

(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
2014年6月19日(19.06.2014)



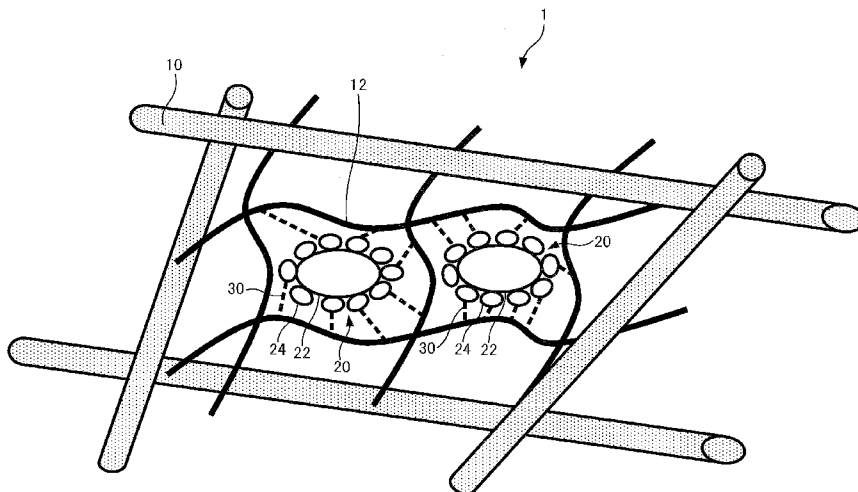
(10) 国際公開番号

WO 2014/091938 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 5/06 (2006.01) C09K 5/16 (2006.01)
C09K 5/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082076
- (22) 国際出願日: 2013年11月28日(28.11.2013)
- (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 2012-271350 2012年12月12日(12.12.2012) JP
- (71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 宮谷 知久(MIYATANI Tomohisa). 井出 哲也(IDE Tetsuya). 加瀬 知子(KASE Tomoko). 山下 隆(YAMASHITA Takashi). 内海 夕香(UTSUMI Yuka). 澤田 大治(SAWADA Daiji).
- (74) 代理人: 森岡 正樹(MORIOKA Masaki); 〒1670033 東京都杉並区清水1丁目16番5号 IWAビル4階 森岡特許事務所 Tokyo (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: THERMAL STORAGE MEDIUM

(54) 発明の名称: 蓄熱材



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a thermal storage medium in which an inorganic or water-based thermal storage material is formed into a gel. The thermal storage medium is provided with: a first gelling material; a second gelling material which has a different water retention capacity to that of the first gelling material, and which is mixed with the first gelling material; and an inorganic or water-based thermal storage material held in the first gelling material and the second gelling material. A synthetic polymer or gelatin is used in the first gelling material. A synthetic polymer or a natural polymer such as polysaccharide is used in the second gelling material.

(57) 要約: 本発明は、無機又は水系蓄熱材料をゲル化した蓄熱材を提供することを目的とする。蓄熱材は、第一のゲル化材料と、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た第二のゲル化材料と、第一のゲル化材料と第二のゲル化材料とに保持された無機又は水系蓄熱材料とを有する。第一のゲル化材料には、合成高分子又はゼラチンが用いられる。第二のゲル化材料には、合成高分子又は多糖類などの天然高分子が用いられる。



WO 2014/091938 A1

明 細 書

発明の名称 : 蓄熱材

技術分野

[0001] 本発明は蓄熱材に関し、特に、無機又は水系蓄熱材料をゲル化した蓄熱材に関する。

背景技術

[0002] 従来、ゲル化した蓄熱材が知られている。ゲル化した蓄熱材は、固相と液相との間で相変化しても全体として固体状態を維持し、流動性を有しない。このためゲル化した蓄熱材は、相変化の前後で全体として固体状態を維持できるので取扱いが容易である。

[0003] 特許文献1には、ヘリックス構造を有する多糖類と、マンナンを構成成分とする多糖類とをゲル化材料に用いて水をゲル化した保冷剤が記載されている。特許文献2には、 $\alpha\beta$ 不飽和カルボン酸ナトリウムとN, N'-メチレンビスアクリルアミドを重合して得られたゲル化材料を用いて水をゲル化した蓄熱材が記載されている。特許文献3には、グアーガム、ローストビーンガム、カラギーナン及び α -化デンプンをゲル化材料に用いてホウ砂、ホウ酸及び塩化ナトリウムを水に溶解した水溶液をゲル化したゲル状蓄冷剤が記載されている。特許文献4には、テトラアルキルアンモニウム塩をゲスト分子とする包接水和物の生成熱を利用した蓄熱材が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開平6-108035号公報
特許文献2：特開2006-96839号公報
特許文献3：特開昭56-053175号公報
特許文献4：特開2008-214527号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、20wt%程度の高濃度の無機塩水溶液、無機塩水和物、又は水に溶解する有機材料をゲスト原子とする包接水和物を用いた無機又は水系蓄熱材料をゲル化した蓄熱材は、離水し易いという問題を有している。また、高濃度の無機塩又は有機材料を溶解した水溶液を用いた蓄熱材にはゲル化しないという問題が生じている。例えば、カラギーナンをゲル化材料に用いて塩化カリウムをゲル化した場合、塩化カリウム水溶液の濃度が2wt%を超えると、圧力に対するゲル強度が落ちてくることが知られている。圧力に対するゲル強度が落ちるということは、ゲルの形状を保持できないということなので、離水が発生しやすくなる。このため、カラギーナンは、高濃度の無機塩水溶液をゲル化する場合には、ゲル化材料としての目的を果たすことができない。また、特許文献1～4のいずれにも、高濃度の無機塩水溶液をゲル化することは記載されていない。

[0006] 本発明の目的は、無機又は水系蓄熱材料をゲル化した蓄熱材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するための本発明の一態様によれば、第一のゲル化材料と、前記第一のゲル化材料と保水力が異なり、前記第一のゲル化材料に混合された第二のゲル化材料と、前記第一のゲル化材料と前記第二のゲル化材料とに保持された無機又は水系蓄熱材料とを有することを特徴とする蓄熱材であってもよい。

[0008] 上記本発明の蓄熱材であって、前記無機又は水系蓄熱材料には、無機塩水溶液が用いられていることを特徴とする。

[0009] 上記本発明の蓄熱材であって、前記無機又は水系蓄熱材料には、無機塩水和物が用いられていることを特徴とする。

[0010] 上記本発明の蓄熱材であって、前記水系蓄熱材料には、ゲスト分子がアルキルアンモニウム塩である包接水和物が用いられていることを特徴とする。

[0011] 上記本発明の蓄熱材であって、前記アルキルアンモニウム塩は、テトラ－*n*－ブチルアンモニウムブロミドであることを特徴とする。

- [0012] 上記本発明の蓄熱材であって、前記第一のゲル化材料には、合成高分子が用いられていることを特徴とする。
- [0013] 上記本発明の蓄熱材であって、前記合成高分子は、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又はポリメタクリル酸ナトリウムのうちから選択される少なくとも一種のポリマーを架橋して生成されていることを特徴とする。
- [0014] 上記本発明の蓄熱材であって、前記ポリアクリルアミド誘導体は、2-アクリルアミド-2-メチルプロピルスルホン酸、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル4級塩、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド又はジメチルアクリルアミドのポリマーであることを特徴とする。
- [0015] 上記本発明の蓄熱材であって、前記第一のゲル化材料には、架橋されたゼラチンが用いられていることを特徴とする。
- [0016] 上記本発明の蓄熱材であって、前記第二のゲル化材料には、天然高分子又は合成高分子が用いられていることを特徴とする。
- [0017] 上記本発明の蓄熱材であって、前記天然高分子には、多糖類、寒天又はゼラチンが用いられていることを特徴とする。
- [0018] 上記本発明の蓄熱材であって、前記多糖類には、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のうちから選択される一又は複数の多糖類が用いられていることを特徴とする。
- [0019] 上記本発明の蓄熱材であって、前記合成高分子には、架橋されたポリアクリルアミド又はシロキサンが用いられていることを特徴とする。
- [0020] 上記目的を達成するための本発明の一態様によれば、上記のいずれかに記載された蓄熱材を有することを特徴とする蓄熱部材であってもよい。
- [0021] 上記目的を達成するための本発明の一態様によれば、容器本体と、前記容器本体内の空間を開閉自在とする開閉扉と、前記空間に設けられ、通常運転時に外気温と異なる温度で貯蔵物を保温する保温室と、前記保温室内の温度制御を行う冷却器又は加熱器と、前記冷却器又は前記加熱器の熱で潜熱を蓄

える上記蓄熱部材とを有することを特徴とする保管容器であってもよい。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、無機又は水系蓄熱材料をゲル化した蓄熱材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の一実施の形態による蓄熱材1の概略図である。

[図2]本発明の一実施の形態による第一のゲル化材料10に用いるアクリルアミド誘導体の構造式である。

[図3]本発明の一実施の形態による蓄熱材1の第一及び第二のゲル化材料の重合反応を説明する図である。

[図4]本発明の一実施の形態の実施例1による蓄熱材1の無機又は水系蓄熱材料20に塩化カリウムと塩化アンモニウムとを混合した無機塩水溶液を用いた場合の示差走査熱量測定結果を示すグラフである。

[図5]本発明の一実施の形態の実施例1による蓄熱材1の無機又は水系蓄熱材料20に塩化ナトリウムと塩化アンモニウムとを混合した無機塩水溶液を用いた場合の示差走査熱量測定結果を示すグラフである。

[図6]本発明の一実施の形態による蓄熱材1の水系蓄熱材料20にテトラ－n－ブチルアンモニウムブロミドを用いた場合の示差走査熱量測定結果を示す表である。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の一実施の形態による蓄熱材について、図1～図6を用いて説明する。なお、以下の全ての図面においては、理解を容易にするため、各構成要素の寸法や比率などは適宜異ならせて図示している。図1は、本実施形態による蓄熱材1の概略図である。

[0025] 図1に示すように、蓄熱材1は、第一のゲル化材料10と、第一のゲル化材料10と保水力が異なり、第一のゲル化材料10に混合された第二のゲル化材料12と、第一のゲル化材料10と第二のゲル化材料12とに保持された無機又は水系蓄熱材料20とを有している。

[0026] 第一のゲル化材料 10 は、蓄熱材 1 をゲル化するための基礎となる網目構造を有している。第二のゲル化材料 12 は、第一のゲル化材料 10 と異なる網目構造を有している。第一のゲル化材料 10 と第二のゲル化材料 12 とは、互いに網目を介して物理的に絡み合っている。このように異なる網目構造が網目を介して物理的に絡み合っている構造は相互侵入網目構造と呼ばれている。また、二種類のゲル化材料が混合されたゲルはダブルネットワークゲルと呼ばれている。

[0027] 図 1 に示す例では、無機又は水系蓄熱材料 20 に硫酸ナトリウム十水和物 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) が用いられている。硫酸ナトリウム十水和物は、硫酸ナトリウム分子 22 に水分子 24 が水素結合で結合している。なお図 1 では、硫酸ナトリウム分子 22 及び水分子 24 を楕円に簡略化して記載している。

[0028] 無機又は水系蓄熱材料 20 は、第二のゲル化材料 12 の網目構造の網目内に保持されている。また、第二のゲル化材料 12 は、第一のゲル化材料 10 の網目構造の網目内に保持されている。このため、無機又は水系蓄熱材料 20 は、第一のゲル化材料 10 と第二のゲル化材料 12 とに保持されている。

[0029] また、第二のゲル化材料 12 と水分子 24 とは、水素結合により結合している。図 1 では、第二のゲル化材料 12 と水分子 24 との水素結合を点線 30 で示している。図 1 の紙面に向かって左側の硫酸ナトリウム十水和物の例えば 7 個の水分子 24 が第二のゲル化材料 12 と水素結合により結合している。また、図 1 の紙面に向かって右側の硫酸ナトリウム十水和物の例えば 8 個の水分子 24 が第二のゲル化材料 12 と水素結合により結合している。

[0030] 第二のゲル化材料 12 は、水分子 24 と水素結合を形成する箇所を相対的に多く有している。このため、第二のゲル化材料 12 は、第一のゲル化材料 10 より高い保水力を有している。

[0031] ところで、水を含むゲルには、2つの異なる原因により離水が発生する。1つ目の原因は、水を含むゲルに圧縮荷重がかかることである。2つ目の原因は、水を含むゲルが固相と液相との間で相変化することである。

[0032] 発明者達は、第一のゲル化材料 10 と第二のゲル化材料 12 とを用いることにより、これらの原因により発生する離水を防ぐことができることを見出した。本実施の形態による蓄熱材 1 の第一のゲル化材料 10 に、合成高分子又は架橋されたゼラチンが用いられる。また、第二のゲル化材料 12 には、合成高分子又は天然高分子が用いられる。

[0033] また、第一のゲル化材料 10 に合成高分子を用いる場合、当該合成高分子は、例えば、ポリアクリルアミド誘導体を架橋して生成される。

[0034] 次に、図 2 を用いて、第一のゲル化材料 10 に用いるアクリルアミド誘導体について説明する。図 2 は、第一のゲル化材料 10 に用いられるアクリルアミド誘導体の構造式を示している。図 2 (a) は、2-アクリルアミド-2-メチルプロピルスルホン酸の構造式を示している。図 2 (b) は、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル 4 級塩 (DMAEA-Q) の構造式を示している。図 2 (c) は、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド (DMAA-Q) の構造式を示している。図 2 (d) は、イソプロピルアクリルアミド (NIPAM) の構造式を示している。図 2 (e) は、又はヒドロキシエチルアクリルアミド (HEAA) の構造式を示している。図 2 (f) は、ジメチルアクリルアミド (DMAA) の構造式を示している。

[0035] 本実施の形態では、第一のゲル化材料 10 に用いられるポリアクリルアミド誘導体として、2-アクリルアミド-2-メチルプロピルスルホン酸、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル 4 級塩、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド又はジメチルアクリルアミドのポリマーが挙げられる。ポリアクリルアミド誘導体を用いた第一のゲル化材料 10 は、アクリルアミド誘導体の重合時に架橋材として N, N'-メチレンビスアクリルアミド (MBA) を添加して生成される。

[0036] また、本実施の形態では、第一のゲル化材料 10 にポリビニルアルコール (PVA) を用いることができる。ポリビニルアルコールを用いた第一のゲル化材料 10 は、ビニルアルコールの重合時に架橋材としてグルタルアルデ

ヒドを添加して生成される。

[0037] また、本実施の形態では、第一のゲル化材料 10 にポリアクリル酸ナトリウムを用いることができる。ポリアクリル酸ナトリウムを用いた第一のゲル化材料 10 は、アクリル酸ナトリウムの重合時に架橋材として N, N' -メチレンビスアクリルアミドを添加して生成される。

[0038] また、本実施の形態では、第一のゲル化材料 10 にポリメタクリル酸ナトリウムを用いることができる。ポリメタクリル酸ナトリウムを用いた第一のゲル化材料 10 は、メタクリル酸ナトリウムの重合時に架橋材として N, N' -メチレンビスアクリルアミドを添加して生成される。

[0039] また、本実施の形態では、第一のゲル化材料 10 に架橋されたゼラチンを用いることができる。ゼラチンを架橋させる架橋材には、グルタルアルデヒドが用いられる。

[0040] 本実施の形態による蓄熱材 1 の第二のゲル化材料 12 には、天然高分子が用いられる。当該天然高分子には、多糖類、寒天又はゼラチンが用いられる。当該多糖類には、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のうちから選択される一又は複数の多糖類が用いられる。また、当該多糖類にペクチンを用いることもできる。

[0041] また、本実施の形態では、第二のゲル化材料 12 に合成高分子を用いることができる。当該合成高分子には、架橋されたポリアクリルアミド又はシロキサンが用いられる。ポリアクリルアミドを用いた第二のゲル化材料 12 は、アクリルアミドの重合時に架橋材として N, N' -メチレンビスアクリルアミドを添加して生成される。

[0042] また、本実施の形態による蓄熱材 1 の無機又は水系蓄熱材料 20 には、無機塩水溶液、無機塩水和物又は包接水和物が用いられる。当該無機塩水溶液には、例えば、塩化カリウム (KCl) と塩化アンモニウム (NH_4Cl) とを水に溶解した水溶液、塩化ナトリウム ($NaCl$) と塩化アンモニウム (NH_4Cl) とを水に溶解した水溶液が用いられる。当該無機塩水和物には、例えば、硫酸ナトリウム十水和物 ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) が用いられる。

当該包接水和物には、ゲスト分子がアルキルアンモニウム塩である包接水和物、例えば、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド（TBAB）がゲスト分子である包接水和物が用いられる。

[0043] 次に、図3を用いて、第一のゲル化材料10にポリアクリルアミド誘導体、第二のゲル化材料12にポリアクリルアミド、無機又は水系蓄熱材料20に塩化カリウム及び塩化アンモニウムを水に溶解した無機塩水溶液をそれぞれ用いた蓄熱材1の製造方法について説明する。図3（a）は、架橋材としてN，N'-メチレンビスアクリルアミド用いたアクリルアミド誘導体又はアクリルアミドの重合反応の反応式を示している。図3（b）は、当該重合反応の重合開始剤に用いられる2-オキソグルタル酸の構造式を示している。図3（a）では、図2に示すアクリルアミド誘導体の窒素原子（N）に結合する基をR₁を用いて省略して記載している。

[0044] まず、第一のゲル化材料10によるゲルを作製する。例えば、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル4級塩、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド又はジメチルアクリルアミドのいずれかのアクリルアミド誘導体を用いる場合には、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル4級塩を0.7334 g、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを0.554 g、イソプロピルアクリルアミドを0.450 g、ヒドロキシエチルアクリルアミドを0.407 g又はジメチルアクリルアミドを0.420 gそれぞれ用いる。また、これらのアクリルアミド誘導体と、N，N'-メチレンビスアクリルアミドを0.0302 g、2-オキソグルタル酸を0.004 g、塩化カリウム1 g、塩化アンモニウム1 gを水10 mlに溶解させる。

[0045] また、アクリルアミド誘導体に2-アクリルアミド-2-メチルプロピルスルホン酸を用いる場合には、2-アクリルアミド-2-メチルプロピルスルホン酸を1.9996 g、N，N'-メチレンビスアクリルアミドを0.0612 g、2-オキソグルタル酸を0.004 g、塩化カリウム1 g、塩化アンモニウム1 gを水10 mlに溶解させる。

[0046] これらの溶液を窒素ガスを用いて脱酸素する。次に、脱酸素されたこれらの溶液をUVランプを用いて365nmのUV光を常温で4時間照射して第一のゲル化材料10によるゲルが作製される。

[0047] 第一のゲル化材料10によるゲルの作製時には、2-オキソグルタル酸の酸素原子(O)と二重結合している炭素原子(C)同士が開裂してラジカルが生じる。このラジカルがアクリルアミド及びN,N'-メチレンビスアクリルアミドのビニル基を攻撃し、攻撃されたビニル基の炭素原子が結合し、重合が進行する。

[0048] 次に、第二のゲル化材料12によるゲルを作製する。例えば、アクリルアミドを1.4373g、N,N'-メチレンビスアクリルアミドを0.008g、2-オキソグルタル酸を0.005g、塩化カリウム1g、塩化アンモニウム1gを水20mlに溶解させる。この溶液を窒素ガスを用いて脱酸素する。次に、第一のゲル化材料10により作製したゲル4.66gをこの溶液に浸漬して24時間放置した後、第一のゲル化材料10により作製したゲルを取り出し、取り出したゲルにUVランプを用いて365nmのUV光を常温で4時間照射して第二のゲル化材料12によるゲルが作製される。また、第二のゲル化材料12によるゲルの作製時の重合反応は、図3(a)に示す反応式と同様である。この場合には、図3(a)に示すR₁は水素原子(H)である。以上により、本実施の形態による蓄熱材1が製造される。

[0049] (実施例1)

次に、本実施の形態の実施例1による蓄熱材1の無機又は水系蓄熱材料20に無機塩水溶液を用いる場合の相変化温度及び潜熱量について、図4及び図5を用いて説明する。まず、図4を用いて、塩化カリウム及び塩化アンモニウムを水に溶解した水溶液を無機又は水系蓄熱材料20に用いた場合の相変化温度及び潜熱量について説明する。図4は、塩化カリウム及び塩化アンモニウムを水に溶解した水溶液の示差走査熱量測定(DSC)の結果を示すグラフである。図4のグラフの横軸は温度(°C)を示し、縦軸は単位重量当たりの熱流(mW/mg)を示している。また、横軸は右方向が高温側にな

るように表している。図4のグラフでは、塩化カリウム及び塩化アンモニウムの濃度を8種類に変化させた無機塩水溶液の昇温時の示差走査熱量測定結果のグラフを上から下に8本の曲線でそれぞれ示している。それぞれの曲線に対し下方が無機塩水溶液の吸熱量を表している。曲線A1～曲線H1において、下方に凸になっている部分は、それぞれの無機塩水溶液が潜熱吸熱していることを表している。

[0050] 図4のグラフ中、曲線A1は塩化カリウム10wt%、塩化アンモニウム4wt%の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果を示し、曲線B1は塩化カリウム10wt%、塩化アンモニウム7wt%の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果を示し、曲線C1は塩化カリウム10wt%、塩化アンモニウム9wt%の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果を示し、曲線D1は塩化カリウム10wt%、塩化アンモニウム10wt%の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果を示し、曲線E1は塩化カリウム10wt%、塩化アンモニウム11wt%の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果を示し、曲線F1は塩化カリウム10wt%、塩化アンモニウム15wt%の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果を示し、曲線G1は塩化カリウム9wt%、塩化アンモニウム10wt%の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果を示し、曲線H1は塩化カリウム9wt%、塩化アンモニウム9wt%の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果を示している。また、図4のグラフ中に記載の数字はこれらの無機塩水溶液の個相から液相への相変化温度を示している。また、図4のグラフ中のかっこ内の数値は単位質量当たりの無機塩水溶液の潜熱量 (J/g) を示している。

[0051] 図4に示すように、曲線A1で示す塩化カリウム10wt%、塩化アンモニウム4wt%の無機塩水溶液は、個相から液相への相変化温度が -13.8°C であり、潜熱量が 274 J/g である。また、曲線B1で示す塩化カリウム10wt%、塩化アンモニウム7wt%の無機塩水溶液は、個相から液相への相変化温度が -14.4°C であり、潜熱量が 268 J/g である。曲線C1で示す塩化カリウム10wt%、塩化アンモニウム9wt%の無機塩

水溶液は、個相から液相への相変化温度が -15.2°C であり、潜熱量が 295 J/g である。曲線D1で示す塩化カリウム $10\text{ wt}\%$ 、塩化アンモニウム $10\text{ wt}\%$ の無機塩水溶液は、個相から液相への相変化温度が -15.3°C であり、潜熱量が 275 J/g である。曲線E1で示す塩化カリウム $10\text{ wt}\%$ 、塩化アンモニウム $11\text{ wt}\%$ の無機塩水溶液は、個相から液相への相変化温度が -15.4°C であり、潜熱量が 280 J/g である。曲線F1で示す塩化カリウム $10\text{ wt}\%$ 、塩化アンモニウム $15\text{ wt}\%$ の無機塩水溶液は、個相から液相への相変化温度が -15.1°C であり、潜熱量が 263 J/g である。曲線G1で示す塩化カリウム $9\text{ wt}\%$ 、塩化アンモニウム $10\text{ wt}\%$ の無機塩水溶液は、個相から液相への相変化温度が -15.5°C であり、潜熱量が 278 J/g である。曲線H1で示す塩化カリウム $9\text{ wt}\%$ 、塩化アンモニウム $9\text{ wt}\%$ の無機塩水溶液は、個相から液相への相変化温度が -14.8°C であり、潜熱量が 256 J/g である。

[0052] 塩化カリウムと塩化アンモニウムとを混合した無機塩水溶液は、例えば、 -18°C に保たれている冷凍室や冷凍庫に用いることができる。これらの無機塩水溶液を用いた無機又は水系蓄熱材料20は、 -18°C で個相状態を維持することができる。また、これらの無機塩水溶液を用いた無機又は水系蓄熱材料20は、冷凍室や冷凍庫の温度上昇時には、個相から液相に相変化することで冷凍室や冷凍庫の温度を -15°C 程度に所定時間保つことができる。

[0053] また、塩化カリウム $10\text{ wt}\%$ 、塩化アンモニウム $10\text{ wt}\%\sim 15\text{ wt}\%$ の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果の曲線C1～曲線F1は、潜熱吸熱時の右下がり及び右上がり部分の曲線に変曲点がなく、潜熱吸熱の部分が急峻な曲線になっている。また、塩化カリウム $10\text{ wt}\%$ 、塩化アンモニウム $10\text{ wt}\%\sim 15\text{ wt}\%$ の無機塩水溶液の潜熱量は、いずれも 260 J/g 以上を確保している。

[0054] また、塩化カリウム $10\text{ wt}\%$ 、塩化アンモニウム $10\text{ wt}\%$ の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果の曲線D1は、潜熱吸熱を示す下方への凸部分

の横幅が最も狭くなっている。これは、塩化カリウム 10 w t %、塩化アンモニウム 10 w t % の無機塩水溶液が、塩化カリウムと塩化アンモニウムとを混合した他の濃度の無機塩水溶液と比較して、最も狭い潜熱吸熱する温度帯を有していることを示している。言い換えると、塩化カリウム 10 w t %、塩化アンモニウム 10 w t % の無機塩水溶液は、塩化カリウムと塩化アンモニウムとを混合した他の濃度の無機塩水溶液と比較して、潜熱吸熱する間の温度変化が最も小さくなっている。塩化カリウム 10 w t %、塩化アンモニウム 10 w t % の無機塩水溶液は、潜熱吸熱する間の温度変化が最も小さいので、無機又は水系蓄熱材料 20 に特に好適に用いることができる。

[0055] 次に、図 5 を用いて、塩化ナトリウム及び塩化アンモニウムを水に溶解した水溶液を無機又は水系蓄熱材料 20 に用いた場合の相変化温度及び潜熱量について説明する。図 5 は、塩化ナトリウム及び塩化アンモニウムを水に溶解した水溶液の示差走査熱量測定 (DSC) の結果を示すグラフである。図 5 のグラフの横軸は温度 (°C) を示し、縦軸は単位重量当たりの熱流 (mW / mg) を示している。また、横軸は右方向が高温側になるように表している。図 5 のグラフでは、塩化ナトリウム及び塩化アンモニウムの濃度を 8 種類に変化させた無機塩水溶液の昇温時の示差走査熱量測定結果のグラフを上から下に 8 本の曲線でそれぞれ示している。それぞれの曲線に対し下方が無機塩水溶液の吸熱量を表している。曲線 A 2 ~ 曲線 H 2 において、下方に凸になっている部分は、それぞれの無機塩水溶液が潜熱吸熱していることを表している。

[0056] 図 5 のグラフ中、曲線 A 2 は塩化ナトリウム 15 w t %、塩化アンモニウム 1 w t % の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果を示し、曲線 B 2 は塩化ナトリウム 15 w t %、塩化アンモニウム 4 w t % の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果を示し、曲線 C 2 は塩化ナトリウム 15 w t %、塩化アンモニウム 6 w t % の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果を示し、曲線 D 2 は塩化ナトリウム 15 w t %、塩化アンモニウム 7 w t % の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果を示し、曲線 E 2 は塩化ナトリウム 15 w t %、塩化ア

ンモニウム 8 w t % の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果を示し、曲線 F 2 は塩化ナトリウム 15 w t %、塩化アンモニウム 9 w t % の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果を示し、曲線 G 2 は塩化カリウム 15 w t %、塩化アンモニウム 10 w t % の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果を示し、曲線 H 2 は塩化ナトリウム 15 w t %、塩化アンモニウム 15 w t % の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果を示している。また、図 5 のグラフ中に記載の数字はこれらの無機塩水溶液の個相から液相への相変化温度を示している。また、図 5 のグラフ中のかっこ内の数値は単位質量当たりの無機塩水溶液の潜熱量 (J / g) を示している。

[0057] 図 5 に示すように、曲線 A 2 で示す塩化ナトリウム 15 w t %、塩化アンモニウム 1 w t % の無機塩水溶液は、 -19.1°C と -11.6°C とで相変化温度が測定される。また、塩化ナトリウム 15 w t %、塩化アンモニウム 1 w t % の無機塩水溶液は、潜熱量が 221 J/g である。曲線 B 2 で示す塩化ナトリウム 15 w t %、塩化アンモニウム 4 w t % の無機塩水溶液は、 -22.6°C と -14.3°C とで相変化温度が測定される。また、塩化ナトリウム 15 w t %、塩化アンモニウム 4 w t % の無機塩水溶液は、潜熱量が 153 J/g である。

[0058] 曲線 C 2 で示す塩化ナトリウム 15 w t %、塩化アンモニウム 6 w t % の無機塩水溶液は、個相から液相への相変化温度が -22.5°C であり、潜熱量が 213 J/g である。曲線 D 2 で示す塩化ナトリウム 15 w t %、塩化アンモニウム 7 w t % の無機塩水溶液は、個相から液相への相変化温度が -21.1°C であり、潜熱量が 214 J/g である。曲線 E 2 で示す塩化ナトリウム 15 w t %、塩化アンモニウム 8 w t % の無機塩水溶液は、個相から液相への相変化温度が -21.9°C であり、潜熱量が 178 J/g である。曲線 F 2 で示す塩化ナトリウム 15 w t %、塩化アンモニウム 9 w t % の無機塩水溶液は、個相から液相への相変化温度が -20.9°C であり、潜熱量が 170 J/g である。曲線 G 2 で示す塩化ナトリウム 15 w t %、塩化アンモニウム 10 w t % の無機塩水溶液は、個相から液相への相変化温度が

21. 1℃であり、潜熱量が224 J/gである。曲線H2で示す塩化ナトリウム15 wt %、塩化アンモニウム15 wt %の無機塩水溶液は、個相から液相への相変化温度が-19.1℃であり、潜熱量が222 J/gである。

[0059] 塩化ナトリウムと塩化アンモニウムとを混合した無機塩水溶液は、例えば、-24℃~-20℃程度に保たれている冷凍室や冷凍庫に用いることができる。これらの無機塩水溶液を用いた無機又は水系蓄熱材料20は、-24℃~-20℃で個相状態を維持することができる。また、これらの無機塩水溶液を用いた無機又は水系蓄熱材料20は、冷凍室や冷凍庫の温度上昇時には、個相から液相に相変化することで冷凍室や冷凍庫の温度を-22℃~-19℃程度に所定時間保つことができる。

[0060] また、塩化ナトリウム15 wt %、塩化アンモニウム7 wt %~15 wt %の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果の曲線D2~曲線H2は、潜熱吸熱時の右下がり及び右上がり部分の曲線に変曲点がなく、潜熱吸熱の部分が急峻な曲線になっている。また、塩化ナトリウム15 wt %、塩化アンモニウム7 wt %~15 wt %の無機塩水溶液の潜熱量は、いずれも170 J/g以上を確保している。

[0061] また、塩化ナトリウム15 wt %、塩化アンモニウム7 wt %の無機塩水溶液の示差走査熱量測定結果の曲線D2は、潜熱吸熱を示す下方への凸部分の横幅が最も狭くなっている。これは、塩化ナトリウム15 wt %、塩化アンモニウム7 wt %の無機塩水溶液が、塩化ナトリウムと塩化アンモニウムとを混合した他の濃度の無機塩水溶液と比較して、最も狭い潜熱吸熱する温度帯を有していることを示している。言い換えると、塩化ナトリウム15 wt %、塩化アンモニウム7 wt %の無機塩水溶液は、塩化ナトリウムと塩化アンモニウムとを混合した他の濃度の無機塩水溶液と比較して、潜熱吸熱する間の温度変化が最も小さくなっている。塩化ナトリウム15 wt %、塩化アンモニウム7 wt %の無機塩水溶液は、潜熱吸熱する間の温度変化が最も小さいので、無機又は水系蓄熱材料20に特に好適に用いることができる。

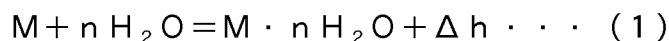
[0062] 蓄熱材料には、無機蓄熱材料である無機塩水溶液、無機塩水和物以外に、水系蓄熱材料として包接水和物がある。水系蓄熱材である包接水和物は、水分子の格子（籠）の内部に他の分子がゲストとして包み込まれた構造を有している。ゲスト分子には、低沸点化合物の他に、常温常圧で液体、固体の化合物もある。包接水和物は、生成熱が物質の凝固熱と同様に大きいことから、蓄熱材料としての応用が考えられている。

[0063] （実施例 2）

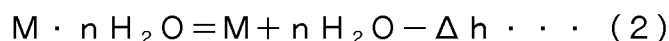
次に、本実施の形態の実施例 2 による蓄熱材 1 について説明する。本実施例による蓄熱材 1 の無機又は水系蓄熱材料 20 には、包接水和物が用いられている。包接水和物は、互いに水素結合した水分子の籠状構造の中にゲスト分子が入り込んだ構造を有している。本実施例では、テトラアルキルアンモニウム塩をゲスト分子とする包接水和物（以下、「テトラアルキルアンモニウム塩包接水和物」という）が用いられる。

[0064] テトラアルキルアンモニウム塩包接水和物は、ゲスト分子となるテトラアルキルアンモニウム塩を含む水溶液を包接水和物生成温度以下に冷却することにより生成される。また、テトラアルキルアンモニウム塩包接水和物は、包接水和物分解温度になると、テトラアルキルアンモニウム塩を含む水溶液に変化する。本実施例による蓄熱材に用いられる蓄熱材料は、テトラアルキルアンモニウム塩を含む水溶液と、テトラアルキルアンモニウム塩包接水和物とに可逆的に変化する。

[0065] 包接水和物生成反応は、発熱反応である。ゲスト分子を M とし、水和水の数を n とし、生成熱量を Δh とすると、包接水和物生成反応の熱化学方程式は、次の（1）式で示される。



また、包接水和物の分解反応の熱化学方程式は、次の（2）式で示される。



[0066] このように、包接水和物の分解反応時には、包接水和物生成時の反応熱と

同じ熱量を吸収する吸熱反応となる。本実施例による蓄熱材は、包接水和物の分解反応が終了するまでは、熱を吸収しつつ、ほぼ一定の温度に保たれる。本実施例による蓄熱材は、包接水和物の分解反応が終了するまでの間、生成熱量と同じ熱量を吸収して、分解温度程度に保冷をすることができる。

[0067] 蓄熱材としては、固液相変化の潜熱を利用している、例えば、水などが一般的に知られている。テトラアルキルアンモニウム塩の生成熱量 Δh は、 $150 \sim 200 \text{ kJ/kg}$ である。この生成熱量は、一般的に蓄熱材に用いられる材料が固相から液相に相変化する際の潜熱量に匹敵している。蓄熱材料は、テトラアルキルアンモニウム塩包接水和物の分解時にこの生成熱量と同じ熱量を吸収する。このため、テトラアルキルアンモニウム塩包接水和物は、蓄熱材料に用いることができる。

[0068] テトラアルキルアンモニウム塩包接水和物の生成温度は、テトラアルキルアンモニウム塩の濃度により制御することができる。ここで、包接水和物生成温度とは、過冷却現象が生じない場合に包接水和物が生成される温度である。この場合、包接水和物生成温度は、包接水和物分解温度とほぼ一致する。また、テトラアルキルアンモニウム塩包接水和物のようにゲスト分子が水溶性の場合、ゲスト分子の濃度により包接水和物の生成温度が変化する。共晶点濃度よりテトラアルキルアンモニウム塩の濃度が低下すると、包接水和物の生成温度は低下する。そのため、テトラアルキルアンモニウム塩の濃度を調整することで、蓄熱温度を調整することができる。

[0069] 本実施例では、テトラアルキルアンモニウム塩として、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド（TBAB）を用いる。TBABは、約40wt%で共晶点濃度となる。

[0070] 次に、図3を用いて、第一のゲル化材料10にポリアクリルアミド誘導体、第二のゲル化材料12にポリアクリルアミド、水系蓄熱材料20にTBAB水溶液をそれぞれ用いた蓄熱材1の製造方法について説明する。図3（a）は、架橋材としてN，N'-メチレンビスアクリルアミド用いたアクリルアミド誘導体又はアクリルアミドの重合反応の反応式を示している。図3（

b) は、当該重合反応の重合開始剤に用いられる 2-オキソグルタル酸の構造式を示している。図 3 (a) では、図 2 に示すアクリルアミド誘導体の窒素原子 (N) に結合する基を R_1 を用いて省略して記載している。

[0071] まず、第一のゲル化材料 10 によるゲルを作製する。例えば、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル 4 級塩、ヒドロキシエチルアクリルアミド又はジメチルアクリルアミドのいずれかのアクリルアミド誘導体を用いる場合には、それぞれのアクリルアミド誘導体の濃度を 5 wt % とし、TBAB の濃度を 40 wt % に調整した水溶液を作製する。さらに、この水溶液に、N, N'-メチレンビスアクリルアミドを 0.12 g、2-オキソグルタル酸を 0.016 g 溶解させる。次に、この水溶液を窒素ガスを用いて脱酸素する。次に、脱酸素されたこの水溶液を UV ランプを用いて 365 nm の UV 光を常温で 4 時間照射して第一のゲル化材料 10 によるゲルが作製される。

[0072] 第一のゲル化材料 10 によるゲルの作製時には、2-オキソグルタル酸の酸素原子 (O) と二重結合している炭素原子 (C) 同士が開裂してラジカルが生じる。このラジカルがアクリルアミド及び N, N'-メチレンビスアクリルアミドのビニル基を攻撃し、攻撃されたビニル基の炭素原子が結合し、重合が進行する。

[0073] 次に、第二のゲル化材料 12 によるゲルを作製する。例えば、アクリルアミドを 6.2 g、N, N'-メチレンビスアクリルアミドを 0.04 g、2-オキソグルタル酸を 0.025 g、TBAB 40 g を水 80 ml に溶解させる。この溶液を窒素ガスを用いて脱酸素する。次に、第一のゲル化材料 10 により作製したゲル 25.2 g をこの溶液に浸漬して 24 時間放置した後、第一のゲル化材料 10 により作製したゲルを取り出し、取り出したゲルに UV ランプを用いて 365 nm の UV 光を常温で 4 時間照射して第二のゲル化材料 12 によるゲルが作製される。また、第二のゲル化材料 12 によるゲルの作製時の重合反応は、図 3 (a) に示す反応式と同様である。この場合には、図 3 (a) に示す R_1 は水素原子 (H) である。以上により、本実施例

による蓄熱材 1 が製造される。

[0074] 図 6 は、本実施例において作製した四種類の蓄熱材の蓄熱特性を示している。本実施例では、比較例による蓄熱材と、第一のゲル化材料 10 が異なる三種類の本実施例による蓄熱材 1 とを作製した。比較例による蓄熱材及び本実施例による蓄熱材 1 には、無機又は水系蓄熱材料 20 として T B A B が用いられている。また、比較例による蓄熱材及び本実施例による蓄熱材 1 において、T B A B 水溶液中の T B A B の濃度は、いずれも 40 w t % とした。

[0075] また、比較例による蓄熱材は、ゲル化材料を含んでいない。このため、比較例による蓄熱材はゲル化されていない。一方、本実施例による蓄熱材 1 は、第一のゲル化材料 10 及び第二のゲル化材料 12 を含み、ゲル化されている。第一のゲル化材料 10 には、ヒドロキシエチルアクリルアミド (H E A A)、ジメチルアクリルアミド (D M A A) 又はジメチルアミノプロピルアクリルアミド (D M A P A A - Q) のいずれかを用いた。また、第二のゲル化材料 12 には、アクリルアミド (A A) を用いた。第一のゲル化材料 10 及び第二のゲル化材料 12 の濃度は、いずれも 5 w t % とした。

[0076] 図 6 の項目「T B A B : 40 w t %」の列は、比較例による蓄熱材の蓄熱特性を示している。また、図 6 の項目「T B A B : 40 w t % H E A A : 5 w t % A A : 5 w t %」の列は、第一のゲル化材料 10 に H E A A が用いられており、第二のゲル化材料 12 に A A が用いられている、本実施例による蓄熱材 1 の蓄熱特性を示している。また、図 6 の項目「T B A B : 40 w t % D M A A : 5 w t % A A : 5 w t %」の列は、第一のゲル化材料 10 に D M A A が用いられており、第二のゲル化材料 12 に A A が用いられている、本実施例による蓄熱材 1 の蓄熱特性を示している。また、図 6 の項目「T B A B : 40 w t % D M A P A A - Q : 5 w t % A A : 5 w t %」の列は、第一のゲル化材料 10 に D M A P A A - Q が用いられており、第二のゲル化材料 12 に A A が用いられている、本実施例による蓄熱材 1 の蓄熱特性を示している。

[0077] また、図 6 は、各蓄熱材の蓄熱特性として、吸熱ピーク温度 [°C] と、潜

熱量 $[J/g]$ を示している。ここで、潜熱量は、蓄熱材が固体から液体に変化する際に吸熱する熱量とする。また、この蓄熱特性は、示差走査熱量測定により測定した。示差走査熱量測定時には、蓄熱材の昇温速度を $5^{\circ}C/min$ とした。

[0078] 図6に示すように、比較例による蓄熱材の吸熱ピーク温度は $14.8^{\circ}C$ であり、潜熱量は、 $180 J/g$ であった。また、第一のゲル化材料10にHEAAが用いられている蓄熱材1の吸熱ピーク温度は $16.6^{\circ}C$ であり、潜熱量は $165 J/g$ であった。また、第一のゲル化材料10にDMAAが用いられている蓄熱材1の吸熱ピーク温度は $14.1^{\circ}C$ であり、潜熱量は $155 J/g$ であった。また、第一のゲル化材料10にDMA PAA-Qが用いられている蓄熱材1の吸熱ピーク温度は $15.4^{\circ}C$ であり、潜熱量は $167 J/g$ であった。

[0079] このように、三種類の蓄熱材1のいずれにおいても、 $150 J/g$ 以上の潜熱量が得られている。また、三種類の蓄熱材1のいずれにおいても、吸熱ピーク温度が約 $14^{\circ}C \sim 16^{\circ}C$ 程度になっている。このため、TBAB包接水和物を含む蓄熱材1は、TBABの濃度を調節することで、例えば、水分を含み凍結させたくないものを $10^{\circ}C \sim 16^{\circ}C$ 程度の低温で保冷する用途に用いることができる。

[0080] また、本実施例では、蓄熱材料にアルキルアンモニウム塩としてTBABが用いられているが、TBABと同様に包接水和物を形成する他のアルキルアンモニウム塩を蓄熱材料に用いることができる。TBAB以外のアルキルアンモニウム塩を含む水溶液は、TBABと異なる温度域で包接水和物に変化することができる。このため、TBABと異なるアルキルアンモニウム塩を蓄熱材料に用いると、本実施例と異なる温度域で使用可能な蓄熱材を製造することができる。TBAB以外のアルキルアンモニウム塩は、例えば、TBABからアルキルアンモニウム塩のアルキル鎖やカウンターイオンを置換すると生成される。

[0081] また、蓄熱材1は、ゲル化により固相から液相への変化時にも形状を維持

することができるため、構造体としての機能を備えた蓄熱部材として用いられる。本例では、包装材の内部を蓄熱材 1 作製時の反応空間として用いて、蓄熱部材を作製した。包装材には、熱シールを行うことを考慮し、EVA（エチレン・酢酸ビニル共重合フィルム）を用いた。包装材の素材は、UV（紫外）光を透過し、また、蓄熱材溶液とゲル化材とを密封した状態で外部から圧力を加えると容易に変形可能な素材であればよく、ガスバリア性、強度等、目的に合わせて選択することができる。また、包装材は、複数のフィルムを張り合わせたものでもよい。

[0082] 蓄熱部材は、例えば、冷蔵庫等の保管容器内に配置される。保管容器は、容器本体と、
容器本体内の空間を開閉自在とする開閉扉とを有している。また、保管容器は、容器本体内の空間に設けられ、通常運転時に外気温と異なる温度で貯蔵物を保温する保温室と、保温室内の温度制御を行う冷却器又は加熱器とを有している。保管容器が冷蔵庫である場合には、保温室が冷蔵室等であり、保管容器は、冷蔵室内の温度制御を行う冷却器を有している。また、保管容器が温蔵庫である場合には、保管容器は、保温室内の温度制御を行う加熱器を有している。また、保管容器は、保温室内に配置され、冷却器又は加熱器の熱で潜熱を蓄える蓄熱部材を有している。蓄熱部材は、本実施例による蓄熱材 1 を有している。

[0083] 本例では、作製した蓄熱部材 2.5 kg を 200 L の冷蔵庫庫内の壁面に貼付けた。この蓄熱部材はゲル化により、液相の状態でも容易に壁面に固定することができる。

[0084] この冷蔵庫を通常運転し、蓄熱部材への蓄熱を完了した後、冷蔵庫の運転を停止し、庫内の温度変化を測定した。蓄熱部材を用いた場合、庫外温度 35℃において、庫内温度を 15℃以下に 5 時間保持することができた。

[0085] また、本実施例では、蓄熱部材を壁面に配置する構成を示したが、蓄熱部材は、冷蔵庫内部の棚に配置されてもよい。この場合、蓄熱部材のみで構造体としての棚を構成してもよいし、別途支持部材と蓄熱部材とを組み合わせ

てもよい。また、蓄熱部材と支持部材と組み合わせた場合には、本発明による蓄熱部材が構造体としての機能を果たすため、支持部材への負荷を低減することができる。

[0086] また、本実施の形態による蓄熱材 1 の無機又は水系蓄熱材料 2 0 に無機塩水溶液を用いる場合には、過冷却防止剤として硫酸ナトリウム (NaSO_4) やホウ砂 (四ホウ酸ナトリウム十水和物 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)) などを添加してもよい。

[0087] なお、上述の実施形態に記載されている技術的特徴（構成要件）は相互に組合せ可能であり、組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

産業上の利用可能性

[0088] 本発明は、蓄熱材、特に、無機又は水系蓄熱材料をゲル化した蓄熱材において広く利用可能である。

符号の説明

- [0089] 1 蓄熱材
- 1 0 第一のゲル化材料
 - 1 2 第二のゲル化材料
 - 2 0 無機又は水系蓄熱材料
 - 2 2 硫酸ナトリウム分子
 - 2 4 水分子

請求の範囲

- [請求項1] 第一のゲル化材料と、
前記第一のゲル化材料と保水力が異なり、前記第一のゲル化材料に混合された第二のゲル化材料と、
前記第一のゲル化材料と前記第二のゲル化材料とに保持された無機又は水系蓄熱材料と
を有することを特徴とする蓄熱材。
- [請求項2] 請求項1記載の蓄熱材であって、
前記無機又は水系蓄熱材料には、無機塩水溶液が用いられていること
と
を特徴とする蓄熱材。
- [請求項3] 請求項1記載の蓄熱材であって、
前記無機又は水系蓄熱材料には、無機塩水和物が用いられていること
と
を特徴とする蓄熱材。
- [請求項4] 請求項1記載の蓄熱材であって、
前記水系蓄熱材料には、ゲスト分子がアルキルアンモニウム塩である包接水和物が用いられていること
を特徴とする蓄熱材。
- [請求項5] 請求項4記載の蓄熱材であって、
前記アルキルアンモニウム塩は、テトラ－*n*－ブチルアンモニウムブロミドであること
を特徴とする蓄熱材。
- [請求項6] 請求項1から5までのいずれか一項に記載の蓄熱材であって、
前記第一のゲル化材料には、合成高分子が用いられていること
を特徴とする蓄熱材。
- [請求項7] 請求項6記載の蓄熱材であって、
前記合成高分子は、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又はポリメタクリル酸ナトリウムのうちから選択される少なくとも一種のポリマーを架橋して生成されていること

を特徴とする蓄熱材。

[請求項8] 請求項7記載の蓄熱材であって、

前記ポリアクリルアミド誘導体は、2-アクリルアミド-2-メチルプロピルスルホン酸、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル4級塩、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド又はジメチルアクリルアミドのポリマーであること

を特徴とする蓄熱材。

[請求項9] 請求項1から5までのいずれか一項に記載の蓄熱材であって、

前記第一のゲル化材料には、架橋されたゼラチンが用いられていること

を特徴とする蓄熱材。

[請求項10] 請求項1から9までのいずれか一項に記載の蓄熱材であって、

前記第二のゲル化材料には、天然高分子又は合成高分子が用いられていること

を特徴とする蓄熱材。

[請求項11] 請求項10記載の蓄熱材であって、

前記天然高分子には、多糖類、寒天又はゼラチンが用いられていること

を特徴とする蓄熱材。

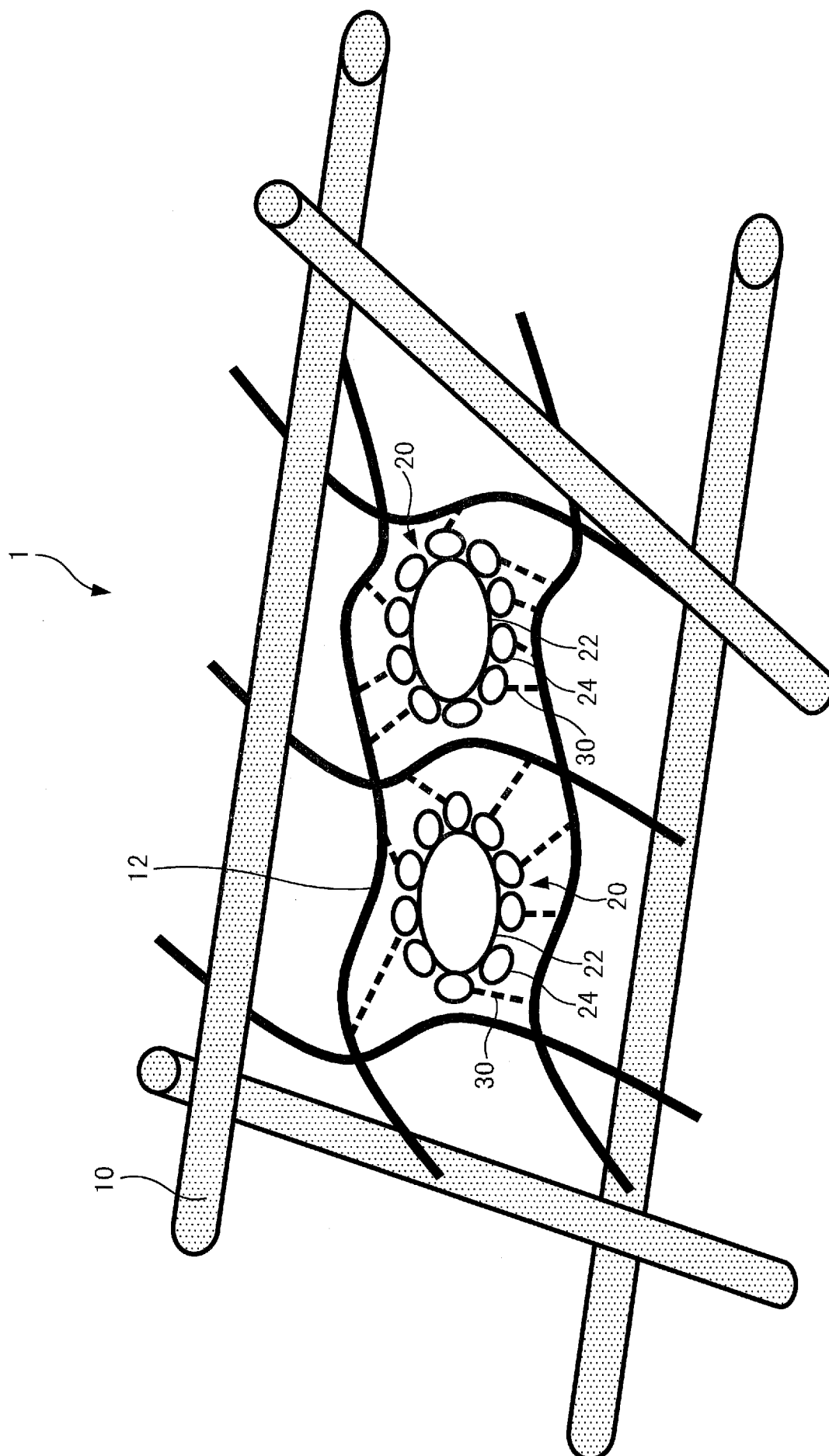
[請求項12] 請求項11記載の蓄熱材であって、

前記多糖類には、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のうちから選択される一又は複数の多糖類が用いられていること

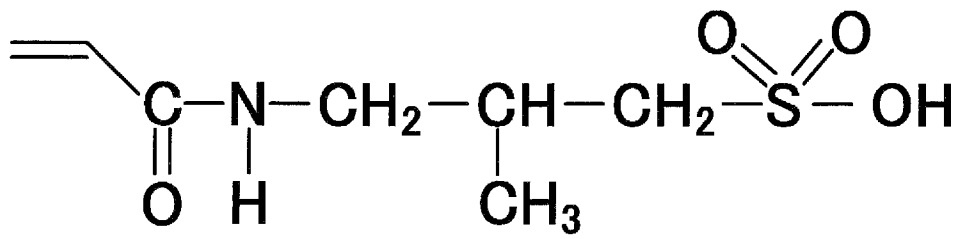
を特徴とする蓄熱材。

- [請求項13] 請求項10から12までのいずれか一項に記載の蓄熱材であって、
前記合成高分子には、架橋されたポリアクリルアミド又はシロキサンが用いられていること
を特徴とする蓄熱材。
- [請求項14] 請求項1から14までのいずれか一項に記載の蓄熱材を有することを
特徴とする蓄熱部材。
- [請求項15] 容器本体と、
前記容器本体内の空間を開閉自在とする開閉扉と、
前記空間に設けられ、通常運転時に外気温と異なる温度で貯蔵物を
保温する保温室と、
前記保温室内の温度制御を行う冷却器又は加熱器と、
前記冷却器又は前記加熱器の熱で潜熱を蓄える請求項14に記載の
蓄熱部材と
を有することを特徴とする保管容器。

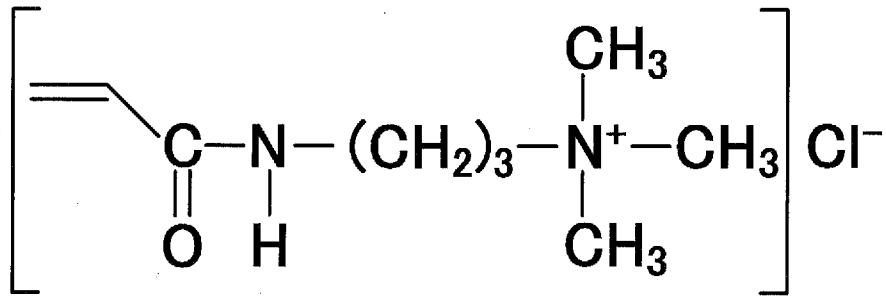
[図1]



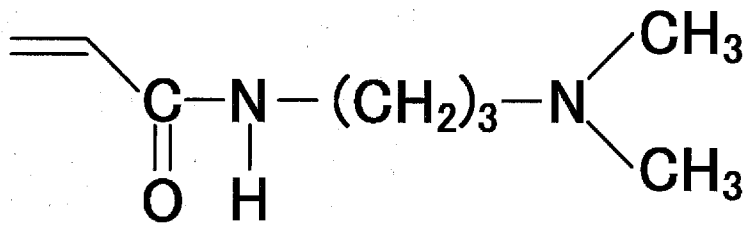
[図2]



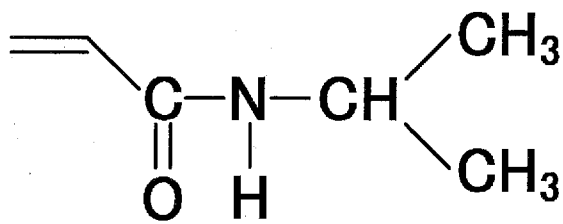
(a)



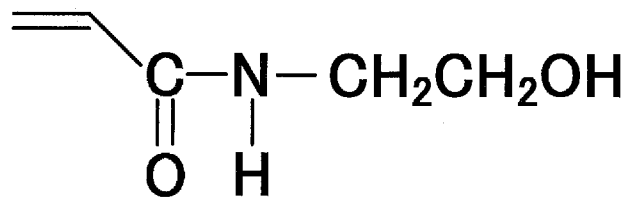
(b)



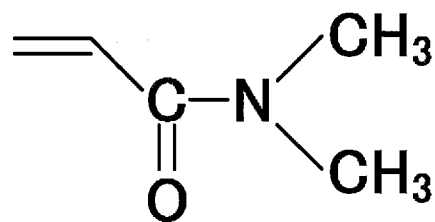
(c)



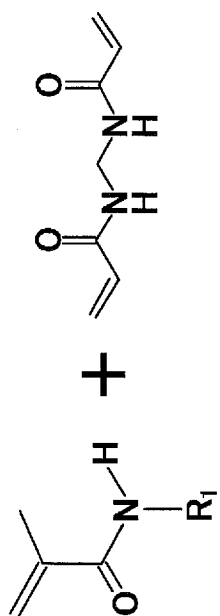
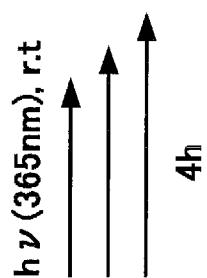
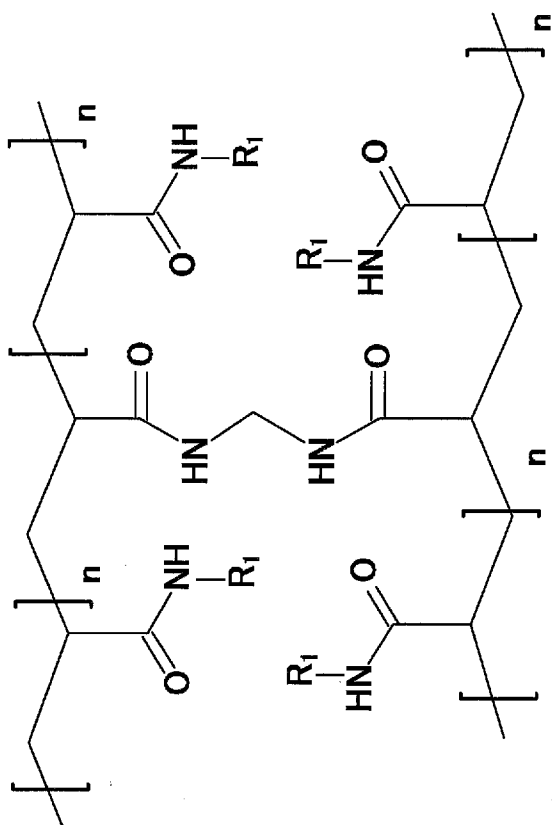
(d)



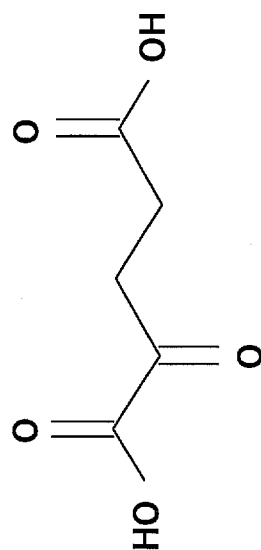
(e)



(f)

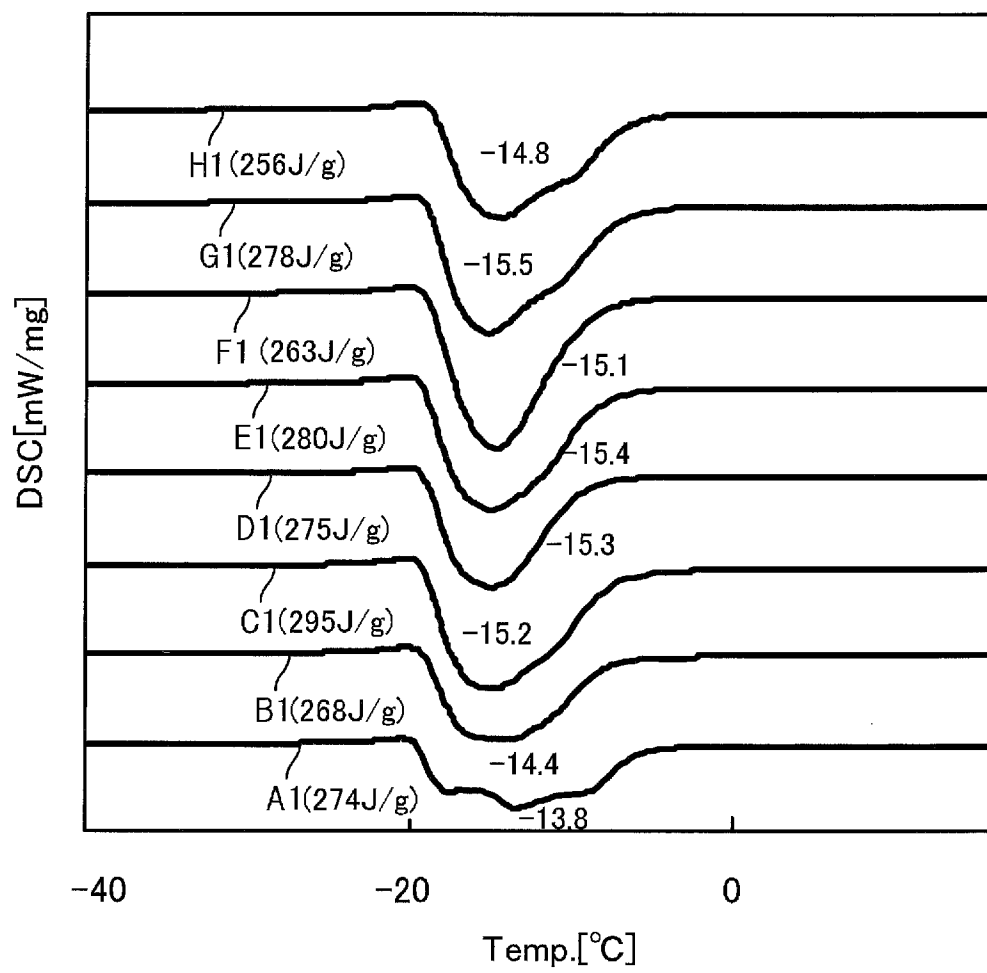


(a)

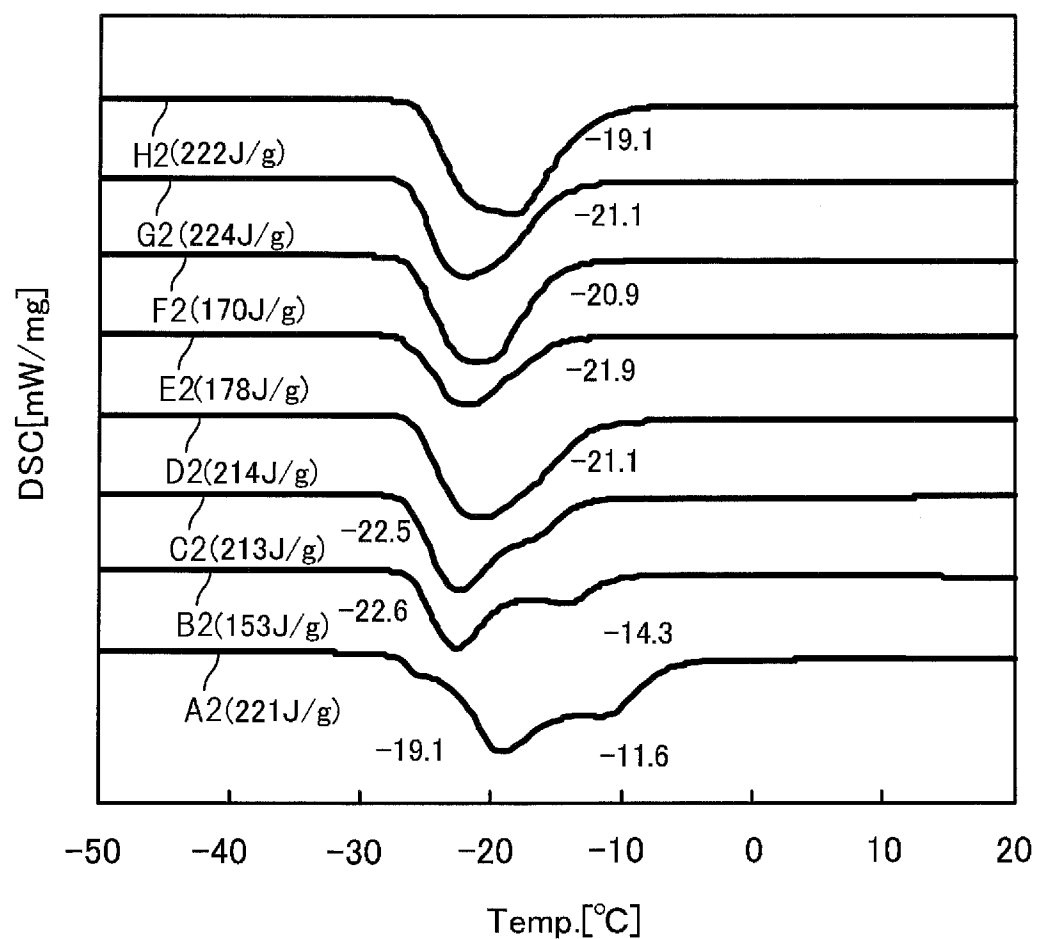


(b)

[図4]



[図5]



[図6]

	TBAB:40wt%	TBAB:40wt% HEAA:5wt% AA:5wt%	TBAB:40wt% DMAA:5wt% AA:5wt%	TBAB:40wt% DMPAA-Q:5wt% AA:5wt%
吸熱ピーク温度 [°C]	14.8	16.6	14.1	15.4
潜熱量 [J/g]	180	165	155	167

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K5/06(2006.01)i, C09K5/08(2006.01)i, C09K5/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K5/06, C09K5/08, C09K5/16

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-96441 A (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 03 April 2003 (03.04.2003), claims 1 to 3; paragraphs [0001], [0005] to [0011], [0023] to [0025] (Family: none)	1-2, 6-11, 14-15 3-5, 12-13
X A	JP 56-30485 A (Sansho Co., Ltd.), 27 March 1981 (27.03.1981), claims; page 2, upper right column, lines 12 to 17; page 2, lower left column, line 14 to lower right column, line 3; example 2 (Family: none)	1, 6, 10-12, 14-15 2-5, 7-9, 13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
13 February, 2014 (13.02.14)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2014 (25.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082076

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-31452 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 04 February 1997 (04.02.1997), claims 1 to 10; paragraph [0003] (Family: none)	1-15
A	JP 2000-273446 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 03 October 2000 (03.10.2000), claims 1 to 7; paragraphs [0012] to [0013] (Family: none)	1-15
A	JP 61-21178 A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 29 January 1986 (29.01.1986), claims; page 3, upper left column, line 9 to upper right column, line 2 (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K5/06(2006.01)i, C09K5/08(2006.01)i, C09K5/16(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C09K5/06, C09K5/08, C09K5/16

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

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 A	JP 2003-96441 A（住友精化株式会社）2003.04.03, 請求項 1-3、段落 0001、0005-0011、0023-0025、 （ファミリーなし）	1-2, 6-11, 14-15 3-5, 12-13
X A	JP 56-30485 A（三晶株式会社）1981.03.27, 特許請求の範囲、2 頁右上欄 12~17 行、同頁左下欄 14 行~同頁右下 欄 3 行、実施例 2 （ファミリーなし）	1, 6, 10-12, 14-15 2-5, 7-9, 13

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

中野 孝一

4 V

9 1 5 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 9-31452 A (株式会社日本触媒) 1997. 02. 04, 請求項 1-10、段落 0003 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2000-273446 A (三洋化成工業株式会社) 2000. 10. 03, 請求項 1-7、段落 0012-0013 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 61-21178 A (日本石油化学株式会社) 1986. 01. 29, 特許請求の範囲、3 頁左上欄 9 行～同頁右上欄 2 行 (ファミリーなし)	1-15