

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 3 月 3 日 (03.03.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/019372 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 5/06 (74) 代理人: 安富 康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市淀川区 西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010536
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 20 日 (20.08.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0043 大阪府 大阪市中央区 高麗橋 4 丁目 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 清和 (NAKA-MURA, Kiyokazu) [JP/JP]; 〒163-0212 東京都 新宿区 西新宿 2 丁目 6 番 1 号 株式会社大気社内 Tokyo (JP). 日野原 昌信 (HINOHARA, Masanobu) [JP/JP]; 〒163-0212 東京都 新宿区 西新宿 2 丁目 6 番 1 号 株式会社大気社内 Tokyo (JP). 長村 洋 (OSAMURA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒671-1241 兵庫県 姫路市 網干区 興浜字 西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 梶原 輝久 (KAJIWARA, Teruhisa) [JP/JP]; 〒671-1241 兵庫県 姫路市 網干区 興浜字 西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT STORAGE MATERIAL AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 蓄熱材及びその製造方法

(57) Abstract: A safe heat storage material with capability of sealing a package container and high temperature/water resistance, and a method of producing the material are provided, where the method has excellent workability and provides high efficiency in producing the material. A heat storage material is formed by enclosing a heat storage material composition in a package container, the composition having as an essential component an oil-based substance having heat storage capability based on phase change. The heat storage material is a material where a heat storage material composition per unit area of an enclosure portion of the package container is equal to 0.1 kg/m² or less. A method of producing the heat storage material includes a step of enclosing in the package container the heat storage material composition having, as essential components, an oil-based substance with heat storage capability by liquefaction based on phase change and an oil viscosity thickening agent for reduced fluidity of the oil based substance. With the method of producing a heat storage material, the material is produced such that a heat storage material composition per unit area of an enclosure portion of a package container is equal to 0.1 kg/m² or less.

(57) 要約: 本発明は、包装容器の封止性や高温耐水性を有する安全な蓄熱材、及び、該蓄熱材の作業性や効率性に優れた製造方法を提供する。相変化により蓄熱性を有する油性物質を必須成分とする蓄熱材組成物を包装容器に封止してなる蓄熱材であって、該蓄熱材は、包装容器の封止部位単位面積当りに存在する蓄熱材組成物が 0.1 kg/m² 以下である蓄熱材、及び、相変化により液化して蓄熱性を有する油性物質と、該油性物質の流動性を低下させる油増粘剤とを必須成分とする蓄熱材組成物を包装容器に封止してなる工程を含む蓄熱材を製造する方法であって、該蓄熱材の製造方法は、包装容器の封止部位単位面積当りに存在する蓄熱材組成物が 0.1 kg/m² 以下になるように封止してなる蓄熱材の製造方法である。

WO 2005/019372 A1

明細書

蓄熱材及びその製造方法

技術分野

- 5 本発明は、蓄熱材及びその製造方法に関する。

背景技術

- オフィスビルや工場等の大型建造物用や家庭用等の冷暖房エネルギーの省力化や効率化、環境保護の目的のために、建物の一角に蓄熱設備を配置し、そこにビル空調用では4、5メートル四方ほどの大きさの蓄熱装置を複数設置することにより、一時的に熱を貯蔵するシステムが注目されている。このような蓄熱装置は、装置内に一辺が数cm～十数cmの大きさの蓄熱材を多数充填し、ここに熱を媒介する循環水等の媒体を通過させ、電力等のエネルギーによって蓄熱物質を相変化させることにより、固体から液体への相変化時に放熱し、液体から固体への相変化時に吸熱するという潜熱を利用するものである。例えば、夜間電力で蓄熱材を冷却固化し、その融解時の吸熱効果を昼間の冷房に活かそうとするものである。

- 蓄熱材を構成する蓄熱物質としては、クラスレート、エチレングリコールと水との混合物、炭素数10～20程度のパラフィン混合物等であって、5～14℃程度で冷却固化され、かつ、融解熱が大きいものが好ましいとされている。このような蓄熱材が充填された蓄熱装置においては、蓄熱装置の導水管（入口）から誘導された循環水等の媒体は、充填された蓄熱材の隙間を通過することにより熱交換されつつ移動し、蓄熱装置の送水管（出口）に至って十分に熱交換された状態で蓄熱装置を出て、パイプラインを通じてビル内等を循環することになる。

- このような蓄熱材は、相変化により蓄熱性を有する有機系物質や無機系物質等を包装容器に充填して封止することにより製造されている。包装容器の封止方法としては、（1）包装容器の被シール部位に充填物が触れた状態又は触れない状態で充填した後、加熱した金型で圧着することによりヒートシール封止する方法、（2）包装容器の被シール部位に充填物が触れた状態で充填しながら、加熱した金型で被シール部位を絞りながら圧着することによりヒートシール封止する方法、

(3) 包装容器の被シール部位に充填物が触れた状態で充填しながら、ワイヤ等の金具で被シール部位をくくり封止する方法等が行われている。

これらの封止方法の中では、充填効率を向上し、また、包装容器中に空気が混入しないようにして蓄熱性能を向上する点から、(2)の封止方法が好ましいが、
5 相変化により蓄熱性を有する有機系物質を用いる場合、シール部位に有機系物質が夾雑物として入り込み、シール性が充分ではなくなり、また、シール部位の耐熱性も充分でなくなる事となる。一方、相変化により蓄熱性を有する無機系物質を用いる場合には、有機系物質を用いる場合に比べてこれらの問題が少ないが、
10 一般的に知られている無機水和塩では、過冷却が大きく、融点以下になっても凝固が阻害されて、放熱される熱密度が著しく低下するという実用上の問題があった。また、(3)の封止方法の場合、蓄熱材の廃棄時にワイヤ等の金具のため埋立て等の産廃処理が必要になるという実用上の問題があった。

蓄熱材を工夫した例としては、例えば、特開昭58-108391号公報には潜熱蓄熱材がフレキシブルシート材料のチューブ状容器に充填された蓄熱構造体、
15 特開昭57-65584号公報には蓄熱タンク、特開昭58-107123号公報には潜熱蓄熱剤が内蔵された筒状容器をマルチフィルムで覆設したビニールハウス栽培法、特開昭59-41792号公報には熱可塑性樹脂又はシート状物の周囲を溶封重合した中空体の蓄熱剤充填用容器、特開昭59-145489号公報にはフィルムに蓄熱材を包含した蓄熱体とその支持手段を持つ蓄熱槽、特開昭
20 60-40046号公報及び特開昭60-88550号公報には蓄熱材が密封されている可撓性容器、特開昭60-235994号公報には一對のフィルムを注入口を残して接合し、注入口より潜熱蓄熱材を注入して封口した後、注入口近辺を洗浄し、封入口外側を封口する潜熱蓄熱材容器の封口方法、特開昭61-240095号公報には潜熱蓄熱材を柔軟性のある容器中に収容した蓄熱エレメント、
25 特開平3-188188号公報にはPET/NY(ナイロン)/PPの収容袋、特開平8-94269号公報には、円筒状蓄熱カプセル、特許第3136330号明細書には可撓性プラスチック容器と蓄熱剤とからなる蓄熱具が開示されている。

しかしながら、相変化により蓄熱性を有する有機系物質を用いて(2)の封止

方法等により蓄熱材を製造する場合に、シール部位のシール性や耐熱性を向上させることにより、蓄熱材の性能や耐久性を向上させることが望まれていたが、これまでに蓄熱材のシール性等についての研究が行われたことはなく、これらの公報等の開示された技術は、この点において工夫の余地があった。

5

発明の要約

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、包装容器の封止性や高温耐水性を有する安全な蓄熱材、及び、該蓄熱材の作業性や効率性に優れた製造方法を提供することを目的とするものである。

- 10 本発明者らは、蓄熱性を有する油性物質を必須成分とする蓄熱材組成物を封止してなる蓄熱材について種々検討するうち、包装容器の封止部位（シール部位）に存在する夾雑物としての油性物質が蓄熱材の性能や耐久性に関係していることを見いだし、夾雑物を少なくするとシール部位の接着強度が高められ、シール部位からの蓄熱材組成物の漏れがなくなることにより起因して安全性が高くなることに
- 15 想到した。すなわち蓄熱性を有する油性物質を必須成分とする蓄熱材組成物を充填した包装容器のシール部位に夾雑物があっても、夾雑物量を規定することで、上記課題をみごとに解決することができることに想到した。更に、包装容器の被シール部位に充填物が触れた状態で充填しながら、予めローラー等で被シール部位を絞りながら、又は、絞った後に加熱した金型で圧着することによりヒートシール封止する方法を適用すると、蓄熱材の製造における作業性や効率性に優れる
- 20 うえに、空気が混入しないため包装容器への蓄熱材組成物の充填効率が高くなり、また、シール時に包装容器内の圧力をコントロールできるため過充填による包装容器の破損を防止することができる等の作用効果を有することも見いだし、本発明に到達したものである。
- 25 すなわち本発明は、相変化により蓄熱性を有する油性物質を必須成分とする蓄熱材組成物を包装容器に封止してなる蓄熱材であって、上記蓄熱材は、包装容器の封止部位単位面積あたりに存在する蓄熱材組成物が 0.1 kg/m^2 以下である蓄熱材である。

発明の詳細な開示

以下に、本発明を詳述する。

本発明の蓄熱材は、相変化により蓄熱性を有する油性物質を必須成分とする蓄熱材組成物を包装容器に封止してなる。

- 5 上記「蓄熱材組成物を包装容器に封止してなる」とは、蓄熱材組成物を包装容器に充填（封入）し、包装容器の被封止部位を封止することにより蓄熱材組成物を包装容器内に封じ込めることである。本発明では、封止方法としては特に限定されないが、作業性や効率性の点から、包装容器の被封止部位に蓄熱材組成物が触れた状態で充填する方法が好適である。具体的方法としては、（１）シゴキロー
- 10 ーラー付製袋充填包装機により、ラミネートフィルムに蓄熱材組成物をチューブ充填する方法等が挙げられ、また、（２）ソーセージタイプ製袋充填包装機（結束用糸で加圧封止）を用いる方法も可能である。中でも、夾雑物量が測定しやすいことから、（１）の封止方法が好ましい。なおシゴキローラー付製袋充填包装機とは、シゴキローラーにより被シール部位の夾雑物を押出すことのできる製袋
- 15 包装機を意味し、ソーセージタイプ製袋充填包装機とは、結束糸等で管状フィルムを封止できる製袋充填包装機を意味する。

- 上記（１）の封止方法における包装形態としては、例えば、ピロー、四方、ピラミッドパウチ（テトラパック）等の形態が挙げられる。ピロー形態とは、筒状のフィルムの下部をシーラー（熱によりフィルムを封止する装置）により封止し、
- 20 充填物を充填した後に上部を同じ方向で封止してなる形態であり、四方形態とは、ラミネートしたフィルムの三方をシーラーにより封止し、充填物を充填した後に上部を封止してなる形態であり、ピラミッドパウチとは、筒状のフィルムの下部をシーラーにより封止し、充填物を充填した後に上部を 90° 異なる方向で封止してなる形態である。

- 25 本発明の蓄熱材は、包装容器の封止部位単位面積あたりに存在する蓄熱材組成物が 0.1 kg/m^2 以下である。

 上記包装容器の封止部位単位面積あたりに存在する蓄熱材組成物は、夾雑物ともいう。 0.1 kg/m^2 を超えると、包装容器の封止部位の接着強度が充分でなくなり、封止部位からの蓄熱材組成物の漏れが生じることとなる。 0.1 kg

／ m^2 以下であると、蓄熱材が高い安全性を実現するものとなるような包装容器の封止性や高温耐水性を有することとなる。より好ましくは、 $0.05 \text{ kg} / \text{m}^2$ 以下であり、更に好ましくは、 $0.02 \text{ kg} / \text{m}^2$ 以下である。

本発明では、上記夾雑物量を上記のように制御することになるが、上記夾雑物
 5 量を制御する封止部位は、蓄熱材組成物が触れた状態で封止された部位のみを対象とすることが好ましい。なお通常では、包装容器の被封止部位に蓄熱材組成物が触れた状態で充填する場合には、上記夾雑物量を $0 \text{ kg} / \text{m}^2$ とすることはできないが、蓄熱材組成物が触れない状態で充填する場合には、上記夾雑物量を $0 \text{ kg} / \text{m}^2$ とすることもできる。

10 夾雑物量を制御する方法については特に限定されないが、例えば、封止部位を予めゴム板やゴムローラー、金属ローラー等を用いてしごくことにより夾雑物量を調整した後、封止部位を熱板やインパルスシーラー等でヒートシールする、あるいは結束糸等で結束する等により封止することにより夾雑物量を制御できる。

上記夾雑物量の測定方法としては、例えば、包装容器の封止部位を切出して夾
 15 雑物を含むフィルム重量を計り、別部位のフィルム層からフィルムの目付 (kg / m^2) を測定し、その差から測定することができる。具体的な方法を以下に示す。

使用するフィルムの目付 X (kg / m^2) を測定する。封止部位を切出し、封止部位の面積 S (m^2) を測定する。次に、付着した夾雑物を含むフィルム重量
 20 Y (kg) と切出した封止部位を覆っているフィルムの全面積 S' (m^2) を測定し、フィルム目付との差から次式により包装容器の封止部位単位面積当たりの蓄熱材組成物 (夾雑物) 量 Z (kg / m^2) を算出する。

包装容器の封止部位単位面積当たりの蓄熱材組成物 (夾雑物) 量 Z (kg / m^2)
 25
$$= (\text{付着した夾雑物を含むフィルム重量 } Y (\text{kg}) - \text{使用するフィルムの目付 } X (\text{kg} / \text{m}^2) \times \text{切出した封止部位を覆っているフィルムの全面積 } S' (\text{m}^2)) / \text{封止部位の面積 } S (\text{m}^2)$$

本発明はまた、相変化により液化して蓄熱性を有する油性物質と、上記油性物質の流動性を低下させる油増粘剤とを必須成分とする蓄熱材組成物を包装容器に

封止してなる工程を含む蓄熱材を製造する方法であって、上記蓄熱材の製造方法は、包装容器の封止部位単位面積あたりに存在する蓄熱材組成物が 0.1 kg/m^2 以下になるように封止してなる蓄熱材の製造方法でもある。

上記蓄熱材の製造方法では、蓄熱材組成物が上記油性物質の流動性を低下させる油増粘剤を含むことにより、油性物質の流動性が低下するため、蓄熱や放熱するために凍結や融解を繰り返したときに油性物質のしみ出し等の漏出が抑制され、油性物質への引火が抑制されて安全性が高い蓄熱材を安定的に得ることができることになる。また、同様に夾雑物量が一定値以下となるように封止することにより、蓄熱材が高い安全性を実現するものとなるような包装容器の封止性や高温耐水性を有することとなる。上記夾雑物量や封止方法の好ましい形態は、上記と同様である。

上記蓄熱材の製造方法においては、必須成分である油性物質及び油増粘剤を含む蓄熱材組成物を製造し、これを包装容器に充填して封止してもよく、必須成分をそれぞれ包装容器に充填した後、包装容器内で蓄熱材組成物を製造し封止してもよい。

本発明は更に、相変化により液化して蓄熱性を有する油性物質中で単量体成分を重合させてなる蓄熱材組成物を包装容器に封止してなる蓄熱材を製造する方法であって、上記蓄熱材の製造方法は、包装容器の封止部位単位面積あたりに存在する蓄熱材組成物が 0.1 kg/m^2 以下になるように封止してなる蓄熱材の製造方法でもある。

上記蓄熱材の製造方法では、相変化により液化して蓄熱性を有する油性物質中で単量体成分を重合させて重合体を形成することにより、該油性物質を該重合体中に保持してなる蓄熱材組成物により蓄熱材が構成されることになる。これにより、上記単量体成分を重合させてなる重合体中に、油性物質の流動性が低下するように油性物質を保持させることができるため、上述したのと同様に蓄熱や放熱するために凍結や融解を繰り返したときに油性物質のしみ出し等の漏出が抑制され、油性物質への引火が抑制されて安全性が高い蓄熱材を安定的に得ることができることになる。また、同様に夾雑物量が一定値以下となるように封止することにより、蓄熱材が高い安全性を実現するものとなるような包装容器の封止性や高

温耐水性を有することとなる。上記夾雑物量や封止方法の好ましい形態は、上記と同様である。

上記蓄熱材の製造方法においては、相変化により液化して蓄熱性を有する油性物質を保持する状態をより安定的に維持する点から、単量体成分を重合させてなる重合体が、架橋構造を有することが好ましい。このような架橋構造を重合体に付与する方法としては、例えば、重合性を有する不飽和基を分子中に少なくとも2個以上有する架橋性単量体を含む単量体成分を重合して重合体を形成する方法が好適である。すなわち本発明においては、上記単量体成分が、架橋性単量体を含むことが好ましく、このような架橋性単量体を含む単量体成分を重合することにより、架橋構造を有する重合体が生成することになる。

上記架橋構造を重合体に付与する方法としてはまた、縮合性官能基を有する反応性単量体を含む単量体成分を重合して重合体を形成する方法も適用することができる。この場合、上記単量体成分を油性物質中で重合させてなる重合体を、油性物質を含有した状態で、少なくとも2個の縮合性官能基を有する架橋剤により、重合体が有する縮合性官能基と架橋剤が有する縮合性官能基とを縮合させて架橋させることにより、架橋構造を有する重合体を得られることになる。このような方法は、上記架橋性単量体を用いる方法と併用してもよい。

これらの重合反応や架橋反応では、反応を促進する触媒を適宜選択して用いることにより反応速度を速めることもできる。

上記蓄熱材の製造方法においては、更に、上記蓄熱材組成物に、油性物質の流動性を低下させる油増粘剤及び／又は架橋剤を添加してなることが好ましい。より好ましくは、油増粘剤及び架橋剤を添加してなる形態である。この場合、蓄熱材組成物を形成する方法としては、(1) 油性物質中で単量体成分を重合して重合体を形成した後、油増粘剤及び／又は架橋剤を添加して上記重合体に架橋構造を導入する方法、(2) 油性物質及び油増粘剤中で単量体成分を重合して重合体を形成し、必要に応じて架橋剤を添加して上記重合体に架橋構造を導入する方法等が挙げられる。

本発明の蓄熱材の製造方法において、包装容器に充填される蓄熱材組成物の状態としては特に限定されず、例えば、液体状、ゲル状、固体状等が挙げられ、こ

これらの混合物であってもよい。また、固体状の蓄熱材組成物を、加熱等により液化して、又は、液状の蓄熱材組成物をゲル化若しくは固体状にして用いてもよい。これらの中でも、複雑な形状の容器に、簡単に隙間なく蓄熱材組成物を充填することができることから、液体状が好ましく、蓄熱材組成物が容器に密に充填され、

- 5 熱効率に優れた蓄熱材を製造することができる。最も好ましくは、液体状で包装容器に充填し、容器内でゲル化や硬化させて蓄熱材を形成する形態である。

本発明における包装容器の形状としては特に限定されず、例えば、円筒型、封筒型、（スタンディング）パウチ型、テトラパック型、球型、角柱型、瓢箪型、チューブ型、ソーセージ型、コイル型、瓶型や、これらが連包状に成形された形状等が挙げられる。また、蓄熱材組成物を封止することによりこのような形状を形成する袋状物等が挙げられる。これらの中でも、円筒型、封筒型、（スタンディング）パウチ型、テトラパック型や、これらが連包状に成形された容器であることが好ましい。

上記包装容器が上述したような形状をした容器である場合には、蓄熱材組成物を該容器に充填して蓄熱材を該容器に封入することができる。包装容器が蓄熱材組成物を封止することにより上述したような立体形状となる袋状物である場合には、蓄熱材組成物を該袋状物に注入したり、蓄熱材組成物を該袋状物で包装したりして蓄熱材組成物を該袋状物に封止することができる。

本発明における包装容器の素材としては、通常では蓄熱材を構成する蓄熱材組成物が蓄熱装置中の循環水等の媒体中に混入しないようにすることができるものであれば特に限定されず、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリ-1-ブテン、 α -オレフィン重合体、 α -オレフィン共重合体等のポリオレフィン（PO）；ナイロン（NY）等のポリアミド（PA）；ポリ塩化ビニル（PVC）；ポリ塩化ビリニデン（PVDC）；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル；ポリオール；ポリエーテル；不飽和カルボン酸／誘導体のグラフト変性体等のフィルムが挙げられる。また、更に、これらの素材のフィルムを積層したラミネートフィルムや、アルミ蒸着層（Al）が形成されているフィルムを用いてもよい。このようなフィルムとしては、ポリアミドーポリオレフィンフィルム、ポリエステルーポリアミドーポリオレフィンフィル

- ム、ポリエステルーアルミニウムーポリオレフィンフィルム、ポリエステルーアルミニウムーポリエステルーポリオレフィンフィルム、ポリエステルーナイロンーアルミニウムーポリオレフィンフィルム、ポリエステルーナイロンーポリオレフィンフィルム等が挙げられる。本発明における好ましい形態としては、蓄熱材
- 5 組成物との融着層がポリオレフィンであって、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリオール、ポリエーテル及びアルミ蒸着層からなる群より選ばれる少なくとも1種類のフィルムを外装に用いた複層ラミネートフィルムである。

- 上記包装容器の厚みとしては特に限定されず、素材等により適宜設定すればよいが、例えば、0.001～10mmであることが好ましい。0.001mm未
- 10 満であると、蓄熱材組成物が蓄熱装置中の循環水等の媒体中に混入するおそれがあり、10mmを超えると、伝熱性の低下、充填率の低下のおそれがある。より好ましくは、0.01～0.5mmである。

上記包装容器として、具体的には以下に記載する形状、素材、厚みのもの等が好適である。

- 15 (1) 蓄熱材の形状が円筒状、封筒状、板状、球状、角柱状、瓢箪状等の場合
- 素材：PE、PP、PET、NY等のプラスチックフィルムや、PA/PO、ポリエステル/PA/PO、ポリエステル/Al/PO、ポリエステル/Al/ポリエステル/POのラミネートフィルム

フィルムの厚み：25～300 μ m、Al $\leq$ 10 μ m

- 20 容器の大きさ：長さ50～300mm、長径7～50mm、短径3～30mm

(2) 蓄熱材の形状が瓶・チューブの場合

素材：PE、PP、PVC、ポリー1ーブテン

容器の大きさと形：径10～50mm（30～40mm）、長さ $\geq$ 150mm（200～300mm）の筒状

- 25 上記包装容器への蓄熱材組成物の封入量としては特に限定されず、例えば、容器の全容量を100%とすると、20～100%とすることが好ましい。20%未満であると、蓄熱効率が充分でなくなるおそれがある。より好ましくは、蓄熱材組成物の膨張・収縮を考慮すると、95%以下である。更に好ましくは、40～90%である。

以下に、本発明における蓄熱材組成物の具体的な実施形態について説明する。

- 本発明における蓄熱材組成物は、相変化により蓄熱性を有する油性物質を必須成分とし、顕熱蓄熱、潜熱蓄熱、化学反応蓄熱等の熱エネルギーを貯蔵し、放出できるものである。相変化により蓄熱性を有するとは、相変化又は相転移の際の
- 5 潜熱を利用する潜熱蓄熱を蓄熱性として有することを意味し、このような油性物質は、蓄熱密度が高く、一定温度付近での蓄熱や放熱が可能なものである。また、相変化により液化する油性物質としては、ビル空調用の蓄熱材の場合、具体的には、常温（25℃）付近、常圧（約101.3kPa）において液体状であるものが好ましい。なお本明細書中、蓄熱材組成物とは、蓄熱材を構成する包装容器
- 10 に充填されることになる材料すべてを意味するものとする。

- 上記相変化により蓄熱性を有する油性物質としては、例えば、アルコール類、エステル類、エーテル類、パラフィン等の炭化水素化合物が挙げられ、具体的には、 $C_{14} \sim C_{16}$ パラフィン、 $C_{15} \sim C_{16}$ パラフィン、ペンタデカン、 C_{14} パラフィン、 C_{16} パラフィン等の常温で液体である中級パラフィン；常温で固体である高級パラフィン；1-デカノール等の高級アルコール等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、取り扱いが便宜であることから、ビル空調用の蓄熱材の場合、常温（25℃）及び常圧（約101.3kPa）において油性である油性物質を用いることが好ましい。
- 15 また、容易に入手でき、また、広い温度範囲に用いることができる蓄熱材を簡便にかつ安定的に製造することができることから、パラフィンが好ましく、ビル空調の冷熱用途等の場合、パラフィンの中でもペンタデカンが好ましい。

- 上記蓄熱材組成物における油増粘剤としては、上記油性物質の流動性を低下させる作用を有するものであれば特に限定されず、例えば、以下の（1）～（7）に記載する化合物や物質等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、
- 25 2種以上を併用してもよい。

（1）ポリオレフィン系重合体及びポリオレフィン系重合体の一部がハロゲン化されてなるハロゲン化物：ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン単独重合体；エチレンを主体としてエチレンと炭素数3～12の α -オレフィンとが共重合してなるポリオレフィン共重合体；プロピレンを主体とし

てプロピレンと炭素数2、4～12の α -オレフィンとが共重合してなるポリオレフィン等のポリオレフィン共重合体；酢酸ビニル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル等の単量体と α -オレフィンとが共重合してなる共重合体等。

- (2) ゴムやプラスチックの分野において、室温以上でゴム弾性を備えている、
5 いわゆる熱可塑性エラストマーとして知られている化合物：ポリスチレンとポリブタジエン、ポリイソプレン又はこれらポリオレフィンの水素付加物とのブロック共重合体等のスチレン系エラストマー；ポリオレフィン共重合体とポリオレフィン共重合体との混合物；ポリオレフィン共重合体にオレフィンがグラフト重合してなる共重合体等のオレフィン系エラストマー；ウレタン系エラストマー；エ
10 ステル系エラストマー等。

- (3) 炭化水素系ゴム：天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ブチルゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体ゴム、スチレン-エチレン-ブチレン三元共重合体ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体ゴム、エチレン-アクリル
15 酸エチル共重合体ゴム等。

- (4) N-アシルアミノ酸アミド：N-ラウロイルグルタミン酸ジアミド、N-ラウロイルグルタミン酸ジブチルアミド、N-ラウロイルグルタミン酸ジステアリルアミド、N-アセチルグルタミン酸ジステアリルアミド、N-オクチルグルタミン酸ジオクチルアミド、N, N-ジカプリロイルリジンアミド、N, N-ジ
20 カプリロイルリジンラウリルアミド、N, N-ジラウロイルリジンオクチルアミド、N-ラウロイルバリリンラウリルアミド、N-ラウロイルフェニルアラニンラウリルアミド等。

- (5) N-アシルアミノ酸アミン塩：N, N-ジラウロイルリジンオクチルアミン塩、N, N-ジラウロイルリジンステアリルアミン塩、N, N-ジカプリロイルリジンラウリルアミン塩、N-ステアロイルグルタミン酸ステアリルアミン塩
25 等。

- (6) N-アシルアミノ酸誘導体：N, N-ジカプリロイルリジンラウリルエステル、N, N-ジラウロイルリジンラウリルエステル、N, N-ジラウロイルリジンステアリルエステル、N-ステアロイルグルタミン酸ステアリルエステル等

のN-アシルアミノ酸エステル等。

(7) その他：ベンジリデンソルビトール、12-ヒドロキシステアリン酸等。

上記ポリオレフィン系重合体及びそのハロゲン化物は、非結晶性、低結晶性、結晶性の何れであってもよい。但し、非結晶性や低結晶性のポリオレフィン系重合体は、その物性によって、炭化水素系ゴムに分類される場合もある。熱可塑性エラストマーとしては、室温以上において、ゴム弾性を備えている化合物が好適である。より好ましくは、室温以上において、かつ油性物質の融点（結晶転移温度）よりも20℃高い温度迄の範囲内において、ゴム弾性を備えている化合物であり、更に好ましくは、油性物質の融点よりも10℃高い温度迄の範囲内において、ゴム弾性を備えている化合物である。

上記油増粘剤の使用量としては、例えば、油性物質100重量部に対して0.1～50重量部とすることが好ましい。0.1重量部未満であると、油性物質の蓄熱特性を阻害することなく、油性物質の流動性を低下する効果が不充分となるおそれがあり、蓄熱材組成物から液体状の油性物質が分離して滲み出すおそれがある。50重量部を超えると、蓄熱材組成物が固体状又は高粘性を有する組成物となってしまうので、複雑な形状の容器に隙間なく蓄熱材組成物を充填することができなくなるおそれがある。また、後述する重合体又は架橋重合体を形成する反応や、重合体に架橋構造を導入する反応が油増粘剤によって阻害されるので、保形性に優れた蓄熱材組成物を製造することができなくなるおそれがある。より好ましくは、0.2～30重量部であり、更に好ましくは、0.4～4重量部である。

以下に、相変化により液化して蓄熱性を有する油性物質中で単量体成分を重合させて重合体を形成する方法について説明する。

上記単量体成分としては、分子中に1個の重合性不飽和基を有する単量体（a）を主成分として含むものであれば特に限定されるものではない。また、上述したように重合性を有する不飽和基を分子中に少なくとも2個以上有する架橋性単量体（b）や縮合性官能基を有する反応性単量体（c）を含むことが好ましい。

上記単量体（a）としては、例えば、蓄熱材組成物をゲル状又は固形状にしやすく、油性物質の保持性が向上することから、溶解度パラメーター（SP値）が

18. 4以下の単量体を用いることが好ましい。尚、溶解度パラメーター（SP値）とは、化合物の極性を表す尺度として一般に用いられている値であり、本明細書では、Sma11の計算式にHoyの凝集エネルギー定数を代入して導いた値を適用するものとし、単位を $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ で表した値である。

- 5 上記溶解度パラメーター（SP値）が18. 4以下の単量体（a）としては、例えば、以下に記載するもの等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

（1）不飽和カルボン酸エステル：メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、

- 10 i s o -ブチル（メタ）アクリレート、t -ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n -オクチル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、オクチルフェニル（メタ）アクリレート、ノニルフェニル（メタ）アクリレート、ジノニルフェニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル
15 （メタ）アクリレート、メンチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジブチル（メタ）アクリレート、ジブチルマレエート、ジドデシルマレエート、ドデシルクロトネート、ジドデシルイタコネート等。

- （2）炭化水素基を有する（メタ）アクリルアミド：（ジ）ブチル（メタ）アクリルアミド、（ジ）ドデシル（メタ）アクリルアミド、（ジ）ステアシル（メタ）
20 ）アクリルアミド、（ジ）ブチルフェニル（メタ）アクリルアミド、（ジ）オクチルフェニル（メタ）アクリルアミド等。

（3） α -オレフィン：1-ヘキセン、1-オクテン、イソオクテン、1-ノネン、1-デセン等。

（4）脂環式ビニル化合物：ビニルシクロヘキサン等。

- 25 （5）脂肪族炭化水素基を有するアリルエーテル：ドデシルアリルエーテル等。

（6）脂肪族炭化水素基を有するビニルエステル：カプロン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等。

（7）脂肪族炭化水素基を有するビニルエーテル：ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル等。

(8) 芳香族ビニル化合物：スチレン、*t*-ブチルスチレン、オクチルスチレン等。

上記単量体成分の中でも、アルキル（メタ）アクリレート、アルキルアリール（メタ）アクリレート、アルキル（メタ）アクリルアミド、アルキルアリール（メタ）アクリルアミド、脂肪酸ビニルエステル、アルキルスチレン及び α -オレフィンからなる群より選択される少なくとも一種の不飽和化合物を主成分として用いることが好ましい。このような不飽和化合物は、少なくとも1個の炭素数1～30の脂肪族炭化水素基を有することが好ましい。

上記単量体成分中における上記溶解度パラメーター（SP値）が18.4以下の単量体（a）の使用量としては、主成分となる限り特に限定されず、例えば、50重量%以上であることが好ましい。50重量%未満であると、重合体中に保持される油性物質の含有率が低下するおそれがある。より好ましくは、70重量%以上である。

上記単量体成分には、溶解度パラメーター（SP値）が18.4を超える単量体（a）が含有されていてもよい。このような単量体（a）としては、例えば、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記架橋性単量体（b）としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、N, N'-プロピレンビスアクリルアミド、グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート；グリセリン、トリメチロールプロパン、テトラメチロールメタン等の多価アルコールのアルキレンオキシド付加

物と（メタ）アクリル酸とのエステル化によって得られる多官能（メタ）アクリレートやジビニルベンゼン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- 上記単量体（a）と上記架橋性単量体（b）との配合割合としては、例えば、
- 5 単量体（a）と架橋性単量体（b）の合計重量を100重量%として、単量体（a）を90～99.999重量%、架橋性単量体（b）を0.001～10重量%とすることが好ましい。

- 上記反応性単量体（c）としては、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ニトリル基、アミノ基、アミド基、イソシアナート基及びエポキシ基からなる群より選択される少なくとも一種の官能基を有するビニル系単量体や、重
- 10 合性不飽和基を有する酸無水物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの具体例としては、例えば、以下に記載するもの等が挙げられる。

- （1）カルボキシル基を有するビニル系単量体：（メタ）アクリル酸、フマル酸、
- 15 イタコン酸等。

- （2）ヒドロキシル基を有するビニル系単量体：ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセリン（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン（メタ）
- 20 アクリレート、ヒドロキシスチレン等。

- （3）メルカプト基を有するビニル系単量体：ビニルメルカプタン、メルカプトエチル（メタ）アクリレート等。

- （4）ニトリル基を有するビニル系単量体：（メタ）アクリロニトリル等。

- （5）アミノ基を有するビニル系単量体：アミノエチル（メタ）アクリレート、
- 25 ビニルピリジン等。

- （6）アミド基を有するビニル系単量体：（メタ）アクリルアミド等。

- （7）イソシアナート基を有するビニル系単量体：ビニルイソシアナート等。

- （8）エポキシ基を有するビニル系単量体：グリシジル（メタ）アクリレート等。

- （9）重合性不飽和基を有する酸無水物：無水マレイン酸等。

上記単量体 (a) と上記反応性単量体 (c) との配合割合との配合割合としては、例えば、単量体 (a) と反応性単量体 (c) の合計重量を 100 重量%として、単量体 (a) を 90~99.995 重量%、反応性単量体 (c) を 0.005~10 重量%とすることが好ましい。

- 5 上記単量体成分が反応性単量体 (c) を含む場合には、2 個の縮合性官能基を有する架橋剤により該縮合性官能基と該縮合性官能基とを架橋させることにより、架橋構造を形成することになる。上記架橋剤としては、例えば、反応性単量体 (c) の縮合性官能基 (X) により以下に記載するもの等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。
- 10 (1) 縮合性官能基 (X) が、カルボキシル基、メルカプト基、ニトリル基、エポキシ基である場合には、ジメチロールフェノールやポリメチロールフェノール等のフェノール樹脂等が挙げられる。
- (2) 縮合性官能基 (X) が、カルボキシル基、ヒドロキシル基である場合には、メラミン、ベンゾグアナミン、尿素等のアミノ化合物とホルムアルデヒドやアルコールとを付加縮合したアミノ樹脂等が挙げられる。
- 15 (3) 縮合性官能基 (X) が、カルボキシル基、イソシアナート基、エポキシ基である場合には、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン等の多価アミノ化合物が挙げられる。
- (4) 縮合性官能基 (X) が、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メルカプト基、イソシアナート基、アミド基、アミノ基、エポキシ基である場合には、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、2,4-トルエンジイソシアナート、2,6-トルエンジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート；これらのイソシアナートとメタノールやフェノール等とを縮合させたブロックドイソシアナート等のイソシアナート化合物等が挙げられる。
- 25 (5) 縮合性官能基 (X) が、イソシアナート基、エポキシ基である場合には、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸等の多価カルボン酸等が挙げられる。
- (6) 縮合性官能基 (X) が、ヒドロキシル基、イソシアナート基、エポキシ基

である場合には、無水フタル酸、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等の酸無水物等が挙げられる。

(7) 縮合性官能基 (X) が、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、アミド基である場合には、グリオキザル、テレフタルアルデヒド等のアルデヒド化合物等が挙げられる。

5 物等が挙げられる。

(8) 縮合性官能基 (X) が、ヒドロキシル基、イソシアナート基、エポキシ基である場合には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサンジオール等の多価アルコール等が挙げられる。

(9) 縮合性官能基 (X) が、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メルカプト基、イソシアナート基である場合には、トルエングリシジルエーテル、ヘキサメチレングリシジルエーテル、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のエポキシ化合物等が挙げられる。

上記反応性単量体 (c) と上記架橋剤とにおいて、反応性単量体 (c) の縮合性官能基 (X) と、架橋剤の縮合性官能基 (Y) との組合せは、いずれか一方の官能基が、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基及びアミド基からなる群より選択される少なくとも一種の官能基であり、もう一方の官能基が、イソシアナート基、エポキシ基、無水カルボン酸基からなる群より選択される少なくとも一種の官能基であることが好ましい。より好ましくは、油性物質を低温でゲル化することができることから、縮合性官能基 (X) がヒドロキシル基であり、縮合性官能基 (Y) がイソシアナート基であることである。

上記反応性単量体 (c) と上記架橋剤との比率としては、例えば、縮合性官能基 (X) 1 モルに対する縮合性官能基 (Y) のモル数が 0.1 ~ 10 モルとなるように設定することが好ましい。0.1 未満であると、蓄熱材組成物の強度が充分でなくなるおそれがあり、10 を超えると、油性物質の保持性が充分でなくなるおそれがある。

上記単量体成分が反応性単量体 (c) を含む場合、油性物質とともに単量体成分を重合させてなる重合体と、架橋剤とを混合して混合物とした後、油性物質が溶融して液体状を維持できるような 0 ~ 80 °C の温度下で架橋反応させてもよい。更に、架橋反応後に縮合性官能基 (X) 及び縮合性官能基 (Y) が未反応で残存

5 することを抑制するために、架橋反応を阻害しない範囲内で、縮合性官能基（X）及び／又は縮合性官能基（Y）と重縮合可能な反応基を有する化合物を予め又は架橋反応後に添加してもよい。例えば、縮合性官能基（X）又は縮合性官能基（Y）が多価イソシアナートである場合には、該化合物として、長鎖カルボン酸等を用いることができる。

上記蓄熱性を有する油性物質とともに単量体成分を重合させて重合体を形成する方法としては、通常は油溶解性ラジカル重合開始剤の共存下において重合されることになるが、水等の水系媒体中に保護コロイド剤や界面活性剤を溶解した界面活性剤水溶液中に油性物質と単量体成分とを互いに相溶させて混合し懸濁させた状態にて、油溶解性ラジカル重合開始剤の共存下において懸濁重合させる方法（水中懸濁重合）を用いることもできる。またこの際、上述した油性物質の流動性を低下させる油増粘剤の存在下で重合を行なってもよい。

上記油溶解性ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物； 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記油溶解性ラジカル重合開始剤の使用量としては、例えば、単量体成分 100 重量%に対して、0.1～5 重量%とすることが好ましい。

20 上記重合において、重合温度としては、油性物質の融点や単量体成分の種類や重合開始剤の種類を考慮して、0～150℃で油性物質が液体状を維持できる温度とすることが好ましい。より好ましくは、0～90℃である。

上記保護コロイド剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ゼラチン等が挙げられ、上記界面活性剤としては、例えば、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸石鹸等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記蓄熱材組成物には、更に、以下に記載する機能を有する添加剤を含有させることもできる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(1) 伝熱向上用：鉄、銅等の金属粉；金属繊維；金属酸化物；カーボン；カーボンファイバー等。

(2) 比重調整用：砂；粘土；石；鉛、鉄等の金属粉等。

(3) 難燃性付与用：水；水ゲル；金属粉；炭酸カルシウム等の無機化合物；臭素系、塩素系、リン系等の難燃剤等。尚、難燃性には、燃焼性の低減、延焼防止、水蒸気による引火点の消滅、燃焼熱量低減効果等を含む。

(4) 過冷却防止用：金属粉、高分子パラフィン（ワックス）等。

(5) 凝固点調整用：ワックス類等。

(6) 酸化防止や経時的な劣化防止用：フェノール系、チオ系、リン系等の酸化防止剤等。

(7) その他：着色剤、顔料、帯電防止剤、防菌剤等。

上記添加剤の使用量としては、例えば、燃焼性を低減させるために、炭酸カルシウムを用いる場合には、油性物質と重合体との合計量に対して、10～40重量%とすることが好ましい。

15 上記油性物質には、潜熱性を調整するための包接化合物を添加してもよい。

上記包接化合物としては、例えば、 $C_4H_8 \cdot O \cdot 17H_2O$ 、 $(CH_3)_3N \cdot 10.25H_2O$ 、 $(C_4H_9)_4NCHO_2 \cdot 32H_2O$ 、 $(C_4H_9)_4NCH_3CO_2 \cdot 32H_2O$ 等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20 上記蓄熱性を有する油性物質とともに単量体成分を重合させて重合体を形成して蓄熱材とする場合では、上記添加剤を用いたときに、例えば、金属粉のように、油性物質との間に1以上といった大きな比重差を有するものを用いたときや、添加剤と油性物質との溶解度パラメーターの数値の差が4以上離れているために、添加剤と油性物質との相溶性が劣るときでも、添加剤を蓄熱材組成物内に均一な
25 状態で保持することができ、添加剤の効果をより有効に発揮させることが可能となる。

本発明の蓄熱材の製造方法としては、例えば、蓄熱性を有する油性物質とともに単量体成分を重合させて重合体を形成して蓄熱材組成物とする場合において、該蓄熱材組成物を包装容器に封入するときには、プラスチックフィルムにより形

成される上述した立体形状となる袋状物や、上述した立体形状をした包装容器に、油性物質とともに単量体成分又は架橋前の重合体を液体状態で充填して、該容器内又は該袋状物内で硬化（ゲル化）させることができる。これにより、該容器内又は該袋状物内に該蓄熱材組成物を密に充填することが容易となり、該油性物質
5 による蓄熱効率が向上した蓄熱材を得ることができることになる。

上記製造方法としては、例えば、（１）油性物質と単量体（ａ）及び架橋性単量体（ｂ）を含む単量体成分とを液体状態にて該容器内又は該袋状物内に投入して充填し、油溶解性ラジカル重合開始剤の共存下で塊状架橋重合させて硬化させる方法（注型重合方法）、（２）油性物質と単量体（ａ）及び反応性単量体（ｃ）
10 ）を含む単量体成分とを油溶解性ラジカル重合開始剤の共存下で重合させた架橋前の重合体と架橋剤とを混合した混合物を、架橋反応が完了する前に液体状態にて該容器内又は該袋状物内に投入して充填し、その後に架橋反応を完了させて硬化させる方法（注型後架橋方法）、（３）油性物質と単量体（ａ）及び架橋性単量体（ｂ）を含む単量体成分とを液体状態にてステンレスバットのごとき容器に
15 投入し、油溶解性ラジカル重合開始剤の共存下で塊状架橋重合させて硬化させた蓄熱材をミートチョッパーのごとき押出機で該プラスチック容器に充填させる方法（蓄熱材形成後封入方法）等が挙げられる。

本発明の蓄熱材は、オフィスビルや工場等の大型建造物用や家庭用等の冷暖房エネルギーの省力化や効率化、環境保護の目的のための蓄熱装置を構成する材料
20 として優れたものであり、包装容器の封止性や高温耐水性を有する安全なものである。また、本発明の蓄熱材の製造方法は、このような蓄熱材を作業性や効率性を向上させて製造することができる方法である。

発明を実施するための最良の形態

25 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

実施例中、夾雑物量の測定は、以下の方法により行なった。

（夾雑物量の測定方法）

包装容器として使用したフィルムの目付 X （ kg/m^2 ）を測定した。封止部

位を切出し、封止部位の面積 S (m^2) と付着した夾雑物を含むフィルム重量 Y (kg) 及び切出した封止部位を覆っているフィルムの全面積 S' (m^2) を測定し、フィルム目付との差から次式により包装容器の封止部位単位面積当たりの蓄熱材組成物 (夾雑物) 量 Z (kg/m^2) を算出した。

5 包装容器の封止部位単位面積当たりの蓄熱材組成物 (夾雑物) 量 Z (kg/m^2)

$$= (\text{付着した夾雑物を含むフィルム重量 } Y \text{ (kg)} - \text{使用するフィルムの目付 } X \text{ (kg}/\text{m}^2) \times \text{切出した封止部位を覆っているフィルムの全面積 } S' \text{ (m}^2) \text{) } / \text{封止部位の面積 } S \text{ (m}^2)$$

10

実施例 1

温度計、攪拌機、ガス導入管、2つの滴下ロート及び還流冷却器を備えた 500 ミリリットルのフラスコに、油性物質としてのペンタデカン 10 g を仕込み、攪拌下、フラスコ内を窒素置換し、窒素気流下にて 65℃ に加熱した。次いで、

15 1つの滴下ロートに、単量体成分としての 2-エチルヘキシルアクリレート (S P 値: 15.9) 38 g 及びヒドロキシエチルアクリレート 2 g、並びに油性物質としてのペンタデカン 40 g からなる溶液 (1) を、更に別の滴下ロートに、重合開始剤としての 2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.1 g、並びに油性物質及び希釈液としてのペンタデカン 10 g
20 からなる溶液 (2) をそれぞれ仕込んだ。

続いて、上記フラスコ内に対し、溶液 (1) 及び溶液 (2) を同時に 1 時間かけて滴下し、重合反応を行い、その後、更に、フラスコ内を 80℃ に昇温し、2 時間維持して重合を完了させて、架橋前の重合体 (1) を得た。

架橋剤としてのトルエンジイソシアネート 2.3 g、ジブチルスズジラウレート 25 ト 0.1 g、並びに油性物質及び希釈液としてのペンタデカン 100 g からなる溶液 (3) を用意した。

基材層にポリエチレンテレフタレート 15 μm と延伸ナイロン 15 μm が外側からこの順に張り合わされており、シーラント層に低密度直鎖状ポリエチレン 100 μm からなる複層ラミネートフィルム (幅 10 cm ロール、背シール部 5 m

m幅)を液体充填包装機(オリヒロ社製、ONPACK-2020ASII)に用い、上記方法で得た架橋前の重合体(1)と溶液(3)を混合した混合溶液を充填し、チューブ状(長さ20cm)充填品を得た。充填後の蓄熱材組成物量は85gであった。このチューブ状充填品を60℃恒温乾燥器中で6時間置き、ゲル状の蓄熱材組成物を充填した蓄熱材(1)を得た。このときの封止部位(4.3cm×1.5cm)を切出し単位面積当たりの夾雑物量を測定すると0.0493kg/m²であった。

比較例1

10 実施例1記載の複層ラミネートフィルムを縦型多目的包装機(三和自動機製作所社製、WF-3900MN)に用い、実施例1と同様にして得た架橋前の重合体(1)と溶液(3)を混合した混合溶液を充填し、チューブ状(長さ20cm)充填品を得た。充填後の蓄熱材組成物量は95gであった。このチューブ状充填品を60℃恒温乾燥器中で6時間置き、ゲル状の蓄熱材組成物を充填した比較蓄熱材(1)を得た。このときの封止部位(4.3cm×1.5cm)を切出し単位面積当たりの夾雑物量を測定すると0.112kg/m²であった。

実施例1と比較例1で得られた蓄熱材(1)と比較蓄熱材(1)を60℃恒温水槽に浸漬し、1週間静置した後、取出したところ、蓄熱材(1)は封止部位に剥がれはなかったが、比較蓄熱材(1)は封止部位が剥がれていた。

20

実施例2

まず、基材層にポリエチレンテレフタレート15μmと延伸ナイロン15μmが外側からこの順に張り合わされており、シーラント層に低密度直鎖状ポリエチレン100μmからなる複層ラミネートフィルムを縦80mm、横135mmに切出し、糊代5mmでヒートシーラー(富士インパルス社製、T-230)で1辺を除きシールしたテトラパック状に成形したフィルム容器を得た。次に、単量体成分としてドデシルアクリレート(SP値:16.2)39g及びエチレングリコールジメタクリレート0.8g、重合開始剤としての2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)0.2g、並びに油性物質と

してのペンタデカン160 gを互いに均一になるように混合した混合溶液を調製した。

- その後、上記混合溶液40 gを、上記容器中に充填し、上記容器の上部にガス導入管を装着して窒素を混合用液中に充分導入して、上記混合溶液内の酸素を除去した。次いで、この容器をその窒素雰囲気を保ちながら40℃に保温された恒温槽中に8時間静置することにより、混合溶液が重合し、架橋して、ペンタデカンをゲル状に保持した重合体が形成されたのを目視にて確認した後、ガス導入管を除いた。容器の残りのシール部にゲル状重合体が接触した状態で、該シール部をゴムローラでしごいた後、ヒートシーラー（目盛4）で封止して蓄熱材（2）を得た。封止後の蓄熱材組成物量は32 gであった。このときの封止部位（6.2 cm×0.5 cm）を切出し単位面積当たりの夾雑物量を測定すると0.0160 kg/m²であった。

実施例 3

- 15 温度計、攪拌機、ガス導入管及び還流冷却器を備えた1リットルのフラスコに、ゼラチン6 gを蒸留水594 gに溶解して仕込み、攪拌下、フラスコ内を窒素置換し、窒素気流下にて80℃に加熱した。その後、単量体成分としてのドデシルアクリレート39 g及びエチレングリコールジメタクリレート0.8 g、重合開始剤としてのベンゾイルパーオキサイド0.2 g、並びに油性物質としてのペンタデカン160 gを互いに均一となるように混合した混合用液を、上記フラスコ内に一度に加え、400 rpmの条件下で混合しながら、窒素気流下にて2時間、懸濁重合反応を行なった。

- その後、更に、フラスコ内を90℃に昇温し、2時間維持して重合を完了させて、ペンタデカンをゲル状に保持した重合体を形成させた。重合終了後、フラスコ内の内容物から減圧濾過により粒状（平均粒径0.3 mm）の生成物を得た。ヒートシーラー（富士インパルス社製、T-230）で前記実施例1に記載の複層ラミネートフィルムの背シールと片方の端を予めシールしたフィルム容器内に上記粒状生成物100 gを充填した。容器のもう片方の端のシール部に粒状生成物が接触した状態で、該シール部をゴムローラでしごいた後、ヒートシーラー（

目盛4)で封止して蓄熱材(3)を得た。封止後の蓄熱材組成物量は85gであった。このときの封止部位(4.3cm×1.5cm)を切出し単位面積当たりの夾雑物量を測定すると0.0344kg/m²であった。

5 実施例4

実施例1と同様にして得た架橋前の重合体(1)と溶液(3)を混合した混合溶液40gを実施例2に記載のフィルム容器に充填し、容器の残りのシール部に混合溶液が接触した状態で、該シール部をゴムローラでしごいた後、ヒートシーラー(富士インパルス社製、T-230、目盛4)で封止して、常温で、4時間
10 静置して、架橋させることにより、ペンタデカンを含有して保持しゲル状にした蓄熱材(4)を得た。封止後の蓄熱材組成物量は32gであった。このときの封止部位(6.2cm×0.5cm)を切出し単位面積当たりの夾雑物量を測定すると0.0449kg/m²であった。

15 実施例5

まず、単量体成分としてのドデシルアクリレート(SP値:16.2)39g及びエチレングリコールジメタクリレート0.8g、重合開始剤としての2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)0.2gからなる混合用液を、予め0℃で融解させた油性物質としての融点50℃のパラフィンワックス(日本精蝋社製、製品名PW-120)160g中に加え、互いに均一になるように混合し混合用液を調製した。その後、上記混合溶液40gを実施例2と同様に調整したフィルム容器に充填した。

次いで、恒温槽内で該容器を60℃に保ちながら、ガス導入管を容器上部に装着して窒素を混合溶液中に充分に導入して、上記混合溶液内の酸素を除去した。
25 更に、この容器を、窒素雰囲気を保ちながら60℃で8時間静置することにより、混合溶液が重合し、架橋してパラフィンワックスをゲル状に保持した重合体が形成されたのを目視した後、ガス導入管を除いた。容器の残りのシール部にゲル状重合体が接触した状態で、該シール部をゴムローラでしごいた後、ヒートシーラー(富士インパルス社製、T-230、目盛4)で封止して蓄熱材(5)を得た。

封止後の蓄熱材組成物量は32 gであった。このときの封止部位(6.2 cm×0.5 cm)を切出し単位面積当たりの夾雑物量を測定すると0.0503 kg/m²であった。

5 実施例6

ペンタデカン100 gにフレーク状のスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックポリマー(シェル化学社製、スチレン系熱可塑性エラストマー、クレイトンG1650)25 gを混合し、60℃に加温して均一溶液(6)を得た。実施例1と同様に複層ラミネートフィルムで液体充填包装機を用いて、40℃以上
10 上に保ったまま均一溶液(6)を充填し、チューブ状(長さ20 cm)充填品を得た。充填後の蓄熱材組成物量は85 gであった。このチューブ状充填品を室温まで冷却しゲル状の蓄熱材組成物を充填した蓄熱材(6)を得た。このときの封止部位(4.3 cm×1.5 cm)を切出し単位面積当たりの夾雑物量を測定すると0.0283 kg/m²であった。

15

実施例7

ペンタデカン100 gに12-ヒドロキシステアリン酸25 gを混合し、60℃に加温して均一溶液(7)を得た。実施例1と同様に複層ラミネートフィルムで液体充填包装機を用いて、40℃以上に保ったまま均一溶液(7)を充填し、
20 チューブ状(長さ20 cm)充填品を得た。充填後の蓄熱材組成物量は85 gであった。このチューブ状充填品を室温まで冷却し、ゲル状の蓄熱材組成物を充填した蓄熱材(7)を得た。このときの封止部位(4.3 cm×1.5 cm)を切出し単位面積当たりの夾雑物量を測定すると0.0181 kg/m²であった。

25 実施例8

ペンタデカン100 gにポリノルボルネン(日本ゼオン社製、ノーソレックス)25 gを混合し、60℃に加温して均一溶液(8)を得た。40℃以上に保ったまま均一溶液(8)40 gを実施例2に記載のフィルム容器に充填し、容器の残りのシール部にゲル状重合体が接触した状態で、該シール部をゴムローラでし

ごいた後、ヒートシーラー（富士インパルス社製、T-230、目盛4）で封止して蓄熱材（8）を得た。封止後の蓄熱材組成物量は32gであった。このときの封止部位（6.2cm×0.5cm）を切出し単位面積当たりの夾雑物量を測定すると0.0217kg/m²であった。

5

実施例9

架橋剤としてのトルエンジイソシアネート2.3g、ジブチルスズジラウレート0.1g、並びに油性物質及び希釈液としてのペンタデカン180gからなる溶液（9）を用意した。

- 10 実施例1と同様に複層ラミネートフィルムで液体充填包装機を用いて、実施例1と同様にして得られた架橋前の重合体（1）と上記溶液（9）を混合した混合溶液を充填し、チューブ状（長さ20cm）充填品を得た。充填後の蓄熱材組成物量は85gであった。このチューブ状充填品を室温まで冷却し、ゲル状の蓄熱材組成物を充填した蓄熱材（9）を得た。このときの封止部位（4.3cm×1.5cm）を切出し単位面積当たりの夾雑物量を測定すると0.0869kg/m²であった。
- 15

実施例10

- 架橋剤としてのトルエンジイソシアネート2.3g、ジブチルスズジラウレート0.1g、並びに油性物質及び希釈液としてのペンタデカン40gからなる溶液（10）を用意した。
- 20

- 実施例1と同様に複層ラミネートフィルムで液体充填包装機を用いて、実施例1と同様にして得られた架橋前の重合体（1）と上記溶液（10）を混合した混合溶液を充填し、チューブ状（長さ20cm）充填品を得た。充填後の蓄熱材組成物量は85gであった。このチューブ状充填品を室温まで冷却し、ゲル状の蓄熱材組成物を充填した蓄熱材（10）を得た。このときの封止部位（4.3cm×1.5cm）を切出し単位面積当たりの夾雑物量を測定すると0.0357kg/m²であった。
- 25

実施例2～10で得られた蓄熱材（2）～（10）を60℃恒温水槽に浸漬し、

1 週間静置した後、取出したところ、蓄熱材（2）～（10）は封止部位に剥がれはなかった。

比較例 2

- 5 ペンタデカン 100 g に低密度ポリエチレンペレット（三井化学社製、ミラソン C-2499）25 g を混合し、130℃に加温して均一溶液（11）を得た。70℃まで冷却した溶液（11）40 g を実施例 2 に記載のフィルム容器に充填し、容器の残りのシール部に溶液（11）が接触した状態で、ヒートシーラー（富士インパルス社製、T-230、目盛 4）で封止して比較蓄熱材（2）を得た。
- 10 封止後の蓄熱材組成物量は 38 g であった。このときの封止部位（6.2 cm × 0.5 cm）を切出し単位面積当たりの夾雑物量を測定すると 0.147 kg/m² であった。

比較例 2 で得られた比較蓄熱材（2）を 60℃恒温水槽に浸漬し、1 週間静置した後、取出したところ、比較蓄熱材（2）は封止部位が剥がれていた。

- 15 以上の実施例 1～10 並びに比較例 1 及び 2 について、表 1 に示す。

表 1

		挟雑物量 (kg/m ²)	水中60℃×1週間後の 封止部位の剥がれ
実施例1	蓄熱材(1)	0. 0493	なし
実施例2	蓄熱材(2)	0. 0160	なし
実施例3	蓄熱材(3)	0. 0344	なし
実施例4	蓄熱材(4)	0. 0449	なし
実施例5	蓄熱材(5)	0. 0503	なし
実施例6	蓄熱材(6)	0. 0283	なし
実施例7	蓄熱材(7)	0. 0181	なし
実施例8	蓄熱材(8)	0. 0217	なし
実施例9	蓄熱材(9)	0. 0869	なし
実施例10	蓄熱材(10)	0. 0357	なし
比較例1	比較蓄熱材(1)	0. 112	あり
比較例2	比較蓄熱材(2)	0. 147	あり

産業上の利用可能性

本発明の蓄熱材は上述のような構成からなり、オフィスビルや工場等の大型建造物用や家庭用等の冷暖房エネルギーの省力化や効率化、環境保護の目的のための蓄熱装置を構成する材料として優れたものであり、包装容器の封止性や高温耐水性を有する安全なものである。また、本発明の蓄熱材の製造方法は、上述のような構成からなり、このような蓄熱材を作業性や効率性を向上させて製造することができる方法である。

請求の範囲

1. 相変化により蓄熱性を有する油性物質を必須成分とする蓄熱材組成物を包装容器に封止してなる蓄熱材であって、
- 5 該蓄熱材は、包装容器の封止部位単位面積あたりに存在する蓄熱材組成物が 0.1 kg/m²以下であることを特徴とする蓄熱材。
2. 相変化により液化して蓄熱性を有する油性物質と、該油性物質の流動性を低下させる油増粘剤とを必須成分とする蓄熱材組成物を包装容器に封止してなる工程を含む蓄熱材を製造する方法であって、
- 10 該蓄熱材の製造方法は、包装容器の封止部位単位面積あたりに存在する蓄熱材組成物が 0.1 kg/m²以下になるように封止してなることを特徴とする蓄熱材の製造方法。
- 15 3. 相変化により液化して蓄熱性を有する油性物質中で単量体成分を重合させてなる蓄熱材組成物を包装容器に封止してなる蓄熱材を製造する方法であって、該蓄熱材の製造方法は、包装容器の封止部位単位面積あたりに存在する蓄熱材組成物が 0.1 kg/m²以下になるように封止してなる
- 20 ことを特徴とする蓄熱材の製造方法。
4. 前記単量体成分は、架橋性単量体を含むことを特徴とする請求の範囲第 3 項記載の蓄熱材の製造方法。
- 25 5. 更に、前記蓄熱材組成物に、油性物質の流動性を低下させる油増粘剤及び／又は架橋剤を添加してなることを特徴とする請求の範囲第 3 又は 4 項記載蓄熱材の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C09K5/06

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)
Int.Cl.⁷ C09K5/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 60-235994 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 November, 1985 (22.11.85), Claims; Page 2, upper right column, lines 1 to 7 (Family: none)	1-5
Y	JP 59-41792 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 08 March, 1984 (08.03.84), Claims; Page 2, lower right column, lines 3 to 10 (Family: none)	1-5
Y	JP 2002-115985 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 19 April, 2002 (19.04.02), Claims 7 to 8; Par. Nos. [0033], [0069] to [0073] (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
29 October, 2003 (29.10.03)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10536

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-251627 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 22 September, 1998 (22.09.98), Claims (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C09K5/06		
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)) Int. Cl ⁷ 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		
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)		
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 請求の範囲の番号
Y	JP 60-235994 A(松下電器産業株式会社) 1985. 11. 22 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第1-7行目 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 59-41792 A(三井石油化学工業株式会社) 1984. 03. 08 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第3-10行目 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2002-115985 A(株式会社日本触媒) 2002. 04. 19 請求項7-8, 【0033】, 【0069】 - 【0073】 (ファミリーなし)	1-5
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ 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文献		
国際調査を完了した日 29. 10. 03	国際調査報告の発送日 18.11.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 山本 英一  4V 2935 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
Y	JP 10-251627 A(大阪瓦斯株式会社) 1998. 09. 22 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5