より少ないと取り出し時の温度を高くしないと流れが悪くなる等の欠点を有する。

吸水ゲルは吸水性の高分子重合体であり、例えばアクリル酸ソーダ重合体、ビニルアルコール-アクリル酸共重合体、またはイソブレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。吸水ゲルの代わり

に水溶性ポリマーを用いてもよい。水溶性ポリマーの例としてはカルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース(MC)、ポリビニルアルコール(PVA)、アルギン酸ソーダ、デンプン、寒天、プルラン等が挙げられる。吸水ゲルまたは水溶性ポリマーは水溶液の形で保冷材中に添加される。吸水ゲルは水100重量部に対し、0.1~5.5重量部、好ましくは0.2~2.0重量部添加する。水溶性ポリマーは水100重量部に対し1.0~5.5重量部、好ましくは2.0~3.1重量部添加する。ポリ塩化ビニル10重量部に対する含水吸水ゲルまたは水溶性ポリマー水溶液の量は50~200重量部、好ましくは80~150重量部である。200重量部を越えると冷凍時の硬さが増す等の欠点を有し、50重量部より小さいと保冷熱量が小さくなる等の欠点を有する。

乳化剤は通常使用されるいかなるものを用いてもよいが、凝集または沈澱を防止するためにノニオン界面活性剤が好適である。そのようなものの例としてはグリセリンモノオレエート、ソルビタンモノオレエート、ポリエチレングリコールオレイルエーテル等が挙げ

られる。ポリ塩化ビニル 10 重量部に対する乳化剤の使用量は 1 ～ 25 重量部、好ましくは 7 ～ 17 重量部である。25 重量部を越えると冷凍時の硬さが増す等の欠点を有し、1 重量部より小さいと水分が分離しやすくなる等の欠点を有する。

本発明の保冷材にはフィラーあるいはガラス粉末を混入してもよい。フィラーの例としては炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、オクチル酸アルミニウム、粉末マイカ、発泡ポリエチレン、発泡ポリスチレン、タルク、コルク等が挙げられる。ガラス粉末の例としてはホウ酸塩ガラス、珪酸塩ガラス、リン酸塩ガラス等が挙げられる。

水溶性ポリマーとの反応性の観点からホウ酸塩ガラスまたはホウ酸塩ガラスと他の酸化物ガラスとの混合物が好ましい。ホウ酸塩ガラスは通常 B_2O_3 を主成分として含有するが、ガラス化を妨げない限り他の成分、例えば Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 等を含んでもよい。酸化物ガラスは通常ガラスを常法により溶融、冷却後、粉砕して用いる。ガラス粉末の粒度は特に制限がないが、10 ～ 250 μ 、好ましくは 50 ～ 150 μ が好ましい。

本発明の保冷材は通常ポリ塩化ビニルと可塑剤を140～170℃で均一に混合し、次いで含水吸水ゲルまたは水溶性ポリマー水溶液を配合して乳化剤の存在下に両者を十分に混合することにより得られる。通常攪拌は70～100℃で1～2時間混合したのち、ホモミキサーで十分に混合する。この混合に際し、必要に応じて顔料等の着色剤、防腐剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の他の添加剤を混入してもよい。

本発明の第2の態様では可塑剤を混合してゲル化させたポリ塩化ビニルおよび表面被覆した含水ハイドロゲルを配合する。ポリ塩化ビニルおよび可塑剤は上述のものが用いられる。可塑剤はポリ塩化ビニルに対して15～45倍量が使用され、好ましくは30～40倍量がよい。15倍量より少ないとポリ塩化ビニル自体の弾性率が高くなり、加工上含水ゲルなどの分散がよくない等の欠点を有し、45倍量を越えるとポリ塩化ビニル自体の弾性率が低くなりすぎ含水ゲルとポリ塩化ビニルの層分離が生ずる欠点を有する。

ここで含水ハイドロゲルとは澱粉系ハイドロゲル、アクリル酸系

ハイドロゲル、アクリル酸－ビニルアルコール系ハイドロゲルなど一般的に公知のハイドロゲルに適当量の水を加えて含水させたものを意味する。このものは水に対して1～8重量%、特に5～6重量%位でハイドロゲルの吸水能力を若干残した状態で使用することが好ましい。1重量%以下では1度ハイドロゲルに吸収された水が外部からの圧力等により放出される欠点を有し、8重量%を越えると、個々の含水ハイドロゲルの吸収率が不均一となり、保冷時間が短くなる欠点を有する。

本発明においては上記含水ハイドロゲルを更に表面被覆したものが用いられる。この場合、表面被覆されたハイドロゲル表面を硬化させて使用してもよい。このような表面処理を施していない場合には保水材組成物が容易に分離し、均一な組成物となり難い。

表面被覆剤としては保護コロイド類、例えばアルギン酸ソーダ、ゼラチン、アラビアゴム、トラガントゴム及び高分子多価アルコール類、例えばポリビニルアルコールが用いられる。またそれを硬化せしめる助剤としては高級脂肪酸のカルシウム塩、アルミニウム塩

などの石けん、無機酸例えば塩酸、硫酸、ホウ酸などまたは有機酸例えばオレイン酸、酢酸などが用いられる。これらの表面被覆及び硬化処理の方法としてはこれらの表面被覆剤の10～15重量%水溶液を含水ハイドロゲルに対し1/2～同量加えて、そのまま、または上記硬化助剤を10～20重量%加えて硬化処理を行なう。本発明において使用される水には、エチレングリコール、ジエチレングリコール等の氷結防止剤等を含んでいてもよく、またはそれらを含んでいなくてもよい。

本発明の第2態様においては、表面被覆した含水ハイドロゲルは可塑剤を混合してゲル化させたポリ塩化ビニル100重量部に対し10～250重量部、好ましくは50～150重量部配合する。配合量が10以下であると保冷性が劣り、250以上配合しても効果が得られない。

また、本発明においては冷凍しない時の形状保持性や流動防止のため充填材を入れた方が好ましく、使用される充填材としてはホワイトカーボン、タルク、酸化チタン、吸油性炭酸カルシウムなどの

無機酸化物、長鎖脂肪酸塩、特にステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸カルシウムなどが使われ、これらは単独使用でも又二種以上の混合使用でもよい。これら一連の充填材は粒子としては出来るだけ微細なものほどよい。使用量としてはゲル化させたポリ塩化ビニルに対し 2 ～ 40 重量%、好ましくは 10 ～ 15 重量%が使われる。2 重量%以下では、形状保持性や流動防止に充分でなく、40 重量%を越えると固すぎる欠点を有する。

本発明において得られた保冷材は $-20 \sim -10^{\circ}\text{C}$ の低温においても十分な柔軟性と弾力性を保ち且つ油水の分離がない。また変形に対する形状記憶もなく、容易に元にもどる。さらに $70 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の加熱に対しても充分安定である。従って、非常に使い易く、熱効率的にも優れている。特に第 2 の発明では加熱一手もみの様な機械的変形—冷却の繰り返しでも柔軟性を失わない。

(実施例)

本発明を実施例により更に詳細に説明する。

実施例 1

ポリ塩化ビニル(住友化学製スミリット SX-11F)10重量部、ジ2-エチルヘキシルフタレート70重量部、ジ2-エチルヘキシルアジペート40重量部をよく攪拌しながら150℃に昇温し、30分間その温度で攪拌を続けた。これにグリセリンモノオレエート10重量部を加え十分に攪拌して均一になったら100℃まで冷却した。次いでカルボキシメチルセルロース4重量部を水100重量部に溶解させた溶液を90℃に昇温しておき、これに前述のポリ塩化ビニルの可塑剤溶液を加えて攪拌し白色のゲルを得た。

このものは-20℃に一夜放置後も指先で押して充分変形しうる柔軟性と指先で押した変形が元に戻る弾力性を失わなかった。

実施例 2

ポリ塩化ビニル10重量部、ジブチルフタレート40重量部、ジ2-エチルヘキシルフタレート40重量部、ジ2-エチルヘキシルアジペート40重量部を用いて実施例1と同様の操作をし、グリセリンモノオレエート12重量部を加え、攪拌後100℃に冷却した。

ポリビニルアルコール 3 重量部、ホウ酸ガラス粉末 0.3 重量部を
水 100 重量部に加え、加熱攪拌して 90℃に昇温し、これに前記
ポリ塩化ビニルの可塑剤溶液を加えて攪拌して白色のゲルを得た。

このものも -20℃に一夜放置後、柔軟性、弾力性を失わなかつた。

実施例 3

ポリ塩化ビニル 10 重量部、ジ 2-エチルヘキシルフタレート 8
9 重量部、ジ 2-エチルヘキシルセバケート 33 重量部とソルビタ
ンモノオレエート 11 重量部及びポリビニルアルコール 3.3 重量
部、ホウ酸ガラス粉末 0.3 重量部を用いて実施例 1 と同様の操作
によってゲルを得た。

このものも実施例 1 と同様 -20℃に一夜放置後も柔軟性、弾力
性を失わなかった。

実施例 4

ポリ塩化ビニル 10 重量部、ジ 2-エチルヘキシルフタレート 1
00 重量部、ジ 2-エチルヘキシルアジペート 37.5 重量部とグ

リセリンモノオレエート 15 重量部を用いて実施例 1 と同様の操作で溶液とし、これに炭酸カルシウム 12.5 重量部を加えて充分均一溶液になるよう攪拌し、これをカルボキシメチルセルロース 5 重量部と水 125 重量部の溶液に実施例 1 と同様の方法で加えてゲルを得た。

このゲルも -20°C に一夜放置後も柔軟性、弾力性を保有していた。

実施例 5

ポリ塩化ビニル 10 重量部にジ 2 - エチルヘキシルフタレート 58 重量部およびジ 2 - エチルヘキシルアジペート 33 重量部を加え、 150°C に加温し、充分に溶解した。後にグリセリンモノオレエート 8 重量部を加えた。別にイソプレン - 無水マレイン酸共重合体(クラレイソプレンケミカル製 K I ゲル - 201、K - F 2) 1.7 重量部に 83 重量部の水を含水させたものを用意しておき、 95°C で上記ポリ塩化ビニル溶液中に徐々に投入しながら攪拌した。

充分攪拌後取り出したゲルは -20°C に一夜放置後も充分な柔軟

性と弾力性のある保冷材であった。

実施例 6

ポリ塩化ビニル 10 重量部にジ 2 - エチルヘキシルフタレート 80 重量部およびジ 2 - エチルヘキシルアジペート 30 重量部を加え、150℃に加温して十分に溶解した後にグリセリンモノオレエート 10 重量部を加えた。別にビニルアルコール-アクリル酸共重合体 (住友化学製スミカゲル SP-520) 2 重量部に 100 重量部の水を含水させたものを用意しておき、これに 95℃で上記ポリ塩化ビニルの可塑剤溶液を攪拌しながら徐々に添加した。

充分攪拌後取り出したゲルは -20℃に一夜放置後も十分な柔軟性と弾力性のある保冷材であった。

実施例 7

ハイドロゲル (住友化学製 S-50) 20g と水 370g をよく混合して含水させ、これにアルギン酸ソーダ 10g を水 200g に溶かした溶液を加えて攪拌し、これにステアリン酸カルシウム 20g を加え混合した (工程 I)。別にポリ塩化ビニル (住友化学製 PX-QH

H) 15gとジオクチルフタレート(DOP)450g、ジオクチルアジペート(DOA)100gを混合し140℃に加熱し、よく攪拌した(工程Ⅱ)。工程Ⅱで得られた組成物を上記工程Ⅰで得られた組成物に加えてよく攪拌した。得られた保冷材は-20℃で冷却しても充分患部にフィットする柔軟さで、繰り返し使用しても硬くなることはなかった。次に、-20℃で冷却したものを熱湯で15分間加熱し、手でもみ再び-20℃に冷凍し、この操作を繰り返した。同様に含水ハイドロゲルに表面被覆しないものを作成し、上記操作を繰り返した。表面被覆したものは15回操作を繰り返しても硬くならなかったが、表面被覆しないものは2回で硬くなった。

実施例 8

実施例 7 の工程Ⅱにおいて加熱したものに更にタルク粉末30gを加えて攪拌し、同様の操作を行った。得られた保冷材は-20℃で冷却しても充分患部にフィットする柔軟さで、繰り返し使用しても硬くなることはなかった。また、冷凍しない時の形状保持性や流動防止に効果があった。次に、-20℃で冷却したものを熱湯で1

5 分間加熱し、手でもみ再び -20°C に冷凍し、この操作を繰り返した。同様に含水ハイドロゲルに表面被覆しないものを作成し、上記操作を繰り返した。表面被覆したものは 15 回操作を繰り返しても硬くならなかったが、表面被覆しないものは 2 回で硬くなった。

実施例 9

実施例 7 と同様の操作でアルギン酸ソーダの代りにポリビニルアルコール 10 g を熱水 200 g に溶解し、ホウ酸ガラス 1 g で架橋したものを使用した。得られた保冷材は実施例 6 と同様 -20°C でも充分患部にフィットする柔軟性を保った。次に、 -20°C で冷却したものを熱湯で 15 分間加熱し、手でもみ再び -20°C に冷凍し、この操作を繰り返した。同様に含水ハイドロゲルに表面被覆しないものを作成し、上記操作を繰り返した。表面被覆したものは 15 回操作を繰り返しても硬くならなかったが、表面被覆しないものは 2 回で硬くなった。

実施例 10

実施例 8 と同様の操作でタルクの代りにホワイトカーボンの微粉

末を使用した。実施例 6 と同様 -20°C でも充分患部にフィットする柔軟な保冷材を得た。次に、 -20°C で冷却したものを熱湯で 15 分間加熱し、手でもみ再び -20°C に冷凍し、この操作を繰り返した。同様に含水ハイドロゲルに表面被覆しないものを作成し、上記操作を繰り返した。表面被覆したものは 15 回操作を繰り返しても硬くならなかったが、表面被覆しないものは 2 回で硬くなった。

比較例 1

特公昭 60-11738 号公報の実施例 1 に基づいて作成した。

比較例 2

カルボキシメチルセルローズ 30 部と水 500 部を 70°C でよく攪拌して含水ゲルを得た。

試験例

上記実施例中、実施例 2、4、5 および 7~10 と比較例 1 および 2 について保冷時間、冷凍時の柔軟性、油水分離および形状記憶について試験した。結果を表-1 に示す。

表 - 1

	保冷時間 ⁽¹⁾ (時間)	冷凍時の ⁽²⁾ 柔軟性	油水分離 ⁽³⁾	形状記憶 ⁽⁴⁾
実施例 2	6.5	○	○	○
“ 4	7.0	△	○	○
“ 5	6.0	○	○	○
“ 7	6.8	○	○	○
“ 8	7.0	○	○	○
“ 9	6.5	○	○	○
“ 10	6.5	○	○	○
比較例 1	6.2	○	×	×
“ 2	7.5	×	○	○

(1) - 20℃で15時間冷凍したものを22℃の室内で放置し、

+10℃になるまでの時間を測定した。サンプルは約250

mm×約200mm×約35mmのものを使用。

(2) - 20℃で15時間冷凍したものを指で押したときの状態を

確認した。

○ 容易にへこむ。

△ 強く押すとへこむ。

× へこまない。

(3) -20°C で15時間冷凍した後、 $+22^{\circ}\text{C}$ の室温に戻す操作

を10回繰り返し、油水の分離をみた。

× 分離があった。

○ 分離がなかった。

(4) 袋詰めにした保冷材を、室温で2つに折りたたんで一週間おいた後広げたときの状態をみた。

× 2つに折りたたんだ形状を記憶し元の平面に戻らない。

○ 容易に平面に戻る。

請 求 の 範 囲

1. ポリ塩化ビニル、可塑剤、含水吸水ゲルまたは水溶性ポリマー水溶液および乳化剤を含有する保冷材。
2. ポリ塩化ビニル 10 重量部に対し、可塑剤 30～500 重量部、含水吸水ゲルまたは水溶性ポリマー水溶液 50～200 重量部および乳化剤 1～25 重量部含有する第 1 項記載の保冷材。
3. 保冷材が更にフィラーまたはガラス粉末を含有する第 1 項記載の保冷材。
4. ポリ塩化ビニルと可塑剤を 140～170℃で均一に混合し、次いで含水吸水ゲルまたは水溶性ポリマー水溶液を配合して乳化剤の存在下に混合することを特徴とする第 1 項記載の保冷材の製法。
5. 可塑剤を混合してゲル化させたポリ塩化ビニルおよび表面被覆した含水ハイドロゲルを含有する保冷材。
6. 表面被覆が保護コロイド類または高分子多価アルコールにより行われる第 5 項記載の保冷材。
7. 可塑剤を混合してゲル化させたポリ塩化ビニル 100 重量部

に対し、表面被覆した含水ハイドロゲル 10 ～ 250 重量部含む第

5 項記載の保冷材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP88/00031

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl ⁴ C09K5/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C09K5/00, A61F7/10, C08L27/06, C08L27/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1986	
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1986	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
X	JP, B2, 57-36303 (Daiwa Kakozaï Kabushiki Kaisha) 3 August 1982 (03. 08. 82) Column 2, lines 7 to 31 (Family: none)	1, 2, 4
X	JP, B2, 46-19601 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.) 1 June 1971 (01. 06. 71) Column 2, lines 1 to 22 (Family: none)	1, 2, 6
¹⁵ Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "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 "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²		Date of Mailing of this International Search Report ²
April 4, 1988 (04. 04. 88)		April 18, 1988 (18. 04. 88)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ²⁰
Japanese Patent Office		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 88/ 00031

I. 発明の属する分野の分類			
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C09K5/00			
II. 国際調査を行った分野			
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料			
分 類 体 系	分 類 記 号		
IPC	C09K5/00, A61F7/10, C08L27/06, C08L27/00		
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの			
日本国実用新案公報		1971-1986年	
日本国公開実用新案公報		1971-1986年	
III. 関連する技術に関する文献			
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	請求の範囲の番号	
X	JP, B2, 57-36303 (大和化工材株式会社) 3. 8月. 1982 (03. 08. 82) 第2欄, 第7-31行 (ファミリーなし)	1, 2, 4	
X	JP, B2, 46-19601 (日本合成化学工業株式会社) 1. 6月. 1971 (01. 06. 71) 第2欄第1-22行 (ファミリーなし)	1, 2, 6	
※ 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、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の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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の文献			
IV. 認 証			
国際調査を完了した日 04. 04. 88		国際調査報告の発送日 18.04.88	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)		権限のある職員 特許庁審査官 吉 村 正 彦	