

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298534

(P2005-298534A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C09K 5/06

F24F 5/00

F28D 20/00

F I

C09K 5/06

F24F 5/00

F28D 20/00

H

I O 2 C

D

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号

特願2003-318679 (P2003-318679)

(22) 出願日

平成15年9月10日 (2003.9.10)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男

(74) 代理人 100112025

弁理士 玉井 敬憲

(74) 代理人 100117802

弁理士 工藤 愛子

(72) 発明者 松田 安弘

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 冢氏 智美

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地

の1 株式会社日本触媒内

(54) 【発明の名称】 蓄熱体及び蓄熱体を用いた蓄熱システム

(57) 【要約】

【課題】 分散体としての安定性に優れ、凝固/融解の繰り返し使用によっても安定な蓄熱体、及び、冷暖房エネルギーの省力化や効率化、環境保護等の目的のために好適に用いることができる蓄熱装置又は蓄熱システムを提供する。

【解決手段】 相変化により蓄熱性を有する油性物質、水性媒体及び分散剤を必須とする蓄熱体であって、該蓄熱体は、第3周期及び/又は第4周期の金属元素を含むものである蓄熱体。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

相変化により蓄熱性を有する油性物質、水性媒体及び分散剤を必須とする蓄熱体であって、該蓄熱体は、第 3 周期及び / 又は第 4 周期の金属元素を含むものであることを特徴とする蓄熱体。

## 【請求項 2】

前記分散剤は、エチレンオキサイド付加モル数が 5 以上の構造を有するものであることを特徴とする請求項 1 記載の蓄熱体。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の蓄熱体を用いてなることを特徴とする蓄熱装置又は蓄熱システム。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、蓄熱体及び蓄熱装置又は蓄熱システムに関する。より詳しくは、相変化により蓄熱性を有する油性物質を必須とする水分散体を含んでなる蓄熱体及び該蓄熱体をオフィスビルや工場等の大型建造物等や家庭用等の冷暖房装置における熱貯蔵システムに用いる蓄熱装置又は蓄熱システムに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

潜熱を利用した油性蓄熱物質として、脂肪族炭化水素、脂肪酸、脂肪酸エステルが知られている。このような油性蓄熱物質は、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特性があり、これを熱貯蔵システムに利用して冷暖房エネルギーの省力化や効率化、環境保護等の目的のために活かそうとする技術が注目されている。例えば、油性蓄熱物質を含む蓄熱体を用いた蓄熱装置としては、蓄熱体を蓄熱槽と冷凍機との間で循環させることにより蓄熱体を冷却固化し、その融解時の吸熱効果を冷房に活かそうとするものが利用されている。

20

## 【0003】

従来、油性蓄熱物質を有効に利用する方法としては、界面活性剤を用いて水中油滴型エマルジョンとする方法、親油性重合体粒子の内部に油性蓄熱物質を保持させる方法、マイクロカプセルに油性蓄熱物質を内包する方法が挙げられる。また、界面活性剤を用いて水中油滴型エマルジョンとした後、蓄熱体の相変化による凝固/融解の繰り返しにより、エマルジョンが崩壊（水と油性蓄熱物質が分離）することを防止する目的で親油性重合体粒子の内部に油性蓄熱物質を保持させたり、マイクロカプセルに油性蓄熱物質を内包させたりする手段が用いられることもある。

30

## 【0004】

ところで、蓄熱性能を発揮するものとして、パラフィン、水及び界面活性剤よりなるエマルジョンからなる蓄熱材料が開示されている（例えば、特許文献 1 参照。）。このような蓄熱材料において、安定して蓄熱性能を発揮することができれば、凝固/融解の繰り返しを行うことになる熱貯蔵システムに有効に利用することが可能となり、冷暖房エネルギーの省力化や効率化、環境保護等の目的のために有用なものとなる。しかしながら、蓄熱材料の構成成分について、蓄熱材料を構成するエマルジョンの安定性を向上するための検討がなされていないことから、この点について工夫の余地があった。

40

また炭化水素、界面活性剤、及び、水よりなる空調用蓄熱剤が開示されている（例えば、特許文献 2 参照。）。この空調用蓄熱剤を利用する空調システム例が説明されている。しかしながら、このような蓄熱剤においても、蓄熱剤の安定性を向上するために、蓄熱剤の構成成分について工夫の余地があった。蓄熱剤の安定性が低下すると、凝固/融解の繰り返しを行ううちに油性蓄熱物質が分離することになり、熱貯蔵システムに有効に利用することができなくなることから、このような材料において、安定性を向上することが求められている。

## 【0005】

50

【特許文献1】特開昭57-40582号公報(第1-2頁)

【特許文献2】特開平9-255944号公報(第1-3頁)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、分散体としての安定性に優れ、凝固/融解の繰り返し使用によっても安定な蓄熱体、及び、冷暖房エネルギーの省力化や効率化、環境保護等の目的のために好適に用いることができる蓄熱装置又は蓄熱システムを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、相変化により蓄熱性を有する蓄熱体について種々検討したところ、油性物質、水性媒体及び分散剤を必須とする蓄熱体を金属元素存在下で使用すると安定であり、第3周期及び/又は第4周期の金属元素の存在下において安定性が向上することを見いだした。つまり油性物質を水性媒体に分散させた分散体中に金属が存在した状態で油性物質の分散体に相変化による凝固/融解の繰り返しを実施した場合、安定であることを見いだした。通常では、水性媒体中に分散させてなる分散体においては、金属元素が存在すると、分散体が不安定になると考えられていたが、本発明の蓄熱体の形態においては、金属元素存在下においても安定化されることを見いだしたものである。蓄熱体を蓄熱システムで使用した場合、種々の配管中に分散体が流れる状態で使用されることとなるが、配管に金属が使用される場合、分散体中に金属が流出してくる状態となる。本発明の蓄熱体は、分散体中に金属が含まれることにより安定なものであって、凝固/融解の繰り返しを行う熱貯蔵システム等に有効に利用することができるものである。また、このような蓄熱体を用いてなる蓄熱装置又は蓄熱システムが、冷暖房エネルギーの省力化や効率化、環境保護等の目的のために好適に用いることができることを見だし、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、本発明に到達したものである。

【0008】

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、水性媒体及び分散剤を必須とする蓄熱体であって、該蓄熱体は、第3周期及び/又は第4周期の金属元素を含む蓄熱体である。

本発明はまた、上記蓄熱体を用いてなる蓄熱装置又は蓄熱システムでもある。

以下に本発明を詳述する。

【0009】

本発明の蓄熱体は、油性物質、水性媒体及び分散剤を必須とし、該蓄熱体中に第3周期及び/又は第4周期の金属元素が含まれているものである。すなわち蓄熱体に含まれる構成成分としては、油性物質、水性媒体及び分散剤に加えて、特定の金属元素も必須とすることになる。これにより、蓄熱体の相変化による凝固/融解の繰り返しにより水と油性蓄熱物質が分離すること等を防止し、第3周期及び/又は第4周期の金属元素を含ませるという手法により蓄熱体の安定性が向上され、熱貯蔵システム等に有用な蓄熱体を簡便な手法により提供することが可能となる。

【0010】

上記第3周期及び/又は第4周期の金属元素とは、長周期型周期表における第3周期及び/又は第4周期に含まれる金属元素であり、このような第3周期又は第4周期の金属元素は、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Geである。これらの中でも、8族、1B族、2B族、3B族の金属が好ましく、更には、Al、Fe、Cu、Znが好ましい。本発明の蓄熱体は、これらの金属元素を1種含んでもいてもよく、2種以上含んでもよい。

【0011】

本発明の蓄熱体において、金属元素は、予め蓄熱体に加えられてもよく、蓄熱体が金属製の配管を有する蓄熱装置又は蓄熱システムに使用されることにより、配管から金属が溶出

10

20

30

40

50

して蓄熱体に徐々に加えられることになってもよい。また、予め金属元素が加えられた蓄熱体が金属製の配管を有する蓄熱装置又は蓄熱システムに使用される、すなわち金属接触下で使用されることとなってもよい。蓄熱システムには、蓄熱体が貯留される蓄熱装置と熱交換器そして熱交換器の間を循環する為の配管が備え付けられており、配管から金属が溶出して蓄熱体に徐々に加えられる場合には、蓄熱体が接触する配管や熱交換器を、鉄、銅、ステンレス、亜鉛、アルミニウム等の金属部品で構成し、それら金属と接触して使用することにより、蓄熱体に金属が含まれる形態とすることが好ましい。金属元素を予め加える場合、金属元素は酸化物等の化合物の形態で加えられてもよく、溶液状態、すなわちイオンの形態で加えられてもよい。

上記蓄熱体に含まれる金属元素の含有量は、1 ppm以上、5000 ppm以下であることが好ましい。より好ましくは、50 ppm以上、1000 ppm以下、更に好ましくは、100 ppm以上、500 ppm以下である。

10

#### 【0012】

また本発明の相変化により蓄熱性を有する油性物質、水性媒体及び分散剤を必須とする蓄熱体を蓄熱システムに用いた場合、蓄熱システムに用いられている金属部品との接触下で、該蓄熱体の該油性物質に凝固/融解の相変化を実施した後、該分散体における該油性物質の含有量を50質量%としたときの該分散体の粘度が、温度4で5~2000 mPa・sであることが好ましい。これにより、油性物質の分散性が高められて流動性が向上し、伝熱性能をより向上することが可能となる。

#### 【0013】

本発明の蓄熱体が必須とする油性物質は、相変化により蓄熱性を有するものである。すなわち相変化又は相転移の際の潜熱を利用する潜熱蓄熱を蓄熱性として有し、蓄熱密度が高く、一定温度付近での蓄熱や放熱が可能なるものである。これにより、例えば、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、放出することが可能となる。

20

#### 【0014】

上記油性物質を構成する成分としては、パラフィンや -オレフィン等の炭化水素化合物；高級脂肪酸類；高級脂肪酸エステル類；高級アルコール類等の化合物が好適であり、具体的には、C<sub>14</sub>パラフィン、C<sub>15</sub>パラフィン、C<sub>16</sub>パラフィン等の常温で液体である中級パラフィン；C<sub>17</sub>パラフィン、C<sub>18</sub>パラフィン、C<sub>19</sub>パラフィン、C<sub>20</sub>パラフィン、C<sub>21</sub>パラフィン、C<sub>22</sub>パラフィン、C<sub>23</sub>パラフィン、C<sub>24</sub>パラフィン、C<sub>25</sub>パラフィン等の常温付近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が好適である。これらの中でも、取り扱いが便宜であることから、ビル空調用の蓄熱体の場合、常温(25)及び常圧(約101.3 kPa)において液体であるものを、相変化により蓄熱性を有する油性物質を構成する成分として用いることが好ましい。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体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を含むことが好ましい。

30

#### 【0015】

上記油性物質としては、単独成分のものを使用しても良いが、相変化により蓄熱性を有する油性物質の種類と配合比率を任意に調整することで、使用する蓄熱温度に融点を合わせることができる。冷房用途として使用する場合は、約5~20に融点を持つ相変化により蓄熱性を有する油性物質を選択すればよい。また暖房用途として使用する場合には、約40~60に融点を持つ相変化により蓄熱性を有する油性物質を選択すればよい。

40

#### 【0016】

本発明の蓄熱体を構成する油性物質は、(1)3つ以上の成分からなり、各成分の質量分率の分散が0.3以上0.5以下であるか、又は、(2)2成分以上により構成されたり、各成分の質量分率の分散が0.9以上1.0未満であるものであることが好ましい。各成分の質量分率の分散は、(1)の場合、好ましくは、0.35以上であり、また、0.45以下であり、(2)の場合、好ましくは、0.920以上であり、また、0.998以下である。

50

【0017】

上記各成分の質量分率の分散（V）は、下記式により求められる値である。

【0018】

【数1】

$$V = \frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)} \times n$$

【0019】

式中、nは、油性物質を構成する成分の数を表す。xは、油性物質の全質量を1とした場合の各成分の質量分率を表す。 10

上記式により求められる分散（V）が0であると、油性物質を構成する全ての成分が同量であることを意味し、分散（V）が1.0であると、油性物質を構成する成分が単成分である（1つの成分が油性物質の100%を構成する）ことを意味する。

なお、引数を母集団の標本であるとみなして、母集団に対する分散を求める関数（VAR）においては、下記式により分散を計算することになる。

【0020】

【数2】

$$VAR = \frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}$$

20

【0021】

式中、n及びxは、上記と同じである。

本発明においては、油性物質を構成する成分数に関係なく分散がない場合（1つの成分が油性物質の100%を構成する場合）を1.0、最大分散の場合（油性物質を構成する全ての成分が同量である場合）を0とするため、VAR関数の計算式に成分数nをかけて、0～1.0となるようにしている。よって、各成分の質量分率の分散（V）の計算式は、VAR関数の計算式に成分数nをかけた式となる。

【0022】

30

（1）の形態においては、上記油性物質を構成する成分の3つ以上を、（2）の形態においては、これらの成分の2つ以上を組み合わせる用いることになる。なお、本発明においては、1つの化合物が1つの成分を構成することになり、例えば、炭素数が同じパラフィンで、直鎖パラフィンや分岐パラフィン等の異性体が含まれるときには、それぞれを1成分とする。

【0023】

上記（1）の形態における油性物質としては、安価で入手し易く、相変化温度を調整するのが容易であることから、3成分以上であって、それぞれ炭化水素化合物の同族体が好ましい。例えば、冷熱用途の場合であれば、C<sub>14</sub>パラフィン、C<sub>15</sub>パラフィン及びC<sub>16</sub>パラフィン以上の炭素数のパラフィンの混合物；C<sub>14</sub>パラフィン、C<sub>16</sub>パラフィン及びC<sub>18</sub>パラフィンの混合物等が好適である。また、これらの質量分率としては、C<sub>14</sub>パラフィン、C<sub>15</sub>パラフィン及びC<sub>16</sub>パラフィン以上の炭素数のパラフィンの混合物では、C<sub>14</sub>パラフィン：C<sub>15</sub>パラフィン：C<sub>16</sub>パラフィン以上の炭素数のパラフィン＝0.2～30：50～80：2～20が好適であり、C<sub>14</sub>パラフィン、C<sub>16</sub>パラフィン及びC<sub>18</sub>パラフィンの混合物では、C<sub>14</sub>パラフィン：C<sub>16</sub>パラフィン：C<sub>18</sub>パラフィン＝0.2～40：50～60：2～10が好適であり、このような成分から構成される油性物質は、本発明における好ましい実施形態の1つである。 40

【0024】

上記（2）の形態における油性物質としては、炭素数が14、15、17及び19からなる群より選択される少なくとも一種の炭化水素化合物を主成分とするものであることが好 50

ましい。より好ましくは、炭素数が14及び/又は15の炭化水素化合物を主成分とするものである。また、炭化水素化合物がパラフィンであることが好ましい。なお、「主成分」とは、油性物質を構成する全ての成分を100質量%とすると、50質量%以上を構成することになる成分を意味し、主成分が1つの成分によって構成されていてもよく、2つ以上の成分によって構成されていてもよい。主成分が2つ以上の成分によって構成される場合には、主成分を構成する各成分の合計が50質量%以上となればよい。

**【0025】**

上記油性物質の使用量としては、相変化により蓄熱性を有する油性物質の種類や蓄熱体の使用形態、要求される蓄熱効率に応じて適宜設定すればよいが、蓄熱体100質量%中10質量%以上とすることが好ましく、また、100質量%未満とすることが好ましい。10質量%未満であると、蓄熱効率や蓄熱性能が低下するおそれがある。より好ましくは、20質量%以上であり、また、75質量%以下である。

10

**【0026】**

上記油性物質には、結晶核剤を添加することが好ましい。この結晶核剤としては、蓄熱体を凝固させる際に結晶核となり得る物質であればよいが、相変化により蓄熱性を有する油性物質と結晶構造の似た物質であることが好ましく、また、油性物質よりも融点が高く、早い段階から凝固が起こる物質であることが好ましい。更に、油性物質の融点よりも10~100 高い相変化温度を有する物質であることがより好ましい。結晶核剤の融点が油性物質の融点よりも10 未満であっても100 を超えても、結晶核剤としての機能が低下し、凝固/融解温度の乖離(過冷却現象)を充分には防止できない。

20

**【0027】**

上記結晶核剤としては、相変化により蓄熱性を有する油性物質としてノルマルペンタデカンを用いた場合には、ノルマルヘプタデカン、ノルマルオクタデカン、ノルマルノナデカン、ノルマルエイコサン、ノルマルドコサン、ノルマルトリコサン、ノルマルテトラコサン、ノルマルペンタコサン等の飽和炭化水素、1-オクタデセン等の不飽和炭化水素、ステアリン酸等の高級脂肪酸、オクタデカノール等の高級アルコール、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル、ショ糖ステアリン酸エステル等のショ糖脂肪酸エステル、トリステアリン等のグリセリン脂肪酸エステル、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド等が挙げられる。これらの中でもショ糖脂肪酸エステル、飽和炭化水素が好ましい。これらの結晶核剤は、必要により2種類以上組み合わせ使用してもよい。

30

**【0028】**

上記結晶核剤の添加量としては、油性物質100質量%に対して、0.5質量%以上であることが好ましく、また20質量%以下であることが好ましい。0.5質量%未満であると、過冷却を充分には防止できなく、20質量%以上を超えると、蓄熱体に占める蓄熱性を有する油性物質の含有量が低下するので、蓄熱効率を充分には向上できない。より好ましくは、1質量%以上であり、また10質量%以下である。

**【0029】**

本発明の蓄熱体において、水性媒体とは水を必須成分とするものであるが、水と水に溶解する溶媒との混合物を用いることができ、例えば、水とメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、アセトニトリル、エチレングリコール、ジエチレングリコール等との混合溶媒が好適である。水性媒体中の水の割合は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80質量%以上である。更に好ましくは、水のみを用いることである。上記水性媒体の使用量としては、相変化により蓄熱性を有する油性物質100質量%に対して、5.0質量%以上とすることが好ましく、また、900質量%以下とすることが好ましい。

40

**【0030】**

本発明における分散剤としては、エチレンオキサイド付加モル数が5以上の構造を有するものであることが好ましく、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン-アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、ポリマー分散剤が挙げ

50

られる。これらの分散剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、ノニオン系界面活性剤を必須とするものであることが好ましい。エマルション分散剤がノニオン系界面活性剤を必須成分としてなる場合、蓄熱体を構成する水性媒体及び分散剤により分散剤水溶液を形成するが、分散剤の曇点が蓄熱温度よりも高いことが好ましい。曇点とは、ノニオン系界面活性剤の水溶液の温度を上げていくとき、透明な水溶液が濁り始める温度を意味する。ノニオン系界面活性剤を乳化剤として使用するとき、蓄熱温度域が曇点以下であることが重要である。これにより、蓄熱体が用いられる蓄熱温度域において、分散剤が分離してエマルションの安定性が低下することが抑制されて蓄熱体の流動性が向上することとなり、蓄熱体の伝熱性能が向上したり、蓄熱体を送液する循環ポンプの負荷をより低下させたりすることが可能となる。この場合、分散剤水溶液の曇点が蓄熱温度よりも5以上高いことが好ましい。更に好ましくは、10以上である。

10

## 【0031】

上記ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンソルビタンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル等のソルビタンエステル系化合物；ショ糖脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル；ポリオキシエチレンアルキルエステル；ポリグリセリンアルキルエステル；脂肪酸エステル；脂肪酸石鹸；アルキルアミンエチレンオキサイド付加体；コレステロール等のステロール類が好適である。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。

## 【0032】

これらの中でも、エチレンオキサイド付加モル数が5以上の構造を有するものが好ましい。このような構造を有するものの中でも、エチレンオキサイドの付加モル数は5以上で、好ましくは100以下、より好ましくは50以下である。また総炭素数は15以上で、好ましくは40以下、より好ましくは30以下である。

20

この中でより好ましくは、エチレンオキサイド付加モル数が20以上であるポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンステアレートである。

## 【0033】

上記分散剤としてはまた、両性界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン-アニオン系界面活性剤及びカチオン系界面活性剤を適宜使用してもよい。それら界面活性剤として、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩；アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸及びその塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等のアルキル(フェニル)エーテル硫酸エステル塩；テトラデセンスルホン酸ナトリウム等の-オレフィンスルホン酸塩；スルホコハク酸塩；エーテルスルホン酸塩；エーテルカルボン酸及びその塩；ラウリン酸アミドプロピルベタイン等のベタイン類；ジアルキルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウムが好ましい。

30

## 【0034】

上記分散剤としては、後述のポリマー分散剤を上記界面活性剤と併用することが好ましい。

これらの分散剤は、混合したときに、上述した分散体の体積平均粒子径変化量が上記規定の好ましい範囲を外れない限り適宜使用できる。

40

本発明において、また、上記分散剤は、界面活性剤からなるものであり、上記界面活性剤は、親水親油バランスの指標が1.2未満のものと親水親油バランスの指標が1.2以上のものを必須とするものであることが好ましい。より好ましくは、9未満のものと1.2以上のものを必須とすることである。更に好ましくは、3未満のものと1.2以上のものを必須とすることである。この場合には、親水親油バランスの指標が低いものと高いものとを組み合わされることによる相乗効果により、単独の界面活性剤を用いた場合より効果的に過冷却が防止されることになり、より凝固しやすくなって蓄熱効率が向上することになる。

## 【0035】

上記親水親油バランスの指標とは、界面活性剤の親水性部分と親油性部分のバランスを表

50

すものであり、通常ではHLB (hydrophile-lipophile balance) と称されるものである。この指標の数値の大きな界面活性剤ほど、親水性が高いものである。

分子構造の明らかな界面活性剤のHLBは、GriffinやDaviesの計算式によって求められる。また、分子構造が明確でない界面活性剤においても、HLBが既知の油性物質と界面活性剤を用いて乳化実験を行うことでHLBを実験的に求めることができる。

#### 【0036】

本発明における界面活性剤は、少なくとも1種類の親水親油バランスの指標が12未満の界面活性剤と少なくとも1種類の親水親油バランスの指標が12以上の界面活性剤とを含有していることになり、本発明における界面活性剤を構成する各界面活性剤の質量分率から求められる界面活性剤全体の親水親油バランスの指標が、5以上15以下であることが好ましい。5未満であると、乳化物の安定性が低下するおそれがあり、15を超えると、過冷却が防止できないおそれがある。より好ましくは、5以上であり、また、12以下であり、更に好ましくは、11以下である。

10

#### 【0037】

上記界面活性剤全体の親水親油バランスの指標としては、下記式；

$(X_i \times H_{X_i}) + (Y_j \times H_{Y_j})$  ;  $i$  は  $1 \sim n_1$  まで、 $j$  は  $1 \sim n_2$  までについて積算する

から求められる。この式においては、界面活性剤を構成する各界面活性剤の質量分率と親水親油バランスの指標とを掛け合わせた値の和から、界面活性剤全体の親水親油バランスの指標が求められることになる。

20

#### 【0038】

上記式中、 $X_i$  は、界面活性剤全体の質量を1としたときの、親水親油バランスの指標が12未満の界面活性剤  $i$  の質量分率であり、 $Y_j$  は、界面活性剤全体の質量を1としたときの、親水親油バランスの指標が12以上の界面活性剤  $j$  の質量分率であり、 $H_{X_i}$  は、親水親油バランスの指標が12未満の界面活性剤  $i$  の親水親油バランスの指標であり、 $H_{Y_j}$  は、親水親油バランスの指標が12以上の界面活性剤  $j$  の親水親油バランスの指標である。なお、上記式において、 $i$  及び  $j$  は、本発明に用いられる界面活性剤に付した番号であり、界面活性剤の種類によって番号が異なることになる。また、 $i = 1, 2, 3 \dots n_1$ 、 $j = 1, 2, 3 \dots n_2$  であり、 $n_1$  は、親水親油バランスの指標が12未満の界面活性剤の種類の総数を表し、 $n_2$  は、親水親油バランスの指標が12以上の界面活性剤の種類の総数を表す。

30

#### 【0039】

本発明の蓄熱体において用いる界面活性剤としては、上述したように、ノニオン系界面活性剤を用いることが好ましく、上述のノニオン系界面活性剤の中でも、HLBが12未満であるものとしては、ソルビタンアルキルエステル及び/又はショ糖脂肪酸エステルが好ましい。また、12以上のものとしては、ポリオキシアルキレンソルビタンアルキルエステル及び/又はポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましい。これらの中でもポリオキシエチレン(エチレンオキサイド付加モル数20以上)ソルビタンアルキル(総炭素数15以上)エステル及び/又はポリオキシエチレン(エチレンオキサイド付加モル数20以上)アルキル(総炭素数15以上)エーテルがより好ましい。

40

#### 【0040】

上記界面活性剤の使用量としては、上述したような体積平均粒子径変化量を好ましい範囲内とすることが可能となるように適宜設定することになるが、油性物質100質量%に対して、0.1質量%以上とすることが好ましく、また、30質量%以下とすることが好ましい。より好ましくは、1.0質量%以上であり、また、20質量%以下である。

#### 【0041】

上記親水親油バランスの指標が12未満の界面活性剤の使用量としては、界面活性剤100質量%に対して、5.0質量%以上とすることが好ましく、また、95質量%以下とす

50

ることが好ましい。より好ましくは、10質量%以上であり、また、50質量%以下である。上記親水親油バランスの指標が12以上の界面活性剤の使用量としては、界面活性剤100質量%に対して、5.0質量%以上とすることが好ましく、また、95質量%以下とすることが好ましい。より好ましくは、50質量%以上であり、また、90質量%以下である。

#### 【0042】

本発明の蓄熱体は、また、相変化により蓄熱性を有する油性物質を界面活性剤とともにポリマー分散剤を必須として用いることにより水性媒体中に分散させてなる分散体を含んでなるものが好ましい。このように、分散剤として界面活性剤とポリマー分散剤とを併用することで、これらの相乗効果によりエマルジョンの安定性を十分に向上することが可能となる。

10

なお、本発明においては、蓄熱体を構成することになるこれらの製造原料は、それぞれ1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0043】

本発明におけるポリマー分散剤としては、水に濡れやすいあるいは水に溶解しやすい高分子物質であれば特に限定しない。例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸(メタ)アクリル酸エステル共重合体、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、可溶性でんぷん、デキストリン、アラビアゴム、キトサン、寒天、ゼラチン、大豆カゼイン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル酸アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸ナトリウムマレイン酸ナトリウム共重合体、ポリマレイン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、ポリN-ビニルホルムアルデヒド、ポリビニルアミン、ポリアミジン等が好適である。水に溶解しやすいポリマー分散剤においては、25の水に溶解した場合、80質量%以上が溶解することが好ましい。

20

これらの中でも、ノニオン系のポリマー分散剤としては、重量平均分子量が5千~30万であるものが好ましく、より好ましくは5万~20万のもので、このような重量平均分子量を有するノニオン系のポリマー分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等が好ましい。イオン系のポリマー分散剤としては、重量平均分子量が5千~300万であるものが好ましく、好ましくは5万~300万で、更により好ましくは10万~200万で、このような重量平均分子量を有するイオン系のポリマー分散剤としては、ポリアクリル酸ナトリウム等が好ましい。

30

#### 【0044】

上記ポリマー分散剤の使用量としては、相変化により蓄熱性を有する油性物質100質量%に対して、0.001質量%以上であることが好ましく、また、5質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、0.01質量%以上であり、また、3質量%以下である。

40

#### 【0045】

本発明において、分散剤としてノニオン系界面活性剤を必須成分として用いる場合、ノニオン系界面活性剤を単独で使用してもよいが、上述したように、ノニオン系界面活性剤と他の分散剤を併用してもよい。具体的な併用例としては、ノニオン系界面活性剤とアニオン系界面活性剤の併用、ノニオン系界面活性剤とカチオン系界面活性剤の併用、ノニオン系界面活性剤とノニオン-アニオン系界面活性剤の併用、ノニオン系界面活性剤と両性界面活性剤の併用、ノニオン系界面活性剤とポリマー分散剤の併用、ノニオン系界面活性剤とアニオン系界面活性剤とポリマー分散剤の併用、ノニオン系界面活性剤とカチオン系界面活性剤とポリマー分散剤の併用等が挙げられる。

#### 【0046】

50

本発明の蓄熱体には、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：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；鉛等の金属粉等。

【0047】

(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。なお、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。

なお、上記(1)～(4)において、金属粉、金属遷移、金属酸化物等を用いる場合、これらにより蓄熱体に第3周期又は第4周期の金属元素が含まれることになってもよい。

【0048】

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、相変化により蓄熱性を有する油性物質に対して、10～40質量%とすることが好ましい。

【0049】

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、 $C_4H_8 \cdot O \cdot 17H_2O$ 、 $(CH_3)_3N \cdot 10 \cdot 25H_2O$ 、 $(C_4H_9)_4NCHO_2 \cdot 32H_2O$ 、 $(C_4H_9)_4NCH_3CO_2 \cdot 32H_2O$ が好適である。

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。

【0050】

本発明の蓄熱体としては、相変化による凝固/融解の繰り返しを50回実施し、分散体の体積平均粒子径変化が、凝固/融解繰り返し実施前の体積平均粒子径と比べ、その変化量が±50%以内であることが好ましい形態である。このような形態とすることにより、冷暖房エネルギーの省力化や効率化、環境保護等の目的のために好適に用いることができる蓄熱体とすることができることになる。

上記凝固/融解の繰り返しとは、相変化により蓄熱性を有する油性物質に、潜熱として熱を蓄え、蓄えた熱を放熱する作業の繰り返しを行うことをいう。

【0051】

上記蓄熱性を有する油性物質の相変化による凝固/融解の繰り返しにおいては、100回以上において体積平均粒子径変化が上記範囲内にあるものがより好ましく、更に好ましくは、200回以上のものである。油性物質の凝固/融解の繰り返しにおいて、分散体の体積平均粒子径の変化が小さくなるほど、分散体中の油性物質の破壊が抑えられ、長期的に安定に使用できることになる。

【0052】

上記油性物質の相変化による凝固/融解の繰り返し試験としては、蓄熱体をサンプル瓶に入れ、相変化による凝固/融解の繰り返しが行える温度において、サイクル試験を実施することが好適である。例えば、油性物質として融点10のペンタデカンを用いた場合、相変化による凝固を行う場合には、蓄熱体を5～7に調整することで実施できる。次に融解を行う場合には、蓄熱体を12～15に調整することで実施できる。

【0053】

上記体積平均粒子径の変化量(%)は、次のようにして算出する。

体積平均粒子径の変化量(%) = (凝固/融解繰り返し50回実施後の体積平均粒子径 - 凝固/融解繰り返し実施前の体積平均粒子径) ÷ (凝固/融解繰り返し実施前の体積平均粒子径) × 100

また体積平均粒子径としては、島津製作所社製のレーザー回折式粒度分布計測定装置SA

10

20

30

40

50

LD-3000を用いて測定を行う。また、測定用媒体としては、イオン交換水を使用する。

【0054】

本発明の蓄熱体は、水性媒体及び分散剤よりなる分散剤水溶液の蓄熱温度下での分散剤濃度が、分散剤の飽和温度に対して0.01~4倍である形態が好ましい。

このような好ましい形態における本発明の蓄熱体は、相変化により蓄熱性を有する油性物質を分散剤により水性媒体に分散させたものであり、分散剤の使用量が特定されたものである。

【0055】

本発明においては、分散剤の使用量を特定するために、蓄熱体を構成する水性媒体及び分散剤により分散剤水溶液を形成した場合、分散剤水溶液の蓄熱温度下での飽和溶液の分散剤濃度を基準として分散剤濃度を計算することとなる。例えば、蓄熱温度下での分散剤の飽和濃度が30質量%である分散剤を用いた場合、分散剤の使用量が3質量%であるものは、分散剤濃度が飽和濃度に対して0.1倍となる。

このように、分散剤水溶液の蓄熱温度下での飽和溶液の分散剤濃度を基準とした場合に、蓄熱温度下での分散剤水溶液の分散剤濃度が0.01~4倍となるように、分散剤の使用量を設定することとなる。

なお、飽和溶液とは、水性媒体に溶解しうる最大の量の分散剤を溶解した溶液を意味し、飽和濃度とは、飽和溶液である分散剤水溶液中の分散剤含有量を質量%で表したものである。また、本発明において分散剤を水性媒体に溶解した場合、飽和に達する前にゲル化（流動性を失った場合）を生じない最大の量を溶解した溶液も飽和溶液に含むものである。

【0056】

上記蓄熱温度とは、相変化により蓄熱性を有する油性物質に熱を蓄えるために使用する温度から熱を放出するために使用する温度までの蓄熱体の温度幅をいう。本発明の蓄熱体においては、使用する蓄熱体の温度幅全域において、分散剤濃度を、分散剤の飽和濃度に対して0.01~4倍範囲になるように使用することとなる。

上記分散剤濃度において、飽和濃度に対して0.01倍未満であると、相変化により蓄熱性を有する油性物質を十分に分散できず、4倍を超えると、分散剤が析出し、油滴形成に関与しなくなり、エマルジョンの安定性が低下するおそれがある。

【0057】

本発明の好ましい形態としては、飽和濃度に対して0.01~1倍である。これにより、蓄熱温度域での流動性が低下して伝熱性能が低下したり、エマルジョンを送液する循環ポンプの負荷が増大したりすることを抑制して、本発明の作用効果をより十分に発揮することが可能となる。より好ましくは、飽和濃度に対して0.05倍以上であり、また、1倍以下である。更に好ましくは、0.1倍以上であり、また、0.5倍以下である。

分散剤の水性媒体への溶解度が存在する分散剤を使用する場合、分散剤を飽和濃度より大過剰に添加して、エマルジョンを作製すると、蓄熱温度域での流動性が低下するため、伝熱性能が低下したり、エマルジョンを送液する循環ポンプの負荷が増大したりする等の不具合が生じる。また、エマルジョン作製時点で、飽和濃度以下でも蓄熱温度域で飽和濃度を大幅に超えるようであれば、油滴形成している分散剤が外れて水側へ移行すると、析出して油滴形成に関与しなくなり、エマルジョンの安定性を低下することとなる。本発明の蓄熱体は、分散剤を所定の濃度範囲に溶解させて使用することで、上記の不具合が解消され、耐久性のあるエマルジョンを得ることができる。

【0058】

本発明の蓄熱体は、上記相変化により蓄熱性を有する油性物質、上記水性媒体及び上記分散剤を必須とする蓄熱用水中油滴型分散体を含んでなるものであり、分散体中における油性物質の含有量を50質量%としたときの分散体の粘度が、温度4で5~2000 mPa·sであることが好ましい。

本発明においては、分散体中における油性物質の含有量が50質量%としたときの分散体の粘度が、温度4で5~2000 mPa·sであるものが好ましい形態であるが、より

10

20

30

40

50

好ましい形態としては、分散体の粘度が5～1000 mPa・sであり、更に好ましくは、粘度が5～500 mPa・sである。粘度が2000 mPa・sを超えた場合、流動性が低下し、蓄熱体を送液するポンプに負荷が生じる場合がある。また粘度が高くなることで伝熱性も低下するおそれがある。また粘度を5 mPa・s未満にする場合、分散体に含まれる油性物質の含有量を50質量%未満に調整する必要がある。油性物質の量が減少することで蓄熱量が低下することとなり、蓄熱体としての性能が低下することとなり、これもまた蓄熱体として好ましくない形態となる。

本発明における粘度の測定は、B8L型(トキメック社製)の粘度計を用いて4にて行う。

#### 【0059】

本発明の蓄熱体は、上記相変化により蓄熱性を有する油性物質、上記水性媒体及び上記分散剤を必須とする蓄熱用水中油滴型分散体を含んでなるものであり、相変化により蓄熱性を有する油性物質、水性媒体及び分散剤を必須とする蓄熱用水中油型分散体において、分散体の油性物質に凝固/融解の相変化を実施した後、分散体における油性物質の含有量を50質量%としたときの分散体の粘度が、温度4で5～2000 mPa・sであることが好ましい。油性物質に凝固/融解の相変化を実施した場合でも、粘度が5～2000 mPa・sである場合、油性物質の分散性が高められて流動性が向上し、伝熱性能を向上することができる。

#### 【0060】

上記形態による本発明の蓄熱体は、相変化により蓄熱性を有する油性物質、水性媒体及び分散剤を必須とする蓄熱用水中油型分散体であって、油性物質に凝固/融解の相変化を実施した後の粘度を特定したものである。凝固/融解の相変化とは、相変化により蓄熱性を有する油性物質に潜熱として熱を蓄え、蓄えた熱を放熱する作業を行うことをいい、本発明においては、凝固/融解を1回のみ行う場合も含むものである。

#### 【0061】

上記油性物質の凝固/融解の相変化は、上記凝固/融解の繰り返し試験について記載した方法と同様の方法を用いて実施することができる。また、蓄熱装置又は蓄熱システムに備え付けられている蓄熱体を貯蔵する蓄熱水槽内や蓄熱体を送る配管内、熱交換器等でも行なうことができる。

また上記油性物質の凝固/融解の相変化は、繰り返し実施してもよい。蓄熱性を有する油性物質の凝固/融解による相変化の繰り返し回数は、好ましくは50回以上であり、より好ましくは100回以上である。油性物質の相変化繰り返しにおいて、蓄熱体の劣化による粘度変化が少ないほど、長期的に安定に使用できることとなる。

#### 【0062】

本発明の蓄熱体において、油性物質を水性媒体に分散させる方法としては、マイクロカプセルに油性物質を内包する方法、分散剤により水中油滴型エマルジョンとする方法等が挙げられる。

#### 【0063】

上記分散方法において、マイクロカプセルに油性物質を内包する方法としては、複合エマルジョン法によるカプセル化法、蓄熱材粒子の表面に熱可塑性樹脂を噴霧する方法、蓄熱材粒子の表面に液中で熱可塑性樹脂を形成する方法、蓄熱材粒子の表面でモノマーを重合させ被覆する方法、界面重縮合反応によるポリアミド皮膜マイクロカプセルの製法等の方法が好適である。分散剤により水中油滴型エマルジョンとする方法としては、本発明における分散剤が必須とするノニオン系界面活性剤を含む分散剤により水中油滴型エマルジョンとする方法が好適である。

本発明における油性物質を水性媒体に分散させる方法としては、上記2つの方法の中でも分散剤により水中油滴型エマルジョンとする方法が好ましい。

#### 【0064】

本発明の蓄熱体としては、例えば、分散剤を水性媒体に溶解させた水溶液に、相変化により蓄熱性を有する油性物質を添加し、攪拌等により乳化する方法、又は、ポリマー分散剤

10

20

30

40

50

を水性媒体に溶解させた水溶液に、界面活性剤を溶解させた相変化により蓄熱性を有する油性物質を添加し、攪拌等により乳化する方法等により製造することが好適である。このような製造方法は、本発明の好ましい実施形態の一つである。

【0065】

本発明の蓄熱体としてはまた、結晶核剤、相変化により蓄熱性を有する油性物質、水性媒体及び分散剤を必須とする混合物を水中油滴型に分散することにより得られた蓄熱体を相変化させた後、再度分散する方法により製造することが好適であり、このような製造方法もまた、本発明の好ましい実施形態の一つである。

【0066】

本発明の蓄熱体の製造方法は、相変化により蓄熱性を有する油性物質、水性媒体及び分散剤を必須とする混合物を水中油滴型に分散することにより蓄熱体を製造する方法であって、上記蓄熱体の製造方法は、ラインミキサーを用いることで相変化により蓄熱性を有する油性物質を分散する工程を含んでなるものである。 10

【0067】

本発明の蓄熱体の製造方法においては、結晶核剤、相変化により蓄熱性を有する油性物質、水性媒体及び分散剤を必須とする製造原料を水中油滴型に分散させることにより得られた蓄熱体を、蓄熱装置等で用いることにより相変化による凝固/融解の繰り返しを行った後に、該蓄熱体を再度分散させる工程を含んでなるが、このような再度分散する工程においては、すでに油性物質が分散状態にある蓄熱体を攪拌することにより、油性物質の分散状態を維持する形態や、油性物質が分離している蓄熱体を再分散することにより、油性物質が十分に分散された状態とする形態が挙げられ、これらのいずれか又はこれら組み合わせた形態に対して本発明の製造方法が適用されることになる。 20

【0068】

本発明の蓄熱体の製造方法においては、(1)製造原料から油性物質の分散体を製造する形態、(2)油性物質の分散体における分散状態を維持する形態、(3)油性物質の分散体が崩壊し、油層と水層とに分離した場合に、崩壊した分散体を再分散する形態等が挙げられ、これらのいずれか又はこれらを組み合わせた形態に対して適用されることになる。

【0069】

本発明においては、ラインミキサーを用いて相変化により蓄熱性を有する油性物質を分散する工程において上記の形態が実施されることになる。すなわち、油性物質を分散する工程においては、製造原料からラインミキサーを用いて攪拌することで油性物質の分散体を得る工程を意味するだけでなく、すでに油性物質が分散状態にある蓄熱体をラインミキサーで攪拌することにより、油性物質の分散状態を維持したり、油性物質が分離している蓄熱体を再分散することにより、油性物質が十分に分散された状態としたりする工程も含むものである。すでに油性物質が十分な分散状態にある蓄熱体や、油性物質が分離している蓄熱体としては、本発明の製造方法により得られた蓄熱体でもよいし、本発明以外の製造方法により得られた蓄熱体でもよい。なお、これらのいずれの形態においても、通常では蓄熱体を槽中に貯蔵することになる。 30

【0070】

本発明におけるラインミキサーは、槽中の製造原料等を直接攪拌するものではなく、槽中の製造原料等が通過する配管の途中に設置される邪魔板、突起物、機械的攪拌によって分散を行う分散装置を意味する。 40

上記ラインミキサーとしては、ミキサー自体に相変化により蓄熱性を有する油性物質を分散できるモーター等の攪拌駆動部を有するタイプや、ミキサー自体に攪拌駆動部を有しないタイプがある。なお、攪拌駆動部を有しないミキサーを用いる場合には、製造原料等を送液するための循環ポンプが必要となる。

【0071】

上記攪拌駆動部を有するタイプのラインミキサーとしては、ミキサーとしてだけでなく、ポンプとしての能力も有するものが好適である。この場合、配管にポンプを設置する必要がなく、製造設備の簡略化の点で好適であるが、ポンプとしての能力が不足する場合には 50

、追加的にポンプを設置してもよい。このようなラインミキサーとしては、高速で回転するローターを備えたインラインミキサー４５０ＬＳ型（シルバーソン社製）、Ｔ．Ｋ．パイプラインホモミキサーＰＬ－２Ｓ型（特殊機化工業社製）等が挙げられる。このようなラインミキサーは、例えば、ローターが高速で回転することによる強力な吸引力、遠心力及びせん断力により、製造原料等を攪拌及び分散することとなる。

#### 【００７２】

上記攪拌駆動部を有しないタイプのラインミキサーとしては、ポンプ等により生じる流体の流れを利用して攪拌するものが好適である。このようなラインミキサーとしては、スタティック型ミキサーであるＯＨＲ（Original Hydrodynamic Reaction）ラインミキサーＭＸ－８型（西華産業社製）、スタティックミキサー（ノリタケカンパニーリミテド社製）、分散君（フジキン社製）、ラインミキサーＳＭＸ型、ＳＭＶ型（コークグリッジ社製）等が挙げられる。このようなラインミキサーは、例えば、長方形の板を１８０°ねじった形をしたエレメントや、きのこ状の衝突体をラインミキサー内に有し、これらのエレメントや衝突体の作用により、製造原料等を攪拌及び分散することとなる。

10

#### 【００７３】

本発明における製造形態としては、ラインミキサーを用いて攪拌することとなる形態であればよく、例えば、製造原料等を投入する槽に配管が接続されており、その配管の途中にラインミキサーが設置される形態が好ましい。ラインミキサーの設置において、設置数や設置位置としては、製造規模、製造原料の特性、配管を通過する製造原料等の速度や単位時間あたりの流量等によって適宜設定すればよいが、槽の近辺にラインミキサーが設置されることが好ましい。また、製造原料等をラインミキサーに供給する形態としては、槽中の混合物や分散体を、配管によりラインミキサーに供給してもよく、それぞれの製造原料を供給する配管をラインミキサーに接続することにより製造原料を供給してもよい。

20

#### 【００７４】

本発明における製造形態において、ラインミキサーを配管の途中に設置する場合、ラインミキサーが設置された配管に混合物や分散体を１回だけ通過させることにより分散してもよく、２回以上通過させることにより分散してもよい。また、槽中の混合物や分散体をラインミキサーが設置された配管を用いて循環させることにより分散してもよい。

30

#### 【００７５】

本発明においては、槽中の混合物や分散体をラインミキサーが設置された配管を用いて循環させることが好ましく、これにより、油性物質の分散体の製造や、分散体における分散状態の維持、崩壊した分散体の再分散等のいずれの形態においても、簡便にかつ廉価に油性物質を分散する工程を行うことができることとなる。

#### 【００７６】

本発明における製造形態としては、ラインミキサーを用いて攪拌することとなる形態であればよく、例えば、製造原料等を投入する槽に配管が接続されており、その配管の途中にラインミキサーが設置される形態が好ましい。ラインミキサーの設置において、設置数や設置位置としては、製造規模、蓄熱体等の特性、配管を通過する蓄熱体等の速度や単位時間あたりの流量等によって適宜設定すればよいが、槽の近辺にラインミキサーが設置されることが好ましい。また、蓄熱体等をラインミキサーに供給する形態としては、槽中の蓄熱体等を、配管によりラインミキサーに供給してもよく、複数の配管をラインミキサーに接続することにより蓄熱体等を供給してもよい。

40

#### 【００７７】

以下に本発明の製造形態について、図を用いて更に詳しく説明する。

図１は、本発明の製造方法における製造装置１を用いた実施の一形態を示した模式図である。この製造装置１は、製造原料や蓄熱体を供給する槽２と、それ自体にポンプ能力を有するラインミキサー３と、ラインミキサー３を介して接続されている配管４及び５と、得られた分散体の抜き出し配管６とにより構成されている。配管４は、槽２の底部に接続されており、ラインミキサー３に繋がっている。配管５は、ラインミキサー３に接続されて

50

おり、槽 2 に繋がっている。このような製造装置 1 で製造原料から蓄熱体を製造する場合においては、まず、槽 2 に製造原料が投入され、混合液として配管 4 を通ってラインミキサー 3 に送液される。この混合液は、ラインミキサー 3 で攪拌により分散され、分散体として配管 5 を通って槽 2 に戻る。槽 2 に戻った分散体は、槽 2 内で対流により攪拌され、再び配管 4 を通ってラインミキサー 3 に送液されることとなる。このような製造方法においては、分散体を循環させる時間等により、又は、すでに油性物質が分散状態にある蓄熱体を槽 2 に投入することにより、分散体を製造するだけでなく、分散体の分散状態を維持することができることとなる。また、油性物質が分離した場合においても、分散体の再分散及び維持が可能となる。

#### 【0078】

図 2 は、本発明の製造方法における製造装置 11 を用いた実施の一形態を示した模式図である。この製造装置 11 は、蓄熱体を供給する槽 12 と、それ自体にポンプ能力を有するラインミキサー 13 と、ラインミキサー 13 を介して接続されている配管 14 及び 15 と、得られた分散体の抜き出し配管 16 とにより構成されている。配管 14 は、槽 12 の底部に接続されており、ラインミキサー 13 に繋がっている。配管 15 は、ラインミキサー 13 に接続されており、槽 12 に繋がっている。このような製造装置 11 で蓄熱体を再度分散する場合においては、槽 12 内の蓄熱体を相変化させた後、配管 14 を通ってラインミキサー 13 に送液される。この蓄熱体は、ラインミキサー 13 で攪拌により分散され、分散体として配管 15 を通って槽 12 に戻る。槽 12 に戻った分散体は、再び配管 14 を通ってラインミキサー 13 に送液されることとなる。このような製造方法においては、すでに油性物質が分散状態にある蓄熱体を槽 12 に投入することにより、分散体の分散状態を維持することができることとなる。また、油性物質が分離した場合においても、分散体の再分散及び維持が可能となる。

#### 【0079】

本発明の製造方法においては、必要により更にラインミキサー以外のその他の分散手段を用いてもよいが、相変化により蓄熱性を有する油性物質を水性媒体に分散する工程を簡便に行い、かつ設備投資を抑えるという点から、分散手段としてはラインミキサーのみを用いることが好ましい。その他の分散手段を用いる場合には、一般的な機械を使用することができる。例えば、プロペラ攪拌機、高速回転攪拌機、ホモミキサー、高圧ホモジナイザー、コロイドミル、ロールミル、ローラーミル、サンドミル、ボールミル、超音波乳化機、真空式練合機、真空式乳化機、解放式乳化機等が挙げられる。

#### 【0080】

上記蓄熱体の製造においては、結晶核剤、相変化により蓄熱性を有する油性物質、水性媒体及び分散剤を必須とする混合物を水中油滴型に分散した蓄熱体を得る為に使用した同じ水槽や分散槽で蓄熱体を相変化させた後、再度分散を行ってもよい。また水中油滴型に分散した蓄熱体を得る為に使用した水槽や分散槽から蓄熱体を抜き出した後、蓄熱システム等に使用する別の水槽や分散槽へ投入して、蓄熱体を相変化させた後、再度分散を行ってもよい。さらに水中油滴型に分散した蓄熱体を相変化させた後、同じ水槽や分散槽で再度分散を行ってもよく、水槽や分散槽から蓄熱体を抜き出した後、別の水槽や分散槽へ投入して、再度分散を行ってもよい。

#### 【0081】

本発明はまた、相変化により蓄熱性を有する油性物質、水性媒体及び分散剤を必須とする混合物を水中油滴型に分散することにより得られた蓄熱体を相変化させた後、スタティック型ミキサーを用いて再度分散する蓄熱体の製造方法でもある。

#### 【0082】

上記相変化により蓄熱性を有する油性物質、水性媒体及び分散剤を必須とする混合物を水中油滴型に分散することにより得られた蓄熱体としては、本発明の製造方法により得られたものであることが好ましいが、特に限定されるものではない。上記製造方法においては、このような蓄熱体を蓄熱装置等で用いることで相変化させた後、スタティック型ミキサーを用いて再度分散することとなる。

10

20

30

40

50

## 【0083】

本発明はまた、相変化により蓄熱性を有する油性物質を分散剤の存在下、水性媒体中に分散させてなる分散体を含んでなる蓄熱体を製造する方法であって、上記蓄熱体の製造方法は、水性媒体及び分散剤を混合して得られる分散剤水溶液を蓄熱温度下での分散剤飽和濃度をもとに、分散剤の使用量を調整する工程を含んでなり、上記分散剤濃度は、分散剤水溶液の飽和濃度に対して0.01～4倍である蓄熱体の製造方法でもあることが好ましい。このような製造方法は、本発明の蓄熱体の好ましい製造方法である。

## 【0084】

上記蓄熱体の製造方法において、相変化により蓄熱性を有する油性物質を水分散体とする方法としては、例えば、分散剤を水に溶解させた水溶液に、相変化により蓄熱性を有する油性物質を添加し、攪拌等により乳化する方法が好適である。この場合、上記分散剤水溶液の蓄熱温度下での分散剤濃度を調整する工程は、分散剤を水等の水性媒体に溶解させるに際し、分散剤の使用量を上述したように特定することにより行われることとなる。

10

## 【0085】

本発明の蓄熱体の使用形態としては、乳化物状の水分散体の形態とすることが好ましく、また、包装材に充填された形態の蓄熱体として用いてもよい。このような蓄熱体は、蓄熱温度域で用いられることとなる。このような蓄熱体が蓄熱装置を構成する蓄熱槽に貯留されて用いられることが好ましい。

本発明において、分散剤水溶液の蓄熱温度下での分散剤濃度が上記の範囲に設定された蓄熱体を蓄熱温度域で使用する方法は、本発明の好ましい実施形態の一つである。蓄熱温度域としては、例えば、冷房用途として用いる場合には0～20、暖房用途として用いる場合には40～60で、使用条件により好ましい温度で設定すればよい。

20

## 【0086】

本発明の蓄熱体は、このような乳化物状や包装状態等の形態で各種の蓄熱装置に用いられるものであるが、このような蓄熱装置としては、(1)蓄熱体が熱搬送媒体となって熱交換を行うものや、(2)蓄熱体が貯留される蓄熱槽を備えてなり、熱媒体の熱交換を行うことができるもの等が挙げられる。

## 【0087】

上記(1)の蓄熱装置としては、水分散した蓄熱体を用いた蓄熱装置が好ましく、蓄熱体が蓄熱槽と熱交換器との間を循環することにより、又は、蓄熱槽の外部を循環することにより熱交換する蓄熱装置等が挙げられ、このような蓄熱装置により地域冷暖房システム用や、ビル空調システム用の熱搬送媒体システムである蓄熱システムが形成されることになる。

30

## 【0088】

上記(2)の蓄熱装置は、蓄熱体が貯留される蓄熱槽を備えてなり、熱媒体の熱交換を行うことができるものであるが、蓄熱体を貯留してなる蓄熱装置が好ましく、このような蓄熱装置によっても蓄熱システムが形成されることになる。

上記蓄熱体を貯留してなる蓄熱装置としては、蓄熱槽に熱交換手段を備えることで蓄熱装置の外部で循環する熱媒体に対して熱エネルギーを授受できるようにしたものが好適であり、例えば、蓄熱体が貯留する蓄熱槽中に熱媒体の熱交換を行う熱交換器を備えたものや、蓄熱槽中に乳化物状の水分散体が貯留したまま熱媒体のみが蓄熱槽を通過するようにしたもの等が挙げられる。

40

このような本発明の蓄熱体を用いてなる蓄熱装置又は蓄熱システムもまた、本発明の一つである。

## 【0089】

本発明の蓄熱体を用いた蓄熱装置又は蓄熱システムの好ましい形態としては、乳化物状の水分散体の形態である蓄熱体を用い、ラインミキサーが備えられている蓄熱装置又は蓄熱システム、すなわち本発明の製造方法を適用した蓄熱装置又は蓄熱システムである。このような形態とすることにより、蓄熱体の分散状態が維持され、冷暖房エネルギーの省力化や効率化、環境保護等の目的のために好適に用いることができる蓄熱装置又は蓄熱システ

50

ムとすることができることになる。また、蓄熱槽内の油性物質の分散体が相変化の繰り返しにより崩壊した場合でも、蓄熱装置に取り付けられたラインミキサーを用いることで、再分散させることができる。

#### 【0090】

本発明はまた、相変化により蓄熱性を有する油性物質、水性媒体及び分散剤を必須とする蓄熱体を用いてなる蓄熱装置を含む蓄熱システムであって、上記蓄熱装置は、ラインミキサーが取り付けられたものである蓄熱システムでもある。上記蓄熱システムに用いられる蓄熱体としては特に限定されないが、本発明の製造方法により製造されてなるものであることが好ましい。このような形態とすることにより、上述の蓄熱システムと同様の効果を十分に発揮できることとなる。

10

#### 【0091】

本発明の蓄熱体は、蓄熱温度での流動性が高く、安定性や耐久性を有するものであり、凝固点を調整しやすく蓄熱効率が向上するか、又は、凝固温度と融解温度が近づくため、蓄熱時に凝固し易く放熱時の温度を低くすることを可能とし、かつ潜熱量が高められて蓄熱性能が向上するものである。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や蓄熱システムを構成する材料として優れたものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0092】

本発明の蓄熱体は、上述のような構成よりなり、金属存在下で使用すると安定であり、第3周期及び/又は第4周期の金属元素の存在下において安定性が向上するものであり、凝固/融解の繰り返しを行う熱貯蔵システム等に有効に利用することができるものである。このような蓄熱体を用いてなる蓄熱装置又は蓄熱システムは、冷暖房エネルギーの省力化や効率化、環境保護等の目的のために好適に用いることができ、また、分散剤水溶液における分散剤濃度を使用目的に合わせて調整することで、蓄熱体として利用しやすくなり耐久性が向上されるものである。また、蓄熱時の流動性が良くなることでシステムの運転が容易にできるので、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や蓄熱システムを構成する材料として優れたものである。

20

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0093】

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。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

30

#### 【0094】

##### 実施例1

容器にノニオン系界面活性剤としてポリオキシエチレン(エチレンオキサイド付加モル数20)ステアリルエーテル(日本油脂社製:ノニオンS-220)1.5部をイオン交換水48.0部に添加し溶解した水溶液と油性物質である灯油より蒸留したパラフィン(テトラデカン19.4質量%、ペンタデカン73.5質量%、ヘキサデカン6.9質量%、ヘプタデカン0.2質量%)50.0部にショ糖脂肪酸エステル(第一工業製薬社製:シュガーワックスA-10E)0.5部を溶解した液を投入した。攪拌機(特殊機化社製:TKホモミキサー)を用いて乳化し、パラフィンが分散した水分散体1を得た。

40

水分散体1の体積平均粒子径は、2.8 $\mu\text{m}$ であった。得られた水分散体にイオン交換水を加え油性物質の含有量を10質量%に調整した。そして酸化鉄(III)を1質量%添加し、これにより本発明にかかる蓄熱体1を得た。

得られた蓄熱体1について、4で油性物質の凝固を行い、12で融解を行う凝固/融解の繰り返しを250回行ったところ、油性物質の分離が見られず安定であり、流動性も良好であった。

#### 【0095】

50

## 実施例 2

実施例 1 で得た水分散体 1 に水道水を加えて油性物質の含有量を 10 質量% に調整し、分散体へ鉄テストピースを浸漬し、これにより本発明にかかる蓄熱体 2 を得た。

得られた蓄熱体 2 について、4 で油性物質の凝固を行い、12 で融解を行う凝固/融解の繰り返しを 700 回行った。鉄錆により蓄熱体が茶色に変色しているものの油性物質の分離が見られず安定であり、流動性も良好であった。

テスト後、蓄熱体 2 に存在する鉄含有量をプラズマ発光分析 (ICP 分析、Inductively Coupled Plasma: 堀場製作所社製、機種名 ULTIMA) により測定したところ 157 ppm であった。

【0096】

10

## 実施例 3

実施例 1 で得た水分散体 1 に鉄テストピースを浸漬した。これにより本発明にかかる蓄熱体 3 を得た。

得られた蓄熱体 3 について、4 で油性物質の凝固を行い、12 で融解を行う凝固/融解の繰り返しを 550 回行った。鉄錆により蓄熱体が茶色に変色しているものの油性物質の分離が見られず安定であり、流動性も良好であった。

テスト後、蓄熱体 3 に存在する鉄含有量をプラズマ発光分析 (ICP 分析、Inductively Coupled Plasma: 堀場製作所社製、機種名 ULTIMA) により測定したところ 176 ppm であった。

【0097】

20

## 比較例 1

実施例 1 で得た水分散体 1 にイオン交換水を加え油性物質の含有量を 10 質量% に調整した。これにより本発明にかかる比較蓄熱体 1 を得た。

得られた比較蓄熱体 1 について、4 で油性物質の凝固を行い、12 で融解を行う凝固/融解の繰り返しを行ったところ、100 回目で油性物質の分離が見られた。

【0098】

## 比較例 2

実施例 1 で得た水分散体 1 に鉄テストピースを浸漬しないで、4 で油性物質の凝固を行い、12 で融解を行う凝固/融解の繰り返しを行ったところ、380 回目で油性物質の分離が見られた。

30

【図面の簡単な説明】

【0099】

【図 1】本発明の製造方法における製造装置 1 を用いた実施の一形態を示した模式図である。

【図 2】本発明の製造方法における製造装置 11 を用いた実施の一形態を示した模式図である。

【図 3】従来の蓄熱材を製造する混合槽を示す模式図である。

【符号の説明】

【0100】

1 製造装置

40

2 槽

3 ラインミキサー

4、5、6 配管

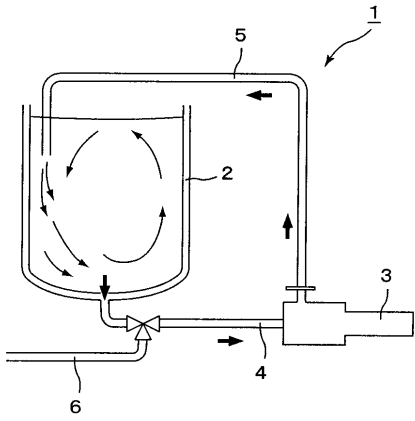
11 製造装置

12 槽

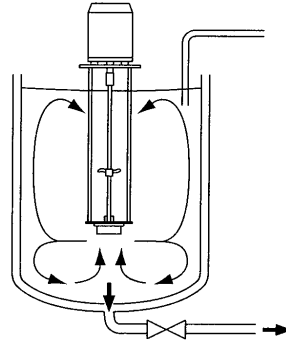
13 ラインミキサー

14、15、16 配管

【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】

