

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-503537

(P2012-503537A)

(43) 公表日 平成24年2月9日(2012.2.9)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>BO1J 13/20</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 13/02	K	4G004
<b>BO1J 2/04</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 2/04		4G005

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-528405 (P2011-528405)	(71) 出願人	591036572
(86) (22) 出願日	平成21年9月25日 (2009.9.25)		レール・リキードーソシエテ・アノニム・
(85) 翻訳文提出日	平成23年5月19日 (2011.5.19)		ブル・レテュード・エ・レクスプロワタ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2009/051827		シオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロ
(87) 国際公開番号	W02010/034954		ード
(87) 国際公開日	平成22年4月1日 (2010.4.1)		フランス国、75007 パリ、カイ・ド
(31) 優先権主張番号	0856443		ルセイ 75
(32) 優先日	平成20年9月25日 (2008.9.25)	(74) 代理人	100108855
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100159651
			弁理士 高倉 成男
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相変化物質から成りおよび制御された性質を有する凝集体の製造

## (57) 【要約】

本発明は相変化材料 (PCM) のマイクロカプセルから成るボール形状の凝集体を製造する方法であって、上記方法を流動層床における湿式造粒および乾燥工程によって行うことを特徴とする。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

相変化物質（PCM）のマイクロカプセルから構成されるビーズ形態にある凝集体の製造方法であって、前記方法を湿式造粒工程と流動層乾燥工程により行うことを特徴とする方法。

**【請求項 2】**

前記湿式造粒は少なくとも 1 種の水性溶液と PCM マイクロカプセルとを含む懸濁液を、ガス流が上方に向かって流れているリアクタ中に噴霧することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記噴霧の圧力が 1 ないし 10 bar 絶対圧、好ましくは 3 bar 絶対圧未満であり、前記リアクタにおける圧力が 0.9 ないし 1.1 bar 絶対圧、好ましくは 0.98 ないし 1.03 bar 絶対圧であり、前記ガス流の温度が 40 ないし 200、好ましくは 60 ないし 90 であることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記懸濁液が 10 ないし 50 重量%、好ましくは 20 ないし 30 重量%の PCM マイクロカプセルを含むことを特徴とする請求項 2 および 3 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 5】**

前記懸濁液が炭素繊維を含むことを特徴とする請求項 2 ないし 4 のうちの 1 項に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記懸濁液が 1 ないし 40 wt% の炭素繊維 / PCM 比を有することを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

**【請求項 7】**

0.001 ないし 1 重量%、好ましくは 0.01 ないし 0.1 重量%の界面活性剤を前記水性溶液に加えることを特徴とする請求項 2 ないし 6 のうちの 1 項に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記界面活性剤がシロキサンベースの界面活性剤であることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記懸濁液が、水性懸濁液の 30 重量%未満、好ましくは 10 重量%未満に相当するバインダーを含むことを特徴とする請求項 2 ないし 8 のうちの 1 項に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記バインダーがポリビニルアルコールまたはカルボキシメチルセルロースであることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記湿式造粒はその間に、固体形態にある粒状物の少なくとも 1 つの成分の少なくとも一部を別々に導入する段階を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記相変化物質がパラフィン、脂肪酸、窒素含有化合物、酸素含有化合物、フェニルおよび水和塩、またはこれらの化合物の混合物から選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 11 のうちの 1 項に記載の方法。

**【請求項 13】**

前記流動層乾燥をガス、好ましくは空気により、40 ないし 200、好ましくは 60 ないし 90 の温度で行うことを特徴とする請求項 1 ないし 12 のうちの 1 項に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記方法は所定のサイズまたは質量の凝集体を抜き出す手段を用いることを特徴とする請求項 1 ないし 13 のうちの 1 項に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**

10

20

30

40

50

## 【発明の概要】

## 【0001】

本発明は、湿式造粒および流動層乾燥により製造される、相変化物質（PCM）のマイクロカプセルから作られるビーズ形態にある凝集体の製造方法に関する。

## 【0002】

相変化物質（PCM）はその相変化温度においてヒートシンクとして働くことが知られている。

## 【0003】

PCMは有機物、たとえばパラフィンおよびシリコン、または無機物、たとえば水和塩および合金でありうる。

## 【0004】

「熱サイクル工程」という表現はあらゆる循環工程であって、その間にある段階が発熱性である、すなわち発熱を伴い、一方である他の段階が吸熱性である、すなわち熱消費を伴う工程を指す。

## 【0005】

本発明を行うことができる熱サイクル工程の典型的な例は以下を含む：

PSA（圧カスイング吸着）、VSA（真空スイング吸着）、VPSA（減圧スイング吸着）およびMPSA（混合圧カスイング吸着）のようなガス分離工程；および

圧カスイング吸着サイクル、たとえば上記したものに結びつく化学変換を用いる、化学反応の平衡をシフトさせるためのいずれもの工程。

## 【0006】

圧カスイング吸着分離工程は物理吸着現象に基づき、1つ以上の吸着床、たとえばゼオライト、活性炭、活性アルミナ、シリカゲルまたはモレキュラーシーブ床等を通して処理されるガスを圧力循環させることによりガスを分離または精製するために用いられる。

## 【0007】

本発明との関連で、他に定めない限り「PSA工程」という語は、吸着圧力と呼ばれる高圧と、再生圧力と呼ばれる低圧との間の圧力の周期変動を用いる圧カスイング吸着によるいずれものガス分離工程を意味する。従って、総称「PSA工程」は以下のサイクル工程を意味するのにも用いられるであろう：

吸着を実質的に大気圧、「高圧」と呼ばれる、すなわち1 bar aないし1.6 bar a（bar a = bar 絶対圧）、好ましくは1.1ないし1.5 bar aで行い、脱着圧、「低圧」と呼ばれる、は大気圧より低く、典型的には30ないし800 mbar a、好ましくは100ないし600 mbar aであるVSA工程；

吸着を大気圧を実質的に上回る高圧、一般的に1.6ないし8 bar a、好ましくは2ないし6 bar aで行い、低圧は大気圧よりも低く、典型的には30ないし800 mbar a、好ましくは100ないし600 mbar aであるVPSAまたはMPSA工程；

吸着を大気圧を実質的に上回る高圧、典型的には1.6ないし5 bar a、好ましくは2ないし3.5 bar aで行い、および低圧は実質的に大気圧以上であり、従って1ないし9 bar a、好ましくは1.2ないし2.5 bar aである；並びに

一般的に1分よりも短い非常に速いサイクルを伴うPSA工程を意味するRPSA（高速PSA）。

## 【0008】

一般的に、PSA工程は1種以上のガス分子をこれら含有するガス混合物から、所定の吸着材、または必要に応じて複数の吸着材のこれら種々のガス分子への親和性における差を利用することにより分離することを可能にする。

## 【0009】

ガス分子のための吸着材の親和性は吸着材の構造と組成に依存し、また分子の特性、特にそのサイズ、その電子構造およびその多重極モーメントにも依存する。

## 【0010】

吸着材はたとえばゼオライト、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、カーボンまたは非

10

20

30

40

50

カーボン系 (non-carbon) モレキュラーシーブ、有機金属構造体、アルカリまたはアルカリ土類金属の 1 種以上の酸化物若しくは水酸化物、1 種以上のガス分子たとえばアミンと可逆的に反応できる物質を含有する多孔質構造体、物理的溶媒、金属錯体試薬、およびたとえば金属酸化物または水酸化物であってよい。

【0011】

吸着のエンタルピーまたは反応のエンタルピーに由来する熱的効果は一般的に、各サイクルにおいて、吸着を制限する吸着における熱波および脱着を制限する脱着における低温波 (cold wave) の伝播をもたらす。

【0012】

温度スイングの局所的な周期的現象は分離性能および特有の分離エネルギーに関し重要な影響を有し、文献 EP-A-1 188 470 に関連する。

【0013】

本発明との関連で対象とされる 1 つの特有の問題は、1 種以上の吸着材を少なくとも部分的に含有するリアクタまたは吸着器におけるガスの貯蔵およびガスの除去である。ここでまた、熱サイクル工程は、ガス貯蔵中の放熱 (圧力上昇) およびガス除去中の熱吸収 (圧力低下) を伴う吸着材料を必要とする。

【0014】

これらのケースの両方において、温度スイングの振幅を小さくする 1 つの解決法は、吸着床に相変化物質 (PCM) を加えることにあり、文献 US-A-4 971 605 に記載されている。このようにして、吸着および脱着熱、またはこの熱のいくぶんかは PCM により、PCM の相変化温度または相変化温度の範囲において潜熱形態で吸着される。その際、PSA ユニットのより等温線付近のモードで操作することができる。

【0015】

PCM はマイクロカプセルの中に封入されるので粉末形態で使用できよう。より明確には、マイクロカプセルに封入された PCM は、ワックスまたは 14 ないし 24 個の炭素原子を有する直鎖の飽和炭化水素を含有する不浸透性のシェルを形成しているポリマーのマイクロビーズの形態をとる。上記マイクロカプセル化は一般的に、当業者には既知である方法を用いるエマルジョンの転相により得られる。マイクロビーズの平均サイズは約 5 ミクロンである。カプセルの一般的な形状は球状であるが、他に楕円状またはさらにはポテト形状であってもよい。その際、上記カプセルの直径は、球の直径を含むように定義されるであろう。

【0016】

温度が上昇すると、ビーズに含まれる炭化水素は熱を吸収して貯蔵する。温度が低下すると、マイクロビーズに含まれる炭化水素は液相から固相に変化することにより貯蔵された潜熱を放つ。相変化時間の間、温度はほぼ一定のままであり (ワックスの組成に依存する)、温度を炭化水素 (またはその混合物がある場合には複数の炭化水素) の性質、とりわけ鎖長および炭素原子数により適切に決まるレベルに調節することを可能にする。この記載に対応する PCM の 1 つの市販例は BASF からの製品 Micronal (商標登録) である。

【0017】

しかしながら、マイクロカプセルに封入した PCM はそれ自体を吸着床に導入することができない。何故ならそこでの分布を制御することが難しいと思われるからである。さらに、これらは吸着器中を流れているガス流により運ばれるだろう。従って、「凝集体」を形成することが予め必要である。「凝集体」という語は今後、0.1 mm よりも大きいサイズを有する固体であって種々の形態、特にビーズ、押出物、ペレット若しくはすりつぶした形態であってより大きなサイズの塊をすりつぶすおよび篩いにかけることにより得られるもの、または予備圧縮成形シートを切断することにより得られるプレート形態等をとることができるものを意味すると理解される。本発明との関連で、含まれる粒子はより具体的には球状外観であり、これを「ビーズ」という語により示す。

【0018】

10

20

30

40

50

第1の解決法は、粉末または結晶形態にある吸着材と、PCMとの緊密(intimate)混合物を作って、この混合物を凝集させることを有する。乾燥圧縮により得られる生成物は一般的に、工業用途にはあまりにも脆い。液相または湿潤相での凝集は凝集体の活性相をどのように活性化するかという問題をもたらす。実際に、殆どの吸着材を、要求される性能を得るために工業プロセスにおける使用前に高温にまで加熱する必要があることが知られている。必要とされる温度レベルは一般に200を超え、しばしば約300ないし450である。これらの温度レベルはPCMの機械的完全性に適合しない。

【0019】

第2の解決法はPCM凝集体のみを、容易に取り扱って吸着器に導入することができる構造形態で作ることにある。

10

【0020】

しかしながら、当該技術の現状による凝集体の製造方法(加圧下でのペレット化、押し出し等)は、熱サイクル工程において効率的に用いられるのに十分な機械的性質および/または熱的性質を有する凝集体をもたらさない。

【0021】

この理由の1つは、吸着材のロッド、ビーズ若しくはペレットまたは結晶を製造するのに従来用いられている方法によるこれら凝集体の製造のための運転条件はPCMそれ自体の本質的強度により制限され、これらは強い凝集体を形成するのに必要な圧力または温度に耐えることができないであろう。

【0022】

他の理由は(たとえばポリマーの)シェルの特有の性質およびカプセルの変形能が原因であり、これは加圧凝集のようなプロセスをさほど有効にしない。

20

【0023】

より明確には、従来手段により形成される一方で、PCMに固有の圧力および温度制限にかかわる凝集体は工業用途、とりわけPSAタイプの用途にはあまりにも脆い。凝集体の分画は崩れ、よって吸着器内でのプロセス流体の乏しい流通の問題、またはPCMからなる細塵が生じることによりフィルタが目詰まりする問題を引き起こす。

【0024】

第3のアプローチは、PCM微粒子をセル構造体、すなわち「ハニカム」構造体または発泡体、格子、メッシュ等のような既存の固体構造に、たとえば壁に接着させることにより一体化させることにある。実験室で作ることができるこのような材料を、製造理由またはコスト理由のため、大きな工業ユニット(1m<sup>3</sup>を超える、より一般的には10m<sup>3</sup>を超える体積を伴う)において用いることができない。

30

【0025】

従って本発明の目的はPCMで構成されている凝集体を、吸着材粒子とこれらの凝集体との混合物がPSA-タイプユニットの運転中に空間中および時間にわたり均質なままであるような形状、直径および密度で製造することによりこれらの欠点を軽減することである。とりわけ、このような凝集体の機械的強度(粉碎抵抗(crush resistance)および磨耗抵抗)は運転条件下でそれらを損なわれぬままに保つことを可能にする。本発明はこのような凝集体を大量におよび低コストで製造することを可能にする。

40

【0026】

従って本発明により提供する解決法は、相変化物質(PCM)のマイクロカプセルから構成されるビーズ形態にある凝集体の製造方法であって、上記方法を湿式造粒工程と流動層乾燥工程により行うことを特徴とする方法である。

【0027】

ケースに応じて、本発明による凝集体の製造方法は1つ以上の以下の特徴を含んでよい：

湿式造粒は少なくとも1種の水性溶液、好ましくは水、とPCMマイクロカプセルとを含む懸濁液を、ガス流が上方に向かって流れているリアクタ中に噴霧する段階を含む；

噴霧圧力が1ないし10bar絶対圧、好ましくは3bar絶対圧未満であり、上記り

50

アクタにおける圧力が 0.9 ないし 1.1 bar 絶対圧、好ましくは 0.98 ないし 1.03 bar 絶対圧であり、および上記ガス流の温度が 40 ないし 200、好ましくは 60 ないし 90 である；「噴霧圧力」とは、インジェクションノズルの上流の圧力を意味すると理解され、懸濁液を導入するのに用いられる；

上記懸濁液は 10 ないし 50 重量%、好ましくは 20 ないし 30 重量%のPCMマイクロカプセルを含む；

上記懸濁液は炭素繊維を含む；

上記懸濁液は 1 ないし 40 wt %の炭素繊維 / PCM比を有する；

0.001 ないし 1 重量%、好ましくは 0.01 ないし 0.1 重量%の界面活性剤を上記水性溶液に加える；

上記界面活性剤がシロキサンベースの界面活性剤である；

上記懸濁液は、上記水性懸濁液の 30 重量%未満、好ましくは 10 重量%未満に相当するバインダーを含む；

上記バインダーはポリビニルアルコールまたはカルボキシメチルセルロースである；

湿式造粒はその間に、固体形態にある造粒物の少なくとも1つの成分（PCM、バインダー、炭素繊維等の添加物）の少なくとも一部を別々に導入する段階を含む；

上記相変化物質はパラフィン、脂肪酸、窒素含有化合物、酸素含有化合物、フェニルおよび水和塩、またはこれらの化合物の混合物から選択される；

流動層乾燥をガス、好ましくは空気により、40 ないし 200、好ましくは 60 ないし 90 の温度で行う；

流動層乾燥を 0.9 ないし 1.1 bar 絶対圧、好ましくは 0.98 ないし 1.03 bar 絶対圧の圧力下で行う；および

上記工程は所定のサイズまたは質量の凝集体を抜き出す手段を用いる。

#### 【0028】

より明確には、熱サイクル工程において用いられることが意図される凝集体の製造に適用される湿式造粒と流動層乾燥において、最低限、水性溶液およびPCM微粒子を含有する懸濁液（液体媒体中での固体粒子の本質的に均質な混合物）を、好ましくは噴霧することにより、高温ガス流が流れているリアクタ中に注入する。このガス流は上記リアクタ中で本質的に上方に向かっていて粒子を浮遊状態に保つ。この用途のため、上記ガスは好ましくは空気、場合により適切な手段で部分的に乾燥させたものであろう。リアクタ内の圧力は大気圧に近い。ガスを（たとえばファンタイプを用いて、最大で数十ミリbarの減圧を保ちながら）リアクタから機械的に抜き取る際は、大気圧よりもわずかに低くなるだろう。時間の経過にわたって、注入した懸濁液は動いている粒子を均一にコーティングし、これらに本質的に球状の形態を与える。この工程は「噴霧コーティング」とも呼ばれ、「流動層床」という語はリアクタの働きを記載するのに用いられる。

#### 【0029】

運転パラメータ（注入量、通気量、圧力、温度）は当該技術のルールに従って用いられる造粒機のタイプによって構成されるが、一般にこれらの運転条件は注入ノズルの上流でわずかに数bar（一般的に1ないし10bar絶対圧）の最大圧力および中程度の温度（これは100より下に保たれうる）を有するPCMの性質に特に適合することに注意すべきである。圧力はペレット化、押し出し（数十barにおける）または吸着材 / PCM混合物を活性化するための圧力よりも十分に低く保たれる。

#### 【0030】

マイクロカプセルに封入されたPCMは、ワックスまたは14個から24個の炭素原子を有する直鎖の飽和炭化水素を含有する不浸透性シェルを形成するポリマーのマイクロビーズの形態をとる。本質的に球状外観のカプセルは約1ないし20ミクロンの平均直径を有する。凝集試験中に用いられたマイクロビーズの平均サイズは約5ミクロンであり、BASFの製品 Micronal（登録商標）に対応した。

#### 【0031】

PCM微粒子の分散を促進することが主な役割の溶媒、すなわち水性溶液は好ましくは

10

20

30

40

50

水である。その低コストのほかに、水は使用が容易であり特殊な注意を必要としない。

【0032】

懸濁液は一般的に、水性溶液とPCMマイクロカプセルに加えて以下を含んでよい：

界面活性剤（または乳化剤）、この役割は溶液の良好な分散と良好な安定性を確実にすることである；

バインダー、この役割はビーズの構成要素の接着を改善して上記ビーズの機械的性質を改善する；

変更することが望まれるビーズの特徴に特有の添加物。

【0033】

以下の例において、これら種々の製品の量を、他に指摘しない限り（懸濁液を構成するすべての成分に対しての）重量パーセントとして表す。

【0034】

従って、例として以下に述べる懸濁液のうちの1種の全組成、すなわち300gのPCM / 449gの溶媒（水） / 50gの添加物：炭素繊維 / 200gのPVAバインダー / 1gのDegussa (Evonik) Tego（登録商標）について、以下の特有のパーセンテージが得られる：MCP：30%；バインダー：20%；界面活性剤：0.1%；およびCF / PCM比：16.7%。

【0035】

界面活性剤は天然または合成でありうる「界面活性」分子であり、PCMの場合には、水、より一般的にあらゆる極性（溶媒）化合物についての親和性を有する極性（親水性）ヘッドと、通常1つ以上の炭化水素鎖から形成される無極性（親油性）テールとを有し、実質的に無極性の界面への親和性を有するという特定の特徴を有する。とりわけ、たとえばDegussa (Evonik) からのTego（登録商標）シロキサンベースの界面活性剤は非常に良好な分散を得ることができる。

【0036】

出願人が用いた1種の添加物は炭素繊維（CF）から成り、この主な役割はビーズの熱伝導を改善することである。意図する目的（強度、空隙率等）によって、他の添加物を用いることができるだろう。

【0037】

複数の変形を、本発明の範囲を逸脱することなくここに記載される工程に導入してもよいことに注意すべきである。とりわけ、ビーズの成分をリアクタ中に、単独噴霧形態で導入するのではなく、別個に導入してもよい。たとえば、1種以上の固体材料、すなわちPCM粉末および / またはバインダーおよび / または添加物をノズルを通して導入して、ガス流により運んでもよい。続いて水性溶液と界面活性剤とを別個に液体噴霧の形態で導入してもよい。その際リアクタの一部はこれらの成分を緊密に混合する役目を果たしうる。

【0038】

造粒の「開始」、すなわち小さなベース粒子であって、その後所望サイズ（一般的に0.1ないし5mm）の粒子を形成するための核として働くものの形成を様々な方法で行うことができる。これを、懸濁液をリアクタ中に、場合により最終運転法とは異なる第1の運転法（流量、圧力）を用いて導入することにより行うことができる。造粒をリアクタへの導入前に既に形成されている核から出発して行ってもよい。これら核はたとえば砂粒のように作り出される凝集体とは事実上異なる材料だけでなく、事前に作った（たとえば選んだ範囲の外側の寸法を有する粒子、すなわちあまりにも小さいかあまりにも粗い粒子の中からの）PCM凝集体を粉砕することにより得られる数十ミクロンサイズの微粒子であってよい。

【0039】

このタイプの湿式造粒および流動層乾燥リアクタは医療品の製造用に本質的に開発されてきた。上記した成分の導入または形成した粒子の抜き出し方法によって種々のタイプがある。所定のサイズまたは質量の粒子を抜き出すための流動層工程にて用いられる種々の

10

20

30

40

50

デバイスがここでは適用され、その記載は本発明の範囲には含まれない。

【0040】

本発明に従う凝集体中に含まれうる炭素繊維は、高熱伝導率の促進剤として働く。この場合に、上記高熱伝導率の促進剤は全体の10体積%を超えず、残部はPCMから成っていてこれはデバイスの熱効率を提供する。理想的には、高熱伝導率の促進剤は100W/m/Kよりも高い、好ましくは500W/m/Kよりも高い熱伝導率を有する。

【0041】

バインダーは以下から選択されうる

a) 以下の樹脂により構成される熱可塑性樹脂のグループ：(i) アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン (ABS)；(ii) アクリロニトリル - エチレン/プロピレン - スチレン (AES)；(iii) メチルメタクリレート - ブタジエン - スチレン (MBS)；(iv) アクリロニトリル - ブタジエン - メチルメタクリレート - スチレン (ABMS)；および(v) アクリロニトリル - n - ブチルアクリレート - スチレン (AAS)

b) 変性ポリスチレンゴム；

c) ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、セルロースアセタート、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリカルボナート、ポリフェニレンオキシド、ポリケトン、ポリスルホンおよびポリフェニレンスルフィド樹脂；

d) ハロゲン化(フッ素化または塩素化)樹脂、シリコーン樹脂およびポリベンズイミダゾール樹脂；

e) フェノール、尿素、メラミン、キシレン、ジアリルフタレート、エポキシ、アニリン、フラン、またはポリウレタンに基づく樹脂により構成される熱硬化性樹脂のグループ；

f) スチレンタイプ、たとえばスチレン - ブタジエン - スチレンブロックコポリマー若しくはスチレン - イソプレン - スチレンブロックコポリマーからなる熱可塑性エラストマーのグループ、または水素化された形態にあるこれらのコポリマー、PVC、ウレタン、ポリエステル若しくはポリアミドタイプのエラストマー、ポリブタジエンタイプの熱可塑性エラストマー、たとえば1,2 - ポリブタジエン若しくはトランス1,4 - ポリブタジエン樹脂；塩素化ポリエチレン、フッ素化熱可塑性エラストマー、ポリエーテルエステルおよびポリエーテルアミド；

g) 以下から成る水溶性ポリマーのグループ：セルロースポリマー、高分子電解質、イオン性ポリマー、アクリレートポリマー、アクリル酸ポリマー、アラビアゴム、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレンホルムアミド、ポリヒドロキシエーテル、ポリビニルオキサゾリジノン、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチル(ヒドロキシエチル)セルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、これらのコポリマーおよびこれらの配合物；並びに

h) 以下により構成されるグループ：ポリスチレンスルホン酸(PSS)、ポリ(1 - ビニルピロリドン - コ - ビニルアセタート)、ポリ(1 - ビニルピロリドン - コ - アクリル酸)、ポリ(1 - ビニルピロリドン - コ - ジメチルアミノエチルメタクリレート)、ポリビニルスルファート、ポリ(ナトリウムスチレンスルホン酸 - コ - マレイン酸)、デキストラン、硫酸デキストラン、ゼラチン、ウシ血清アルブミン、ポリ(メチルメタクリレート - コ - エチルアクリレート)、ポリアリルアミン、およびこれらの組み合わせ；並びに好ましくはカルボキシビニルポリマー(CVP)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)およびカルボキシメチルセルロース(CMC)から成るグループ。

【0042】

好ましくは、バインダーはグループg)およびh)から選択される。

【0043】

流動層乾燥をガス、好ましくは空気により、大気圧に近い圧力で、好ましくは最大で数

10

20

30

40

50

十ミリbarオーダー高い圧力または低い圧力を伴って行う。

【0044】

本発明は相変化物質（PCM）のマイクロカプセルで構成されるビーズ形態の凝集体にも関し、上記凝集体は本発明に従う工程により得られ、0.1ないし5mmの特有のサイズおよび300ないし1200kg/m<sup>3</sup>の充填層密度を有することを特徴とする。

【0045】

凝集体の「特有のサイズ」という語は、以下のように定義されうる後の直径を意味すると理解される。本質的に球であるが、その直径は工業製造プロセスにおいて固有のばらつきを有するビーズの集団について、用いられうる1つの従来の定義は以下である：ビーズの集団の等価直径は同一のビーズの直径であり、同じ床体積については、これは同じ総表面積を与えるだろう。具体的にいうと、直径分布を決定した後（つまり、直径D<sub>i</sub>の種々の割合X<sub>i</sub>、ここで好ましくはiは5以上である、をたとえばスクリーニングまたは画像処理装置を用いることにより十分な正確さを得るために決定した後に）、等価直径を以下の式から得る：

【数1】

$$1/D_e = \sum_i (X_i/D_i)$$

【0046】

「充填床密度」という語は、所定の体積を満たす際に得ることができる最大密度を意味すると理解される。ここでも採用される1つの従来の実験室手法は交差篩い（crossed-screen）法と呼ばれるものである：粒子直径よりも大きいメッシュサイズを有する一連の篩い（一般的に2つの篩い）の上から粒子を供給するので、試験容器中への粒子の流れは雨のようである。

【0047】

好ましくは、上記凝集体は0.2W/m/Kよりも高い、好ましくは0.6W/m/Kよりも高い熱伝導率を、および2N/mm<sup>2</sup>よりも大きい、好ましくは5N/mm<sup>2</sup>よりも大きい粉碎抵抗（crush resistance）を有する。

【0048】

粉碎抵抗は、所定の平均直径d（篩い分け後に不規則に取り出した最低で25個の凝集体）を有する十分な数の凝集体について適切な装置により個々に測定する。ここで示される値はビーズの赤道断面（d<sup>2</sup>/4）により分割される平均値である。

【0049】

さらに、本発明はリアクタまたは吸着器にも関し、上記リアクタまたは吸着器は本発明による相変化物質（PCM）のマイクロカプセルを含有するビーズの凝集体をさらに含む吸着材粒子の床を含む。

【0050】

好ましくは、上記凝集体を吸着材と混合して、複合床を形成する。

【0051】

混合物を充填前または充填中に適切なデバイスにより生成することができる。

【0052】

本発明は1つ以上の吸着器を用いて、多成分のガス混合物を吸着により分離しおよび/または精製するためのPSA工程にも関し、各吸着器は、本発明による相変化物質（PCM）のマイクロカプセルを含有するビーズの凝集体をさらに含む吸着材粒子の床を収容する。

【0053】

上記工程をH<sub>2</sub>PSA、O<sub>2</sub>PSA、N<sub>2</sub>PSAおよびCO<sub>2</sub>PSA工程並びに/または熱サイクル工程から選択することができ、これを用いて以下の成分の少なくとも1種に富むガスを製造する：H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>およびこれらの混合物、好ましくは少なくとも50体積%のH<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>またはこれ

10

20

30

40

50

らの混合物。

【0054】

本発明は1つ以上の吸着器を用いるガス貯蔵/回収方法にも関し、各吸着器は、本発明による相変化物質(PCM)のマイクロカプセルを含有するビーズの凝集体をさらに含む吸着材粒子の床を含むことを特徴とし、上記ガスは主に天然ガス、空気、窒素、水素、アルゴン、メタンまたはCO<sub>2</sub>であろう。

【0055】

本発明に従って、および限定されない例の目的で、有利な特性を有する凝集体を以下の種々の懸濁液組成を用いて製造した：

1. 300 gのPCM / 679 gの溶媒(水) / 20 gのPVA(ポリビニルアルコール)バインダー / 1 gのDegussa (Evonik) Tego(登録商標)界面活性剤； 10
2. 300 gのPCM / 689 gの溶媒(水) / 10 gのCMC(カルボキシメチルセルロース)バインダー / 1 gのDegussa (Evonik) Tego(登録商標)界面活性剤；
3. 250 gのPCM / 549 gの溶媒(水) / 100 gのCF / 10 gのPVAバインダー / 1 gのDegussa (Evonik) Tego(登録商標)界面活性剤；
4. 300 gのPCM / 449 gの溶媒(水) / 50 gのCF / 200 gのPVAバインダー / 1 gのDegussa (Evonik) Tego(界面活性剤)；
5. 300 gのPCM / 679 gの溶媒(水) / 20 gのCF / 1 gのCMCバインダー；
6. 300 gのPCM / 694.5 gの溶媒(水) / 5 gのCMCバインダー / 0.5 gのDegussa (Evonik) Tego(登録商標)界面活性剤； 20
7. 300 gのPCM / 699.5 gの溶媒(水) / 0.5 gのCMCバインダー；
8. 300 gのPCM / 680 gの溶媒(水) / 20 gのPVAバインダー。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/FR2009/051827
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. B01J2/16 B01D53/047 B01J20/28 C09K5/06		
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) B01J B01D C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 197 11 393 C1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 13 August 1998 (1998-08-13) example 1	1
A	FR 2 891 159 A (AIR LIQUIDE [FR]) 30 March 2007 (2007-03-30) claims 1-10	1
A	FR 2 906 160 A (AIR LIQUIDE [FR]) 28 March 2008 (2008-03-28) claims 1-16	1
A	EP 1 536 128 A (OSAKA GAS CO LTD [JP]) 1 June 2005 (2005-06-01) claim 1	1
<input 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 document 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  1 mars 2010		Date of mailing of the international search report  09/03/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer  Gilliquet, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/051827

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19711393	C1	13-08-1998	EP 0865819 A1 NO 981190 A	23-09-1998 21-09-1998
FR 2891159	A	30-03-2007	NONE	
FR 2906160	A	28-03-2008	AU 2007301819 A1 EP 2073913 A1 WO 2008037904 A1 KR 20090073117 A US 2010043635 A1	03-04-2008 01-07-2009 03-04-2008 02-07-2009 25-02-2010
EP 1536128	A	01-06-2005	CA 2489318 A1 CN 1662738 A WO 03106833 A1 US 2005247202 A1	24-12-2003 31-08-2005 24-12-2003 10-11-2005

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051827

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J2/16 B01D53/047 B01J20/28 C09K5/06		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J B01D C09K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 197 11 393 C1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 13 août 1998 (1998-08-13) exemple 1	1
A	FR 2 891 159 A (AIR LIQUIDE [FR]) 30 mars 2007 (2007-03-30) revendications 1-10	1
A	FR 2 906 160 A (AIR LIQUIDE [FR]) 28 mars 2008 (2008-03-28) revendications 1-16	1
A	EP 1 536 128 A (OSAKA GAS CO LTD [JP]) 1 juin 2005 (2005-06-01) revendication 1	1
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention	
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément	
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier	
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
1 mars 2010	09/03/2010	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2230 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3018	Fonctionnaire autorisé  Gilliquet, J	

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051827

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19711393	C1	13-08-1998	EP 0865819 A1 NO 981190 A	23-09-1998 21-09-1998
FR 2891159	A	30-03-2007	AUCUN	
FR 2906160	A	28-03-2008	AU 2007301819 A1 EP 2073913 A1 WO 2008037904 A1 KR 20090073117 A US 2010043635 A1	03-04-2008 01-07-2009 03-04-2008 02-07-2009 25-02-2010
EP 1536128	A	01-06-2005	CA 2489318 A1 CN 1662738 A WO 03106833 A1 US 2005247202 A1	24-12-2003 31-08-2005 24-12-2003 10-11-2005

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100109830

弁理士 福原 淑弘

(74)代理人 100075672

弁理士 峰 隆司

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100119976

弁理士 幸長 保次郎

(74)代理人 100153051

弁理士 河野 直樹

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(74)代理人 100158805

弁理士 井関 守三

(74)代理人 100124394

弁理士 佐藤 立志

(74)代理人 100112807

弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073

弁理士 堀内 美保子

(74)代理人 100134290

弁理士 竹内 将訓

(72)発明者 モネロー、クリスティアン

フランス国、75011 パリ、リュ・ドゥ・シャロンヌ 159

(72)発明者 ブルムビ、ブルトン

フランス国、78000 ベルサイユ、アブニュ・ドゥ・パリ 150

(72)発明者 ゲール、バンサン

フランス国、75014 パリ、リュ・ガッサンディ 42

Fターム(参考) 4G004 EA00 EA08

4G005 AA01 AB21 BB24 DC02X DC09X DC11X DC26X EA10