

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年2月9日(09.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/013752 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09K 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/030029
- (22) 国際出願日: 2022年8月4日(04.08.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2021-129389 2021年8月5日(05.08.2021) JP
- (71) 出願人: パナソニックホールディングス株式会社 (PANASONIC HOLDINGS CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 町田 博宣 (MACHIDA Hironobu). 鈴木 基啓 (SUZUKI Motohiro).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一, 外 (KAMADA Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: COLD STORAGE MATERIAL

(54) 発明の名称: 蓄冷材

[図1]

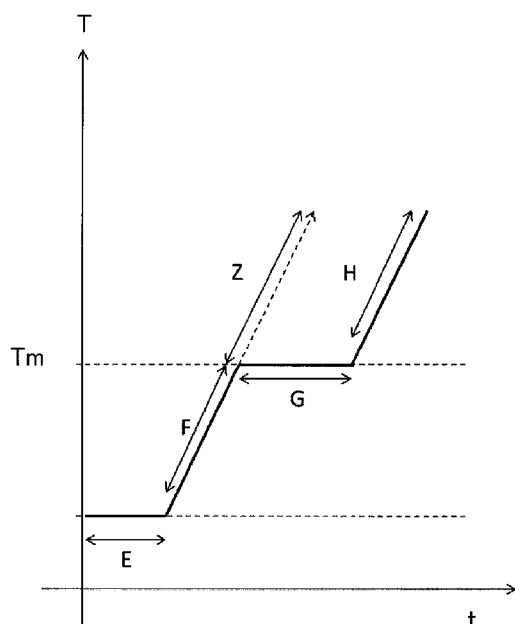


FIG. 1

(57) Abstract: The cold storage material of the present disclosure comprises tetrahydrofuran, water, and a thickening and gelling agent. The ratio of the content of tetrahydrofuran to the total content of tetrahydrofuran and water is 0.16-0.24 on a mass basis. The thickening and gelling agent includes a main component consisting solely of locust bean gum and xanthan gum.

(57) 要約: 本開示の蓄冷材は、テトラヒドロフランと、水と、増粘ゲル化剤と、を含有する。テトラヒドロフランの含有量及び水の含有量の総量に対するテトラヒドロフランの含有量の比は、質量基準で、0.16以上0.24以下である。増粘ゲル化剤は、ローカストビーンガム及びキサンタンガムのみからなる主成分を含んでいる。

WO 2023/013752 A1

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

**発明の名称**：蓄冷材

**技術分野**

[0001] 本開示は、蓄冷材に関する。

**背景技術**

[0002] 特許文献1は、蓄熱液と、形状保持体とを備えた蓄熱ゲル材を開示する。蓄熱液は、水に蓄熱主剤が分散され、所定の相転移温度を有する。形状保持体は、有機分子によるネットワーク構造を有し、蓄熱液に対して0.2重量%以上の寒天類で形成されている。蓄熱主剤の例として、テトラヒドロフラン（THF）が挙げられている。特許文献1には、THF30重量%水溶液及び寒天を用いた実施例（第9の実施例等参照）が記載されている。

[0003] 特許文献2は、第一のゲル化材料と、第二のゲル化材料と、無機又は水系蓄熱材料とを有する蓄熱材を開示する。第二のゲル化材料は、第一のゲル化材料と保水力が異なり、第一のゲル化材料に混合されている。無機又は水系蓄熱材料は、第一のゲル化材料と第二のゲル化材料とに保持されている。第一のゲル化材料には、ポリアクリルアミド誘導体等の合成高分子又は架橋されたゼラチンが用いられている。第二のゲル化材料には、多糖類、寒天、又はゼラチン等の天然高分子が用いられ、多糖類には、ローカストビーンガム、キサンタンガム、ジュランガム、又はカラギーナンが用いられる。

**先行技術文献**

**特許文献**

[0004] 特許文献1：国際公開第2016/190333号

特許文献2：国際公開第2014/091938号

**発明の概要**

**発明が解決しようとする課題**

[0005] 本開示は、テトラヒドロフランを含有しつつ使用中に離水が生じることを抑制すること及びゲル強度の観点から有利な蓄冷材を提供する。

## 課題を解決するための手段

- [0006] 本開示における蓄冷材は、  
テトラヒドロフランと、  
水と、  
増粘ゲル化剤と、を含有し、  
前記テトラヒドロフランの含有量及び前記水の含有量の総量に対する前記テトラヒドロフランの含有量の比は、質量基準で、0.16以上0.24以下であり、  
前記増粘ゲル化剤は、ローカストビーンガム及びキサンタンガムのみからなる主成分を含んでいる。

## 発明の効果

- [0007] 本開示における蓄冷材は、上記の増粘ゲル化剤の働きにより所望のゲル強度及び弾力性を有しやすい。そのため、テトラヒドロフランを含有しつつ使用中に離水が生じることを抑制する観点から有利である。

## 図面の簡単な説明

- [0008] [図1]実施の形態1における蓄冷材の放冷時の特性を示すグラフ  
[図2]実施の形態3におけるクーラーボックスの図

## 発明を実施するための形態

- [0009] (本開示の基礎となった知見等)

発明者らが本開示に想到するに至った当時、常温で液体の蓄冷材は、貯蔵、保管、及び輸送において蓄冷材の容器が破損した場合に、物品を汚染する可能性があった。そのため、当該業界では、蓄冷材の容器が破損したときに、蓄冷材が漏洩して物品を汚染することを防止するため、増粘ゲル化剤を蓄冷材に添加して、蓄冷材を増粘させること又は蓄冷材をゲル化することが一般的であった。そうした状況下において、本発明者らは、テトラヒドロフランのクラスレートハイドレートの融解熱量が大きいことをヒントにして、テトラヒドロフランと、水と、増粘ゲル化剤とを含有する蓄冷材を製造すると

いう着想を得た。そして、本発明者らは、その着想を実現するためには、テトラヒドロフランと、水と、増粘ゲル化剤とを含有する蓄冷材の使用中に離水が生じやすいという課題があることを発見し、その課題を解決するために、本開示の主題を構成するに至った。

[0010] そこで、本開示は、テトラヒドロフランを含有しつつ使用中に離水が生じることを抑制すること及びゲル強度の観点から有利な蓄冷材を提供する。

[0011] 以下、図面を参照しながら実施の形態を詳細に説明する。但し、必要以上に詳細な説明は省略する場合がある。例えば、既によく知られた事項の詳細説明、または、実質的に同一の構成に対する重複説明を省略する場合がある。

[0012] なお、添付図面及び以下の説明は、当業者が本開示を十分に理解するために提供されるのであって、これらにより特許請求の範囲に記載の主題を限定することを意図していない。

[0013] (実施の形態1)

以下、図1を用いて、実施の形態1を説明する。

[0014] [1-1. 構成]

実施の形態1における蓄冷材は、テトラヒドロフラン（THF）と、水と、増粘ゲル化剤とを含有している。この蓄冷材において、THFの含有量及び水の含有量の総量に対するTHFの含有量の比は、質量基準で0.16以上0.24以下である。増粘ゲル化剤は、ローカストビーンガム及びキサントガムのみからなる主成分を含んでいる。本明細書において、「主成分」とは質量基準で最も多く含まれる成分を意味する。

[0015] 蓄冷材において、THF及び水はクラスレートハイドレートを形成しうる。クラスレートハイドレートは、水分子の水素結合によって形成されたかご状の構造の中に水以外の物質であるゲスト分子が配置された結晶である。クラスレートハイドレートを形成するために水分子及びゲスト分子が過不足なく存在している状態に対応するゲスト分子の濃度を調和濃度という。クラスレートハイドレートにおけるゲスト分子がTHFである場合、調和濃度は約

19質量%である。実施の形態1における蓄冷材では、上記の比が0.16以上0.24以下であるので、調和濃度又は調和濃度付近にTHFの含有量が調整されている。

[0016] 蓄冷材の融点は、蓄冷材の技術分野においてよく知られているように、例えば、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定されうる。

[0017] 図1は、実施の形態1における蓄冷材の放冷時の特性を示すグラフであり、THF及び水が予めTHFハイドレートとして結晶化された状態から蓄冷材を加熱したときの蓄冷材の温度の時間変化を示している。図1において、横軸及び縦軸は、それぞれ、時間 $t$ 及び温度 $T$ を示す。図1に示す区間Eにおいて、蓄冷材の温度は、融点 $T_m$ 以下の温度に維持されている。例えば、クーラーボックスの蓋が閉められている間、クーラーボックスの内部に配置された蓄冷材の温度が融点 $T_m$ 以下に維持されるように、クーラーボックスの内部の温度が融点 $T_m$ 以下に設定されている。

[0018] 次に、蓄冷材は、徐々に温められる。図1における区間Fを参照せよ。例えば、区間Eの終わり、すなわち、区間Fの始まりでクーラーボックスの蓋が開けられると、又は、蓋が開けられて食品が収められると、クーラーボックスの内部の温度は、徐々に高くなる。これにより、蓄冷材の温度が蓄冷材の融点 $T_m$ に達すると、蓄冷材の温度は、蓄冷材の融点 $T_m$ 付近に維持される。図1に含まれる区間Gを参照せよ。仮に、クーラーボックスの内部に蓄冷材がない場合には、クーラーボックスの内部の温度は、図1に含まれる区間Zに示されるように連続的に上昇する。一方、クーラーボックスの内部に蓄冷材がある場合には、区間Gの一定期間の間、クーラーボックスの内部の温度が蓄冷材の融点付近に維持される。このようにして、蓄冷材に蓄えられた冷熱によって保冷がなされうる。区間Gの終わりで、蓄冷材においてTHFハイドレートの結晶が融解して消失する。その結果、蓄冷材においてTHFハイドレートが液化する。蓄冷材が融点 $T_m$ 付近の温度を保持できる時間、すなわち区間Gが長いほど、蓄冷材の保冷性能が高い。

[0019] その後、液化したTHF及び水を含む蓄冷材の温度は、周囲温度と等しく

なるように上昇する。図1に含まれる区間Hを参照せよ。

[0020] 蓄冷材は冷却されて、再利用されうる。

[0021] 例えば、生鮮品又は食品を内部に有することができるクーラーボックスに、クラスレートハイドレートを用いた蓄冷材を適用するためには、以下の条件(Ⅰ)、条件(Ⅱ)、及び条件(Ⅲ)が充足されていることが有利である。

条件(Ⅰ) 蓄冷材の融点が、生鮮品又は食品の適正温度と同等か数℃低い。

条件(Ⅱ) 蓄冷材が、 $225 \text{ J/g}$ 以上の潜熱量を有する。

条件(Ⅲ) 蓄冷材が、液体ではなく、ゲル化されている。

[0022] 条件(Ⅰ)が満たされていると、環境温度に応じてクーラーボックスの内部の温度が上昇する場合に、クーラーボックスの内部の温度を生鮮品又は食品の適正温度以下に長期間保つことができる。

[0023] 条件(Ⅱ)が満たされていると、蓄冷材が高い潜熱量を有する。本明細書において、潜熱量は、融解熱量を意味する。例えば、 $5.9^\circ\text{C}$ の融点を有するn-テトラデカンの潜熱量は $229 \text{ J/g}$ である。 $9.9^\circ\text{C}$ の融点を有するn-ペンタデカンの潜熱量は、 $168 \text{ J/g}$ である。 $18.2^\circ\text{C}$ の融点を有するn-ヘキサデカンの潜熱量は、 $229 \text{ J/g}$ である。

[0024] 条件(Ⅲ)が満たされていると、万一、蓄冷材の容器が破損した場合に、蓄冷材の成分が広範囲に飛散して生鮮品又は食品が汚染させるリスクを低減できる。

[0025] 蓄冷材における増粘ゲル化剤の含有量は、特定の値に限定されない。その含有量は、例えば、質量基準で1%以上10%以下である。

[0026] 実施の形態1における蓄冷材において、増粘ゲル化剤は、上記の主成分を含んでいる限り、特定の態様に限定されない。例えば、ローカストビーンガム及びキサンタンガムの総量に対するローカストビーンガムの量の比は、特定の値に限定されない。その比は、質量基準で、例えば0.15以上0.85以下である。この比は、望ましくは、0.2以上0.8以下であり、より

望ましくは0.2以上0.7以下であり、さらに望ましくは0.2以上0.6未満である。増粘ゲル化剤の総量に対するキサンタンガムの含有量の比は、特定の値に限定されない。例えば、その比は、質量基準で0.6以上であってもよいし、その比は、0.6未満であってもよい。増粘ゲル化剤は、主成分以外の成分を含んでいてもよいし、主成分のみを含んでいてもよい。例えば、増粘ゲル化剤は、離水の抑制及びゲル強度の観点から所望の特性を有する限り、主成分以外の成分を所定量含んでいてもよい。増粘ゲル化剤における主成分以外の成分の含有量は、例えば20質量%以下である。増粘ゲル化剤における主成分以外の成分の含有量は、15質量%以下であってもよく、10質量%以下であってもよく、5質量%以下であってもよく、1質量%以下であってもよい。

[0027] 実施の形態1における蓄冷材は、THF、水、及び増粘ゲル化剤のみを含有していてもよいし、THF、水、及び増粘ゲル化剤以外の成分を含有していてもよい。蓄冷材は、過冷却抑制剤、増粘剤、及び防腐剤等の添加剤を含有していてもよい。一方、蓄冷材は、望ましくは、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、及びポリメタクリル酸ナトリウムを架橋して生成された合成高分子を含んでいない。

[0028] 蓄冷材は、リン酸銀、炭酸銀、及び酸化銀からなる群より選択される少なくとも1つの銀化合物をさらに含有していてもよい。リン酸銀は、化学式 $Ag_3PO_4$ により表される。炭酸銀は、化学式 $Ag_2CO_3$ により表される。酸化銀は、化学式 $AgO$ により表される。

[0029] 蓄冷材が上記の銀化合物を含有している場合、蓄冷材において、水の含有量に対する銀化合物の含有量のモル比は、特定の値に限定されない。そのモル比は、例えば、 $2.64 \times 10^{-8}$ 以上 $3.75 \times 10^{-4}$ 以下である。

[0030] 蓄冷材が上記の銀化合物を含有している場合、蓄冷材において、THFの含有量、水の含有量、及び増粘ゲル化剤の含有量の総量に対する、銀化合物の含有量の比は、特定の値に限定されない。その比は、例えば、質量基準で0.00050以上0.020以下である。その比は、質量基準で0.00

10以上0.010以下であってもよい。

[0031] 実施の形態1における蓄冷材を製造する方法は、特定の方法に限定されない。実施の形態1における蓄冷材は、例えば、THFと、水と、増粘ゲル化剤とを混合して、加熱及び冷却を含むプロセスに従って製造されうる。このプロセスには、公知のプロセスを適用しうる。

[0032] 蓄冷材は、必要に応じて、密閉された容器の内部に存在する状態で提供されうる。この場合、THF、水、及び増粘ゲル化剤を含む混合物又は蓄冷材を容器に入れて、その容器を密閉してもよい。

[0033] [1-2. 動作]

実施の形態1における蓄冷材について、その動作、作用を説明する。

[0034] 蓄冷材の使用において、蓄冷と、放冷とが繰り返される。蓄冷において、THFと水からTHFハイドレートが生成される。放冷において、THFハイドレートが融解する。このため、例えば、蓄冷材を用いて10℃以下での保冷が可能である。

[0035] 蓄冷材は、増粘ゲル化剤を含有しており、ゲル化されている。このため、例えば、蓄冷材によって保冷されている物品の輸送中に、万一、蓄冷材の容器が破損しても、蓄冷材が広範囲に飛散して輸送中の物品を汚染する可能性が低い。このように、この蓄冷材は、貯蔵、保管、及び輸送における安全性の観点から有利である。

[0036] 実施の形態1における蓄冷材において、THFの含有量及び水の含有量の総量に対するTHFの含有量の比は、質量基準で0.16以上0.24以下である。このため、この蓄冷材において、調和濃度又は調和濃度付近にTHFの含有量が調整されており、蓄冷材の潜熱量が大きくなりやすい。なぜなら、クラスレートハイドレートを形成する蓄冷材の融解熱量は、ゲスト分子の濃度が調和濃度付近にあると最も高くなりやすいからである。

[0037] [1-3. 効果等]

以上のように、本実施の形態において、蓄冷材は、THFと、水と、増粘ゲル化剤とを含有している。この蓄冷材において、THFの含有量及び水の

含有量の総量に対するTHFの含有量の比は、質量基準で、0.16以上0.24以下である。増粘ゲル化剤は、ローカストビーンガム及びキサントガムのみからなる主成分を含んでいる。

[0038] これにより、蓄冷材が所望のゲル強度及び弾力性を有しやすい。弾力性に乏しいゲルは、時間経過とともにゲルネットワークが収縮し、ゲルネットワークの隙間が小さくなる。このため、ゲルネットワークの隙間に蓄えられていた水が離水しやすい。一方、所望の弾力性を有するゲルは、そのような離水が起こりにくい。そのため、蓄冷材は、テトラヒドロフランを含有しつつ使用中に離水が生じることを抑制する観点から有利である。

[0039] 本実施の形態のように、増粘ゲル化剤は、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、及びポリメタクリル酸ナトリウムを架橋して生成された合成高分子を含んでいなくてもよい。これにより、蓄冷材が所望のゲル強度及び弾力性をより有しやすい。そのため、蓄冷材は、テトラヒドロフランを含有しつつ使用中に離水が生じることを抑制する観点からより有利である。

[0040] 本実施の形態のように、ローカストビーンガム及び前記キサントガムの総量に対する前記ローカストビーンガムの量の比は、質量基準で0.15以上0.85以下であってもよい。これにより、蓄冷材が所望のゲル強度及び弾力性をより有しやすい。そのため、蓄冷材は、テトラヒドロフランを含有しつつ使用中に離水が生じることを抑制する観点からより有利である。

[0041] 本実施の形態のように、増粘ゲル化剤における前記主成分以外の成分の含有量は、20質量%以下であってもよい。このような場合でも、蓄冷材が所望のゲル強度及び弾力性を有しうる。そのため、蓄冷材は、テトラヒドロフランを含有しつつ使用中に離水が生じることを抑制する観点からより有利である。

[0042] 本実施の形態のように、蓄冷材は、リン酸銀、炭酸銀、及び酸化銀からなる群より選択される少なくとも1つの銀化合物をさらに含有していてもよい。これにより、THF分子における酸素原子（親水基）は、水分子と水素結

合するよりも、銀化合物の銀原子と配位結合した方が安定化しやすい。このため、配位結合するTHF分子の割合が大きくなりやすい。配位結合したTHF分子の親水基は銀原子に配位し、THF分子の疎水基は水に囲まれる。その結果、THF分子が疎水性水和に適した状態になる。銀化合物の銀-酸素結合の酸素原子は、配位結合を安定化する役割を担う。その結果、蓄冷材において、THF分子及び水分子が分子運動を通してクラスレートハイドレートを形成する確率が高くなりやすい。このため、蓄冷材において過冷却が抑制されやすい。その結果、蓄冷材においてTHFハイドレートが生成される温度が高くなりやすく、例えば、その温度が0℃以上になり、氷が形成されることなくTHFのクラスレートハイドレートが形成されやすい。

[0043] 本実施の形態のように、銀化合物は、リン酸銀であってもよい。これにより、蓄冷材において、THF分子が疎水性水和に適した状態になり、THF分子及び水分子が分子運動を通してクラスレートハイドレートを形成する確率が高くなりやすい。このため、蓄冷材において過冷却が抑制されやすい。

[0044] 本実施の形態のように、銀化合物は、炭酸銀であってもよい。これにより、蓄冷材において、THF分子が疎水性水和に適した状態になり、THF分子及び水分子が分子運動を通してクラスレートハイドレートを形成する確率が高くなりやすい。このため、蓄冷材において過冷却が抑制されやすい。

[0045] 本実施の形態のように、銀化合物は、酸化銀であってもよい。これにより、蓄冷材において、THF分子が疎水性水和に適した状態になり、THF分子及び水分子が分子運動を通してクラスレートハイドレートを形成する確率が高くなりやすい。このため、蓄冷材において過冷却が抑制されやすい。

[0046] 本実施の形態のように、蓄冷材において、水の含有量に対する銀化合物の含有量のモル比は、 $2.64 \times 10^{-8}$ 以上 $3.75 \times 10^{-4}$ であってもよい。これにより、蓄冷材において、THF分子が疎水性水和に適した状態になり、THF分子及び水分子が分子運動を通してクラスレートハイドレートを形成する確率が高くなりやすい。このため、蓄冷材において過冷却が抑制されやすい。

[0047] 本実施の形態のように、蓄冷材において、テトラヒドロフランの含有量、水の含有量、及び増粘ゲル化剤の含有量の総量に対する、銀化合物の含有量の比は、質量基準で0.00050以上0.020以下であってもよい。この比は、質量基準で0.0010以上0.010以下であってもよい。これにより、蓄冷材において、THF分子が疎水性水和に適した状態になり、THF分子及び水分子が分子運動を通してクラスレートハイドレートを形成する確率が高くなりやすい。このため、蓄冷材において過冷却が抑制されやすい。

[0048] (実施の形態2)

以下、実施の形態2を説明する。

[0049] [2-1. 構成]

実施の形態2における蓄冷材は、THFと、水と、増粘ゲル化剤とを含有している。増粘ゲル化剤は、種子由来の多糖類及び微生物由来の多糖類を含んでいる。増粘ゲル化剤は、加熱及び冷却によってゲル化可能である。例えば、増粘ゲル化剤は、カチオンを添加することなく、温度調整のみによってTHFと、水と、増粘ゲル化剤とを含有する混合物をゲル化させることができる。蓄冷材は、ASTM D 4359-90の固体-液体判定試験によって固体と判定される。

[0050] 増粘ゲル化剤に含まれる種子由来の多糖類は、特定の多糖類に限定されない。種子由来の多糖類の例は、ローカストビーンガムである。

[0051] 増粘ゲル化剤に含まれる微生物由来の多糖類は、特定の多糖類に限定されない。微生物由来の多糖類の例は、キサンタンガムである。

[0052] 実施の形態2における蓄冷材において、増粘ゲル化剤は、種子由来の多糖類及び微生物由来の多糖類を含んでいる限り、特定の態様に限定されない。増粘ゲル化剤は、複数種類の多糖類を含んでいてもよい。例えば、実施の形態2における蓄冷材において、増粘ゲル化剤は、ローカストビーンガム及びキサンタンガムを含んでいてもよい。この場合、増粘ゲル化剤の総量に対するキサンタンガムの含有量の比は、特定の値に限定されない。例えば、その

比は、質量基準で0.6以上であってもよいし、その比は、0.6未満であってもよい。また、例えば、ローカストビーンガム及びキサントガムの総量に対するローカストビーンガムの量の比は、例えば、質量基準で、0.15以上0.7以下である。この比は、質量基準で、0.2以上0.7以下であってもよいし、0.3以上0.7以下であってもよい。

[0053] 実施の形態2における蓄冷材において、THFの含有量及び水の含有量の総量に対するTHFの含有量の比は、特定の値に限定されない。その比は、例えば、質量基準で0.16以上0.24以下である。

[0054] 実施の形態2における蓄冷材は、THF、水、及び増粘ゲル化剤のみを含有していてもよいし、THF、水、及び増粘ゲル化剤以外の成分を含有していてもよい。蓄冷材は、過冷却抑制剤、増粘剤、及び防腐剤等の添加剤を含有していてもよい。一方、蓄冷材は、望ましくは、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、及びポリメタクリル酸ナトリウムを架橋して生成された合成高分子を含んでいない。

[0055] 蓄冷材は、リン酸銀、炭酸銀、及び酸化銀からなる群より選択される少なくとも1つの銀化合物をさらに含有していてもよい。リン酸銀は、化学式 $Ag_3PO_4$ により表される。炭酸銀は、化学式 $Ag_2CO_3$ により表される。酸化銀は、化学式 $AgO$ により表される。

[0056] 蓄冷材が上記の銀化合物を含有している場合、蓄冷材において、水の含有量に対する銀化合物の含有量のモル比は、特定の値に限定されない。そのモル比は、例えば、 $2.64 \times 10^{-8}$ 以上 $3.75 \times 10^{-4}$ 以下である。

[0057] 蓄冷材が上記の銀化合物を含有している場合、蓄冷材において、THFの含有量、水の含有量、及び増粘ゲル化剤の含有量の総量に対する、銀化合物の含有量の比は、特定の値に限定されない。その比は、例えば、質量基準で0.00050以上0.020以下である。その比は、質量基準で0.0010以上0.010以下であってもよい。

[0058] 実施の形態2における蓄冷材の製造方法は、特定の方法に限定されない。実施の形態2における蓄冷材は、実施の形態1における蓄冷材の製造方法を

参照して製造できる。

[0059] [2-2. 動作]

実施の形態2における蓄冷材について、その動作、作用を説明する。

[0060] 蓄冷材の使用において、蓄冷（THFハイドレートの生成）と、放冷（THFハイドレートの融解）とが繰り返される。このため、例えば、この蓄冷材を用いて10℃以下での保冷が可能である。

[0061] 蓄冷材は、増粘ゲル化剤を含有しており、ゲル化されている。加えて、蓄冷材は、ASTM D 4359-90の固体-液体判定試験によって固体と判定される。このため、例えば、蓄冷材によって保冷中の物品の輸送中に、万一、蓄冷材の容器が破損しても、蓄冷材が広範囲に飛散して輸送中の物品を汚染する可能性が低い。この蓄冷材は、貯蔵、保管、及び輸送における安全性の観点から有利である。

[0062] [2-3. 効果等]

以上のように、本実施の形態において、蓄冷材は、THFと、水と、増粘ゲル化剤とを含有している。増粘ゲル化剤は、種子由来の多糖類及び微生物由来の多糖類を含んでいる。蓄冷材は、ASTM D 4359-90の固体-液体判定試験によって固体と判定される。

[0063] これにより、蓄冷材が所望のゲル強度及び弾力性を有しやすい。そのため、蓄冷材は、THFを含有しつつ使用中に離水が生じることを抑制する観点から有利である。加えて、上記の増粘ゲル化剤は、例えば、加熱及び冷却によってゲル化可能であり、カチオンを添加することなく温度調整のみによってゲル化が可能である。このため、カチオン添加に伴う凝固点降下を回避でき、蓄冷材におけるTHFハイドレートの融点が低くなりやすい。加えて、蓄冷材の潜熱量が大きくなりやすい。例えば、蓄冷材の潜熱量が225 J/g以上になりやすい。

[0064] 本実施の形態のように、増粘ゲル化剤は、ローカストビーンガムと、キサンタンガムとを含んでいてもよい。加えて、増粘ゲル化剤の総量に対するキサンタンガムの含有量の比が質量基準で0.6以上であってもよい。さらに

、ローカストビーンガム及びキサントガムの総量に対するローカストビーンガムの量の比は、質量基準で、0.15以上0.7以下であってもよい。これにより、蓄冷材は、所望のゲル強度及び弾力性をより有しやすい。そのため、蓄冷材は、THFを含有しつつ使用中に離水が生じることを抑制する観点からより有利である。

[0065] 本実施の形態のように、蓄冷材は、リン酸銀、炭酸銀、及び酸化銀からなる群より選択される少なくとも1つの銀化合物をさらに含有していてもよい。これにより、THF分子が疎水性水和に適した状態になり、蓄冷材においてTHF分子及び水分子が分子運動を通してクラスレートハイドレートを形成する確率が高くなりやすい。このため、蓄冷材において過冷却が抑制されやすい。その結果、蓄冷材においてTHFハイドレートが生成される温度が高くなりやすく、例えば、その温度が0℃以上になりやすい。

[0066] 本実施の形態のように、銀化合物は、リン酸銀であってもよい。これにより、蓄冷材において、THF分子が疎水性水和に適した状態になり、THF分子及び水分子が分子運動を通してクラスレートハイドレートを形成する確率が高くなりやすい。このため、蓄冷材において過冷却が抑制されやすい。

[0067] 本実施の形態のように、銀化合物は、炭酸銀であってもよい。これにより、蓄冷材において、THF分子が疎水性水和に適した状態になり、THF分子及び水分子が分子運動を通してクラスレートハイドレートを形成する確率が高くなりやすい。このため、蓄冷材において過冷却が抑制されやすい。

[0068] 本実施の形態のように、銀化合物は、酸化銀であってもよい。これにより、蓄冷材において、THF分子が疎水性水和に適した状態になり、THF分子及び水分子が分子運動を通してクラスレートハイドレートを形成する確率が高くなりやすい。このため、蓄冷材において過冷却が抑制されやすい。

[0069] 本実施の形態のように、蓄冷材において、水の含有量に対する銀化合物の含有量のモル比は、 $2.64 \times 10^{-8}$ 以上 $3.75 \times 10^{-4}$ であってもよい。これにより、蓄冷材において、THF分子が疎水性水和に適した状態になり、THF分子及び水分子が分子運動を通してクラスレートハイドレートを形

成する確率が高くなりやすい。このため、蓄冷材において過冷却が抑制されやすい。

[0070] 本実施の形態のように、蓄冷材において、THFの含有量、水の含有量、及び増粘ゲル化剤の含有量の総量に対する、銀化合物の含有量の比は、質量基準で0.00050以上0.020以下であってもよい。この比は、質量基準で0.0010以上0.010以下であってもよい。これにより、蓄冷材において、THF分子が疎水性水和に適した状態になり、THF分子及び水分子が分子運動を通してクラスレートハイドレートを形成する確率が高くなりやすい。このため、蓄冷材において過冷却が抑制されやすい。

[0071] (実施の形態3)

以下、図2を用いて、実施の形態3を説明する。

[0072] 図2は、実施の形態3におけるクーラーボックス100を示す。

[0073] クーラーボックス100は、底（図示せず）及び側部を有する断熱ボックス101と、断熱蓋102とを備えている。

[0074] 例えば、断熱ボックス101の内側の底面、断熱ボックス101の内側の側面、及び断熱蓋102の内側の面からなる群より選択される少なくとも1つに沿って、実施の形態1又は2における蓄冷材が配置されている。図2では、直方体の形状を有する断熱ボックス101の内側の4つの各側面に接するように、実施の形態1又は2における蓄冷材を内包する蓄冷材パック110が設けられている。

[0075] 実施の形態1又は2における蓄冷材は、断熱ボックス101の底の内部、断熱ボックス101の側部の内部、及び断熱蓋102の内部からなる群より選択される少なくとも1つに配置されてもよい。実施の形態1又は2における蓄冷材は、蓄冷材パック110において内包された状態でクーラーボックス100の内部の空間に配置されていてもよい。クーラーボックス100の内部の空間は、例えば、断熱ボックス101の内側の底面、断熱ボックス101の内側の側面、及び断熱蓋102の内側の面によって形成される空間である。

[0076] 断熱ボックスの側部、断熱ボックスの断熱蓋、及び断熱ボックス自体からなる群から選択される少なくとも1つの内部に、実施の形態1又は2における蓄冷材が設けられていてもよい。この場合も、実施の形態1又は2における蓄冷材は、蓄冷材パック110において内包された状態で配置されていてもよい。

[0077] 断熱ボックス101の内部には、例えば、医薬品、生体組織、細胞、食品、及び花卉からなる群より選択される少なくとも1つが入られる。実施の形態1又は2における蓄冷材は、医薬品、生体組織、細胞、食品、及び花卉等の鮮度保持が求められる対象物の貯蔵、保管、又は輸送のために用いられる。例えば、図2に示す断熱ボックス101の内部には、医薬品120が入られる。医薬品の例は、液状医薬品である。液状医薬品の例は、ワクチンである。実施の形態3におけるクーラーボックスは、実施の形態1又は2における蓄冷材を備えているので、鮮度保持が求められる対象物の貯蔵、または、保管、輸送に適している。

### 実施例

[0078] 以下の実施例を参照しながら、本開示がより詳細に説明される。

[0079] 本実施例において、テトラヒドロフランは、「THF」と略記される。THFは、東京化成工業株式会社より購入された。

[0080] (実施例1A-1)

表1に示す通り、0.38gの多糖類、1.83gのTHF、及び7.78gの純水が60ミリリットルの容量を有するスクリュ管に添加され、混合物を得られた。多糖類は、ローカストビーンガム及びキサンタンガムのみを含んでおり、ローカストビーンガム及びキサンタンガムの総量に対する、ローカストビーンガムの量の比は、質量基準で、0.5であった。混合物はスクリュ管内で十分に攪拌され、60℃に加熱された後、自然放冷された。このようにして、実施例1A-1に係る蓄冷材が得られた。実施例1A-1において、加熱及び冷却のみで混合物がゲル化した。スクリュ管は、ねじのついた蓋を有するガラス管であった。蓄冷材における多糖類の含有量は

、4質量%であった。

[0081] (融点および潜熱量の測定)

パーキンエルマージャパン社製の示差走査熱量計DSC-8500を用いて、約10ミリグラムの実施例1A-1に係る蓄冷材に対して示差走査熱量測定(DSC)を行った。予めプログラムされた通りに温度調整を行いこの測定を行った。まず、基準物質の温度が摂氏20度に10分間、維持された。次いで、基準物質の温度が摂氏1度/1分の速度で、低下された。その冷却過程において、蓄冷材におけるTHFハイドレートの生成に伴う温度上昇が発熱ピークとして観測され、その後、蓄冷材の温度はプログラムされた温度に収束した。これにより、THFハイドレートの結晶化が完了したことを確認した。この冷却過程における蓄冷材の温度上昇開始時の蓄冷材の温度を蓄冷材の結晶化温度 $T_c$ と決定した。基準物質の温度が摂氏マイナス20度に到達した後、基準物質の温度は摂氏マイナス20度で10分間、維持された。その後、基準物質の温度は摂氏マイナス20度から摂氏20度まで、摂氏1度/1分の速度で、上昇された。THFハイドレートの融解が始まると、潜熱量に対応する熱量が吸熱されるので、蓄冷材の温度変化が停滞した。THFハイドレートの融解が終了し、蓄冷材の温度変化がもとの温度上昇曲線に収束した。この場合の吸熱ピークの温度を融点 $T_m$ とし、吸熱量を潜熱量と決定した。このようにして、示差走査熱量計DSC-8500を用いて、実施例1A-1に係る蓄冷材の融点 $T_m$ 及び潜熱量が決定された。その結果、実施例1A-1に係る蓄冷材の融点 $T_m$ は、摂氏5.0度であり、その蓄冷材の潜熱量は240J/gであった。結果を表5に示す。

[0082] (ゲル強度試験)

実施例1A-1に係る蓄冷材を40℃の環境に4時間以上静置した。その後、実施例1A-1に係る蓄冷材の入ったスクリー管を40℃の環境において横倒しにして(90°傾けて)3分間経過した後に、蓄冷材の状態を目視により確認した。この確認結果に基づいて、下記の基準に従って、蓄冷材のゲル強度を評価した。結果を表5に示す。

A：蓄冷材と空気との界面に変形が見られず垂直に延びている。

B：蓄冷材と空気との界面に比較的小さい変形が見られる。

C：蓄冷材と空気との界面に比較的大きい変形が見られる。

[0083] (離水の評価)

実施例 1 A - 1 に係る蓄冷材を 40℃の環境に 4 時間静置した。その後、蓄冷材の入ったスクリー管を 40℃の環境において横倒しにして (90°傾けて) 3 分間経過した後に、蓄冷材の状態を目視により確認した。この確認結果に基づいて、下記の基準に従って、蓄冷材における離水を評価した。結果を表 5 に示す。

A：液体成分の分離が明確には見られない。

NG：液体成分の分離が明確にみられる。

[0084] (実施例 1 A - 2)

下記の点以外は、実施例 1 A - 1 と同様にして、実施例 1 A - 2 に係る蓄冷材を調製した。表 1 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及び酸化銀(II)が添加された。酸化銀(II)は、富士フィルム和光純薬社から入手した酸化銀(II) (Silver (II) Oxide) であり、過冷却抑制剤として添加された。実施例 1 A - 2 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0085] (実施例 1 A - 3)

下記の点以外は、実施例 1 A - 1 と同様にして、実施例 1 A - 3 に係る蓄冷材を調製した。表 1 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及びリン酸銀(I)が添加された。リン酸銀(I)は、三津和化学薬品社から入手したリン酸銀(I)であり、過冷却抑制剤として添加された。実施例 1 A - 3 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0086] (実施例 1 A - 4)

下記の点以外は、実施例 1 A - 1 と同様にして、実施例 1 A - 4 に係る蓄冷材を調製した。表 1 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及び炭酸銀が添加された。炭酸銀は、富士フィルム和光純薬社から入手した炭酸銀であり

、過冷却抑制剤として添加された。実施例 1 A - 4 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0087] (実施例 1 B - 1)

下記の点以外は、実施例 1 A - 1 と同様にして、実施例 1 B - 1 に係る蓄冷材を調製した。表 1 に示す分量で、多糖類、THF、及び純水が添加された。実施例 1 B - 1 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0088] (実施例 1 B - 2)

下記の点以外は、実施例 1 A - 2 と同様にして、実施例 1 B - 2 に係る蓄冷材を調製した。表 1 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及び酸化銀(II)が添加された。実施例 1 B - 2 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0089] (実施例 1 B - 3)

下記の点以外は、実施例 1 A - 3 と同様にして、実施例 1 B - 3 に係る蓄冷材を調製した。表 1 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及びリン酸銀(I)が添加された。実施例 1 B - 3 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0090] (実施例 1 B - 4)

下記の点以外は、実施例 1 A - 4 と同様にして、実施例 1 B - 4 に係る蓄冷材を調製した。表 1 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及び炭酸銀が添加された。実施例 1 B - 4 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0091] (実施例 2 A - 1)

下記の点以外は、実施例 1 A - 1 と同様にして、実施例 2 A - 1 に係る蓄冷材を調製した。表 2 に示す分量で、多糖類、THF、及び純水が添加された。多糖類は、ローカストビーンガム及びキサントガムのみを含んでおり、ローカストビーンガム及びキサントガムの総量に対する、ローカストビーンガムの量の比は、質量基準で、0.4であった。実施例 2 A - 1 に係る

蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0092] (実施例 2 A - 2)

下記の点以外は、実施例 2 A - 1 と同様にして、実施例 2 A - 2 に係る蓄冷材を調製した。表 2 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及び酸化銀(II)が添加された。実施例 2 A - 2 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0093] (実施例 2 A - 3)

下記の点以外は、実施例 2 A - 1 と同様にして、実施例 2 A - 3 に係る蓄冷材を調製した。表 2 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及びリン酸銀(I)が添加された。実施例 2 A - 3 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0094] (実施例 2 A - 4)

下記の点以外は、実施例 2 A - 1 と同様にして、実施例 2 A - 4 に係る蓄冷材を調製した。表 2 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及び炭酸銀が添加された。実施例 2 A - 4 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0095] (実施例 2 B - 1)

下記の点以外は、実施例 2 A - 1 と同様にして、実施例 2 B - 1 に係る蓄冷材を調製した。表 2 に示す分量で、多糖類、THF、及び純水が添加された。実施例 2 B - 1 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0096] (実施例 2 B - 2)

下記の点以外は、実施例 2 A - 2 と同様にして、実施例 2 B - 2 に係る蓄冷材を調製した。表 2 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及び酸化銀(II)が添加された。実施例 2 B - 2 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0097] (実施例 2 B - 3)

下記の点以外は、実施例 2 A - 3 と同様にして、実施例 2 B - 3 に係る蓄冷材を調製した。表 2 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及びリン酸銀(I)が添加された。実施例 2 B - 3 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0098] (実施例 2 B - 4)

下記の点以外は、実施例 2 A - 4 と同様にして、実施例 2 B - 4 に係る蓄冷材を調製した。表 2 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及び炭酸銀が添加された。実施例 2 B - 4 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0099] (実施例 2 C - 1)

下記の点以外は、実施例 1 A - 1 と同様にして、実施例 2 C - 1 に係る蓄冷材を調製した。表 2 に示す分量で、多糖類、THF、及び純水が添加された。多糖類は、ローカストビーンガム及びキサントガムのみを含んでおり、ローカストビーンガム及びキサントガムの総量に対する、ローカストビーンガムの量の比は、質量基準で、0.25であった。実施例 2 C - 1 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0100] (実施例 2 C - 2)

下記の点以外は、実施例 1 A - 2 と同様にして、実施例 2 C - 2 に係る蓄冷材を調製した。表 2 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及び酸化銀(II)が添加された。実施例 2 C - 2 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0101] (実施例 2 C - 3)

下記の点以外は、実施例 1 A - 3 と同様にして、実施例 2 C - 3 に係る蓄冷材を調製した。表 2 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及びリン酸銀(I)が添加された。実施例 2 C - 3 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0102] (実施例 2 C - 4)

下記の点以外は、実施例 1 A - 4 と同様にして、実施例 2 C - 4 に係る蓄冷材を調製した。表 2 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及び炭酸銀が添加された。実施例 2 C - 4 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0103] (実施例 2 D - 1)

下記の点以外は、実施例 2 C - 1 と同様にして、実施例 2 D - 1 に係る蓄冷材を調製した。表 2 に示す分量で、多糖類、THF、及び純水が添加された。実施例 2 D - 1 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0104] (実施例 2 D - 2)

下記の点以外は、実施例 2 C - 2 と同様にして、実施例 2 D - 2 に係る蓄冷材を調製した。表 2 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及び酸化銀(II)が添加された。実施例 2 D - 2 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0105] (実施例 2 D - 3)

下記の点以外は、実施例 2 C - 3 と同様にして、実施例 2 D - 3 に係る蓄冷材を調製した。表 2 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及びリン酸銀(I)が添加された。実施例 2 D - 3 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0106] (実施例 2 D - 4)

下記の点以外は、実施例 2 C - 4 と同様にして、実施例 2 D - 4 に係る蓄冷材を調製した。表 2 に示す分量で、多糖類、THF、純水、及び炭酸銀が添加された。実施例 2 D - 4 に係る蓄冷材について、実施例 1 A - 1 と同様の評価がなされた。結果を表 5 に示す。

[0107] (実施例 2 E - 1)

下記の点以外は、実施例 1 A - 1 と同様にして、実施例 2 E - 1 に係る蓄冷材を調製した。表 3 に示す分量で、多糖類、THF、及び純水が添加された。多糖類は、ローカストビーンガム及びキサンタンガムのみを含んでおり

、ローカストビーンガム及びキサンタンガムの総量に対する、ローカストビーンガムの量の比は、質量基準で、0.2であった。実施例2E-1に係る蓄冷材について、実施例1A-1と同様の評価がなされた。結果を表5に示す。

[0108] (実施例2E-2)

下記の点以外は、実施例1A-2と同様にして、実施例2E-2に係る蓄冷材を調製した。表3に示す分量で、多糖類、THF、純水、及び酸化銀(II)が添加された。実施例2E-2に係る蓄冷材について、実施例1A-1と同様の評価がなされた。結果を表5に示す。

[0109] (実施例2E-3)

下記の点以外は、実施例1A-3と同様にして、実施例2E-3に係る蓄冷材を調製した。表3に示す分量で、多糖類、THF、純水、及びリン酸銀(I)が添加された。実施例2E-3に係る蓄冷材について、実施例1A-1と同様の評価がなされた。結果を表5に示す。

[0110] (実施例2E-4)

下記の点以外は、実施例1A-4と同様にして、実施例2E-4に係る蓄冷材を調製した。表3に示す分量で、多糖類、THF、純水、及び炭酸銀が添加された。実施例2E-4に係る蓄冷材について、実施例1A-1と同様の評価がなされた。結果を表5に示す。

[0111] (実施例2F-1)

下記の点以外は、実施例2E-1と同様にして、実施例2F-1に係る蓄冷材を調製した。表3に示す分量で、多糖類、THF、及び純水が添加された。実施例2F-1に係る蓄冷材について、実施例1A-1と同様の評価がなされた。結果を表5に示す。

[0112] (実施例2F-2)

下記の点以外は、実施例2E-2と同様にして、実施例2F-2に係る蓄冷材を調製した。表3に示す分量で、多糖類、THF、純水、及び酸化銀(II)が添加された。実施例2F-2に係る蓄冷材について、実施例1A-1と同

様の評価がなされた。結果を表5に示す。

[0113] (実施例2F-3)

下記の点以外は、実施例2E-3と同様にして、実施例2F-3に係る蓄冷材を調製した。表3に示す分量で、多糖類、THF、純水、及びリン酸銀(1)が添加された。実施例2F-3に係る蓄冷材について、実施例1A-1と同様の評価がなされた。結果を表5に示す。

[0114] (実施例2F-4)

下記の点以外は、実施例2E-4と同様にして、実施例2F-4に係る蓄冷材を調製した。表3に示す分量で、多糖類、THF、純水、及び炭酸銀が添加された。実施例2F-4に係る蓄冷材について、実施例1A-1と同様の評価がなされた。結果を表5に示す。

[0115] (比較例1)

下記の点以外は、実施例1A-1と同様にして、比較例1に係る蓄冷材を調製した。多糖類として、グアーガムが用いられた。表4に示す分量で、グアーガム、THF、及び純水が添加された。比較例1において、グアーガム、THF、及び純水の混合物が60℃に加熱された後、自然放冷された。比較例1において、加熱及び冷却のみではゲル化できなかった。比較例1に係る蓄冷材について、実施例1A-1と同様の評価がなされた。結果を表6に示す。

[0116] (比較例2)

下記の点以外は、実施例1A-1と同様にして、比較例2に係る蓄冷材を調製した。多糖類として、Low-Acyl(LA)ゲランガムが用いられた。LAゲランガムは、脱アシル型ゲランガムとも呼ばれる。表4に示す分量で、LAゲランガム、THF、及び純水が添加された。比較例2において、LAゲランガム、THF、及び純水の混合物が40℃に加熱された後、自然放冷された。比較例2において、加熱及び冷却のみではゲル化できず、乳酸カルシウム(カルシウムイオン)の添加が必要であった。比較例2に係る蓄冷材について、実施例1A-1と同様の評価がなされた。結果を表6に示す。

## [0117] (比較例3)

下記の点以外は、実施例1A-1と同様にして、比較例3に係る蓄冷材を調製した。多糖類として、寒天が用いられた。表4に示す分量で、寒天及び純水が添加された。比較例3において、寒天及び純水の混合物が90℃に加熱された後、自然放冷された。その後、表4に示す分量でTHFが添加され、さらに攪拌されて放置された。比較例3に係る蓄冷材について、実施例1A-1と同様の評価がなされた。結果を表6に示す。

## [0118] (比較例4)

下記の点以外は、比較例3と同様にして、比較例4に係る蓄冷材を調製した。寒天の代わりに、グアーガム及び寒天の混合物が用いられた。この混合物における寒天の含有量は50質量%であった。表4に示す分量で、グアーガム及び寒天の混合物及び純水が添加された。比較例4において、グアーガム、寒天、及び純水の混合物が90℃に加熱された後、自然放冷された。その後、表4に示す分量でTHFが添加され、さらに攪拌されて放置された。比較例4に係る蓄冷材について、実施例1A-1と同様の評価がなされた。結果を表6に示す。

## [0119] (比較例5)

下記の点以外は、比較例3と同様にして、比較例5に係る蓄冷材を調製した。寒天の代わりに、グアーガム及び寒天の混合物が用いられた。この混合物における寒天の含有量は80質量%であった。表4に示す分量で、グアーガム及び寒天の混合物及び純水が添加された。比較例5において、グアーガム、寒天、及び純水の混合物が90℃に加熱された後、自然放冷された。その後、表4に示す分量でTHFが添加され、さらに攪拌されて放置された。比較例5に係る蓄冷材について、実施例1A-1と同様の評価がなされた。結果を表6に示す。

## [0120] (比較例6)

下記の点以外は、実施例1A-1と同様にして、比較例6に係る蓄冷材を調製した。表4に示す分量で、多糖類、THF、及び純水に加えて、ポリア

クリル酸ナトリウムを添加した。ポリアクリル酸ナトリウムは、富士フィルム和光純薬株式会社製のポリアクリル酸ナトリウムPoly(acrylic acid), sodium salt, 20% soln. In water [MW ~225,000]であった。比較例6に係る蓄冷材について、実施例1A-1と同様の評価がなされた。結果を表6に示す。

[0121] (比較例7)

下記の点以外は、実施例1A-1と同様にして、比較例7に係る蓄冷材を調製した。表4に示す分量で、多糖類、THF、及び純水に加えて、ポリアクリル酸ナトリウムを添加した。比較例7に係る蓄冷材について、実施例1A-1と同様の評価がなされた。結果を表6に示す。

[0122]

[表1]

実施例	多糖類				THF	純水	THF及び純水の 総量に対する THFの質量比	過冷却抑制剤		純水 に対する 過冷却 抑制剤の モル比	THF、純水、 及び多糖類の 総量に対する 過冷却抑制剤の 質量比
	種類	多糖類 の総量と ローカスト ビーンガムの 質量比	添加量 [g]	含有量 [質量%]				種類	添加量 [g]		
実施例 1A-1		0.5	0.38	4	1.83	7.78	0.19	なし	-	-	-
実施例 1A-2	ローカスト	0.5	0.38	4	1.83	7.77	0.19	AgO	0.02	$3.75 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 1A-3	ビーンガム	0.5	0.38	4	1.83	7.77	0.19	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.02	$1.11 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 1A-4	+	0.5	0.38	4	1.83	7.77	0.19	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.02	$1.68 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 1B-1	キサンタン	0.5	0.20	2	1.87	7.93	0.19	なし	-	-	-
実施例 1B-2	ガム	0.5	0.20	2	1.87	7.92	0.19	AgO	0.02	$3.67 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 1B-3	質量比1:1	0.5	0.20	2	1.87	7.92	0.19	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.02	$1.09 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 1B-4		0.5	0.20	2	1.87	7.92	0.19	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.02	$1.65 \times 10^{-4}$	0.0020

[0123] [表2]

	多糖類				THF	純水	THF 及び純水の 総量に対する THFの質量比	過冷却抑制剤		純水に に対する 過冷却 抑制剤の モル比	THF、純水、 及び多糖類の 総量に対する 過冷却抑制剤の 質量比
	種類	多糖類 の総量と ローカスト ビーンガムの 質量比	添加量 [g]	含有量 [質量%]				種類	添加量 [g]		
実施例 2 A - 1		0.4	0.38	4	1.83	7.78	0.19	なし	-	-	-
実施例 2 A - 2	ローカスト	0.4	0.38	4	1.83	7.77	0.19	AgO	0.02	$3.75 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 2 A - 3	ビーンガム	0.4	0.38	4	1.83	7.77	0.19	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.02	$1.11 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 2 A - 4	+ キサンタン	0.4	0.38	4	1.83	7.77	0.19	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.02	$1.68 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 2 B - 1	キサンタン	0.4	0.20	2	1.87	7.93	0.19	なし	-	-	-
実施例 2 B - 2	ガム	0.4	0.20	2	1.87	7.92	0.19	AgO	0.02	$3.67 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 2 B - 3	質量比 2:3	0.4	0.20	2	1.87	7.92	0.19	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.02	$1.09 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 2 B - 4		0.4	0.20	2	1.87	7.92	0.19	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.02	$1.65 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 2 C - 1		0.25	0.38	4	1.83	7.78	0.19	なし	-	-	-
実施例 2 C - 2	ローカスト	0.25	0.38	4	1.83	7.77	0.19	AgO	0.02	$3.75 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 2 C - 3	ビーンガム	0.25	0.38	4	1.83	7.77	0.19	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.02	$1.11 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 2 C - 4	+ キサンタン	0.25	0.38	4	1.83	7.77	0.19	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.02	$1.68 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 2 D - 1	キサンタン	0.25	0.29	3	1.85	7.86	0.19	なし	-	-	-
実施例 2 D - 2	ガム	0.25	0.29	3	1.85	7.84	0.19	AgO	0.02	$3.71 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 2 D - 3	質量比 1:3	0.25	0.29	3	1.85	7.84	0.19	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.02	$1.10 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 2 D - 4			0.29	3	1.85	7.84	0.19	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.02	$1.67 \times 10^{-4}$	0.0020

[0124] [表3]

	多糖類				THF	純水	THF 及び純水の 総量に対する THF の質量比	過冷却 抑制剤		純水 に対する 過冷却 抑制剤の モル比	THF、純水、 及び多糖類の 総量に対する 過冷却抑制剤の 質量比
	種類	多糖類 の総量と ローカスト ビーンガムの 質量比	添加量 [g]	含有量 [質量%]				種類	添加量 [g]		
実施例 2E-1		0.2	0.38	4	1.83	7.78	0.19	なし	-	-	-
実施例 2E-2	ローカスト	0.2	0.38	4	1.83	7.77	0.19	AgO	0.02	$3.75 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 2E-3	ビーンガム	0.2	0.38	4	1.83	7.77	0.19	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.02	$1.11 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 2E-4	+ キサント ガム	0.2	0.38	4	1.83	7.77	0.19	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.02	$1.68 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 2F-1		0.2	0.29	3	1.85	7.86	0.19	なし	-	-	-
実施例 2F-2	ガム	0.2	0.29	3	1.85	7.84	0.19	AgO	0.02	$3.71 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 2F-3	質量比 1:4	0.2	0.29	3	1.85	7.84	0.19	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.02	$1.10 \times 10^{-4}$	0.0020
実施例 2F-4		0.2	0.29	3	1.85	7.84	0.19	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.02	$1.67 \times 10^{-4}$	0.0020

[0125] [表4]

	多糖類			THF	純水	THF 及び純水の総量に対するTHFの質量比	過冷却抑制剤	
	種類	添加量 [g]	含有量 [質量%]	添加量 [g]	添加量 [g]		種類	添加量 [g]
比較例1	グアーガム	0.38	4	1.83	7.78	0.19	なし	-
比較例2	LA グランガム	0.38	4	1.83	7.78	0.19	なし	-
比較例3	寒天	0.38	4	1.83	7.78	0.19	なし	-
比較例4	グアーガム + 寒天 質量比 1:1	0.38	4	1.83	7.78	0.19	なし	-
比較例5	グアーガム + 寒天 質量比 1:4	0.38	4	1.83	7.78	0.19	なし	-
	多糖類及びポリアクリル酸 Na			THF	純水	THF 及び純水の総量に対するTHFの質量比	過冷却抑制剤	
	種類	添加量 [g]	含有量 [質量%]	添加量 [g]	添加量 [g]		種類	添加量 [g]
比較例6	ローカストビーンガム + キサンタンガム + ポリアクリル酸 Na 質量比 1:1:2.5	1.35	4.3	5.7	24.28	0.19	なし	-
比較例7	ローカストビーンガム + キサンタンガム + ポリアクリル酸 Na 質量比 1:1:3	1.5	4.8	5.7	24.28	0.19	なし	-

[0126]

[表5]

	加熱/冷却 によるゲル化	離水	ゲル強度	潜熱量 [J/g]	融点 Tm [°C]	結晶化温度 Tc [°C]
実施例 1 A-1	OK	A	A	240	5	-20
実施例 1 A-2	OK	A	A	240	5	1
実施例 1 A-3	OK	A	A	240	5	1
実施例 1 A-4	OK	A	A	240	5	0
実施例 1 B-1	OK	A	A	245	5	-20
実施例 1 B-2	OK	A	A	245	5	2
実施例 1 B-3	OK	A	A	245	5	2
実施例 1 B-4	OK	A	A	245	5	1
実施例 2 A-1	OK	A	A	240	5	-20
実施例 2 A-2	OK	A	A	240	5	2
実施例 2 A-3	OK	A	A	240	5	2
実施例 2 A-4	OK	A	A	240	5	1
実施例 2 B-1	OK	A	A	245	5	-20
実施例 2 B-2	OK	A	A	245	5	3
実施例 2 B-3	OK	A	A	245	5	3
実施例 2 B-4	OK	A	A	245	5	2
実施例 2 C-1	OK	A	A	243	5	-20
実施例 2 C-2	OK	A	A	243	5	2
実施例 2 C-3	OK	A	A	243	5	2
実施例 2 C-4	OK	A	A	243	5	1
実施例 2 D-1	OK	A	A	245	5	-20
実施例 2 D-2	OK	A	A	245	5	3
実施例 2 D-3	OK	A	A	245	5	3
実施例 2 D-4	OK	A	A	245	5	2
実施例 2 E-1	OK	A	A	243	5	-20
実施例 2 E-2	OK	A	A	243	5	2
実施例 2 E-3	OK	A	A	243	5	2
実施例 2 E-4	OK	A	A	243	5	1
実施例 2 F-1	OK	A	A	245	5	-20
実施例 2 F-2	OK	A	A	245	5	3
実施例 2 F-3	OK	A	A	245	5	3
実施例 2 F-4	OK	A	A	245	5	2

[0127]

[表6]

	加熱冷却 によるゲル化	離水	ゲル強度	潜熱量 [J/g]	融点 Tm [°C]	結晶化 温度 Tc [°C]
比較例 1	NG	NG	C	240	5	-20
比較例 2	NG	NG	C	240	5	-20
比較例 3	OK	NG	C	240	5	-20
比較例 4	OK	NG	C	240	5	-20
比較例 5	OK	NG	C	240	5	-20
比較例 6	OK	NG	C	239	5	-20
比較例 7	OK	NG	C	238	5	-20

[0128] 表5に示す通り、各実施例に係る蓄冷材のゲル強度は良好であった。加えて、各実施例に係る蓄冷材において、離水は明確に確認にされず、各実施例に係る蓄冷材は、THFを含有しているものの使用中に離水が生じにくいことが示された。なお、各実施例に係る蓄冷材における各成分の質量比と等しくなるように蓄冷材の試料を1L（リットル）作製して、ASTM D 4359-90の固体-液体判定試験を行った。その結果、各実施例に係る蓄冷材は固体であると判定された。

[0129] 一方、各比較例に係る蓄冷材のゲル強度は良好であるとは言い難かった。加えて、各比較例に係る蓄冷材において、離水が明確に確認され、各比較例に係る蓄冷材は、使用中に離水が生じやすいことが示された。各比較例に係る蓄冷材におけるTHFと多糖類との組み合わせでは、ゲルの弾力性が乏しいものと推察される。比較例1及び2では、加熱及び冷却のみによってゲル化できず、比較例2では、カチオン等の添加が必要であった。このようなカチオンの添加は凝固点降下を引き起こすことが懸念される。比較例3から5では、多糖類及び純水の混合物をゲル化のために90°Cに加熱する必要がある。この加熱温度は、THFの沸点よりも高く、THFの存在下でこのような加熱を行うと、THFが沸騰して蓄冷材の特性が低下する可能性がある。実施例1B-1と、比較例6及び7との対比より、ポリアクリル酸ナトリウムの添加は離水及びゲル強度の観点から望ましくないことが示唆された。比

較例6と比較例7とを対比すると、ポリアクリル酸ナトリウムの含有量が多いほど離水の量が多くなり、ゲル強度が低下することが示唆された。

[0130] 表5に示す通り、実施例1A-1と、実施例1A-2から実施例1A-4との対比等によれば、過冷却抑制剤として所定の銀化合物が添加されていると、蓄冷材の結晶化温度 $T_c$ が高くなりやすいことが理解される。例えば、蓄冷材の結晶化温度が摂氏マイナス20℃という低い温度から摂氏0度以上摂氏3度以下という高い温度に改善される。

### 産業上の利用可能性

[0131] 本開示による蓄冷材は、医薬品、生体組織、細胞、食品、及び花卉等の鮮度保持が求められる対象物の貯蔵、保管、又は輸送のために用いられうる。

## 請求の範囲

- [請求項1]           テトラヒドロフランと、  
水と、  
増粘ゲル化剤と、を含有し、  
前記テトラヒドロフランの含有量及び前記水の含有量の総量に対する前記テトラヒドロフランの含有量の比は、質量基準で、0.16以上0.24以下であり、  
前記増粘ゲル化剤は、ローカストビーンガム及びキサントガムのみからなる主成分を含んでいる、  
蓄冷材。
- [請求項2]           前記蓄冷材は、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、及びポリメタクリル酸ナトリウムを架橋して生成された合成高分子を含んでいない、  
請求項1に記載の蓄冷材。
- [請求項3]           前記ローカストビーンガム及び前記キサントガムの総量に対する前記ローカストビーンガムの量の比は、質量基準で、0.15以上0.85以下である、  
請求項1に記載の蓄冷材。
- [請求項4]           前記増粘ゲル化剤における前記主成分以外の成分の含有量は、20質量%以下である、  
請求項1に記載の蓄冷材。
- [請求項5]           化学式  $Ag_3PO_4$  により表されるリン酸銀、化学式  $Ag_2CO_3$  により表される炭酸銀、及び化学式  $AgO$  により表される酸化銀からなる群より選択される少なくとも1つの銀化合物をさらに含有している、  
請求項1に記載の蓄冷材。
- [請求項6]           前記銀化合物は、前記リン酸銀である、請求項5に記載の蓄冷材。
- [請求項7]           前記銀化合物は、前記炭酸銀である、請求項5に記載の蓄冷材。
- [請求項8]           前記銀化合物は、前記酸化銀である、請求項5に記載の蓄冷材。

- [請求項9] 前記水の含有量に対する前記銀化合物の含有量のモル比が、 $2.64 \times 10^{-8}$ 以上 $3.75 \times 10^{-4}$ 以下である、請求項5に記載の蓄冷材。
- [請求項10] 前記テトラヒドロフランの含有量、前記水の含有量、及び前記増粘ゲル化剤の含有量の総量に対する、前記銀化合物の含有量の比は、質量基準で $0.00050$ 以上 $0.020$ 以下である、請求項5に記載の蓄冷材。
- [請求項11] 前記テトラヒドロフランの含有量、前記水の含有量、及び前記増粘ゲル化剤の含有量の総量に対する、前記銀化合物の含有量の比は、質量基準で $0.0010$ 以上 $0.010$ 以下である、請求項10に記載の蓄冷材。
- [請求項12] 蓄冷材であって、  
テトラヒドロフランと、  
水と、  
増粘ゲル化剤と、を含有し、  
前記増粘ゲル化剤は、種子由来の多糖類及び微生物由来の多糖類を含み、  
前記蓄冷材は、ASTM D 4359-90の固体-液体判定試験によって固体と判定される、  
蓄冷材。

[図1]

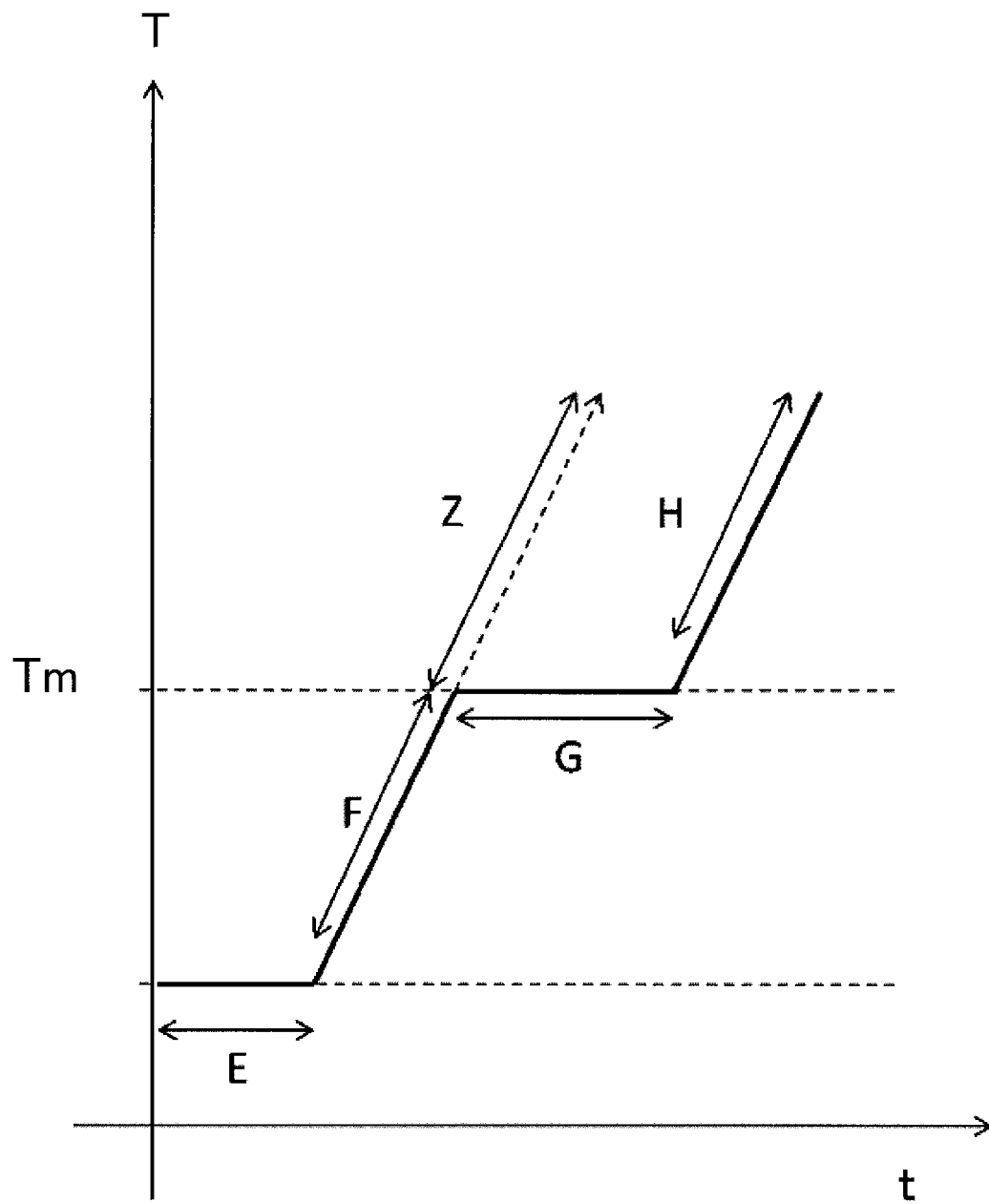


FIG. 1

[図2]

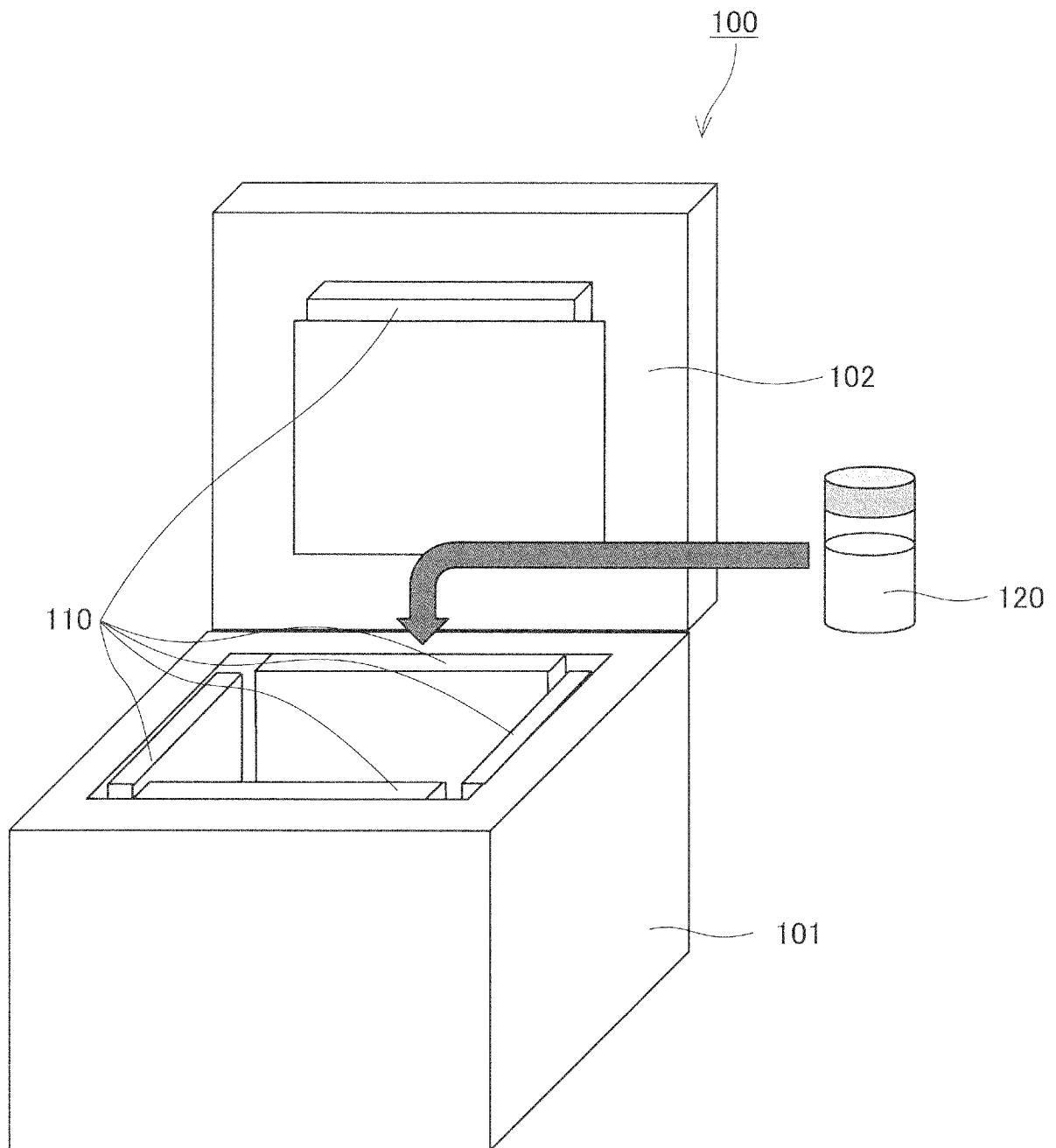


FIG. 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/030029

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C09K 5/14(2006.01)i FI: C09K5/14 102F		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K5/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAPUS/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/002596 A1 (SHARP KK) 07 January 2016 (2016-01-07) claims, paragraphs [0027]-[0028], [0075]-[0086], example 7, etc.	1-4, 12
Y		5-11
Y	JP 2003-117390 A (UNITIKA LTD) 22 April 2003 (2003-04-22) claims, paragraphs [0047]-[0071], examples, etc.	1-12
Y	JP 2003-159528 A (UNITIKA LTD) 03 June 2003 (2003-06-03) claims, paragraphs [0040]-[0058], example 4, etc.	1-12
Y	JP 2015-200490 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 12 November 2015 (2015-11-12) paragraph [0071]	1-12
Y	JP 2018-59676 A (PANASONIC CORP) 12 April 2018 (2018-04-12) claims, paragraphs [0056]-[0057]	1-12
Y	JP 2017-36438 A (PANASONIC CORP) 16 February 2017 (2017-02-16) claims, paragraphs [0029]-[0030]	5-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>05 October 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>18 October 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2022/030029**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-249875 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 22 September 1997 (1997-09-22) claims, paragraph [0008]	5-11
Y	JP 10-183111 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 14 July 1998 (1998-07-14) paragraph [0014]	5-11
A	WO 2016/190333 A1 (SHARP KK) 01 December 2016 (2016-12-01) paragraph [0017]	1-12

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1) Claims 1-11

Claim 1 has the special technical feature of a “cold storage material comprising tetrahydrofuran, water, and a thickening and gelling agent, wherein the proportion of the content of the tetrahydrofuran with respect to the total amount of the content of the tetrahydrofuran and the content of the water is 0.16-0.24 on the basis of the mass, and the thickening and gelling agent contains a main component composed of only locust bean gum and xanthan gum”, and is thus classified as invention 1.

Moreover, claims 2-11 are dependent on claim 1 and inventively related to claim 1, and are thus classified as invention 1.

(Invention 2) Claim 12

Claim 12 is a “cold storage material comprising tetrahydrofuran, water, and a thickening and gelling agent, wherein the thickening and gelling agent contains seed-derived polysaccharides and microorganism-derived polysaccharides, and said cold storage material is determined to be solid by the solid-liquid determination test of ASTM D 4359-90”, and there are no same or corresponding special technical features between claim 12 and claim 1.

Moreover, claim 12 is not dependent on claim 1. Furthermore, claim 12 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Accordingly, claim 12 cannot be classified as invention 1.

In addition, claim 12 has the special technical feature of a cold storage material which “contains seed-derived polysaccharides and microorganism-derived polysaccharides and is determined to be solid by the solid-liquid determination test of ASTM D 4359-90”, and is thus classified as invention 2.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant’s protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant’s protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/030029**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2016/002596 A1	07 January 2016	(Family: none)	
JP 2003-117390 A	22 April 2003	(Family: none)	
JP 2003-159528 A	03 June 2003	(Family: none)	
JP 2015-200490 A	12 November 2015	US 2015/0285566 A1 paragraph [0086] EP 2927299 A2	
JP 2018-59676 A	12 April 2018	(Family: none)	
JP 2017-36438 A	16 February 2017	US 2017/0037292 A1 claims, paragraphs [0036]- [0037] EP 3127986 A1	
JP 9-249875 A	22 September 1997	US 5785885 A claims, column 2, lines 27-40 EP 754744 A1	
JP 10-183111 A	14 July 1998	US 5916477 A column 3, lines 49-67	
WO 2016/190333 A1	01 December 2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 5/14(2006.01)i FI: C09K5/14 102F		
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）） C09K5/14 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 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年		
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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/REGISTRY (STN)		
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 請求項の番号
X	WO 2016/002596 A1 (シャープ株式会社) 07.01.2016 (2016 - 01 - 07) 請求の範囲, [0027]-[0028], [0075]-[0086], 実施例7等	1-4, 12
Y		5-11
Y	JP 2003-117390 A (ユニチカ株式会社) 22.04.2003 (2003 - 04 - 22) 特許請求の範囲, [0047]-[0071], 実施例等	1-12
Y	JP 2003-159528 A (ユニチカ株式会社) 03.06.2003 (2003 - 06 - 03) 特許請求の範囲, [0040]-[0058], 実施例4等	1-12
Y	JP 2015-200490 A (パナソニック IP マネジメント株式会社) 12.11.2015 (2015 - 11 - 12) [0071]	1-12
Y	JP 2018-59676 A (パナソニック株式会社) 12.04.2018 (2018 - 04 - 12) 特許請求の範囲, [0056]-[0057]	1-12
Y	JP 2017-36438 A (パナソニック株式会社) 16.02.2017 (2017 - 02 - 16) 特許請求の範囲, [0029]-[0030]	5-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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の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抵触するものではなく、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 05.10.2022	国際調査報告の発送日 18.10.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 林 建二 4V 6119 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

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 請求項の番号
Y	JP 9-249875 A (三菱化学株式会社) 22.09.1997 (1997 - 09 - 22) 特許請求の範囲, [0008]	5-11
Y	JP 10-183111 A (三菱化学株式会社) 14.07.1998 (1998 - 07 - 14) [0014]	5-11
A	WO 2016/190333 A1 (シャープ株式会社) 01.12.2016 (2016 - 12 - 01) [0017]	1-12

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明1）請求項1-11

請求項1は、「テトラヒドロフランと、水と、増粘ゲル化剤と、を含有し、前記テトラヒドロフランの含有量及び前記水の含有量の総量に対する前記テトラヒドロフランの含有量の比は、質量基準で、0.16以上0.24以下であり、前記増粘ゲル化剤は、ローカストビーンガム及びキサントガムのみからなる主成分を含んでいる、蓄冷材」という特別な特徴を有しているため、発明1に区分する。

また、請求項2-11は、請求項1の従属請求項であり、請求項1に対して発明の連関を有しているため、発明1に区分する。

（発明2）請求項12

請求項12は、「蓄冷材であって、テトラヒドロフランと、水と、増粘ゲル化剤と、を含有し、前記増粘ゲル化剤は、種子由来の多糖類及び微生物由来の多糖類を含み、前記蓄冷材は、ASTM D 4359-90の固体-液体判定試験によって固体と判定される」蓄冷材であり、請求項12と、請求項1との間に、同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項12は請求項1の従属請求項ではない。また、請求項12は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項12は、発明1に区分できない。

そして、請求項12は、蓄熱材として「種子由来の多糖類及び微生物由来の多糖類を含み、ASTM D 4359-90の固体-液体判定試験によって固体と判定される」という特別な技術的特徴を有しているため、発明2に区分する。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

- 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意
- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
  - 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
  - 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2022/030029

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2016/002596 A1	07.01.2016	(ファミリーなし)	
JP 2003-117390 A	22.04.2003	(ファミリーなし)	
JP 2003-159528 A	03.06.2003	(ファミリーなし)	
JP 2015-200490 A	12.11.2015	US 2015/0285566 A1 [0086] EP 2927299 A2	
JP 2018-59676 A	12.04.2018	(ファミリーなし)	
JP 2017-36438 A	16.02.2017	US 2017/0037292 A1 特許請求の範囲, [0036]- [0037] EP 3127986 A1	
JP 9-249875 A	22.09.1997	US 5785885 A 特許請求の範囲, 第2欄第 27-40行 EP 754744 A1	
JP 10-183111 A	14.07.1998	US 5916477 A 第3欄第49-67行	
WO 2016/190333 A1	01.12.2016	(ファミリーなし)	