

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6598076号
(P6598076)

(45) 発行日 令和1年10月30日 (2019. 10. 30)

(24) 登録日 令和1年10月11日 (2019. 10. 11)

(51) Int. Cl.

F 1

C 0 9 K 5/06 (2006. 01)

F 2 5 D 3/00 (2006. 01)

F 2 8 D 20/02 (2006. 01)

C 0 9 K 5/06 J

C 0 9 K 5/06 A

C 0 9 K 5/06 Z

F 2 5 D 3/00 Z

F 2 8 D 20/02 D

請求項の数 12 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2016-191948 (P2016-191948)

(22) 出願日 平成28年9月29日 (2016. 9. 29)

(65) 公開番号 特開2017-78163 (P2017-78163A)

(43) 公開日 平成29年4月27日 (2017. 4. 27)

審査請求日 令和1年5月22日 (2019. 5. 22)

(31) 優先権主張番号 特願2015-205829 (P2015-205829)

(32) 優先日 平成27年10月19日 (2015. 10. 19)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 314012076

パナソニック I P マネジメント株式会社

大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号

(74) 代理人 100107641

弁理士 鎌田 耕一

(74) 代理人 100174779

弁理士 田村 康晃

(72) 発明者 町田 博宣

大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
ソニック株式会社内

(72) 発明者 鈴木 基啓

大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
ソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潜熱蓄冷材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水、

結晶性粉末、および

少なくとも1種の無機塩

を含み、

前記結晶性粉末は、1, 3 - ジエチル尿素であり、前記1, 3 - ジエチル尿素は、3重量%以上20重量%以下の濃度を有し、前記潜熱蓄冷材は、マイナス29.5度以上の凝固開始温度を有する、

潜熱蓄冷材。

【請求項 2】

前記1, 3 - ジエチル尿素は、3.72重量%以上の濃度を有する、

請求項1に記載の潜熱蓄冷材。

【請求項 3】

前記少なくとも1種の無機塩が、塩化ナトリウムを含む、

請求項1に記載の潜熱蓄冷材。

【請求項 4】

前記少なくとも1種の無機塩が、塩化カリウムを含む、

請求項1に記載の潜熱蓄冷材。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 種の無機塩が、塩化ナトリウムおよび塩化アンモニウムである、
請求項 1 に記載の潜熱蓄冷材。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 種の無機塩が、塩化カリウムおよび塩化アンモニウムである、
請求項 1 に記載の潜熱蓄冷材。

【請求項 7】

水、
結晶性粉末、および
少なくとも 1 種の無機塩
を含み、

10

前記結晶性粉末は、1, 3 - ジブチル尿素であり、
前記潜熱蓄冷材は、マイナス 29.5 度以上の凝固開始温度を有する、
潜熱蓄冷材。

【請求項 8】

前記 1, 3 - ジブチル尿素は、0.086 重量%以上 5.7 重量%以下の濃度を有する

、
請求項 7 に記載の潜熱蓄熱材。

【請求項 9】

前記少なくとも 1 種の無機塩が、塩化ナトリウムを含む、
請求項 7 に記載の潜熱蓄冷材。

20

【請求項 10】

前記少なくとも 1 種の無機塩が、塩化カリウムを含む、
請求項 7 に記載の潜熱蓄冷材。

【請求項 11】

前記少なくとも 1 種の無機塩が、塩化ナトリウムおよび塩化アンモニウムである、
請求項 7 に記載の潜熱蓄冷材。

【請求項 12】

前記少なくとも 1 種の無機塩が、塩化カリウムおよび塩化アンモニウムである、
請求項 7 に記載の潜熱蓄冷材。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本開示は生鮮食品等の保管・輸送の際に使用される潜熱蓄冷材に関する。この潜熱蓄冷材は蓄冷容器に充填され、予め冷凍庫で冷却して使用されるものである。

【背景技術】

【0002】

生産地から消費地まで一貫して低温・冷蔵・冷凍の状態を保ったまま流通させる仕組みをコールドチェーンという。今や生鮮品、冷凍食品に限らず、切り花、医薬品、電子部品等さまざまな分野で利用されているが、これまでの仕組みにはいくつかの課題があった。特に大きな課題としては、冷却装置にかかるエネルギーコスト、CO₂排出量の増大、荷さばき場における作業の過酷さ、異なる温度帯を管理する難しさ等が挙げられる。特に、冷蔵・冷凍トラックは冷却装置を備えている分、輸送コストが高くつくとともに、大型トラックが多く、小口輸送に向かないことが指摘されていた。一方、ドライアイスを使った輸送の場合、常温品との混載が可能でコストも低く抑えられるが、昇華温度であるマイナス 79 で積み込まれるため商品が凍結により劣化してしまうこと、一定温度を保てないこと、1 回限りの使い捨てであること、気化する際に CO₂ を発生させること等の問題を避けられなかった。

40

【0003】

これらの課題を解決する技術として、蓄熱材が期待され、一部実用化が始まっている。蓄熱材とは、熱または冷熱を物質内に蓄積し必要時に有効に熱の出入りを利用する材料で

50

ある。特に、主に物質の相変化に伴う発熱及び吸熱反応を利用したものを潜熱蓄熱材、さらに特に予め冷熱を蓄熱し必要時に放冷する場合を潜熱蓄冷材（以下、単に「蓄冷材」ともいう）と呼ぶが、蓄熱材、蓄冷材の明確な区別はない。潜熱蓄冷材のうち、無機塩、無機水和塩等の無機物系材料を蓄冷媒体としたものは、有機物系材料に比べて熱伝導率が大い、潜熱量が大い、体積変化が小さい、不燃性である等の利点があり、なかでも塩化ナトリウム水溶液は、さらに毒性がない、低反応性、入手容易、適度な溶解度があり、共晶温度が冷凍食品保存温度に近いという利点もある。従ってこれらの蓄冷材は、食品の冷蔵、配送時の保冷、化学・医薬品の冷蔵、食品工場等の冷却工程に特に好適に使用することができる。特許文献 1 には、塩化ナトリウムを利用し、融解温度を望み通りに調節できる潜熱蓄冷材が記載されている。

10

【0004】

蓄冷材は使用される温度域に応じて主に冷蔵用と冷凍用に区分されるが、冷凍用蓄冷材を利用すれば、ドライアイスの様に気化する際に CO_2 を放出することなく、低温やけどの危険もないため扱いが容易で、蓄冷材の冷却時以外は電気エネルギーが不要である。

【0005】

従来、冷凍用蓄冷材としては複数の電解質を溶解した水溶液があり、具体的には特許文献 2 に開示される、塩化ナトリウムと塩化アンモニウムの混合水溶液等が使われている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 11 - 35933 号公報

【特許文献 2】国際公開 2014 / 091938 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本開示は、前記従来の課題を解決するもので、 -10 以下の温度範囲の冷凍保存に適し、冷却に必要な電気エネルギーの削減を目的とした過冷却の小さい冷凍用蓄冷材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示は、

水、結晶性粉末および少なくとも 1 種の無機塩を含み、

前記結晶性粉末は、 25 において、濃度 $25\text{wt}\%$ である前記無機塩の水溶液に対する飽和濃度が $7.0\text{wt}\%$ 未満である化合物から構成され、

前記結晶性粉末の濃度が、 25 における前記無機塩の水溶液に対する飽和濃度を超える濃度である、

潜熱蓄冷材を提供する。

【発明の効果】

【0009】

本開示の潜熱蓄冷材によれば、 -10 以下の温度範囲の冷凍保存に適し、冷却に必要な電気エネルギーの削減を目的とした過冷却の小さい冷凍用蓄冷材を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図 1】本開示の実施形態に係る蓄冷材 A - 1 の示差走査熱量測定の結果を示す図である。

【図 2】従来技術の蓄冷材 C - 1 の示差走査熱量測定の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

特許文献 1 に記載の潜熱蓄冷材は、融解温度が -10 程度と高いため、吸熱ピークも

50

- 10 よりも高くなり、- 10 以下の冷凍保存には適していない、または過冷却が大きくなり、蓄冷（凝固）するにはおよそ - 40 まで冷却する必要があった。また、特許文献 2 に開示される、塩化ナトリウムと塩化アンモニウムの混合水溶液の構成では、過冷却が大きいため、蓄冷（凝固）するにはおよそ - 40 まで冷却する必要があった。過冷却とは、液体の冷却過程において、本来、相変化して固体となるべき温度になっても相変化が起こらず、液体のまま温度が下がる現象を指す。

【0012】

即ち、従来の冷凍用の蓄冷材である塩化ナトリウムに塩化アンモニウム等を混ぜた系では、冷熱を欲しい温度に対して 20 ~ 30 K も過分に冷やす必要があり、冷却にかかる電気エネルギーが過大となる課題があった。

10

【0013】

本開示の第 1 態様は、

水、結晶性粉末、および少なくとも 1 種の無機塩を含み、

前記結晶性粉末は、25 において、濃度 25 wt % である前記無機塩の水溶液に対する飽和濃度が 7.0 wt % 未満である化合物から構成され、

前記結晶性粉末の濃度が、25 における前記無機塩の水溶液に対する飽和濃度を上回る濃度である、

潜熱蓄冷材を提供する。

【0014】

第 1 態様の潜熱蓄冷材によれば、- 10 以下の冷凍保存に適した蓄冷材を - 29.5

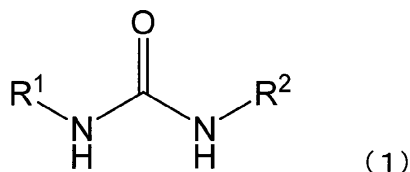
20

以上で蓄冷（凝固）することができる。すなわち、蓄冷のための冷却温度（凝固開始温度）の下限を - 40 近辺から - 29.5 以上まで上昇させ、結果として冷却に必要な電気エネルギーを大幅に削減することができる。

【0015】

本開示の第 2 態様において、例えば、第 1 態様に加えて、結晶性粉末が、下記式（1）で表される尿素誘導体から構成される、潜熱蓄冷材を提供する。第 2 態様によれば、凝固開始温度と融解開始温度の差を小さくすることができる。

【化 1】



30

（式中、 R^1 および R^2 は、同一または異なって炭素数 2 ~ 20 の炭化水素基を表す。）

【0016】

本開示の第 3 態様は、例えば、第 2 態様に加えて、 R^1 および R^2 が、同一または異なって、炭素数 2 ~ 6 のアルキル基または炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基である、潜熱蓄冷材を提供する。第 3 態様によれば、凝固開始温度と融解開始温度の差をより小さくすることができる。

【0017】

40

本開示の第 4 態様は、例えば、第 1 ~ 第 3 態様に加えて、結晶性粉末が、1, 3 - ジエチル尿素、1, 3 - ジブチル尿素、および 1, 3 - ジシクロヘキシル尿素からなる群から選ばれる 1 種以上の尿素誘導体から構成される、潜熱蓄冷材を提供する。第 4 態様によれば、凝固開始温度と融解開始温度の差をより小さくすることができる。

【0018】

本開示の第 5 態様は、例えば、第 1 ~ 第 4 態様に加えて、結晶性粉末が、1, 3 - ジエチル尿素または 1, 3 - ジブチル尿素から構成される、潜熱蓄冷材を提供する。第 5 態様によれば、凝固開始温度と融解開始温度の差をより小さくすることができる。

【0019】

本開示の第 6 態様は、例えば、第 1 ~ 第 5 態様のいずれか 1 つに加えて、無機塩が、塩

50

化ナトリウムを含む、潜熱蓄冷材を提供する。第6態様によれば、凝固開始温度と融解開始温度の差が小さく、 -18 以下の冷凍保存に適した蓄冷材を提供することができる。

【0020】

本開示の第7態様は、例えば、第1～第5態様のいずれか1つに加えて、無機塩が、塩化カリウムを含む、潜熱蓄冷材を提供する。第7態様によれば、凝固開始温度と融解開始温度の差が小さく、 -20 以上 -10 以下の冷凍保存に適した蓄冷材を提供することができる。

【0021】

本開示の第8態様は、例えば、第6態様または第7態様に加えて、塩化ナトリウムまたは塩化カリウム以外の無機塩として、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびハロゲン化アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、潜熱蓄冷材を提供する。第8態様によれば、凝固開始温度と融解開始温度の差をより小さくすることができ、結果として冷却に必要な電気エネルギーを大幅に削減することができる。

10

【0022】

本開示の第9態様は、例えば、第1～第5態様のいずれか1つに加えて、無機塩が、塩化ナトリウムおよび塩化アンモニウムである、潜熱蓄冷材を提供する。第9態様によれば、凝固開始温度と融解開始温度の差をより小さくすることができ、結果として冷却に必要な電気エネルギーを大幅に削減することができる。

【0023】

本開示の第10態様は、例えば、第1～第5態様のいずれか1つに加えて、無機塩が、塩化カリウムおよび塩化アンモニウムである、潜熱蓄冷材を提供する。第10態様によれば、凝固開始温度と融解開始温度の差をより小さくすることができ、結果として冷却に必要な電気エネルギーを大幅に削減することができる。

20

【0024】

以下、本開示の実施形態について図面を参照しながら説明する。なお、以下の説明は本開示の一例に関するものであり、本開示はこれらによって限定されるものではない。

【0025】

本開示の潜熱蓄冷材は、水と、結晶性粉末と、少なくとも1種の無機塩とを含み、前記結晶性粉末は、 25 において、濃度 $25\text{ wt}\%$ である前記無機塩の水溶液に対する飽和濃度が $7.0\text{ wt}\%$ 未満である化合物から構成され、前記結晶性粉末の潜熱蓄冷材における濃度は、少なくとも、 25 における前記無機塩の水溶液に対する（結晶性粉末の）飽和濃度を超える濃度に設定されている。過冷却防止剤として使用される結晶性粉末は、毒性がなく、購入が安価で取り扱いが容易なものがよい。結晶性粉末は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0026】

本開示の潜熱蓄冷材は、過冷却防止剤である結晶性粉末を含む。結晶性粉末は、無機塩の水溶液に対して溶解性が低い化合物（以下、低溶解性化合物ともいう）から構成される。本開示において、「無機塩の水溶液に対して溶解性の低い」とは、 25 下で、濃度 $25\text{ wt}\%$ である無機塩（好適には、塩化ナトリウム $15\text{ wt}\%$ と塩化アンモニウム $10\text{ wt}\%$ とのみを含む水溶液）の水溶液に対する対象化合物の飽和濃度が $7.0\text{ wt}\%$ 未満であること、すなわち、前記無機塩水溶液に対象化合物を $7.0\text{ wt}\%$ 添加した場合には対象化合物が溶解しきれず、残存粉末が見られる程度の溶解性を意味する。低溶解性化合物としては、 25 下で、濃度 $25\text{ wt}\%$ である無機塩（好適には、塩化ナトリウム $15\text{ wt}\%$ と塩化アンモニウム $10\text{ wt}\%$ とのみを含む水溶液）の水溶液に対する対象化合物の飽和濃度が $5.0\text{ wt}\%$ 未満のものが望ましく、 $4.0\text{ wt}\%$ 未満のものがより望ましい。

40

【0027】

本開示の潜熱蓄冷材における結晶性粉末の含有量（総量）は、 25 における濃度 $25\text{ wt}\%$ である無機塩水溶液（好適には、塩化ナトリウム $15\text{ wt}\%$ と塩化アンモニウム $10\text{ wt}\%$ とのみを含む水溶液）に対する飽和濃度を超える量が望ましい。飽和濃度を上回

50

る結晶性粉末を添加することにより、25 において溶解しきれない粉末が残存する。冷却に伴い、溶解していた結晶性成分が残存粉末を核として速やかに析出する。析出した結晶を擬似核として無機塩水溶液の結晶化が促進される結果、凝固点が上昇する。結晶性粉末の濃度の上限は、特に限定されないが、過冷却防止剤の溶解量が多いと、潜熱量が低下する、融点が低下する等の弊害を生じる場合が多いため、10.0 wt % 以下が望ましく、9.0 wt % 以下がより望ましく、8.0 wt % 以下がさらに望ましい。

【0028】

本開示の実施形態において、結晶性粉末は、可能な限り少ない（結晶性粉末の）添加量で、無機塩の水溶液から析出する現象が発現する性質を有する。

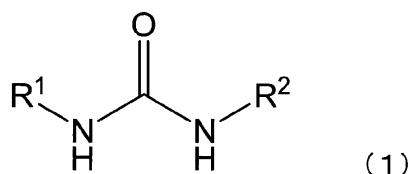
【0029】

本開示において、「溶解度」は、ある溶質が一定の量の溶媒に溶ける限界量をいい、一定温度で、溶媒100 gに溶ける溶質の質量（g）等で表す。例えば、溶媒を水として、25 における水100 gに溶ける溶質の質量（g）を表す。また、本開示において、「飽和濃度」は、溶質が溶解度まで溶けている水溶液の濃度をいう。溶媒100 gに溶質が溶ける限界量が20 gの場合、溶解度は20 g、飽和濃度は16.7 wt %である。

【0030】

結晶性粉末を構成する低溶解性化合物としては、下記式（1）で表される尿素誘導体が望ましい。

【化2】



（式中、 R^1 および R^2 は、同一または異なって炭素数2～20の炭化水素基を表す。）

【0031】

尿素誘導体はアミド結合を持ち、その二重結合性ゆえに平面構造を取るため、結晶性が高い。また、溶解性を顕著に下げる効果をもつ疎水性基 R^1 、 R^2 の作用により、冷却に伴う結晶の生成確率が高く、析出速度が大きいため、無機塩水溶液の結晶化促進に適している。従って、凝固点がより確実に上昇する。さらに、 R^1 と R^2 は同一である場合、対称性も加わり、結晶性がより良くなる点から、望ましい。

【0032】

式（1）の R^1 および R^2 の炭素数2～20の炭化水素基としては、炭素数2～20の脂肪族炭化水素基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基（アリール基）が挙げられ、炭素数2～20の脂肪族炭化水素基が望ましい。炭素数2～20の脂肪族炭化水素基としては、炭素数2～20の飽和脂肪族炭化水素基が望ましく、炭素数2～20のアルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基がより望ましく、炭素数2～10のアルキル基または炭素数3～10のシクロアルキル基がさらに望ましく、炭素数2～6のアルキル基または炭素数3～6のシクロアルキル基が特に望ましい。

【0033】

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、2-メチルプロピル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0034】

R^1 および R^2 の炭化水素基は、置換基で置換されていてもよいが、無置換であることが望ましい。置換基としては、特に限定されないが、炭素数1～6の直鎖状または分岐状のアルキル基が挙げられる。前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル

10

20

30

40

50

基、イソプロピル基、*n*-ブチル基等が挙げられる。

【0035】

結晶性粉末は、1,3-ジエチル尿素、1,3-ジブチル尿素、および1,3-ジシクロヘキシル尿素からなる群から選ばれる1種以上の尿素誘導体から構成されることが望ましく、1,3-ジエチル尿素または1,3-ブチル尿素から構成されることがより望ましい。1,3-ジエチル尿素は無機塩水溶液に対する溶解度が低く、少なくとも1種の無機塩を含む水溶液の無機塩濃度が10~30wt%の場合、常温での無機塩水溶液に対する溶解度は10wt%以下である。溶解度が低いほど過冷却防止剤である結晶性粉末の添加量が少なく済み、材料コストを抑制することができる。

【0036】

結晶性粉末として1,3-ジエチル尿素が含まれる場合、その含有量(総量)は、潜熱蓄冷材全体に対して、3wt%以上20wt%以下が望ましく、3wt%以上15wt%以下がより望ましく、3wt%以上10wt%以下がさらに望ましい。

【0037】

結晶性粉末の添加量は、使用温度範囲の上限温度付近で飽和濃度を僅かに超えて残存粉末が残る添加量であり、これによって冷却に伴い、溶融していた結晶性成分が残存粉末を核として速やかに析出する。析出した結晶を擬似核として無機塩水溶液の結晶化が促進される。

【0038】

本開示の結晶製粉末は、式(1)の尿素誘導体以外の化合物から構成される結晶性粉末を含んでも構わない。

【0039】

本開示の潜熱蓄冷材において、無機塩の含有量(総量)は、潜熱蓄冷材に含まれる水の総重量(100wt%)に対して、10wt%以上67wt%以下であり、望ましくは15wt%以上60wt%以下であり、より望ましくは20wt%以上50wt%以下である。無機塩の濃度が10wt%以上67wt%以下であると、潜熱量と融解温度の観点で蓄冷材として望ましいものとなる。含有量が67wt%を越えると、潜熱量が大きく低下して210J/g以上を確保できない。また、融解温度が-30以下に低下し、冷凍用途として不適切になる。無機塩の純度は特に限定されないが、通常90%以上が用いられる。

【0040】

無機塩の含有量(総量)は、蓄冷材全体に対して、9wt%以上65wt%以下が望ましく、12wt%以上60wt%以下がより望ましく、15wt%以上50wt%以下がさらに望ましい。

【0041】

本開示の潜熱蓄冷材において、無機塩は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、およびハロゲン化アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが望ましい。アルカリ金属塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム等が挙げられる。アルカリ土類金属塩としては、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム等が挙げられる。-18以下で冷凍保存するためには塩化ナトリウム(主剤)と塩化アンモニウム(副剤)の組み合わせがより望ましい。-20以上-10以下で冷凍保存するためには塩化カリウム(主剤)と塩化アンモニウム(副剤)の組み合わせがより望ましい。本開示の実施形態にかかる潜熱蓄冷材において、副剤の含有量は、主剤の含有量より少ない。

【0042】

本開示の潜熱蓄冷材には、尿素誘導体以外の過冷却防止剤を添加してもよい。使用される過冷却防止剤は、特に限定されないが、ゼオライト、シリカゲル等の多孔体等の、安価で入手容易な工業製品が望ましい。これらは、単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0043】

さらに、本開示の潜熱蓄冷材は、公知の各種添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、粘度調整剤、整泡剤、酸化防止剤、脱泡剤、砥粒、充填剤、顔料、染料、着色剤、増粘剤（ゲル化剤）、界面活性剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、耐熱安定剤、粘着付与剤、硬化触媒、安定剤、シランカップリング剤、ワックス等の公知のものが使用できる。増粘剤としては、漏洩時の安全性向上の点から、ポリビニルアルコール系増粘剤、セルロース系増粘剤、多糖類系増粘剤等が挙げられ、これらは単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらの各種添加剤は、本開示の目的を阻害しない限り、特にその種類および使用量を限定するものではない。

【0044】

本実施形態に係る潜熱蓄冷材における融解開始温度（以下、融解開始点ともいう）、吸熱ピーク、凝固開始温度（以下、凝固開始点ともいう）は、JIS K 7121（2012）に準じて示差走査熱量測定（DSC）によって測定できる。示差走査熱量測定には、公知の示差走査熱量計を使用できる。示差走査熱量計としては、例えば、Perkin Elmer Japan社の入力補償型ダブルファーンネスDSC 8500を使用できる。測定条件は、後記する実施例に記載のとおりである。測定結果から、図1に示されるように、凝固開始点103、融解開始点104、吸熱ピーク105を特定することができる。吸熱ピークとは、示差走査熱量測定（DSC）の測定結果において、熱量変化によりベースラインから下に凸の形状の下至点として現れるピークのことを意味し、ピークが複数ある場合はすべてのピークの平均値を意味する。図1では、示差走査熱量測定の降温曲線101を破線で示し、示差走査熱量測定の昇温曲線102を実線で示す。

【0045】

本実施形態に係る塩化ナトリウムを主剤とする潜熱蓄冷材における融解開始温度は、 -27 以上 -22 以下の範囲にあることが望ましい。本実施形態に係る塩化ナトリウムを主剤とする潜熱蓄冷材における融解時の吸熱ピークは、 -25 以上 -20 以下の範囲にあることが望ましい。本実施形態に係る塩化ナトリウムを主剤とする潜熱蓄冷材における凝固開始温度は、 -29.5 以上融解開始温度未満の範囲にあることが望ましい。

【0046】

本実施形態に係る塩化カリウムを主剤とする潜熱蓄冷材における融解開始温度は、 -21 以上 -16 以下の範囲にあることが望ましい。本実施形態に係る塩化カリウムを主剤とする潜熱蓄冷材における融解時の吸熱ピークは、 -19 以上 -14 以下の範囲にあることが望ましい。本実施形態に係る塩化カリウムを主剤とする潜熱蓄冷材における凝固開始温度は、 -25 以上融解開始温度未満の範囲にあることが望ましい。

【0047】

本実施形態に係る塩化ナトリウムを主剤とする潜熱蓄冷材において、融解開始温度と凝固開始温度の差は、 7 以内であることが望ましく、 6 以内であることがより望ましく、 5 以内であることがさらに望ましい。

【0048】

本実施形態に係る塩化カリウムを主剤とする潜熱蓄冷材において、融解開始温度と凝固開始温度の差は、 7 以内であることが望ましい。

【0049】

本実施形態に係る塩化ナトリウムを主剤とする潜熱蓄冷材としては、冷却（蓄冷）時には -29.5 以上で結晶（固相）化し、放熱（放冷）時には -27 以上 -22 以下に融解開始温度を持つものが特に望ましい。

【0050】

本実施形態に係る塩化カリウムを主剤とする潜熱蓄冷材としては、冷却（蓄冷）時には -25 以上で結晶（固相）化し、放熱（放冷）時には -21 以上 -16 以下に融解開始温度を持つものが特に望ましい。

【0051】

本実施形態に係る塩化ナトリウムを主剤とする潜熱蓄冷材および塩化カリウムを主剤とする潜熱蓄冷材において、潜熱量は、 210 J/g 以上が望ましく、 220 J/g 以上が

10

20

30

40

50

より望ましく、 230 J/g 以上がさらに望ましい。上限は、特に限定されないが、 330 J/g 以下であってもよい。潜熱量は、JIS K 7122 (2012) に準じて示差走査熱量測定 (DSC) により測定できる。示差走査熱量測定には、公知の示差走査熱量計を使用できる。示差走査熱量計としては、例えば、Perkin Elmer Japan社の入力補償型ダブルファーンレスDSC 8500を用いて測定できる。測定条件は、後記する実施例に記載のとおりである。

【0052】

潜熱蓄冷材の製造方法は特に限定されないが、例えば、容器に入れた純水またはイオン交換水に、無機塩を徐々に攪拌しながら所定量まで投入し、十分混合した後、本実施形態に係る結晶性粉末を徐々に攪拌しながら所定量まで投入し、他の添加剤もこれと同時にまたはこの前後で添加し、混合および/または攪拌する方法；予め無機塩と添加剤を混合しておき、純水またはイオン交換水に注入し、最後に増粘剤と結晶性粉末を添加する方法等がある。なお、無機塩、結晶性粉末、および他の添加剤の投入順序は任意であり、かつ、溶解を促進するために一定温度まで加熱することも可能である。加熱する際には溶質が分解する等の不具合が生じないように注意する必要がある。例えば、結晶性粉末に尿素誘導体を使う場合には、 $60 \sim 80$ 以上の温度において長時間加熱すると、尿素が分解してアンモニアが発生する可能性があるため、加熱温度は 60 未満が望ましい。

【0053】

蓄冷材の形態は特に限定されないが、通常は、上述で作製した蓄冷材を耐食性に優れた金属または樹脂材料に封入する形態となる。また形状としては、塊状、板状、シート状等がある。内容積に対して表面積の割合を増やした方が、蓄冷、放冷の応答性は向上する。冷凍庫で蓄冷した後に蓄冷材が配置される場所としては、輸送・保管用のボックスあるいはコンテナ等の容器内等が考えられる。

【0054】

使用環境としては、常温以下を保つことが望ましい。冷凍用であるため、一般的には冷凍庫と常温の間を周期的に繰り返すことになり、 40 以上の高温環境下に長時間曝されることはまずないが、結晶性粉末に尿素誘導体を用いた場合、仮に 60 以上に長時間放置されると、尿素の一部が分解されてアンモニアが発生する可能性がある。

【実施例】

【0055】

以下に、実施例により本開示の蓄冷材をより詳細に説明する。ただし、本開示は、以下の実施例に限定されない。

【0056】

本開示の塩化ナトリウムを主剤とする潜熱蓄冷材の評価基準を以下に示す。潜熱蓄冷材について、 -18 以下の温度範囲の冷凍保存用途として、吸熱ピークは -25 以上 -20 以下であることが求められる。また、吸熱ピークとの関係から、融解開始温度は -27 以上 -22 以下であることが望ましい。さらに、蓄冷のために必要な電気エネルギー、引いては冷却コストを抑制するため、凝固開始温度は -40 よりもできるだけ高いことが求められ、 -29.5 以上が望ましい。さらにまた、潜熱量は、実用性の観点から、 210 J/g 以上が求められる。融解開始温度、吸熱ピーク、凝固開始温度、および潜熱量の測定にはPerkin Elmer Japan社の入力補償型ダブルファーンレスDSC 8500を用いた。

< 凝固開始温度の評価基準 >

： -29.5 以上

× : -29.5 未満

< 吸熱ピークの評価基準 >

： -25.0 以上 -20.0 以下

× : -25.0 未満または -20.0 より高い

< 融解開始温度の評価基準 >

： -27.0 以上 -22.0 以下

× : - 2 7 . 0 未満または - 2 2 . 0 より高い
< 潜熱量の評価基準 >
: 2 1 0 J / g 以上
× : 2 1 0 J / g 未満

以上の評価結果を総合的に評価し、凝固開始温度と融解開始温度と差が7 以内であり、冷凍用蓄冷材として適合するものについては総合評価として「 」とし、適合しないものについては「 × 」とした。

【 0 0 5 7 】

[実施例 1 および比較例 1 ~ 6]

塩化ナトリウム 1 5 w t %、塩化アンモニウム 1 0 w t % の水溶液に対して、結晶性粉末として 1 , 3 - ジエチル尿素を下記表 1 に示す量で添加し、攪拌均一混合し、潜熱蓄冷材を得た。塩化ナトリウム 1 5 w t % および塩化アンモニウム 1 0 w t % のみを含む水溶液に対する、2 5 における 1 , 3 - ジエチル尿素の飽和濃度は、3 . 0 w t % である。

得られた潜熱蓄冷材 A - 1 および C - 1 ~ C - 6 について、融解開始温度、吸熱ピーク、凝固開始温度、および潜熱量を、示差走査熱量計（入力補償型ダブルファーンネス D S C 8 5 0 0、Perkin Elmer Japan 社）を用いて以下の条件で測定した。A - 1 および C - 1 ~ C - 6 の結果を表 1 に示す。また、蓄冷材 A - 1 の D S C 結果を図 1 に、蓄冷材 C - 1 の D S C 結果を図 2 に示す。

D S C のプログラム：降温速度 1 / 分 - 5 0 で 1 0 分保持 昇温速度 1 / 分 1 0

【 0 0 5 8 】

10

20

【表 1】

組成	水 (g)	無機塩		結晶性粉末		示差走査熱量測定結果						総合評価		
		NaCl (g)	NH ₄ Cl (g)	1,3-ジエチル尿素		融解開始点		吸熱ピーク		凝固開始点				
				(mmol)	(mg)	(°C)	評価	(°C)	評価	(°C)	評価		潜熱量 (J/g)	評価
C-1	0.75	0.15	0.10	0.00	0.0	-24.0	○	-21.5	○	-40.0	×	254.0	○	×
C-2	0.75	0.15	0.10	0.01	1.3	-25.0	○	-20.7	○	-43.0	×	237.0	○	×
C-3	0.75	0.15	0.10	0.06	6.4	-24.0	○	-20.9	○	-42.0	×	241.0	○	×
C-4	0.75	0.15	0.10	0.17	19.3	-24.0	○	-21.0	○	-43.0	×	248.7	○	×
C-5	0.75	0.15	0.10	0.22	25.8	-24.0	○	-21.0	○	-42.0	×	230.2	○	×
C-6	0.75	0.23	0.00	0.00	0.0	-21.0	×	-18.2	×	-37.0	×	267.0	○	×
A-1	0.75	0.15	0.10	0.33	38.7	-24.0	○	-21.3	○	-28.5	○	233.1	○	○

【0059】

潜熱蓄冷材 A - 1 (実施例 1) は、結晶性粉末である 1, 3 - ジエチル尿素を 0.33 mmol 含み、融解開始温度が -27.0 以上 -22.0 以下の範囲にあり、吸熱ピークが -25.0 以上 -20.0 以下の範囲にあり、凝固開始温度が -29.5 以上、また、潜熱量が 230 J/g 以上であることから、全ての評価基準に適合しており、
-18 以下の温度範囲の冷凍保存向けの用途に望ましい。蓄冷材 A - 1 の示差走査熱量測定の結果を図 1 に示す。

【0060】

潜熱蓄冷材 C - 1 は、従来の蓄冷材組成 (国際公開 2014/091938 号の図 5 の G2) である塩化ナトリウム 15 wt % および塩化アンモニウム 10 wt % を含む水溶液であり、結晶性粉末を含んでおらず、融解開始温度が -24.0、吸熱ピークが -21.5 であり、潜熱量も 254 J/g と高いが、凝固開始点が -40.0 と低く、凝固開始温度と融解開始温度の差が大きかった。蓄冷材 C - 1 の示差走査熱量測定の結果を図 2 に示す。

【0061】

10

20

30

40

50

潜熱蓄冷材 C - 2 は、1, 3 - ジエチル尿素を 0.01 mmol 含み、融解開始温度が - 25.0、吸熱ピークが - 20.7、潜熱量が 237 J/g であるが、凝固開始点が - 43.0 と低く、凝固開始温度と融解開始温度の差が大きかった。

【0062】

潜熱蓄冷材 C - 3 は、1, 3 - ジエチル尿素を 0.06 mmol 含み、融解開始温度が - 24.0、吸熱ピークが - 20.9、潜熱量が 241 J/g であるが、凝固開始点が - 42.0 と低く、凝固開始温度と融解開始温度の差が大きかった。

【0063】

潜熱蓄冷材 C - 4 は、1, 3 - ジエチル尿素を 0.17 mmol 含み、融解開始温度が - 24.0、吸熱ピークが - 21.0、潜熱量が 249 J/g であるが、凝固開始点が - 43.0 と低く、凝固開始温度と融解開始温度の差が大きかった。

10

【0064】

潜熱蓄冷材 C - 5 は、1, 3 - ジエチル尿素を 0.22 mmol 含み、融解開始温度が - 24.0、吸熱ピークが - 21.0、潜熱量が 230 J/g であるが、凝固開始点が - 42.0 と低く、凝固開始温度と融解開始温度の差が大きかった。

【0065】

潜熱蓄冷材 C - 6 は、塩化アンモニウムおよび結晶性粉末を含んでおらず、塩化ナトリウム 23 wt % 水溶液からなるが、融解開始温度が - 21.0、吸熱ピークが - 18.2 と評価基準に適合せず、凝固開始温度も - 37.0 と低く、凝固開始温度と融解開始温度の差が大きかった。

20

以上の評価から、蓄冷材組成としては A - 1 が望ましい結果を示した。

【0066】

[実施例 2 ~ 7]

塩化アンモニウムと 1, 3 - ジエチル尿素の配合量を表 2 に記載される量に変更する以外は、実施例 1 と同様にして、潜熱蓄冷材 A - 2 ~ A - 7 を作製した。潜熱蓄冷材 A - 2 ~ A - 7 は、A - 1 と同様に、望ましい結果を示した。結果を表 2 に示す。

【0067】

【表 2】

組成	水 (g)	無機塩		結晶性粉末		示差走査熱量測定結果								総合評価
		NaCl (g)	NH ₄ Cl (g)	1,3-ジエチル尿素 (mmol)	1,3-ジエチル尿素 (mg)	融解開始点 (°C)	評価	吸熱ピーク (°C)	評価	凝固開始点 (°C)	評価	潜熱量 (J/g)	評価	
A-2	0.75	0.15	0.10	0.44	51.6	-23.1	○	-21.1	○	-27.0	○	244.6	○	
A-3				0.55	64.5	-23.2	○	-21.5	○	-28.5	○	249.8	○	
A-4				0.33	38.7	-23.3	○	-21.6	○	-28.0	○	254.1	○	
A-5				0.33	38.7	-23.4	○	-21.6	○	-27.0	○	251.6	○	
A-6				0.33	38.7	-23.4	○	-21.5	○	-28.0	○	246.8	○	
A-7				0.33	38.7	-23.3	○	-21.5	○	-29.5	○	243.2	○	

【0068】

潜熱蓄冷材 A - 2 は、1, 3 - ジエチル尿素を 0.44 mmol 含み、潜熱蓄冷材 A - 3 は、1, 3 - ジエチル尿素を 0.55 mmol 含む。潜熱蓄冷材 A - 2 ~ A - 3 は、融解開始温度が - 27.0 以上 - 22.0 以下の範囲にあり、吸熱ピークが - 25.0 以上 - 20.0 以下の範囲にあり、凝固開始温度が - 29.5 以上、また、潜熱量が 230 J/g 以上であることから、全ての評価基準に適合しており、- 18 以下の温度範囲の冷凍保存向けの用途に望ましい。

【0069】

潜熱蓄冷材 A - 4 は、塩化ナトリウム 15 wt %、塩化アンモニウム 6 wt % の水溶液に対して、1, 3 - ジエチル尿素を 0.33 mmol 含み、融解開始温度が - 27.0 以上 - 22.0 以下の範囲にあり、吸熱ピークが - 25.0 以上 - 20.0 以下の範囲にあり、凝固開始温度が - 29.5 以上、また、潜熱量が 230 J/g 以上であることから、全ての評価基準に適合しており、- 18 以下の温度範囲の冷凍保存向けの用途に望ましい。

【0070】

潜熱蓄冷材 A - 5 は、塩化ナトリウム 15 wt %、塩化アンモニウム 8 wt % の水溶液

10

20

30

40

50

に対して、1, 3 - ジエチル尿素を 0.33 mmol 含み、融解開始温度が -27.0 以上 -22.0 以下の範囲にあり、吸熱ピークが -25.0 以上 -20.0 以下の範囲にあり、凝固開始温度が -29.5 以上、また、潜熱量が 230 J/g 以上であることから、全ての評価基準に適合しており、-18 以下の温度範囲の冷凍保存向けの用途に望ましい。

【0071】

潜熱蓄冷材 A - 6 は、塩化ナトリウム 15 wt %、塩化アンモニウム 12 wt % の水溶液に対して、1, 3 - ジエチル尿素を 0.33 mmol 含み、融解開始温度が -27.0 以上 -22.0 以下の範囲にあり、吸熱ピークが -25.0 以上 -20.0 以下の範囲にあり、凝固開始温度が -29.5 以上、また、潜熱量が 230 J/g 以上であることから、全ての評価基準に適合しており、-18 以下の温度範囲の冷凍保存向けの用途に望ましい。

10

【0072】

潜熱蓄冷材 A - 7 は、塩化ナトリウム 15 wt %、塩化アンモニウム 14 wt % の水溶液に対して、1, 3 - ジエチル尿素を 0.33 mmol 含み、融解開始温度が -27.0 以上 -22.0 以下の範囲にあり、吸熱ピークが -25.0 以上 -20.0 以下の範囲にあり、凝固開始温度が -29.5 以上、また、潜熱量が 230 J/g 以上であることから、全ての評価基準に適合しており、-18 以下の温度範囲の冷凍保存向けの用途に望ましい。

【0073】

20

[実施例 8 ~ 12 および比較例 7 ~ 14]

結晶性粉末の種類および配合量を表 3 に記載される量に変更する以外は、実施例 1 と同様にして、潜熱蓄冷材 A - 8 ~ A - 12 および C - 7 ~ C - 14 を作製した。得られた潜熱蓄冷材について、実施例 1 と同様の方法で特性を評価した。結果を表 3 に示す。塩化ナトリウム 15 wt % および塩化アンモニウム 10 wt % のみを含む水溶液に対する、25 における 1, 3 - ジブチル尿素の飽和濃度は、0.08 wt % 未満であり、1, 3 - ジシクロヘキシル尿素の飽和濃度は、7.0 wt % 未満である。潜熱蓄冷材 C - 7 ~ C - 14 に用いた添加剤の化合物は、塩化ナトリウムおよび塩化アンモニウムのみを含む水溶液に対する溶解性が高く、表 3 に記載された潜熱蓄冷材 C - 7 ~ C - 14 における該化合物の添加量は、25 において、塩化ナトリウムおよび塩化アンモニウムのみを含む水溶液に対する飽和濃度未満であった。

30

【0074】

【 表 3 】

組成	水 (g)	無機塩		結晶性粉末				示差走査熱量測定結果						総合 評価	
		NaCl (g)	NH ₄ Cl (g)	添加剤	(mmol)	(mg)	融解開始点 (°C)	評価	吸熱ピーク (°C)	評価	凝固開始点 (°C)	評価	潜熱量 (J/g)		評価
C-7	0.75	0.15	0.10	N-メチル尿素	0.33	25.0	-24.7	○	-22.2	○	-42.0	×	226.1	○	×
C-8				1,1-ジメチル尿素		29.0	-23.7	○	-21.6	○	-43.0	×	249.2	○	×
C-9				1,3-ジメチル尿素		29.0	-24.6	○	-22.4	○	-41.0	×	217.7	○	×
C-10				N-エチル尿素		29.0	-29.0	×	-22.5	○	-42.5	×	248.5	○	×
C-11				ヒドロキシ尿素		25.0	-24.5	○	-22.8	○	-41.0	×	249.4	○	×
C-12				カルバミン酸エチル		30.0	-23.6	○	-21.9	○	-42.0	×	254.5	○	×
C-13				アセトアミド		20.0	-28.0	×	-22.9	○	-43.0	×	228.6	○	×
C-14				尿素		20.0	-26.5	○	-23.1	○	-41.0	×	260.3	○	×
A-8				1,3-ジブチル尿素		57.0	-23.2	○	-21.4	○	-28.5	○	259.2	○	○
A-9				1,3-ジブチル尿素		17.2	-22.9	○	-21.2	○	-27.0	○	254.2	○	○
A-10				1,3-ジブチル尿素		1.72	-23.1	○	-21.3	○	-26.0	○	262.0	○	○
A-11				1,3-ジブチル尿素		0.86	-23.1	○	-21.5	○	-27.0	○	260.1	○	○
A-12	1,3-ジシクロヘキシル尿素	75.0	-22.7	○	-20.9	○	-28.0	○	224.2	○	○				

【 0 0 7 5 】

潜熱蓄冷材 C - 7 は、N - メチル尿素を 0 . 3 3 m m o l 含み、融解開始温度が - 2 4 . 7 、吸熱ピークが - 2 2 . 2 、潜熱量が 2 2 6 . 1 J / g であるが、凝固開始温度が - 4 2 . 0 と低く、凝固開始温度と融解開始温度の差が大きかった。

【 0 0 7 6 】

潜熱蓄冷材 C - 8 は、1 , 1 - ジメチル尿素を 0 . 3 3 m m o l 含み、融解開始温度が - 2 3 . 7 、吸熱ピークが - 2 1 . 6 、潜熱量が 2 4 9 . 2 J / g であるが、凝固開始温度が - 4 3 . 0 と低く、凝固開始温度と融解開始温度の差が大きかった。

【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

50

潜熱蓄冷材 C - 9 は、1, 3 - ジメチル尿素を 0.33 mmol 含み、融解開始温度が - 24.6、吸熱ピークが - 22.4、潜熱量が 217.7 J/g であるが、凝固開始温度が - 41.0 と低く、凝固開始温度と融解開始温度の差が大きかった。

【0078】

潜熱蓄冷材 C - 10 は、N - エチル尿素を 0.33 mmol 含み、融解開始温度が - 29.0 と評価基準に適合せず、吸熱ピークが - 22.5、潜熱量が 248.5 J/g であるが、凝固開始温度が - 42.5 と低く、凝固開始温度と融解開始温度の差が大きかった。

【0079】

潜熱蓄冷材 C - 11 は、ヒドロキシ尿素を 0.33 mmol 含み、融解開始温度が - 24.5、吸熱ピークが - 22.8、潜熱量が 249.4 J/g であるが、凝固開始温度が - 41.0 と低く、凝固開始温度と融解開始温度の差が大きかった。

【0080】

潜熱蓄冷材 C - 12 は、カルバミン酸エチルを 0.33 mmol 含み、融解開始温度が - 23.6、吸熱ピークが - 21.9、潜熱量が 254.5 J/g であるが、凝固開始温度が - 42.0 と低く、凝固開始温度と融解開始温度の差が大きかった。

【0081】

潜熱蓄冷材 C - 13 は、アセトアミドを 0.33 mmol 含み、融解開始温度が - 28.0 と評価基準に適合せず、吸熱ピークが - 22.9、潜熱量が 228.6 J/g であるが、凝固開始温度が - 43.0 と低く、凝固開始温度と融解開始温度の差が大きかった。

【0082】

潜熱蓄冷材 C - 14 は、尿素を 0.33 mmol 含み、融解開始温度が - 26.5、吸熱ピークが - 23.1、潜熱量が 260.3 J/g であるが、凝固開始温度が - 41.0 と低く、凝固開始温度と融解開始温度の差が大きかった。

【0083】

潜熱蓄冷材 A - 8 は、1, 3 - ジブチル尿素を 0.33 mmol 含み、潜熱蓄冷材 A - 9 は、1, 3 - ジブチル尿素を 0.1 mmol 含み、潜熱蓄冷材 A - 10 は、1, 3 - ジブチル尿素を 0.01 mmol 含み、潜熱蓄冷材 A - 11 は、1, 3 - ジブチル尿素を 0.005 mmol 含む。潜熱蓄冷材 A - 8 ~ A - 11 は、融解開始温度が - 27.0 以上 - 22.0 以下の範囲にあり、吸熱ピークが - 25.0 以上 - 20.0 以下の範囲にあり、凝固開始温度が - 29.5 以上、また、潜熱量が 230 J/g 以上であることから、全ての評価基準に適合しており、- 18 以下の温度範囲の冷凍保存向けの用途に望ましい。

【0084】

潜熱蓄冷材 A - 12 は、1, 3 - ジシクロヘキシル尿素を 0.33 mmol 含み、融解開始温度が - 27.0 以上 - 22.0 以下の範囲にあり、吸熱ピークが - 25.0 以上 - 20.0 以下の範囲にあり、凝固開始温度が - 29.5 以上、また、潜熱量が 220 J/g 以上であることから、全ての評価基準に適合しており、- 18 以下の温度範囲の冷凍保存向けの用途に望ましい。

【0085】

次に、本開示の塩化カリウムを主剤とする潜熱蓄冷材の評価基準を以下に示す。潜熱蓄冷材について、- 20 以上 - 10 以下の温度範囲の冷凍保存用途として、吸熱ピークは - 19 以上 - 14 以下であることが求められる。また、吸熱ピークとの関係から、融解開始温度は - 21 以上 - 16 以下であることが望ましい。さらに、蓄冷のために必要な電気エネルギー、引いては冷却コストを抑制するため、凝固開始温度は - 40 よりもできるだけ高いことが求められ、- 25 以上が望ましい。さらにまた、潜熱量は、実用性の観点から、210 J/g 以上が求められる。融解開始温度、吸熱ピーク、凝固開始温度、および潜熱量の測定には Perkin Elmer Japan 社の入力補償型ダブルファーンズ DSC 8500 を用いた。

10

20

30

40

50

< 凝固開始温度の評価基準 >

: - 25.0 以上

× : - 25.0 未満

< 吸熱ピークの評価基準 >

: - 19.0 以上 - 14.0 以下

× : - 19.0 未満または - 14.0 より高い

< 融解開始温度の評価基準 >

: - 21.0 以上 - 16.0 以下

× : - 21.0 未満または - 16.0 より高い

< 潜熱量の評価基準 >

: 210 J / g 以上

× : 210 J / g 未満

10

以上の評価結果を総合的に評価し、凝固開始温度と融解開始温度と差が7 以内であり、冷凍用蓄冷材として適合するものについては総合評価として「 」とし、適合しないものについては「 × 」とした。

【 0 0 8 6 】

[実施例 13 ~ 14 および比較例 15 ~ 16]

塩化カリウム 10 w t %、塩化アンモニウム 10 w t % の水溶液に対して、結晶性粉末として 1, 3 - ジエチル尿素を下記表 4 に示す量で添加し、攪拌均一混合し、潜熱蓄冷材を得た。得られた潜熱蓄冷材 B - 1 ~ B - 2 および C - 15 ~ C - 16 について、実施例 1 と同様の方法で特性を評価した。結果を表 4 に示す。塩化カリウム 10 w t % 及び塩化アンモニウム 10 w t % のみを含む水溶液に対する、25 における 1, 3 - ジエチル尿素の飽和濃度は、7.0 w t % である。因みに、塩化カリウム 12.5 w t % 及び塩化アンモニウム 12.5 w t % のみを含む水溶液、即ち、無機塩の濃度 25 w t % の水溶液、に対する、25 における 1, 3 - ジエチル尿素の飽和濃度は、7.0 w t % 未満である。

20

【 0 0 8 7 】

【表 4】

組成	水 (g)	無機塩		結晶性粉末		示差走査熱量測定結果								総合評価
						融解開始点 (°C)	評価	吸熱ピーク (°C)	評価	凝固開始点 (°C)	評価	潜熱量 (J/g)	評価	
		KCl (g)	NH ₄ Cl (g)	1,3-ジエチル尿素 (mmol)	1,3-ジエチル尿素 (mg)									
C-15	0.80	0.10	0.10	0	0	-16.2	○	-14.4	○	-30.0	×	307.8	○	×
C-16				0.56	64.5	-17.3	○	-15.6	○	-28.0	×	281.5	○	×
B-1				0.78	90.4	-17.2	○	-15.2	○	-24.0	○	276.2	○	○
B-2				0.89	103.3	-17.5	○	-15.2	○	-24.5	○	277.6	○	○

【0088】

潜熱蓄冷材 C - 15 は、従来の蓄冷材組成（国際公開 2014/091938 号の図 4 の D1）である塩化カリウム 10 wt % および塩化アンモニウム 10 wt % を含む水溶液であり、結晶性粉末を含んでおらず、融解開始温度が -16.2、吸熱ピークが -14.4 であり、潜熱量も 307.8 J/g と高いが、凝固開始温度が -30.0 と低く、凝固開始温度と融解開始温度の差が大きかった。潜熱蓄冷材 C - 16 は、1,3-ジエチル尿素を 0.56 mmol 含み、融解開始温度が -17.3、吸熱ピークが -15.6、潜熱量が 281.5 J/g であるが、凝固開始温度が -28.0 と低く、凝固開始温度と融解開始温度の差が大きかった。

【0089】

潜熱蓄冷材 B - 1 は、1,3-ジエチル尿素を 0.78 mmol 含み、潜熱蓄冷材 B - 2 は、1,3-ジエチル尿素を 0.89 mmol 含む。潜熱蓄冷材 B - 1 ~ B - 2 は、融解開始温度が -21.0 以上 -16.0 以下の範囲にあり、吸熱ピークが -19.0 以上 -14.0 以下の範囲にあり、凝固開始温度が -25.0 以上、また、潜熱量が 230 J/g 以上であることから、全ての評価基準に適合しており、-20 以上 -1

10

20

30

40

50

0 以下の温度範囲の冷凍保存向けの用途に望ましい。

【産業上の利用可能性】

【0090】

本開示に係る潜熱蓄冷材は、生鮮品の輸送・保管の際の冷凍に必要な冷熱を、潜熱として蓄冷し、かつ -10 以下の一定温度で取り出せる潜熱蓄冷材として広く利用可能である。この蓄冷材は、蓄冷容器に充填され、予め冷凍機で冷凍して使用されるものである。

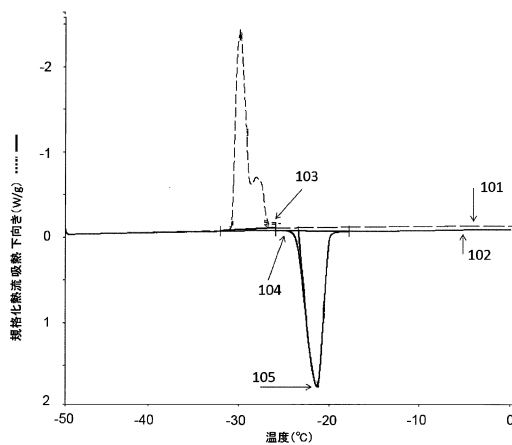
【符号の説明】

【0091】

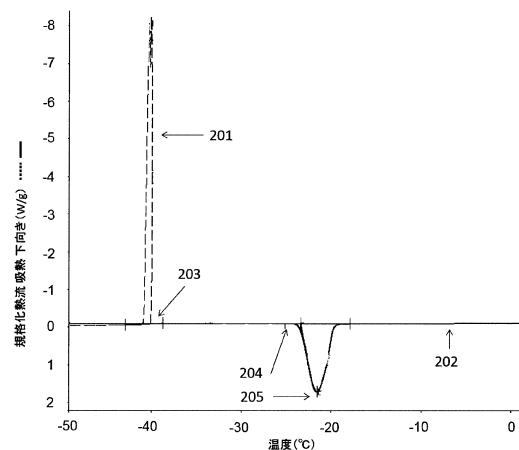
- 101 示差走査熱量測定 of 降温曲線
- 102 示差走査熱量測定 of 昇温曲線
- 103 凝固開始点
- 104 融解開始点
- 105 吸熱ピーク
- 201 示差走査熱量測定 of 降温曲線
- 202 示差走査熱量測定 of 昇温曲線
- 203 凝固開始点
- 204 融解開始点
- 205 吸熱ピーク

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 竹口 伸介
大阪府門真市大字門真１００６番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 椎 健太郎
大阪府門真市大字門真１００６番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 水藤 雄章
大阪府門真市大字門真１００６番地 パナソニック株式会社内

審査官 井上 恵理

- (56)参考文献 特開２０００－２５６６５９（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１０７０３５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０３６４８６（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０３５９３２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００４／０７４３９０（ＷＯ，Ａ１）
国際公開第２０１４／０９１９３８（ＷＯ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

C 0 9 K 5 / 0 0 - 5 / 2 0
F 2 5 D 3 / 0 0
F 2 8 D 2 0 / 0 2
C 0 9 K 3 / 0 0
A 6 1 F 7 / 1 0
A 2 3 L 3 / 3 6
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)