

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-1794

(P2009-1794A)

(43) 公開日 平成21年1月8日(2009.1.8)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)		
C09K	5/06	(2006.01)	C09K	5/06	H	4 J 0 0 2
C08L	23/00	(2006.01)	C08L	23/00		
C08K	3/00	(2006.01)	C08K	3/00		
C08K	5/00	(2006.01)	C08K	5/00		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-159899 (P2008-159899)	(71) 出願人	398025878
(22) 出願日	平成20年6月19日 (2008. 6. 19)		クラリアント・インターナショナル・リミテッド
(31) 優先権主張番号	102007028309.3		スイス国、CH-4132 ムッテンツ
(32) 優先日	平成19年6月20日 (2007. 6. 20)		1、ロートハウストラーセ、61
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100069556
			弁理士 江崎 光史
		(74) 代理人	100093919
			弁理士 奥村 義道
		(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實
		(72) 発明者	ライナー・フェル
			ドイツ連邦共和国、86368 ゲルスト
			ホーフェン、ロートエアメルストラーセ、6
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潜熱蓄熱体 (latent heat store) として使用するための相変化物質 (PCM) としてのポリオレフィンワックス

(57) 【要約】

【課題】

潜熱蓄熱体として使用するための相変化物質 (PCM) としてのポリオレフィンワックスを提供する。

【解決手段】

温度範囲80～160℃で融解しそしてメタロセン触媒による 反応によって調製しておいたポリオレフィンワックスを一種以上含む有機物質をベースにした潜熱蓄熱体。

ポリオレフィンワックスは、粉末、顆粒またはブロックとして存在するのが好ましくそしてエチレンまたはプロピレンのホモポリマーあるいはプロピレンとエチレンとのコポリマーまたはエチレンとプロピレンと一種以上の1-オレフィンとのコポリマーである。その物質は、70～280J/gの範囲の融解のエンタルピーを有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

温度範囲80～160℃で融解しそしてメタロセン触媒による 反応によって調製しておいたポリオレフィンワックスを一種以上含む有機物質をベースにした潜熱蓄熱体。

【請求項 2】

ポリオレフィンワックスまたはワックスが、物質中に粉末、顆粒またはブロックとして存在する、請求項 1 記載の潜熱蓄熱体。

【請求項 3】

エチレンまたはプロピレンのホモポリマーあるいはプロピレンとエチレンとのコポリマーまたはエチレンとプロピレンもしくは一種以上の1-オレフィンとのコポリマーを、ポリオレフィンワックスとして使用する、請求項 1 または 2 記載の潜熱蓄熱体。

10

【請求項 4】

物質が、70～280J/gの範囲の融解のエンタルピーを有する、請求項 1～3のいずれかに記載の潜熱蓄熱体。

【請求項 5】

融解のエンタルピー70～270J/gおよび滴点100～150℃を有するポリオレフィンワックスを使用する、請求項 1～4のいずれかに記載の潜熱蓄熱体。

【請求項 6】

融解のエンタルピー200～270J/gおよび滴点110～145℃を有するポリオレフィンワックスを使用する、請求項5記載の潜熱蓄熱体。

20

【請求項 7】

潜熱蓄熱体が、下記： 熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、金属および/または炭素からなる群より選ぶ添加剤を加えて含有する、請求項 1～6のいずれかに記載の潜熱蓄熱体。

【請求項 8】

下記の生成物：TP Licocene（登録商標）PE 3401, TP Licocene（登録商標）PE 4201, TP Licocene（登録商標）PE 5301 および/または TP Licocene（登録商標）PP 6102 の内の一種以上を、ポリオレフィンワックスとして使用する、請求項 1～7のいずれかに記載の潜熱蓄熱体。

【請求項 9】

30

メタロセン触媒による 反応によって調製しておきそして70～280J/gの範囲の融解のエンタルピーを有するポリオレフィンワックスの、潜熱蓄熱体としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオレフィンワックス、特に Licocene（登録商標） Performance Polymerの、潜熱蓄熱体として使用するための相変化物質（PCM）としての使用に関する。

【背景技術】

【0002】

40

相変化物質（PCM）は、潜熱蓄熱体と呼ばれそしてエネルギー（熱）を貯蔵するための物質/相変化物質（例えば、固-液）の段の変化（相転移）の間の融解のエンタルピーを利用する。本発明の目的から、潜熱蓄熱とは、相変化、主に固-液を経験する物質（相変化物質）内に熱を貯蔵することである。固-液相変化は別として、原則として、固-固相変化を使用することも可能である。しかし、これらは、はるかに低い貯蔵密度を示すのが普通である。蓄熱におけるエネルギー（熱）の貯蔵では、物質は、相変化の温度に達すると、融解し始める。エネルギー（熱）を更に貯蔵するにもかかわらず、温度は、上昇しない。物質が完全に融解された時だけに、温度の上昇が、再び起きる。エネルギー（熱）を導入するにもかかわらず、長期の間感知できるほどの温度上昇が起きないので、相変化の間に貯蔵されるエネルギーは、「見えない熱（hidden heat）」または「潜熱」と呼ばれる。

【0003】

50

潜熱の効果は、2つの利点をもたらす：

- ・ 相対的に大きな量の熱を小さい温度変化の範囲で貯蔵しそしてこうして高い貯蔵密度を達成することが可能であり；
- ・ 相変化は、一定温度である期間にわたって進行するので、温度変動をならしそして温度ピークを最小にすることが可能である。

【0004】

PCMとしての物質についての選択基準は、下記の通りである：

- ・ 外的影響に対しての化学的および物理的安定性
- ・ 相変化（段の変化）の適した温度
- ・ 低腐食性
- ・ 低過冷却
- ・ 小さい体積変化
- ・ 低い蒸気圧
- ・ 融解の高いエンタルピーおよび高い熱容量
- ・ 高い貯蔵密度
- ・ 非常に高い熱伝導率
- ・ 再現可能な相変化

10

潜熱蓄熱体としての物質/相変化物質は、特定の温度範囲で使用することができる。物質は、用途および使用に応じて、相変化の適した温度を有するように選定しなければならない。温度範囲に応じて、種々の物質群を使用する。PCMとして使用することができる代表的な物質群およびそれらの使用温度は、下記である：

20

- ・ ガス水和物（約 0℃～20℃），
- ・ マイクロカプセル化したもしくはマクロカプセル化した形態のパラフィン（約 0℃～110℃）
- ・ HDPE（高密度ポリエチレン）
- ・ 塩およびそれらの共融混合物（約 > 150℃）
- ・ 塩水和物およびそれらの混合物（約 0℃～130℃），
- ・ 塩-水共融混合物（約 -100℃～0℃），
- ・ 水，
- ・ 糖アルコール（約 50℃～170℃）。

30

【0005】

低い温度（約 0℃）で「冷熱貯蔵する」ためには、水または塩水溶液を使用する。熱を温度範囲約 5℃～100℃で貯蔵するためには、パラフィンを主に使用し、一方、塩水和物およびそれらの共融混合物を、範囲5℃～150℃について使用する。熱を 約150℃より高い温度範囲で貯蔵するためには、塩およびそれらの共融混合物を使用する。

【0006】

業界においてすでに使用されている潜熱蓄熱体の代表的な建造物または機能的概念は、下記にすることができる：

- ・ プレート熱伝達を有する潜熱蓄熱体
- ・ PCM と熱伝達流体とが直接に接触する潜熱蓄熱体
- ・ シェルアンドチューブ式熱伝達を有する潜熱蓄熱体
- ・ 熱伝達流体および PCM要素を有する潜熱蓄熱体。

40

【0007】

潜熱蓄熱体の代表的な使用の分野は、下記である：

- ・ 一般的な冷却および空調工学
- ・ 従来の熱系における温水蓄熱の取り替え
- ・ 建築構造
- ・ 衣料品
- ・ 太陽および空気系
- ・ プロセス熱の貯蔵

50

- ・ 部材用および火災の場合の過熱保護
- ・ 高温プロセスにおける冷却の減速
- ・ 熱または低温に対して感温性物品の緩衝。

【0008】

加えて、特許文献1；特許文献2；特許文献3および特許文献4を従来技術として引用する。

【0009】

PCMは、それらの特性が、長期間に使用する際に、不利な意味で変化しない場合に、やっと首尾よく使用することができそしてPCMとして使用する物質の温度挙動を、熱伝達媒体の温度に適合させる。

【0010】

融解のエンタルピーが高い程そして物質の熱容量が高い程、PCMとしてのこの物質は、良好になる。

【0011】

温度範囲0~110℃では、長鎖炭化水素の混合物を含むパラフィンを使用するのが通常である。パラフィンをPCMとして使用する場合には、この物質が、一群の物質だけからなりそして溶媒を何ら含有しないので、技術的な問題は、ほとんどない。物質が分離することは可能でない。

【0012】

再現可能な相変化、毒物許容度および他の物質/相変化物質に向かったの不活性な挙動(金属の腐食作用がない)のような重要な前提条件が、このようにして確保される。パラフィンの不都合は、融解のエンタルピーが、密度約 0.7~0.9 kg/dm³において約 200J/gまでと比較的に低いことそしてまた、熱伝導率も約 0.5 W/m*Kと低いことである。

【0013】

温度範囲5~150℃については、塩水和物が、パラフィンおよび塩水溶液より好適である。融解のエンタルピーは、パラフィンの融解のエンタルピーとわずかに異なるが、それらは、約1.4~1.6 kg/dm³の範囲の一層高い密度を有する。このことは、それらのエネルギー密度を増大させる。

【0014】

塩水和物の不都合は、融解のエンタルピー約200J/gと比較的に低くそして密度が異なることにより、融解挙動が通常一致せずそして融解された生成物が分離することである。物質の固化は、不完全にだけ起きるのが普通である。加えて、塩水和物は、金属に向けて腐食性であるのが普通である。

【特許文献1】DE 199 02 990 A1

【特許文献2】US-4,908,166

【特許文献3】DE 199 29 861

【特許文献4】DE 102 00316

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

従って、本発明の目的は、相対的に高い融解のエンタルピー、高い熱伝導率および相対的に高いエネルギー(熱)充電および放電サイクルを有しそして上述した不都合、例えば、低い融解のエンタルピー、高い腐食性、過冷却、大きな体積変化、蒸気圧、低い熱容量、低い貯蔵密度、再現不可能な相変化および毒物の懸念およびまた、相分離を示さない、温度範囲0~180℃で潜熱蓄熱体として使用するためのPCMとしての物質を提供するにある。

【0016】

潜熱は、80~160℃の範囲で生じるべきである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は、この目的を達成するものでありそして温度範囲80～160℃で融解しそしてメタロセン触媒による 反応によって調製しておいたポリオレフィンワックスを一種以上含む有機物質をベースにした潜熱蓄熱体を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の物質は、ポリオレフィンワックスまたはワックスを粉末、顆粒またはブロックとして含有しそして70～280J/gの範囲の融解のエンタルピーを示す。

【0019】

本発明の物質/相変化物質中に存在するポリオレフィン、エチレンまたはプロピレンのホモポリマーあるいはプロピレンとエチレンとのコポリマーまたはエチレンとプロピレンもしくは一種以上の1-オレフィンとのコポリマーから調製するのが好ましいポリオレフィンワックスである。

【0020】

物質が、オレフィンから、好ましくはエチレンまたはプロピレンから、特に好ましくはエチレンから、触媒としてメタロセンの存在下で重合させることによって調製したワックスである場合に、特に有利な特性が見い出される。

【0021】

メタロセンポリオレフィンワックスの合成は、気相中圧力0.1～10 MPa 下でまたは適した懸濁媒体/溶媒中懸濁状態または溶解状態で、既知の技術を使用して実施することができる。

【0022】

ポリオレフィンワックスを調製するためのメタロセン触媒は、式 M^1L_x のキラルまたはアキラル遷移金属化合物であるのが好ましい。遷移金属化合物 M^1L_x は、少なくとも1個の中心金属原子 M^1 を含有し、それに少なくとも1つのπリガンド、例えばシクロペンタジエニルリガンド、が結合される。加えて、ハロゲン、アルキル、アルコキシまたはアール基のような置換基が中心金属原子 M^1 に結合されることができ、 M^1 は、元素周期表の主族III, IV, V または VI の元素、例えば、Ti, Zr またはHfであるのが好ましい。本発明の目的から、シクロペンタジエニルリガンドは、非置換のシクロペンタジエニルラジカルおよび置換されたシクロペンタジエニルラジカル、例えば、メチルシクロペンタジエニル、インデニル、2-メチルインデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、テトラヒドロインデニルおよびオクタヒドロフルオレニルラジカルである。πリガンドは、橋かけするかまたは非橋かけにすることができ、環系を経ることを含む、単一のおよび複数の橋が可能である。メタロセンなる用語は、また、多核メタロセンとして知られているメタロセン断片(fragment)を1つより多く有する化合物も包含する。これらは、任意の置換パターンおよび橋かけ変種を有することができる。そのような多核メタロセンの個々のメタロセン断片は、同一にするかまたは異なることができる。そのような多核メタロセンの例は、例えば、EP-A-0 632 063に記載されている。メタロセンの一般構造式および共触媒(cocatalyst)を用いたそれらの活性化の例は、とりわけ、EP-A-0 571 882に挙げられている。

【0023】

本発明の物質は、メタロセン触媒によるポリオレフィンワックスの粉末または顆粒を含み、驚くべきことに、融点範囲約 80～160℃で280J/gまでの非常に高い融解のエンタルピーを有する。好ましいのは、融解のエンタルピー70～270J/g および滴点100～150℃を有するメタロセン触媒によるポリオレフィンワックスを使用することである。特に好ましいのは、融解のエンタルピー200～270J/g および滴点110～145℃を有するメタロセン触媒によるポリオレフィンワックスである。物質の密度は、0.89 kg/dm³から0.98 kg/dm³までの範囲で変わる。

【0024】

本発明の物質中に存在するポリオレフィン、反応性化学基を何ら含有しないので、それは、化学的に不活性であり、そのため潜熱蓄熱体を設計する際の必需品である金属やプラスチックのような市販材料と化学反応を起こさない。

【0025】

その物質は、潜熱蓄熱体として使用する際に、パラフィンおよびポリオレフィンとの非常に良好な相容性を示し、このことは、メタロセン触媒によるポリオレフィンワックス、パラフィンやポリオレフィン（例えば、高密度ポリエチレン = HDPE）のような部材の混合物を含む潜熱蓄熱体を使用することができるという利点を有する。パラフィンおよび/またはポリオレフィン（HDPE）50%までの混合比が極めてあり得る。

加えて、添加剤（熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤）を存在させて潜熱蓄熱体の循環安定性を増大させそしてその寿命を引き延ばすことができる。添加剤の割合は、0~20%、好ましくは0~5%の範囲にすることができる。

【0026】

その上に、熱伝導率を増大させるための添加剤は、例えば、金属（金属粉末または金属糸）あるいは純炭素（グラファイト粉末またはグラファイト群）を存在させることができる。熱伝導率を増大させるためのそのような添加剤の割合は、50%まで、好ましくは0~30%にすることができる。

【0027】

潜熱蓄熱体系において使用するためのPCMとしての本発明の物質は、顆粒、粉末またはブロックとして存在しそしてその物質を問題無く造形して板、プロファイル、三次元物体を形成することができる。

【0028】

適したポリオレフィンワックスは、特に、Clariantからの、非常に高い融解のエンタルピー密度（密度 $0.9\text{ kg/dm}^3 \sim 0.97\text{ kg/dm}^3$ において $70 \sim 280\text{ J/g}$ ）を有するLicocene（登録商標）Performance Polymersである。これらのポリマーの融点は、 $80 \sim 160^\circ\text{C}$ の範囲である。

【0029】

特に、Clariantからの下記の生成物：TP Licocene（登録商標）PE 3401, TP Licocene（登録商標）PE 4201, TP Licocene（登録商標）PE 5301 および/または TP Licocene（登録商標）PP 6102 の内の一種以上を、ポリオレフィンワックスとして使用する。

【0030】

加えて、Licocene（登録商標）Performance Polymersは、毒物学的に許容でき、化学的に不活性であり、偏析（demixing）を示さず、そして有害な物質でなくそして再現可能な相変化（固-液）を有する。

【実施例】

【0031】

本発明を下記の例によって例示するが、本発明は、それらに限定しない。

【0032】

ここに提示する本発明に従う潜熱蓄熱体用PCMとして個々にかまたは粉末形態の混合物としてのいずれかで有利に使用することができるメタロセンポリオレフィンワックスの例は、下記である：

メタロセン PE ワックス：

TP Licocene（登録商標）PE 3401

TP Licocene（登録商標）PE 4201

TP Licocene（登録商標）PE 5301

TP Licocene（登録商標）PP 6102

上述したワックスの製造業者は、Clariant Produkte（ドイツ）GmbHである。

【0033】

実施例1：

DSC（示差走査熱量測定法）測定を、TP Licocenes（登録商標）に関して実施した。下記の融解のエンタルピーが求められた。：

【0034】

10

20

30

40

【表 1】

	融解のエンタルピー [J/g]	滴点 [°C]	密度 [kg/dm ³]
TP Licocene（登録商標）PE 3401	170	114	0.93
TP Licocene（登録商標）PE 4201	260	128	0.97
Licocene（登録商標）PE 5301	260	130	0.97
TP Licocene（登録商標）PP 6102	70	145	0.90

【0035】

循環加熱（融解）および循環冷却（固化）を実施した場合に、相変化が安定でありそして再現可能であることを見い出した。本発明に従う物質は、熱的に劣化もされないしまた分解も受けなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 ヘルマン・ディーム

ドイツ連邦共和国、8 6 5 1 7 ヴェーリングゲン、ヴェルトアハタルストラーセ、2 6

(72)発明者 ペーター・シュタニーク

ドイツ連邦共和国、7 9 5 8 9 ビンツェン、ミューレンストラーセ、3 0

Fターム(参考) 4J002 BB031 BB051 BB121 BB141 BB151 DA016 DA066 FD046 FD066 FD076

GT00