

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3774530号  
(P3774530)

(45) 発行日 平成18年5月17日(2006.5.17)

(24) 登録日 平成18年2月24日(2006.2.24)

(51) Int.CI.

F 1

C09K 5/06 (2006.01)  
F28D 20/00 (2006.01)C09K 5/06  
C09K 5/06  
F28D 20/00D  
Z  
F

請求項の数 8 (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-45941

(22) 出願日

平成9年2月28日(1997.2.28)

(65) 公開番号

特開平10-237434

(43) 公開日

平成10年9月8日(1998.9.8)

審査請求日

平成16年1月14日(2004.1.14)

(73) 特許権者 597075823

住化プラスチック株式会社

東京都中央区新川二丁目27番1号

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆

(72) 発明者 才田 健二

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

審査官 滝口 尚良

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】蓄熱材の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(A) 蓄熱材主材および過冷却防止用担持結晶を含有する組成物の融液、および(B)該蓄熱材主材を含有する成形体を容器に充填後に冷却することを特徴とする蓄熱材の製造方法。

## 【請求項2】

蓄熱材主材が、酢酸ナトリウム3水塩であることを特徴とする請求項1記載の蓄熱材の製造方法。

## 【請求項3】

(A) 酢酸ナトリウム3水塩100重量部、過冷却防止用担持結晶0.5~10重量部、および増粘剤1~10重量部からなる組成物の融液、および(B)酢酸ナトリウム3水塩を含有する成形体を容器に充填後に冷却することを特徴とする蓄熱材の製造方法。 10

## 【請求項4】

(A) 酢酸ナトリウム1モルに対し水3.0~4.5モルを含有する混合物100重量部、過冷却防止用担持結晶0.5~10重量部、および増粘剤1~10重量部からなる組成物の融液、および(B)酢酸ナトリウム3水塩を含有する成形体を容器に充填後に冷却することを特徴とする蓄熱材の製造方法。

## 【請求項5】

過冷却防止用担持結晶が、リン酸水素二ナトリウムまたはリン酸三ナトリウムであることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の蓄熱材の製造方法。

**【請求項 6】**

増粘剤が、カルボキシル基を含有する水溶性高分子であることを特徴とする請求項3～5のいずれかに記載の蓄熱材の製造方法。

**【請求項 7】**

成形体(B)が、融液(A)中で融解してしまわない形状であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の蓄熱材の製造方法。

**【請求項 8】**

成形体(B)が、最も薄い部分の厚みが3mm以上の成形体であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の蓄熱材の製造方法。

**【発明の詳細な説明】**

10

**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は建造物の暖房等に用いられる潜熱蓄熱材の製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

固液相変化の性質を有する塩水和物を蓄熱材料として利用しようとする提案が数多くなされており、既に、床暖房等の分野において実用化されている。代表的な塩水和物としては、硫酸ナトリウム10水塩、塩化カルシウム6水塩、リン酸水素二ナトリウム12水塩、酢酸ナトリウム3水塩等がある。これらの塩水和物はいずれも、それ単独では過冷却現象を呈し、それが蓄熱材としての利用の大きな障壁となっていた。この障壁を克服するために過冷却防止剤又は過冷却防止方法についての提案が多数なされてきた。

20

**【0003】**

硫酸ナトリウム10水塩に対する過冷却防止剤として四ホウ酸ナトリウム10水塩が有効であることが1952年に判明した。この組合せは同一晶系に属し、結晶の格子定数も近いことから、ヘテロエピタキシャル成長に基づく核形成であることが分かっている。

この発見の後、他の塩水和物について、結晶学的アプローチで探索が続けられたが、同様な組み合わせは未だに見い出されていない。

**【0004】**

一方、酢酸ナトリウム3水塩について、特定の担持結晶を用いる方法が提案されている。担持結晶としてはリン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウムなどのナトリウム塩(特公昭61-42957号公報、特公平2-15598号公報)などが開示されている。これらは酢酸ナトリウム3水塩の融液の中に担持結晶やプレス成形した担持結晶を入れ、強制冷却することによって融液を固化させる操作を行う方法である。

30

これらの方法では、一度は融液を固化させて担持結晶の表面に酢酸ナトリウム3水塩を固化させる工程を経なければ過冷却防止効果が得られないで、容器に充填後に過冷却状態を破るために強制冷却・固化させる操作が必要であり、大量生産においては不都合な方法である。また、担持結晶の量も多く用いる必要がある。

強制冷却の代わりに種結晶を投入して融液を固化させる方法を採用する場合には、該種結晶が融解しないよう、あらかじめ融液を過冷却状態にしておく必要があり、やはり大量生産には不都合な方法である。

40

**【0005】**

これを解決する方法として、特公平1-51515号公報や特公昭58-27301号公報には、融液に担持結晶(基材)としてピロリン酸ナトリウムを入れ、これをそのまままたは取り出して冷却固化させて別途、過冷却防止剤を製造する方法が開示されている。特開昭64-75583号公報には、融液に担持結晶を入れ、これを一度固化させたのち再び加熱融解し、その後融液から濾取した結晶を過冷却防止剤(発核剤)とする方法が開示されている。

これらの方法においては、充填用の融液に過冷却防止剤を添加すればよいので、操作性は改善されるが、過冷却防止剤を製造するために融液を調整することが必要であり、また融液から濾取したあと固化するので、過冷却防止剤として使用するには粉碎をする必要があるなどのため、エネルギー消費量、操作安全性、操作簡便性などにおいて問題点がある。

50

**【0006】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は前記した従来の技術の問題点を解決しようとするものである。すなわち本発明は、蓄熱材の製造方法において、過冷却防止剤の効果を顕著にするための簡便な方法を提供し、もって経済的な大量生産を可能とするものである。

**【0007】****【課題を解決するための手段】**

即ち本発明は、(A)蓄熱材主材および過冷却防止用担持結晶を含有する組成物の融液、および(B)該蓄熱材主材を含有する成形体を容器に充填後に冷却する蓄熱材の製造方法に関するものである。

10

**【0008】****【発明の実施の形態】**

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明の蓄熱材主材としては、固液相変化の性質を有する塩水和物が通常用いられる。代表的な塩水和物としては、硫酸ナトリウム10水塩、塩化カルシウム6水塩、リン酸水素二ナトリウム12水塩、硝酸カルシウム4水塩、酢酸ナトリウム3水塩、塩化ストロンチウム6水塩などがある。

これらは単独あるいは共晶塩、あるいは融点調整剤との組成物として用いられる。また結晶水の他に水分を小過剰添加することが好ましい場合もある。

**【0009】**

20

本発明の過冷却防止用担持結晶としては蓄熱材主材を担持し得る結晶が用いられる。例えば蓄熱材主材が酢酸ナトリウム3水塩の場合は、担持結晶としてはリン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素一ナトリウム、リン酸三ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、臭化ナトリウム、およびそれらの水和物などが例示される。また、蓄熱材主材として塩化ストロンチウム6水塩の場合は、担持結晶としては水酸化ストロンチウム8水塩などが、蓄熱材主材がリン酸水素二ナトリウム12水塩の場合は、担持結晶としては四ホウ酸ナトリウムおよびその水和物などが例示される。

**【0010】**

好ましくは、蓄熱材主材として酢酸ナトリウム3水塩、担持結晶としてリン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素一ナトリウム、リン酸三ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、臭化ナトリウム、またはそれらの水和物の組み合わせであり、さらに好ましくは、蓄熱材主材として酢酸ナトリウム3水塩、担持結晶としてリン酸水素二ナトリウムまたはリン酸三ナトリウムが、特に好ましくは、蓄熱材主材として酢酸ナトリウム3水塩、担持結晶としてリン酸水素二ナトリウムが用いられる。

30

**【0011】**

塩水和物は無水物を水とともに用いて塩水和物の融液としてもよい。塩水和物を用いる場合に水を少量加えてよい。

例えば、酢酸ナトリウムは無水物、3水塩のいずれも用いることができ、酢酸ナトリウムと水との比率は、無水酢酸ナトリウム換算1モル当たり水3.0~4.5モルの範囲で水を用いればよい。水3.0モル以下では酢酸ナトリウム3水塩を形成するに十分でないために無水物が残存することになり、蓄熱量の低下をもたらすことがあるので好ましくない。4.5モル以上では水が過剰のため希釈効果により蓄熱量の低下をもたらすがあるので好ましくない。

40

**【0012】**

本発明の過冷却防止用担持結晶は、加熱時、冷却時にいずれも結晶として存在している必要があり、そのためには溶解度以上の量を添加する必要がある。溶解度は共存イオン種および液温に依存するため添加量を特定することは難しいが、0.5~10重量%が好ましく、0.5~5重量%がさらに好ましい。

**【0013】**

本発明の増粘剤は、加熱融解時および冷却時の蓄熱材組成物中における蓄熱材主材および

50

過冷却防止用担持結晶の沈降を抑制し、かつ融液中の濃度の不均一性を低減することを主な働きとする。従って、親水性であって高粘性のものが好ましく、周知の増粘剤から選択できる。好適な増粘剤としてはカルボキシル基を含有する水溶性高分子であって、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、ポリ(アクリル酸ナトリウム-アクリルアミド)共重合体などが例示される。これらは融液中で十分な高粘性となる量を添加され、好ましくは1~10重量%の範囲である。1%未満では高粘性が期待できないことがあり、10%を越えると粘性の点では好ましいが希釈効果のために蓄熱量の蓄熱量の低下をもたらすことがある。

#### 【0014】

本発明の組成物の融液は、組成物を加熱して、蓄熱材主材の結晶析出をもたらさない温度に維持されているものである。融液の流動性は増粘剤の増粘効果に依存する

10

#### 【0015】

本発明の蓄熱材主材を含有する成形体は、上記融液が冷却されたときに該主材の種結晶として作用するものである。従って該成形体は通常、該主材を結晶状態で含むものであって、単独または保形のための助剤を用いることができる。

#### 【0016】

本発明の成形体は、加熱された融液に直接投入することができる。または成形体を投入したあと加熱された融液を充填することができる。従って、充填・シール・保管の各工程がよどみなく流れ、大量の生産に好適なものである。

#### 【0017】

本発明の成形体は、加熱された融液中でも融解してしまわない形状であることが好ましく、十分な厚みをもつことが好ましい。加熱された融液が容器に充填された後の冷却速度は容器の材質、形状、容器外部の伝熱環境に依存するために成形体の厚みを特定することは難しいが、好ましい厚みとしては3mm以上であり、好ましくは3~30mmである。他の条件にもよるが、3mm以下では短時間で溶解してしまうことがあるために好ましくない。30mm以上では大形すぎて容器に充填するのに支障があることがある。より好適には5~15mmである。

20

#### 【0018】

本発明の成形体の形状は特に限定されない。最も薄い部分の厚みが上記の通りであれば、どのような形状でも良い。容器に充填することを考慮すると、形状は円柱状、立方体、直方体、球状などを基本として、色々な変形をさせることができる。

30

#### 【0019】

成形体の製法は、蓄熱材主材を成形体として維持させるための各種の方法を用いることができる。蓄熱材主材単味を用いる場合は、単結晶の切削、多結晶のプレス成形などの乾式製法、過冷却液体の結晶化などの湿式製法がある。蓄熱材主材と保形助剤とを用いる場合は多結晶と接着剤などの成形、増粘剤を含む蓄熱材過冷却液体の結晶化などがある。

#### 【0020】

本発明においては、組成物の融液と成形体とを容器に充填後に冷却することにより、種結晶である成形体の作用で過冷却が破れ、全体が結晶化する。この一度目の結晶化によって、融液中に添加されている過冷却防止用担持結晶の表面に蓄熱材主材が担持され、過冷却防止剤としての機能を持つようになると想定される。以降は新たに種結晶を加えなくとも、容器を密閉したまま過冷却現象を有效地に抑制することができる。

40

#### 【0021】

冷却の方法は放冷、風冷、水冷その他通常用いられる冷却方法が採用されるが、大量生産のためには、倉庫への保管を兼ねて放冷するのが最も経済的であろう。

#### 【0022】

以下実施例より本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0023】

#### 【実施例】

50

## 実施例 1

### (融液の製造)

2リットルビーカーに酢酸ナトリウム550g、水450gを採取し、70 水浴中で溶解した。これにリン酸水素二ナトリウム20gを入れ10分間攪拌した後、カルボキシルメチルセルロースナトリウム塩30gを少量ずつ添加した。30分攪拌後に粘稠な融液が得られた。

### 【0024】

### (成形体の製造)

100mlビーカーに酢酸ナトリウム55g、水45gを採取し、70 水浴中で溶解した。これにカルボキシメチルセルロースナトリウム塩3gを少量ずつ添加し、30分攪拌した後、外径15mm (肉厚1mm)、長さ500mmの軟質塩ビ管の一端をシールしたものに充填した。これを放冷し過冷却状態にした後、微量の酢酸ナトリウム3水塩結晶を投入した結果、軟質ビニール管の中味は急速に結晶化し、固化した。上端をシールして一夜静置した後、切断して以下の実験に供した。

### 【0025】

### (蓄熱材の製造)

肉厚2mmの硬質塩ビ板を用いて、外寸 $200 \times 200 \times 20\text{mm}$ の容器 ( $200 \times 20\text{mm}$ の一端を開放) を製作した。開放端を上端としてこれの側面と底面に厚15mmの発泡ポリスチレンを貼り付け断熱した。

上記の融液 (70 ) をこの容器の上端から20mmまで充填した。ただちに上記の成形体 (長さ30mmに切断したもの) を投入し、硬質塩ビ板 ( $200 \times 20 \times 2\text{mm}$ ) のフタをしたあと、フタの上に厚15mmの発泡ポリスチレンを置いて断熱した。2時間後に断熱材とフタを取り除いて中味を観察すると、全体が固化していた。

### 【0026】

## 実施例 2

実施例1と同様の空容器 (断熱材貼付) に実施例1と同様にして作製した成形体 (長さ30mmに切断したもの) を投入した。これに実施例1と同様の融液 (70 ) を容器の上端から20mmまで充填し、ただちに硬質塩ビ板 ( $200 \times 20 \times 2\text{mm}$ ) のフタをしたあと、フタの上から厚15mmの発泡ポリスチレンを置いて断熱した。2時間後に断熱材とフタを取り除いて中味を観察すると、全体が固化していた。

### 【0027】

### 比較例 1 (成形体を投入しない例)

実施例1において、成形体を投入しなかったこと以外は同様の操作を行った。2時間後に断熱材とフタを取り除いて中味を観察すると、液状のままで固化していなかった。

### 【0028】

### 比較例 2 (粉状の種結晶を投入した例)

実施例2において、成形体の代わりに粉状の酢酸ナトリウム3水塩5.0gを投入したこと以外は同様の操作を行った。2時間後に断熱材とフタを取り除いて中味を観察すると、液状のままで固化していなかった。

### 【0029】

### 【発明の効果】

本発明によれば、蓄熱材の製造方法において、過冷却防止剤の効果を顕著にするための簡便な方法が提供され、もって経済的な大量生産を可能とするものである。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭61-007379(JP,A)  
特公昭61-042957(JP,B2)  
特開昭58-083083(JP,A)  
特開平08-085785(JP,A)  
特公平02-015598(JP,B2)  
特開昭63-317579(JP,A)  
特開昭61-190583(JP,A)  
特開昭57-074380(JP,A)  
特公平01-051515(JP,B2)  
特開昭57-151676(JP,A)  
特開平01-245082(JP,A)  
特開昭59-138290(JP,A)  
特開昭61-155487(JP,A)  
特公昭58-027301(JP,B2)  
特開昭64-075583(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 5/06

F28D 20/00