

(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
2020年9月3日(03.09.2020)



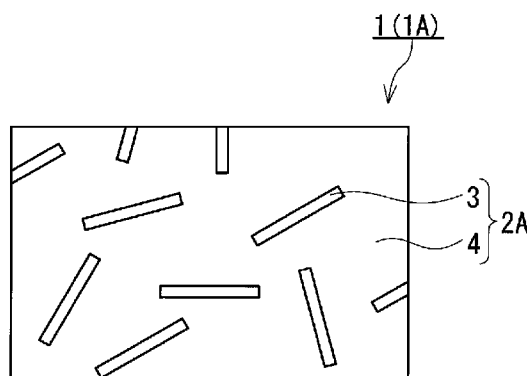
(10) 国際公開番号

WO 2020/175529 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 5/10 (2006.01) *F28D 20/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/007654
- (22) 国際出願日: 2020年2月26日(26.02.2020)
- (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 2019-032374 2019年2月26日(26.02.2019) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 福田 勝利 (FUKUDA Katsutoshi); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).
森田 将史 (MORITA Masahito); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一 (KAMADA Koichi); 〒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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: HEAT STORAGE MATERIAL, COLD INSULATION MATERIAL, AND REFRIGERANT

(54) 発明の名称: 蓄熱材、保冷材及び冷媒



(57) Abstract: A heat storage material according to the present disclosure includes a colloidal dispersion, wherein the colloidal dispersion contains: a nanosheet which is a dispersoid; and a dispersion medium. The concentration of the nanosheet in the colloidal dispersion may be 10,000 ppm or less on a mass basis. In another aspect, a heat storage material according to the present disclosure includes a colloidal dispersion, wherein the colloidal dispersion contains a nanosheet, which is a dispersoid, and a dispersion medium, and the absolute value of the zeta potential of the colloidal dispersion at 25°C is 20-80 mV. The heat storage material according to the present disclosure is a new heat storage material suitable for use at a low temperature (for example, 0°C or lower).

(57) 要約: 本開示の蓄熱材はコロイド分散液を含み、コロイド分散液は、分散質であるナノシートと、分散媒とを含む。コロイド分散液におけるナノシートの濃度は質量基準で10000ppm以下であってもよい。別の側面から見て、本開示の蓄熱材はコロイド分散液を含み、コロイド分散液は、分散質であるナノシートと、分散媒とを含み、コロイド分散液の25℃でのゼータ電位の絶対値は20~80mVである。本開示の蓄熱材は、低温(例えば0℃以下)での使用に適した新規な蓄熱材である。

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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：蓄熱材、保冷材及び冷媒

技術分野

[0001] 本発明は、蓄熱材と、これを含む保冷材及び冷媒とに関する。

背景技術

[0002] 熱又は冷熱を蓄積して使用時に放出する蓄熱材が知られている。冷熱を蓄積する蓄熱材は蓄冷材とも称され、冷却材としての使用が可能である。蓄熱材では、通常、固体又は液体としての顕熱が利用される。ただし、用途によっては、固体及び液体間の相転移により生じる潜熱が更に利用されることもある。使用温度域において相転移が生じるように、或いは相転移が生じないように、蓄熱材の凝固点を調整してもよい。特許文献1～3には、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム等の無機塩を含む水溶液である蓄熱材が開示されている。これらの文献の蓄熱材では、無機塩による水の凝固点降下によって凝固点が調整されている。当該蓄熱材は、水の融点である0℃以下の低温において液体としての使用が可能である。また、特許文献3には、非透水性袋の中に蓄熱材を収容して保冷材としてもよいことが記載されている。

[0003] 非特許文献1，2には、ナノシートを積層させて半導体材料や光学材料に使用する技術と、積層にあたり、ナノシートを液中に分散させ、これを沈殿させる手法とが開示されている。非特許文献1，2におけるナノシートの分散液は、目的とする積層ナノシートを得るための中間体である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2002-371269号公報

特許文献2：特開2002-129151号公報

特許文献3：特開2008-156582号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1 : T. Sasaki et al., J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, pp.8329-8335

非特許文献2 : T. Sasaki et al., J. Phys. Chem. B, 1997, 101, pp.10159-10161

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、低温（例えば0℃以下）での使用に適した新規な蓄熱材の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、
コロイド分散液を含み、
前記コロイド分散液は、分散質であるナノシートと、分散媒と、を含む、
蓄熱材、
を提供する。

[0008] 別の側面から、本発明は、
コロイド分散液を含み、
前記コロイド分散液は、分散質であるナノシートと、分散媒と、を含み、
前記コロイド分散液の25℃でのゼータ電位の絶対値が、20～80mV
である、

蓄熱材、
を提供する。

[0009] また別の側面から、本発明は、
上記本発明の蓄熱材を含む保冷材、
を提供する。

[0010] 更にまた別の側面から、本発明は、
上記本発明の蓄熱材を含む冷媒、
を提供する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、低温（例えば0℃以下）での使用に適した新規な蓄熱材を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、第1実施形態の蓄熱材の一例を示す模式図である。

[図2]図2は、第1実施形態の蓄熱材について、分散媒の融点以下に冷却した状態の一例を示す模式図である。

[図3]図3は、第2実施形態の蓄熱材の一例を示す模式図である。

[図4]図4は、本発明の蓄熱材が含むナノシートの一例を模式的に示す斜視図である。

[図5A]図5Aは、本発明の保冷材の一例を模式的に示す斜視図である。

[図5B]図5Bは、本発明の保冷材の別の一例を模式的に示す斜視図である。

[図6]図6は、本発明の冷媒を使用した熱交換システムの一例を示す模式図である。

[図7]図7は、実施例で使用した、コロイド分散液のゼータ電位を評価する装置の光学系を示す模式図である。

[図8]図8は、実施例で作製したサンプルA群のコロイド分散液に対するゼータ電位の評価結果を示すグラフである。

[図9]図9は、実施例で作製したサンプルA群のコロイド分散液（濃度1 g/L、 $TBA^+/H^+=1$ ）に対する粘度の温度依存性の評価結果を示すグラフである。

[図10]図10は、実施例で作製したサンプルA群のコロイド分散液（濃度1 g/L、 $TBA^+/H^+=1$ ）に対する潜熱の評価結果を示すグラフである。

[図11]図11は、実施例で作製したサンプルA群のコロイド分散液（濃度1 g/L、 $TBA^+/H^+=1$ ）及びサンプルBのコロイド分散液に対する凝結時の氷晶サイズの評価結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に

限定されない。

[0014] [蓄熱材]

(第1実施形態)

第1実施形態の蓄熱材1(1A)を図1に示す。蓄熱材1Aは、第1コロイド分散液2Aを含む。第1コロイド分散液2Aは、分散質であるナノシート3と、分散媒4とを含む。第1コロイド分散液2Aは、ナノシートコロイドの分散液である。

[0015] 第1コロイド分散液2Aにおいて個々のナノシート3は、通常、互いに分離及び独立した状態で分散媒4中に安定して分散している(図1参照)。第1コロイド分散液2Aの温度を分散媒4の融点以下に低下させると、分散媒4の凝固が始まることで、無数の凝固核11が分散媒4中に生成する(図2参照)。しかし、分散媒4中に安定して分散しているナノシート3により、生成した凝固核11同士が結合及び成長することによる分散媒4全体としての凝固は抑制される。このため、蓄熱材1Aの凝固点が分散媒4の融点未満に低下する凝固点降下が生じ、低温での使用に適した蓄熱材1Aが得られる。なお、分散媒4が水を含む場合、凝固核11は、典型的には氷核である。また、この場合、蓄熱材1Aの凝固点は、水の融点である0℃より低くなりうる。なお、本明細書における融点及び凝固点は、1気圧の圧力下での値とする。

[0016] 第1コロイド分散液2Aにおけるナノシート3の濃度は、質量基準で1000ppm以下であってもよい。蓄熱材1Aは、分散媒4とナノシート3とを含み、ナノシート3の濃度が質量基準で10000ppm以下であり、分散媒4とナノシート3とを含んだコロイド分散液を形成しているナノシートコロイド蓄熱材であってもよい。以下、本明細書における単位ppmは、全て質量基準である。

[0017] ナノシート3の濃度が10000ppm以下である場合、ナノシート3の分散はより安定的であり、例えば、第1コロイド分散液2Aに含まれるイオン、典型的にはカチオン、を介した相互作用によってナノシート3の配列構造

が形成されることによるナノシート3の沈殿が抑制されうる。この観点から、蓄熱材1Aでは、上記濃度は10000ppm以下であってもよい。上記濃度は、8000ppm以下、6000ppm以下、5000ppm以下、4000ppm以下、3000ppm以下、2000ppm以下、更には1000ppm以下であってもよい。上記濃度の下限は、例えば、0ppm超であり、100ppm以上、更には500ppm以上であってもよい。なお、ナノシート3がスメクタイト等の粘土鉱物から構成される場合には、より高い濃度に至るまで、ナノシート3の分散は安定しやすい。

[0018] 蓄熱材1Aにおいて凝固点が低下する程度は、第1コロイド分散液2Aにおけるナノシート3の濃度により制御できる。ナノシート3の濃度が低いほど、第1コロイド分散液2Aの安定性は向上し、ナノシート3の分散は単分散に近づく。しかし、ナノシート3の濃度が過度に低くなると、凝固核11同士の結合及び成長を阻害する作用が低下する。このため、凝固点が低下する程度は、通常、ナノシート3の濃度が10000ppmから低下するに従って大きくなり、ある濃度において極大を迎えた後、小さくなる。分散媒4が水を含む場合には、例えば、上記濃度が500ppm以上5000ppm以下、特に1000ppm以上4000ppm以下、において、蓄熱材1Aの凝固点が低下する程度が大きくなる。なお、濃度の低下に伴って凝固点がより低下する上記現象は、無機塩等による通常の凝固点降下（無機塩の濃度の上昇に伴って凝固点がより低下する）とは全く異なっている。ナノシート3のコロイド分散に基づく上記現象は、本発明者らによって初めて見出された現象である。

[0019] 第1コロイド分散液2Aの25℃でのゼータ（ ζ ）電位の絶対値 ζ_A は、20～80mVであってもよく、30～70mVであってもよい。ゼータ電位はコロイド分散液における分散質の安定性の指標となることが知られている。ナノシート3を分散質とする第1コロイド分散液2Aにおいて ζ_A が上記範囲にある場合、第1コロイド分散液2Aにおけるナノシート3の安定性がより向上する。このため、蓄熱材1Aの凝固点を低下させる作用がより確実と

なる。

[0020] コロイド分散液のゼータ電位は、例えば、電気泳動を利用した動的光散乱測定法（レーザードップラー法又は電気泳動光散乱（ELS）法とも称される）により評価できる。

[0021] （第2実施形態）

第2実施形態の蓄熱材1（1B）を図3に示す。蓄熱材1Bは、第2コロイド分散液2Bを含む。第2コロイド分散液2Bは、分散質であるナノシート3と、分散媒4とを含む。第2コロイド分散液2Bの25℃でのゼータ電位の絶対値 ζ_A は、20～80mVである。第2コロイド分散液2Bは、ナノシートコロイドの分散液である。蓄熱材1Bは、分散媒4とナノシート3とを含み、分散媒4とナノシート3とを含んだコロイド分散液を形成しており、コロイド分散液の25℃でのゼータ電位の絶対値 ζ_A が20～80mVであるナノシートコロイド蓄熱材であってもよい。

[0022] ζ_A が上記範囲にある第2コロイド分散液2Bにおいて個々のナノシート3は、通常、互いに独立及び分離した状態で分散媒4中に安定して分散している（図3参照）。このため、蓄熱材1Bでは、第1実施形態の蓄熱材1Aと同様に、蓄熱材1Bの凝固点が分散媒4の融点未満に低下する凝固点降下が生じる。

[0023] 蓄熱材1Bにおいて凝固点が低下する程度は、第2コロイド分散液2Bの ζ_A により制御できる。 ζ_A が大きいほど、第2コロイド分散液2Bの安定性は向上する。このため、凝固点が低下する程度は、 ζ_A の増加に従って大きくなる。第2コロイド溶液2Bの ζ_A は、30～70mVであってもよい。

[0024] 第2コロイド分散液2Bにおけるナノシート3の濃度は、第1コロイド分散液2Aにおけるナノシート3の濃度と同じ範囲にあってもよい。この場合、第2コロイド分散液2Bにおけるナノシート3の安定性がより向上し、蓄熱材1の凝固点を低下させる作用がより確実となる。

[0025] （共通事項）

以下、第1実施形態及び第2実施形態の各蓄熱材1に共通する事項について

て説明する。

- [0026] ナノシート3は、サブナノメートル及び／又はナノメートルのオーダーの厚さを有するシートである（図4参照）。ナノシート3の厚さDは、典型的には0.2～10nmの範囲、好ましくは0.2～5nmの範囲にある。ナノシート3は、いわゆる2次元ナノ構造体であって、厚さDに比べて大きな面内方向の広がりを持つ。面内方向の大きさであるナノシート3のシートサイズは、典型的には、サブミクロン及び／又はミクロンのオーダーである。シートサイズは、ナノシート3の主面に垂直に当該シート3を見たときに、ナノシート3の重心Oを通る線分のうち、最も長い線分 $S_{\max}$ の長さLに相当する（図4参照）。シートサイズの平均値（中間値：D50）は、例えば1 μ m以下であり、800nm以下、700nm以下、600nm以下、更には500nm以下であってもよい。当該平均値の下限は、例えば、5nm以上であり、10nm以上、50nm以上、100nm以上であってもよい。シートサイズの平均値は、例えば、動的光散乱測定（DLS）法によって評価できる。
- [0027] ナノシート3の厚さに対するシートサイズの比（アスペクト比）は、例えば10～100000000であり、10～100000、10～10000、更には10～2000であってもよい。
- [0028] ナノシート3は、電荷を有していてもよい。電荷を有するナノシート3の例は、ポリアニオン及びポリカチオンである。ナノシート3は、好ましくは、ポリアニオンである。ナノシート3において、電荷の分布は一様であることが好ましい。
- [0029] ナノシート3を構成する材料は、有機材料、無機材料及び有機－無機ハイブリッド材料のいずれであってもよい。ナノシート3を構成する材料は、好ましくは無機材料であり、この場合、ナノシート3は無機ナノシートである。
- [0030] ナノシート3を構成しうる有機材料の例は、デンドリマー、架橋ポリマー及びグラフトポリマーを含む各種のポリマーである。ポリマーには、コポリ

マーが含まれる。ポリマーは、好ましくは、電荷を有する構成要素を含む。ポリマーは、当該構成要素の重合により形成された構造単位を主鎖及び／又は側鎖に有していてもよい。電荷を有する構成要素の例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸及びフマル酸等の有機酸；並びに、グルタミン酸及びアスパラギン酸等のアミノ酸である。グラフトポリマーのグラフト鎖を構成するモノマー（グラフト化剤）の例は、アリル（メタ）アクリレート、モノー又はジ－アリルマレエート、モノー又はジ－アリルフマレート及びクロチル（メタ）アクリレートである。架橋ポリマーの架橋部を構成するモノマー（架橋剤）の例は、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、エチレングリコールジアリルエーテル、プロピレングリコールジアリルエーテル及びブタジエン等の多官能性単量体である。ナノシート3を形成できると共に共重合可能な2種以上の上記モノマーを、任意の組み合わせで選択してもよい。

[0031] ナノシート3を構成しうる有機材料は、グラファイト、グラフェン、グラフェン誘導体等のカーボン材料であってもよい。カーボン材料は、炭素のみから構成されていても、炭素と、水素、酸素、フッ素、窒素、硫黄、リン及びケイ素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素とから構成されていてもよい。ただし、カーボン材料は、通常、常温（25℃）及び常圧（1気圧）において固体である。グラフェン誘導体の例は、酸化グラフェン、スルホン化グラフェン酸化物、水酸化グラフェン、炭酸グラフェン及び窒化グラフェンである。

[0032] ナノシート3を構成しうる有機－無機ハイブリッド材料の例は、有機基及び／又は有機材料によって無機材料の表面が修飾されてなる材料、並びに有機金属錯体である。有機基の例は、炭素数1～8のアルキル基及びヒドロキシアルキル基である。アルキル基の例は、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基である。ヒドロキシアルキル基の例は、2－ヒドロキシエチル

基及び3-ヒドロキシプロピル基である。有機材料の例は、各種のポリマー（コポリマー含む）であり、具体例は、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンである。有機金属錯体から構成されるナノシートには、公知のものを使用できる。有機金属錯体から構成されるナノシートは、例えば、液液界面合成法又は気液界面合成法により形成できる。

[0033] ナノシート3を構成しうる無機材料の例は、非金属元素及び／又は金属元素を含む化合物である。ただし、当該化合物は、通常、常温及び常圧において固体である。非金属元素の例は、水素、炭素、酸素、フッ素、窒素、硫黄、リン及びケイ素からなる群より選ばれる少なくとも1種である。金属元素の例は、アルミニウム、マグネシウム、スズ、亜鉛、カドミウム及び遷移金属である。遷移金属の例は、金、白金、銀、銅、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ニッケル、コバルト、鉄、イットリウム、マンガン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、クロム、モリブデン及びスカンジウムであり、好ましくは、ルテニウム、チタン、ニオブ、バナジウム、マンガン、コバルト、モリブデンである。金属元素は、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、チタン、ニオブ、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、タングステン、タンタル及びモリブデンからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

[0034] 無機材料は、金属化合物であってもよい。金属化合物の例は、硫化物、酸化物、水酸化物、リン酸塩、遷移金属カルコゲナイド、チタン酸塩、チタンニオブ酸塩、ニオブ酸塩、層状ペロブスカイト及び層状複水酸化物であり、好ましくは、酸化物、水酸化物、硫化物及びリン酸塩である。金属化合物に含まれる金属の例は、アルミニウム、マグネシウム、スズ、亜鉛、カドミウム及び遷移金属である。遷移金属の例及び好ましい例は、上述のとおりである。金属化合物に含まれる金属は、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、チタン、ニオブ、バナジウム、

クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、タングステン、タンタル及びモリブデンからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

[0035] ナノシート3は、金属化合物及び／又は炭素材料から構成されてもよい。

ナノシート3は、非金属元素及び／又は金属元素を含む無機ナノシートであってもよい。非金属元素及び金属元素の例は、上述のとおりである。

[0036] ナノシート3を構成しうる金属酸化物の系統は、例えば、酸化チタン系、酸化マンガン系、酸化ニオブ又は酸化タンタル系、ペロブスカイト系、モリブデン酸化物系、ルテニウム酸化物系及びタングステン酸化物系である。

[0037] 酸化チタン系金属酸化物の例は、 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 、 $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$ 、 Ti_3O_7 、 Ti_4O_9 、 Ti_5O_{11} 、 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 、 $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Ti}_{(5.2-2x)}/6\text{Mn}_x/2\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.4$)、 $\text{Ti}_{(0.8-x/4)}\text{Fe}_{x/2}\text{Co}_{(0.2-x/4)}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.8$)、 $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\square_{0.175}\text{O}_4$ ($\square$ は空孔)、 $\text{H}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ 、 $\text{H}_{0.8}\text{Ti}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_4$ 及び $\text{H}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_4$ である。

[0038] 酸化マンガン系金属酸化物の例は、 MnO_2 及び Mn_3O_7 である。

[0039] 酸化ニオブ又は酸化タンタル系金属酸化物の例は、 Nb_3O_8 、 Nb_3O_{10} 、 Nb_6O_{17} 、 TiNbO_5 、 Ti_2NbO_7 、 $\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 及び TaO_3 である。

[0040] ペロブスカイト系金属酸化物の例は、 LaNb_2O_7 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ 、 SrTa_2O_7 、 $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Eu}_{0.56}\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及び $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ である。

[0041] モリブデン酸化物系金属酸化物の例は、 MoO_2 である。ルテニウム酸化物系金属酸化物の例は、 $\text{RuO}_{2.1}$ 及び RuO_2 である。タングステン酸化物系金属酸化物の例は、 W_2O_7 、 $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{36}$ 及び $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ である。

[0042] ナノシート3を構成しうる金属水酸化物の例は、 $\text{Mg}_{0.68}\text{Al}_{0.38}(\text{OH})_{2.32}$ 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.47}(\text{OH})_2$ 及び $\text{Li}_{1/3}\text{Al}_{2/3}(\text{OH})_2$ である。ナノシート3を構成しうる金属硫化物の例は、 MoS_2 及び WS_2 である。ナノシート3を構成しうる金属リン酸塩の例は、 $\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ 及び $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ である。

[0043] ナノシート3は、層状化合物を層間剥離させて得てもよい。ナノシート3

は、層状化合物を経由することなく、形成してもよい（例えば、非特許文献 1, 2 及びJing Zhao et al., “Production and processing of graphene and 2d crystals”, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, pp.16546-16550 を参照。これらの文献には、金属化合物又は炭素材料から構成されるナノシート 3 の製法であって、層状化合物を経由しない製法が記載されている）。層間剥離の方法として、各種の方法が知られている。

[0044] 層状化合物の例は、粘土鉱物である。粘土鉱物の例は、粘土、雲母、フッ素ケイ素雲母、脆雲母、カオリナイト、パイロフィライト、スメクタイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、フルオロヘクトライト、サポナイト、バーミキュライト、緑泥石、バイデライト及びノントロライトである。粘土鉱物の具体例は、 $Al_{2-x}Mg_xSi_4O_{10}$ 及び $Mg_3(Si_{4-x}Al_x)O_{10}$ である。

[0045] ナノシート 3 は、単層であっても、2 層以上の多層構造を有していてもよい。

[0046] ナノシート 3 は、上記例に限定されない。

[0047] コロイド分散液 2 A, 2 B は、2 種以上のナノシート 3 を含んでいてもよい。

[0048] コロイド分散液 2 A, 2 B は、10 nm を超える厚さを有するシートを、例えば不純物として、含んでいてもよい。この場合、コロイド分散液 2 A, 2 B に含まれる全てのシートに占めるナノシート 3 の割合は、例えば 55 質量%以上であり、60 質量%以上、70 質量%以上、80 質量%以上、90 質量%以上、更には 95 質量%以上であってもよい。また、コロイド分散液 2 A, 2 B に含まれる全てのシートに占める厚さ 10 μm 超のシートの割合は、例えば 45 質量%以下であり、40 質量%以下、30 質量%以下、20 質量%以下、10 質量%以下、更には 5 質量%以下であってもよい。

[0049] 分散媒 4 の例は、水、ジメチルフォルムアミド (DMF)、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド (DMSO)、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテ

ル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、メタノール、エタノール及びイソプロパノール、並びにこれらの混合溶媒である。分散媒 4 は、水を含んでいてもよく、水であってもよい。分散媒 4 が水を含む混合溶媒である場合、混合溶媒における水の含有率は、例えば 50 質量%以上であり、60 質量%以上、70 質量%以上、80 質量%以上、90 質量%以上、95 質量%以上、更には 98 質量%以上であってもよい。

[0050] 分散媒 4 が水を含む場合、特に水である場合、には、水に特有の大きな潜熱及び／又は顕熱を 0℃以下の低温において利用できる。

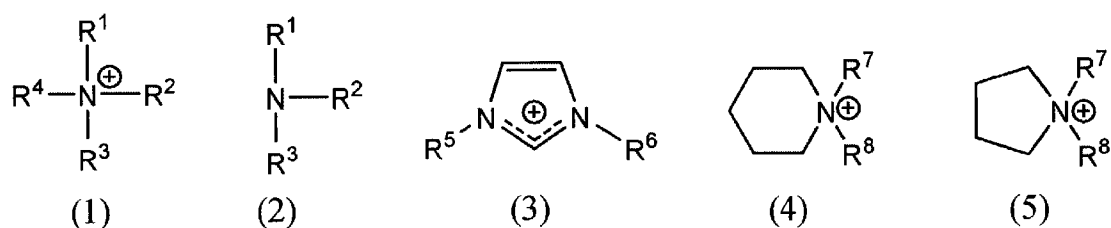
[0051] 分散媒 4 は、常温及び常圧において、通常、液体である。

[0052] コロイド分散液 2 A, 2 B は、分散剤を更に含んでいてもよい。分散剤は、ナノシート 3 を分散媒 4 中に分散させる作用、及び／又は、ナノシート 3 を分散質とするコロイド分散液 2 A, 2 B の安定性を向上させる作用を有する。ただし、コロイド分散液 2 A, 2 B において、分散剤は必須ではない。なお、分散剤を用いることなくナノシート 3 をコロイド化させる技術は既知である。例えば、T. Hibino and M. Kobayashi, "Delamination of layered double hydroxides in water", J. Mater. Chem., 2005, 15, pp.653-656 ; S. Ahadian et al., "Facile and green production of aqueous graphene dispersions for biomedical applications", Nanoscale, 2015, 7, pp.6436-6443 ; 及び S. Stankovich et al., "Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)", J. Mater. Chem., 2006, 16, pp.155-158 を参照。また、ナノシートを分散質とするコロイド分散液を、分散剤を使用することなく超音波処理により得る方法が知られている。

[0053] 分散剤の例は、層状化合物において層間に挿入されているアルカリ金属元素及び／又はアルカリ土類金属元素を水素イオン (H⁺) 及び／又は分散剤自身により置換して、層間剥離を発生させる材料である。分散剤の別の例は、

カチオン及び塩基性化合物である。カチオン及び／又は塩基性化合物である分散剤は、ポリアニオンであるナノシート3の間に介在してコロイド分散液におけるナノシート3間の相互作用を低減させ、当該分散液の安定性を向上させる。カチオンの例は、4級アンモニウム化合物及び各種のオニウム化合物である。塩基性化合物の例は、アミンである。分散剤は、以下の式(1)～(5)の各式に示された化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。式(1)、(3)～(5)の各式に示された化合物は、4級アンモニウム化合物である。式(2)に示された化合物は、アミンである。

[0054] [化1]



上記各式における $R^1 \sim R^4$ は、互いに独立して、水素原子、又は水酸基により水素原子が置換されていてもよいアルキル基である。 $R^5 \sim R^8$ は、互いに独立して、水酸基により水素原子が置換されていてもよいアルキル基である。 R^7 , R^8 は、互いに結合して、アルキレン基である「 $-(CH_2)_4-$ 」又は「 $-(CH_2)_5-$ 」を形成していてもよい。アルキル基及び水酸基により水素原子が置換されたアルキル基は、炭素数1～6の直鎖又は分岐を有する基であってもよい。アルキル基の例は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基である。アルキル基において、1又は2以上の水素原子が水酸基により置換されていてもよい。水酸基により水素原子が置換されたアルキル基の例は、2-ヒドロキシエチル基及び3-ヒドロキシプロピル基である。

[0055] 分散剤は、テトラブチルアンモニウム (TBA^+)、テトラプロピルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、*n*-プロピルアミン、*n*-エチルアミン及びエタノールアミンからなる群より選ばれ

る少なくとも1種であってもよく、 TBA^+ であってもよい。

[0056] 4級アンモニウム化合物における対アニオンは、例えば、水酸化物イオン(OH^-)である。ただし、対アニオンは、上記例に限定されない。

[0057] コロイド分散液2A, 2Bが分散剤を含む場合、コロイド分散液2A, 2Bにおける分散剤の濃度は、例えば500~20000ppmであり、500~10000ppm、更には1000~4000ppmであってもよい。分散剤の濃度が上記範囲にあると、ナノシート3を分散媒4中に分散させる作用、及び／又は、ナノシート3を分散質とするコロイド分散液の安定性を向上させる作用がより確実となる。また、分散剤の濃度が上記範囲にあると、特に閉鎖系で蓄熱材1を使用する場合において、蓄熱材1の繰り返しの使用による分散剤の分解や劣化を抑制できる。

[0058] コロイド分散液2A, 2Bが分散剤を含む場合、コロイド分散液2A, 2Bにおける水素イオン(H^+)の濃度に対する分散剤(DA)の濃度の比 DA/H^+ は、例えば0.5以上10以下であり、1以上5以下であってもよい。比 DA/H^+ は、例えば、比 TBA^+/H^+ (分散剤が TBA^+)である。

[0059] 蓄熱材1において凝固点が低下する程度は、コロイド分散液2A, 2Bにおける比 DA/H^+ によっても制御できる。比 DA/H^+ が小さくなるほど、コロイド分散液2A, 2Bの安定性は向上する。しかし、比 DA/H^+ が過度に小さくなると、ナノシート3の分散性が低下することで、凝固核11同士の結合及び成長を阻害するナノシート3の作用が低下する。このため、凝固点が低下する程度は、通常、比 DA/H^+ が低下するに従って大きくなり、ある値において極大を迎えた後、小さくなる。分散媒4が水を含む場合、比 DA/H^+ が、例えば0.5以上5以下、とりわけ0.7以上4以下、0.7以上2以下、更には0.7以上1以下において、蓄熱材1の凝固点が低下する程度が大きくなる。

[0060] 蓄熱材1のpHは、例えば5~13であり、6~11であってもよい。

[0061] 蓄熱材1は、常温及び常圧において、通常、液体である。蓄熱材1は、0℃及び常圧において液体であってもよい。

[0062] 蓄熱材 1 は、 0°C 以下の凝固点を有していてもよいし、 0°C 未満の凝固点（ 0°C より低い凝固点）を有していてもよい。蓄熱材 1 の凝固点は、 $-21 \sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲にあってもよいし、 $-10 \sim -6^{\circ}\text{C}$ の範囲、 $-19 \sim -9^{\circ}\text{C}$ の範囲、更には $-18 \sim -12^{\circ}\text{C}$ の範囲にあってもよい。このとき、分散媒 4 は水を含んでいてもよいし、水であってもよい。また、分散媒 4 が水を含む場合、又は水である場合において、蓄熱材 1 の凝固点は、水の過冷却温度である -4°C 未満であってもよい。なお、蓄熱材 1 の凝固点とは、蓄熱材 1 が完全に凝固する温度を意味する。

[0063] 蓄熱材 1 は、分散媒 4 の融点と蓄熱材 1 の凝固点との間に、シャーベット状の半凝固状態が維持される温度領域を有していてもよい。蓄熱材 1 では、ナノシート 3 による凝固核 11 の結合及び成長の阻害によって、分散媒 4 のみの冷却による凝固時には生じえない半凝固状態が維持される上記温度領域が生じうる。本発明者らの検討によれば、蓄熱材 1 A では、第 1 コロイド分散液 2 A におけるナノシート 3 の濃度が 1000 ppm 以上 5000 ppm 以下である場合に、上記温度領域が生じやすくなる。また、蓄熱材 1 B では、第 2 コロイド溶液 2 B の ζ_A が $20 \sim 40 \text{ mV}$ である場合に、上記温度領域が生じやすくなる。上記温度領域を有する蓄熱材 1 は、当該温度領域において柔軟性及び／又は流動性を有しうる。この特性は、保冷材等、蓄熱材 1 を凝固させて使用する場合において、潜熱を利用しながら蓄熱材 1 の形状を比較的容易に変えられる等の点において有利である。上記温度領域を有する蓄熱材 1 は、当該温度領域において、例えば、冷却対象物に密着させて使用することも可能である。

[0064] 蓄熱材 1 は、日本工業規格（JIS）Z8803：2011に定められた音叉型振動粘度計を用いて当該規格に準拠して測定した 0°C における粘度が、 $1.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であってもよい。これは、 0°C における蓄熱材 1 の粘度が、水の粘度に比べて低いことを意味する。また、蓄熱材 1 は、その態様によっては、 0°C 未満の温度域、例えば $-10 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 、或いは $-8 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 、 $-6 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 、 $-5 \sim 0^{\circ}\text{C}$ において、水に比べて低い粘度を示しうる。この

とき、分散媒 4 は、水を含んでいてもよく、水であってもよい。蓄熱材 1 では、ナノシート 3 による凝固核 11 の結合及び成長の阻害、並びに水分子間に働く相互作用への干渉によって水とは異なる状態が生じ、これにより、上記低い粘度が生じうる。本発明者らの検討によれば、蓄熱材 1 A では、第 1 コロイド分散液 2 A におけるナノシート 3 の濃度が 2000 ppm 以下、特に 1000 ppm 以下、である場合に、上記低い粘度が生じやすくなる。また、蓄熱材 1 B では、第 2 コロイド溶液 2 B の ζ_A が 40 mV 以上の場合に、上記低い粘度が生じやすくなる。この特性は、冷媒等、蓄熱材 1 を凝固させないで使用する場合において、蓄熱材 1 の送液に必要なエネルギーの削減が可能となる等の点において有利である。

[0065] 蓄熱材 1 は、上述した以外の材料を更に含んでもよい。当該材料の例は、防腐剤である。

[0066] 蓄熱材 1 の用途の例は、保冷材及び冷媒である。冷媒の例は、冷凍機、冷蔵機、空調機等に使用されるブラインである。冷媒では、通常、液体としての蓄熱材 1 の顕熱のみが利用される。保冷材では、蓄熱材 1 の潜熱を利用しなくてもよい。潜熱を利用する場合、蓄熱材 1 は、分散媒 4 の融点以下の温度でありながら潜熱を利用できる点において有利である。

[0067] 蓄熱材 1 は、分散媒 4 の融点以下（例えば 0℃以下）での使用に適している。ただし、蓄熱材 1 は、分散媒 4 の融点を超える温度で使用してもよい。

[0068] 蓄熱材 1 は、ナノシート 3 及び分散媒 4 の選択によって、人間を含む生物に対して低毒性、典型的には無毒、とすることができる。また、蓄熱材 1 は、塩化ナトリウム等の無機塩を含まない冷媒とすることができ、これにより、例えば、冷却装置の腐食を抑えて、長寿命化を図ることができる。

[0069] [保冷材]

本実施形態の保冷材は、蓄熱材 1 を含む。本実施形態の保冷材は、蓄熱材 1 を収容する容器を更に含んでいてもよい（図 5 A 及び図 5 B 参照）。図 5 A の保冷材 21 では、容器 22 に蓄熱材 1 が収容されている。容器 22 は、典型的には、樹脂、金属、又は樹脂及び金属の複合材料から構成される。容

器 2 2 の形状は、コンテナ状（箱状）である。ただし、容器 2 2 の材質及び形状は、上記例に限定されない。保冷材 2 1 は、冷却が必要な場所、例えば、装置、容器、ボックス等の内部、に配置して使用できる。保冷材 2 1 のサイズは自由に設定でき、例えば、トラック等の車両コンテナの内部を冷却可能である程度に大型化してもよい。また、保冷材 2 1 は、そのサイズによっては、携帯性に優れる。

[0070] 図 5 B の保冷材 2 3 では、容器 2 4 に蓄熱材 1 が収容されている。容器 2 4 は、典型的には、一对の樹脂フィルム 2 5 がその周縁部で封着された構成を有する。ただし、容器 2 4 の構成は、上記例に限定されない。樹脂フィルム 2 5 は多層フィルムであってもよく、この場合、樹脂フィルム 2 5 は、織布層、不織布層、金属層等を含んでいてもよい。蓄熱材 1 として、上述した半凝固状態をとりうるものを選択することで、使用時における形状の変化が比較的容易な保冷材 2 3 とすることもできる。保冷材 2 3 は、冷却が必要な場所、例えば、装置、容器、ボックス等の内部、に配置して使用できる。保冷材 2 3 のサイズは、自由に設定できる。また、保冷材 2 3 は、そのサイズによっては、携帯性に優れる。

[0071] 本実施形態の保冷材の構成は、上記例に限定されない。蓄熱材 1 を収容する容器は、塑性変形が可能な容器又は可撓性の容器であってもよい。容器は、通常、使用時において蓄熱材 1 を密閉可能である。容器は、フィルム状、シート状、筒状であってもよい。

[0072] 本実施形態の保冷材は、例えば、医療における冷却、食品の冷却、配送時の保冷、化学品や医薬品の保冷等に使用できる。ただし、用途は、上記例に限定されない。

[0073] 本実施形態の保冷材は、例えば、熱中症の予防用途に使用できる。この場合の使用部位は、例えば、首、手、手首、腕、おでこ、足、脚、足首、頭、腋及び体感である。具体的な使用態様の例は、アイス枕、帽子、タオル、マフラー、ジャケット、ベスト、ポケット、サンバイザー、手首用バンド、足首用バンド、頭用バンド、腕用カバー、シャツの襟であり、これらの態様で

は、本実施形態の保冷材を上記各製品の少なくとも一部に取り付けることができる。

[0074] [冷媒]

本実施形態の冷媒は、蓄熱材 1 を含む。本実施形態の冷媒は、通常、液体の状態で使用される。使用温度は、分散媒 4 の融点以下（例えば 0℃以下）であってもよい。ただし、使用温度は、分散媒 4 の融点を超えていてもよい。

[0075] 蓄熱材 1 として、上述した、過冷却状態にある同じ温度の分散媒に比べて低い粘度を示しうるものを選択することで、例えば、冷媒の送液に必要なエネルギーを削減でき、これにより、当該冷媒を使用した熱交換システムの運転効率を向上できる。

[0076] 本実施形態の冷媒を使用した熱交換システムの一例を図 6 に示す。図 6 の熱交換システム 31 は、冷媒を循環させる冷媒回路 32 と、冷媒回路 32 に配置された冷却装置 33、ポンプ 34 及び熱交換器 35 と、を備える。冷却装置 33 は、冷媒回路 32 を流れる冷媒を冷却する。ポンプ 34 は、冷媒回路 32 に冷媒を流す送液機構である。熱交換器 35 は、冷媒回路 32 を流れる冷媒から冷熱を取り出して、熱交換器 35 の周囲を冷却する。図 6 の例では、送風機 36 の作動により熱交換器 35 を通過した冷風 37 が、冷却に使用される。熱交換システム 31 は、例えば、チラーである。

[0077] 熱交換システム 31 は、冷媒、冷媒回路 32、冷媒の冷却装置 33、送液機構（ポンプ 34）及び熱交換器 35 を備えれば機能しうる。ただし、熱交換システム 31 は、上述した以外の他の部材及び／又は装置を更に備えていてもよい。他の部材及び装置の例は、冷却装置 33、送液機構及び熱交換器を制御するコントローラー；バルブ；冷媒及び／又は冷風 37 の温度を測定する温度測定装置である。

[0078] [その他のメリット]

・蓄熱材 1 並びに蓄熱材 1 を含む保冷材及び冷媒は、分散質であるナノシート 3 の濃度が小さいことから、低コストの製造が可能である。

・蓄熱材 1 並びに蓄熱材 1 を含む保冷材及び冷媒は、とりわけナノシート 3 が無機ナノシートである場合には、光触媒機能、磁性機能、光応答機能、熱伝導機能、導電機能等、ナノシート 3 が有しうる機能を更に備えた複合材料となる可能性を持つ。複合材料は、環境応答型材料でありうる。

・蓄熱材 1 並びに蓄熱材 1 を含む保冷材及び冷媒は、分散媒 4 が大きな顕熱及び／又は潜熱を有する場合には、例えば、より長時間にわたり適切な温度を保持できる。

・蓄熱材 1 並びに蓄熱材 1 を含む保冷材及び冷媒では、温度膨張係数を分散媒 4 とほぼ同じとすることもできる。この場合、当該分散媒を含む従来の蓄熱材、保冷材又は冷媒を使用する際の設計技術の転用が可能である。

・蓄熱材 1 並びに蓄熱材 1 を含む保冷材及び冷媒では、分散媒 4 が水を含む場合、特に水である場合、には、環境に対する親和性を向上できる。また、ナノシート 3 を構成する材料を更に選択することで、高い安全性が要求される分野、例えば、教材、玩具、ウェアラブルデバイス及びテキスタイル等の分野にも応用可能である。

[0079] [蓄熱材、保冷材又は冷媒としてのナノシートの使用]

上記とは異なる側面から見て、本発明は、蓄熱材 1、保冷材又は冷媒としてのナノシート 3 の使用を提供する。各使用の具体的な態様は、蓄熱材 1、保冷材又は冷媒の説明において上述したとおりである。

[0080] [ナノシートを含む蓄熱材、保冷材又は冷媒キット]

上記とは異なる側面から見て、本発明は、ナノシート 3 を含む蓄熱材キット、保冷材キット又は冷媒キットを提供する。各キットは、分散媒 4 及び／又は分散剤を更に含んでもよい。各キットからコロイド分散液 2 A, 2 B を形成することにより、蓄熱材 1、蓄熱材 1 を含む保冷材又は蓄熱材 1 を含む冷媒が得られる。コロイド分散液 2 A, 2 B は、例えば、各キットに含まれるナノシート 3 (及び分散剤) を分散媒 4 に分散させて形成できる。分散は、例えば、攪拌により実施できる。

実施例

[0081] 以下、実施例により、本発明を更に詳細に説明する。本発明は、実施例に具体的に示された態様に限定されない。

[0082] [ナノシート及びコロイド分散液の作製]

(サンプルA群)

炭酸セシウム (Cs_2CO_3) と酸化チタン (TiO_2) とを、モル比 1 : 2.65 で混合した。得られた混合物を 800°C で焼成して、組成式 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\square_{0.175}\text{O}_4$ ($\square$ は空孔) により表される層状アルカリチタン酸化物の粉末を得た。次に、得られた酸化物を HCl 水溶液 (濃度 1 mol dm^{-3}) に投入して 24 時間攪拌し、組成式 $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\square_{0.175}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ により表される層状チタン酸化物を得た。次に、得られた酸化物を、酸化物の濃度が 1 g/L (1000 ppm)、 4 g/L (4000 ppm) 又は 10 g/L (10000 ppm) となるようにテトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAOH : $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$) 水溶液に加えて攪拌して、上記チタン酸化物のナノシートが安定して分散したコロイド分散液を得た。また、TBAOH 水溶液における TBAOH の濃度を変更することで、コロイド分散液における比 TBA^+/H^+ を 1、2 又は 5 に変化させた。サンプルA群では、ナノシートの濃度及び比 TBA^+/H^+ が異なる 8 種類のコロイド分散液を得た。

[0083] (サンプルB)

炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、ルテニウム (Ru) 及び酸化ルテニウム (RuO_2) を、モル比 2 : 1 : 3 で混合した。得られた混合物をアルゴン雰囲気下、900°C で 12 時間焼成して、組成式 NaRuO_2 により表される層状ルテニウム酸化物の粉末を得た。次に、得られた酸化物を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液で処理後、HCl 水溶液 (濃度 1 mol dm^{-3}) に投入して、組成式 $\text{H}_{0.2}\text{RuO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ により表される層状ルテニウム酸化物を得た。次に、得られた酸化物を、酸化物の濃度が 4 g/L (4000 ppm) となるように TBAOH 水溶液に加えて攪拌して、上記ルテニウム酸化物のナノシートが分散したコロイド分散液を得た。また、TBAOH 水溶液における TBAOH の濃度は、コロイド分散液における比 TBA^+/H^+ が 10 となるように調整した。

サンプルBでは、ナノシートの濃度が4 g/Lであり、比TBA⁺/H⁺が10である1種類のコロイド分散液を得た。

[0084] (サンプルC)

粘土層状化合物であるスメクタイトを、濃度10 g/L (10000 ppm) となるようにMilli-Q水に投入後、よく攪拌し、剥離剤を含まないコロイド分散液を得た。

[0085] [ゼータ電位の評価]

サンプルA群及びサンプルCで作製した各コロイド分散液のゼータ電位を、電気泳動を利用した動的光散乱測定法により評価した。評価装置には、Malvern Instruments製、Zetasizer Nano ZSを使用した。評価装置の光学系（ヘテロダイン検出法を用いた小角散乱光学系）を図7に示す。評価は、矩形セルに収容したコロイド分散液の温度を25℃に保持した状態で実施した。レーザーの波長は633 nmとし、散乱角は17°とした。また、ゼータ電位の算出には、水系コロイド分散液に対して一般に使用されるスモルコフスキーの式（以下の式（6）を参照）を使用した。式（6）における ζ はゼータ電位、 u は電気泳動移動度、 ϵ_0 は真空誘電率、 ϵ_r は誘電率、 η はコロイド分散液の粘度（25℃）である。

$$u = (\epsilon_0 \cdot \epsilon_r) / \eta \times \zeta \quad \dots (6)$$

[0086] ゼータ電位の評価結果を、以下の表1A（サンプルA群）及び表1B（サンプルC）に示す。また、サンプルA群について、ゼータ電位の評価結果を図8に示す。

[0087] [表1A]

[サンプルA群のゼータ電位（25℃、単位：mV）]

		比TBA ⁺ /H ⁺		
		1	2	5
濃度[g/L]	1	-54.3±1.46	-55.8±1.66	-52.1±2.79
	4	-54.1±4.64	-36.1±0.95	-28.6±1.11
	10	-30.4±1.13	-29.1±1.61	—

[0088]

[表1B]

[サンプルCのゼータ電位 (25°C、単位: mV)]

濃度[g/L]	10	-55.1±1.83
---------	----	------------

[0089] 表1A、表1B及び図8に示すように、サンプルA群及びサンプルCで作製した各コロイド分散液の ζ_A は20～80 mVの範囲にあった。また、図8に示すように、コロイド分散液の ζ_A は、ナノシートの濃度の低下に従って大きくなること、及び上記比 TBA^+/H^+ の範囲では、当該比の低下に従って大きくなること、が確認された。

[0090] [凝固点の評価]

サンプルA群で作製したコロイド分散液のうち、濃度1 g/L及び比 $TBA^+/H^+=1$ 、濃度4 g/L及び比 $TBA^+/H^+=2$ 、及び濃度4 g/L及び比 $TBA^+/H^+=5$ の各分散液について、以下のように凝固点の評価した。最初に、容量15 mLのガラス製バイアル瓶に各分散液を10 mL入れて密閉した。次に、ドライルーム（露点：-50°C）内にて、各バイアル瓶を低温反応槽（テクノシグマ製、UCR-150N）に収容して、環境温度を-3°Cからスタートして3°C刻みで下降させた。各温度に到達後、20分保持し、当該保持後に、各温度における分散液の状態と凝固の有無とを確認した。コロイド分散液の凝固点は、分散液が完全に凝固した環境温度と、当該温度よりも3°C高い温度との間にあると考えられる。評価結果を、各コロイド分散液のゼータ電位と併せて、以下の表2に示す。

[0091] [表2]

[サンプルA群]

	ゼータ電位 (25°C、mV)	凝固点 (°C)
1g/L、 $TBA^+/H^+=1$	-54.3±1.46	-15 ~ -18
4g/L、 $TBA^+/H^+=2$	-36.1±0.95	-12 ~ -15
4g/L、 $TBA^+/H^+=5$	-28.6±0.97	-9 ~ -12

[0092] 表2に示すように、サンプルA群のコロイド分散液では、分散媒である水の融点0°Cよりも凝固点が低くなる凝固点降下が確認された。また、凝固点

が降下する程度は、ナノシートの濃度の低下に従って大きくなること、及びゼータ電位の絶対値 ζ_A の増大に従って大きくなること、が確認された。なお、凝固点 $-15 \sim -18^\circ\text{C}$ は、不凍液であるエチレングリコール水溶液（濃度 $30 \sim 40$ 質量%）の凝固点に相当する。

[0093] 次に、サンプルBで作製したコロイド分散液の凝固点を上記方法により評価した。サンプルBの凝固点は、 $-9 \sim -12^\circ\text{C}$ にあった。

[0094] また、凝固点を評価した各コロイド分散液は、凝固点より約 $1 \sim 3^\circ\text{C}$ 高い温度から凝固点に至るまでの温度領域においてシャーベット状の半凝固状態にあり、ガラス棒で表面を押す等によって容易に変形可能であった。半凝固状態にある温度領域は、ナノシートの濃度が大きいコロイド分散液の方が広がった。

[0095] 次に、サンプルCで作製したコロイド分散液の凝固点を上記方法により評価した。ただし、環境温度は、常温から 0°C まで30分かけて下降させ、 0°C から -14°C まで降温速度 $-12^\circ\text{C}/\text{時間}$ にて 1°C 刻みで下降させた。サンプルCの凝固点は、 $-8 \sim -11^\circ\text{C}$ にあった。

[0096] [ナノシートの分散性]

凝固点を評価した各コロイド分散液を液体窒素により冷却して凍結乾燥を実施したところ、均質な多孔質体を得られた。多孔質体の構造が均質であることは、コロイド分散液においてナノシートが均一に分散していることに対応すると考えられる。

[0097] [粘性の評価]

サンプルA群で作製したコロイド分散液のうち、濃度 1 g/L 及び比 $T B A^+ / H^+ = 1$ の分散液について、粘度の温度依存性を評価した。評価は、J I S Z 8803 : 2011に定められた音叉型振動粘度計（A & D製、SV-1H）を用いて、当該規格（項目11 振動粘度計による粘度測定方法）に準拠して実施した。評価は、評価対象の液体の温度を 20°C から -6°C まで低下させながら、 20°C 、 15°C 、 10°C 、 5°C 、 0°C 、 -2°C 、 -4°C 及び -6°C の各評価温度において実施した。評価結果を、水に対する評価結

果と併せて、図9に示す。なお、水の評価には、ミリポア製、超純水精製装置により得た超純水（導電率 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 超）を使用した。なお、粘度計の校正は、上記超純水を用いた1点校正（スパン補正）により実施した。

[0098] 図9に示すように、上記コロイド分散液の 0°C における粘度は $1.6\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下（ $1.52\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）であった。また、上記コロイド分散液は、少なくとも $0\sim-6^{\circ}\text{C}$ において、水に比べて低い粘度を有していた。上記コロイド分散液の粘度は、同等の凝固点を有するエチレングリコール水溶液（濃度 $30\sim40$ 質量%）の粘度 $4\sim5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ に比べて、非常に小さかった。

[0099] [凝固及び融解の繰り返しによる特性変化の評価]

サンプルA群で作製したコロイド分散液のうち、濃度 1 g/L 及び比 $\text{T B A}^+/\text{H}^+=1$ の分散液について、凝固及び融解を繰り返した場合に特性の変化が生じるかを評価した。評価は、以下のように実施した。最初に、容量 30 mL のガラス製バイアル瓶に分散液を 18 mL 入れて密閉した。次に、バイアル瓶を低温恒温槽（ESPEC製、SH-242）に収容して、環境温度を室温（ 20°C ）から -20°C まで降温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で低下させた。次に、 -20°C で20分間保持、 -20°C から 60°C まで昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で上昇させて 60°C で10分間保持、 60°C から -20°C まで降温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で低下のサイクルを30回繰り返して、分散液の凍結及び融解を30回繰り返す処理を実施した。処理の前後における上記分散液のゼータ電位及びシートサイズの平均値を評価したところ、以下の表3に示すように、ゼータ電位及びシートサイズの平均値には、大きな変化が見られなかった。換言すれば、上記分散液は、繰り返しの凝固及び融解に耐えうることが確認された。コロイド分散液に含まれるシートサイズの平均値は、当該分散液に対する動的光散乱測定（DLS）法により評価した。DLSの装置及び光学系には、ゼータ電位の評価に使用した装置及び光学系を使用した。なお、表3に示す処理前のゼータ電位の値が表1Aの値と異なっているが、これは、コロイド分散

液のロットの相違に基づくと推定される。コロイド分散液を製造する際の条件によっては、ゼータ電位が10 mV程度変動することがある。

[0100] [表3]

	ゼータ電位 (25°C、mV)	シートサイズの平均値 (nm)
処理前	-46.5±2.52	183.1±1.24
処理後	-48.4±0.29	189.2±4.73

[0101] [凝固時の潜熱の評価]

サンプルA群で作製したコロイド分散液のうち、濃度1 g/L及び比TB A⁺/H⁺=1の分散液について、凝固時の潜熱を以下のように評価した。最初に、容量8 mLのガラス製バイアル瓶に分散液を5 mL入れて密閉した。次に、バイアル瓶を低温恒温槽（ESPEC製、SH-242）に収容して、環境温度を室温（20°C）から-20°Cまで降温速度1°C/分で低下させた。低下中の分散液の温度を連続的に測定し、測定した温度の変化から、コロイド分散液の潜熱を評価した。評価結果を、TB AOH水溶液及び水に対する評価結果と併せて、図10に示す。なお、水の評価には、ミリポア製、超純水精製装置により得た超純水（導電率18.2 MΩ・cm超）を使用した。TB AOH水溶液の評価には、上記分散液と同じ濃度のTB AOHを含む水溶液（ナノシートは含まない）を使用した。

[0102] 図10に示すように、上記分散液においても、水と同様の潜熱（各プロットのピーク面積が潜熱に対応する）が得られることが確認された。なお、図10の各プロットに記載された温度は、凝固の開始温度である。また、水の凝固点降下は、過冷却現象に基づくと考えられる。

[0103] [容器の形状による凝固点の変化の評価]

サンプルA群で作製したコロイド分散液のうち、濃度1 g/L及び比TB A⁺/H⁺=1の分散液について、分散液を収容する容器によって凝固点に変化が生じるかを評価した。ガラス製バイアル瓶の代わりに、幅120 mm及び長さ170 mmのナイロン袋に50 mLの分散液を入れて上記凝固点の評価

と同様の評価を実施したところ、凝固点にはほぼ変化が見られなかった。この評価により、保冷材としての現実の製品化が十分に可能であることが確認された。

[0104] [凝固時の氷晶サイズの評価]

上記超純水、サンプルA（濃度 1 g/L 及び比 $T B A^+ / H^+ = 1$ ）及びサンプルBにおける凝固時の氷晶サイズを、ガラスプレート内に閉じ込めた各サンプルを -20°C で凍らせた後に顕微鏡で観察して評価した。評価結果を図11に示す。サンプルA及びサンプルBの氷晶サイズは、超純水の氷晶サイズに比べて小さかった。また、サンプルBでは、氷晶の周りにナノシートが析出している様子が明確に観察され、コロイド分散液中のナノシートが氷晶の成長を阻害することが確認された。

産業上の利用可能性

[0105] 本発明の蓄熱材は、従来の蓄熱材と同様の用途に使用できる。

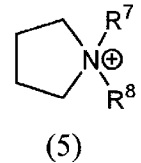
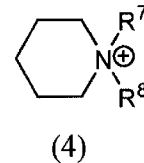
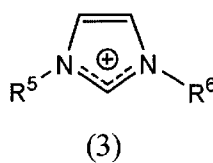
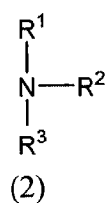
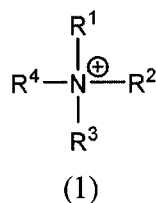
符号の説明

- [0106] 1, 1A, 1B 蓄熱材
2A, 2B コロイド分散液
3 ナノシート
4 分散媒
21, 23 保冷材

請求の範囲

- [請求項1] コロイド分散液を含み、
前記コロイド分散液は、分散質であるナノシートと、分散媒と、を含む、
蓄熱材。
- [請求項2] 前記コロイド分散液における前記ナノシートの濃度が、質量基準で
1 0 0 0 0 p p m以下である、請求項1に記載の蓄熱材。
- [請求項3] 前記ナノシートが粘土鉱物から構成される、請求項1又は2に記載
の蓄熱材。
- [請求項4] 前記コロイド分散液の25℃でのゼータ電位の絶対値が、20～8
0 m Vである、請求項1～3のいずれかに記載の蓄熱材。
- [請求項5] コロイド分散液を含み、
前記コロイド分散液は、分散質であるナノシートと、分散媒と、を含み、
前記コロイド分散液の25℃でのゼータ電位の絶対値が、20～8
0 m Vである、
蓄熱材。
- [請求項6] 前記コロイド分散液が分散剤を更に含む、請求項1～5のいずれか
に記載の蓄熱材。
- [請求項7] 前記分散剤が、以下の式(1)～(5)の各式に示された化合物か
らなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項6に記載の蓄熱
材。

[化1]



上記各式におけるR¹～R⁴は、互いに独立して、水素原子、又は水

酸基により水素原子が置換されていてもよいアルキル基である。R⁵～R⁸は、互いに独立して、水酸基により水素原子が置換されていてもよいアルキル基である。R⁷、R⁸は、互いに結合して、アルキレン基である「-(CH₂)₄-」又は「-(CH₂)₅-」を形成していてもよい。

[請求項8] 前記分散剤が、テトラブチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、n-プロピルアミン、n-エチルアミン及びエタノールアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項6に記載の蓄熱材。

[請求項9] 前記ナノシートが、金属化合物及び／又は炭素材料から構成される、請求項1～8のいずれかに記載の蓄熱材。

[請求項10] 前記ナノシートは、非金属元素及び／又は金属元素を含む無機ナノシートである、請求項1～8のいずれかに記載の蓄熱材。

[請求項11] 前記非金属元素が、水素、炭素、酸素、フッ素、窒素、硫黄、リン及びケイ素からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項10に記載の蓄熱材。

[請求項12] 前記金属元素が、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、チタン、ニオブ、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、タングステン、タンタル及びモリブデンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項10又は11に記載の蓄熱材。

[請求項13] 前記分散媒が水を含む、請求項1～12のいずれかに記載の蓄熱材。

[請求項14] -21℃～0℃の凝固点を有する、請求項1～13のいずれかに記載の蓄熱材。

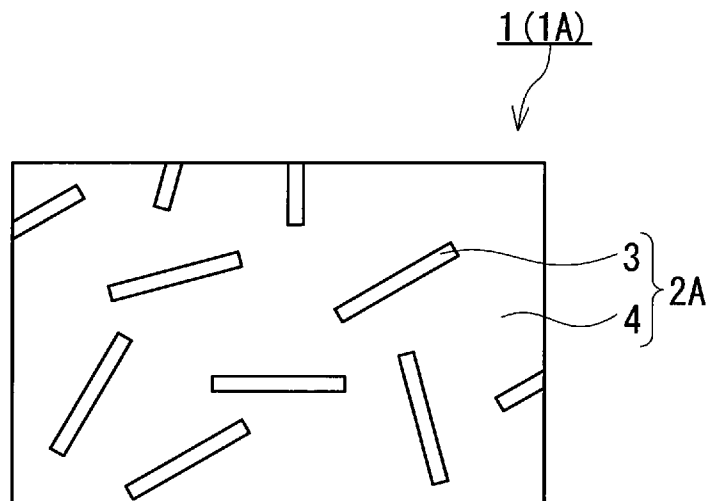
[請求項15] 日本工業規格（JIS）Z8803：2011に定められた音叉型振動粘度計を用いて当該規格に準拠して測定した0℃における粘度が、1.6 mPa・s以下である、請求項1～14のいずれかに記載の

蓄熱材。

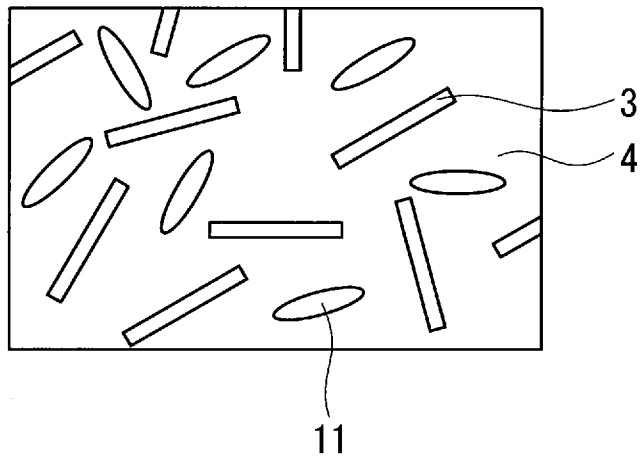
[請求項16] 請求項1～15のいずれかに記載の蓄熱材を含む保冷材。

[請求項17] 請求項1～15のいずれかに記載の蓄熱材を含む冷媒。

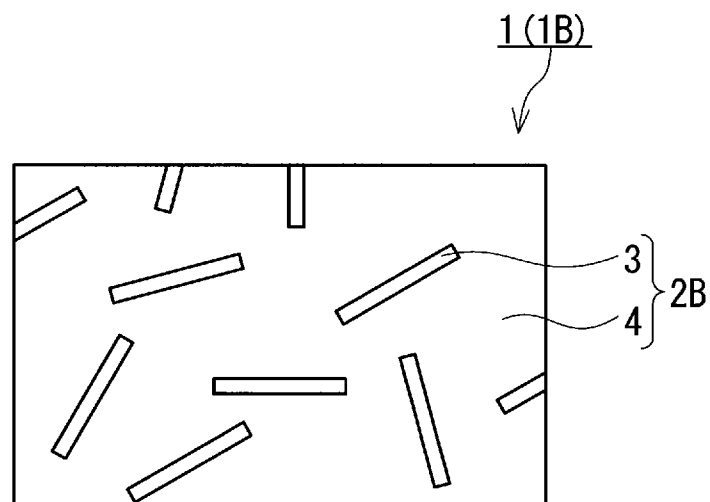
[図1]



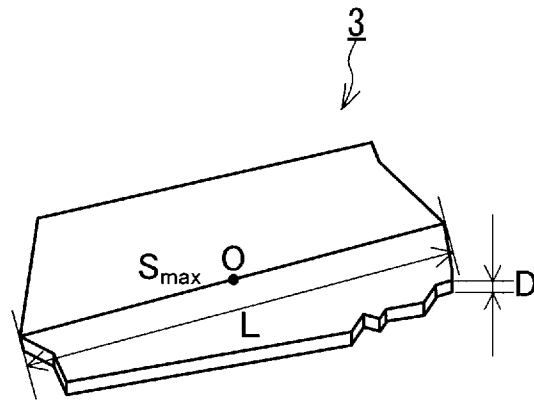
[図2]



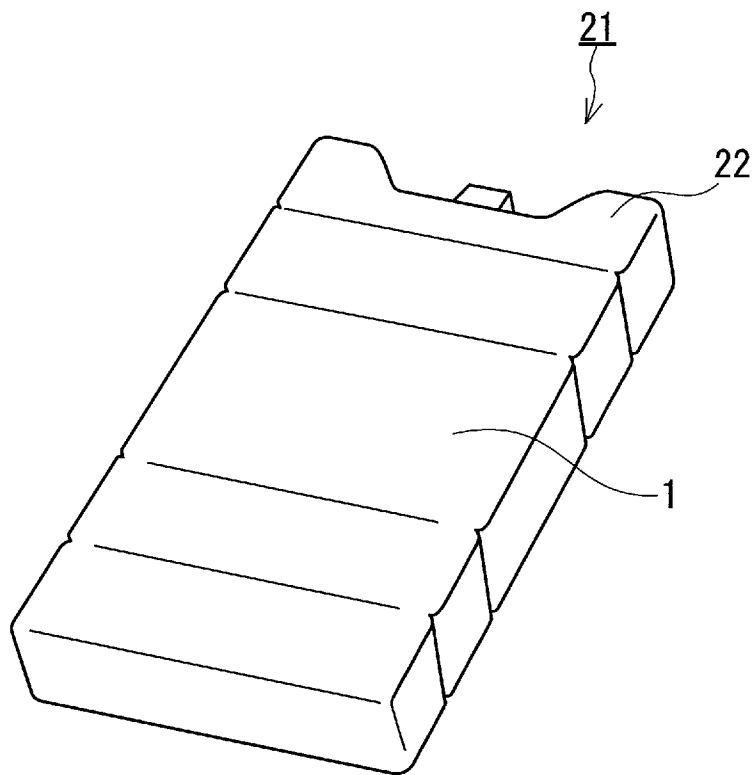
[図3]



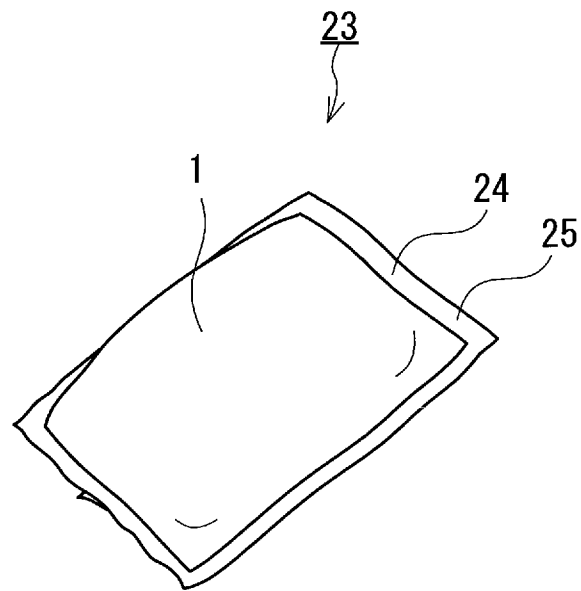
[図4]



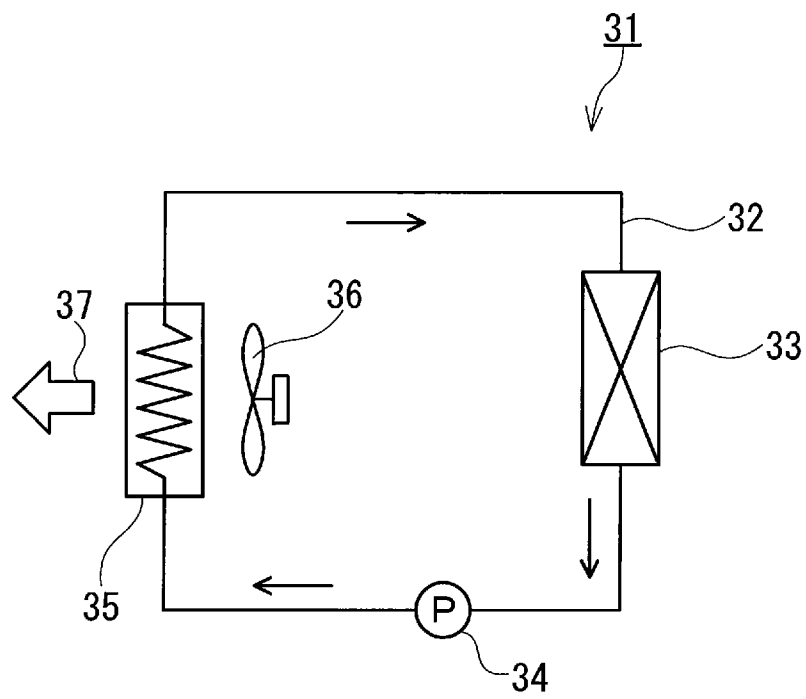
[図5A]



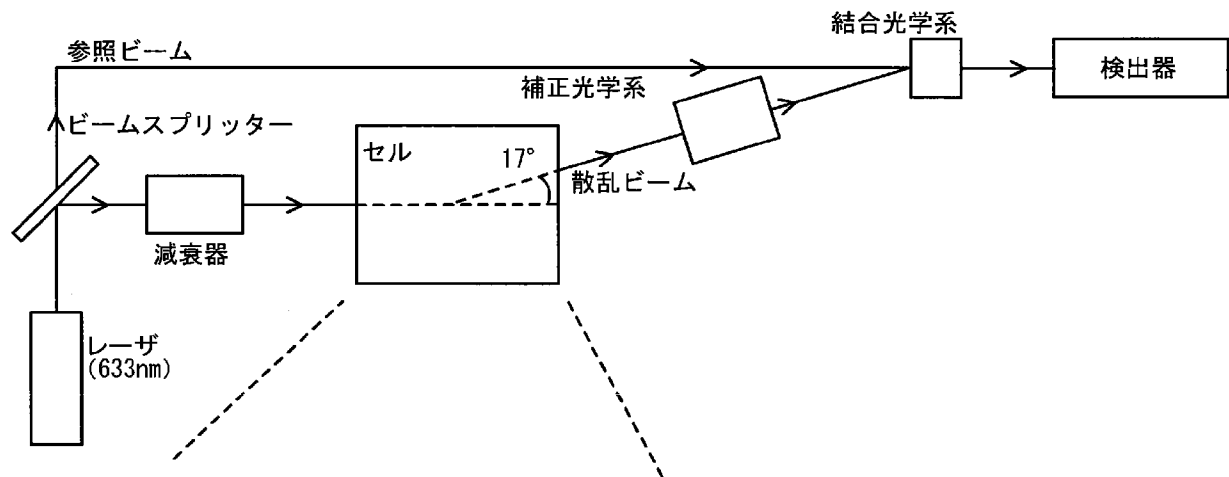
[図5B]



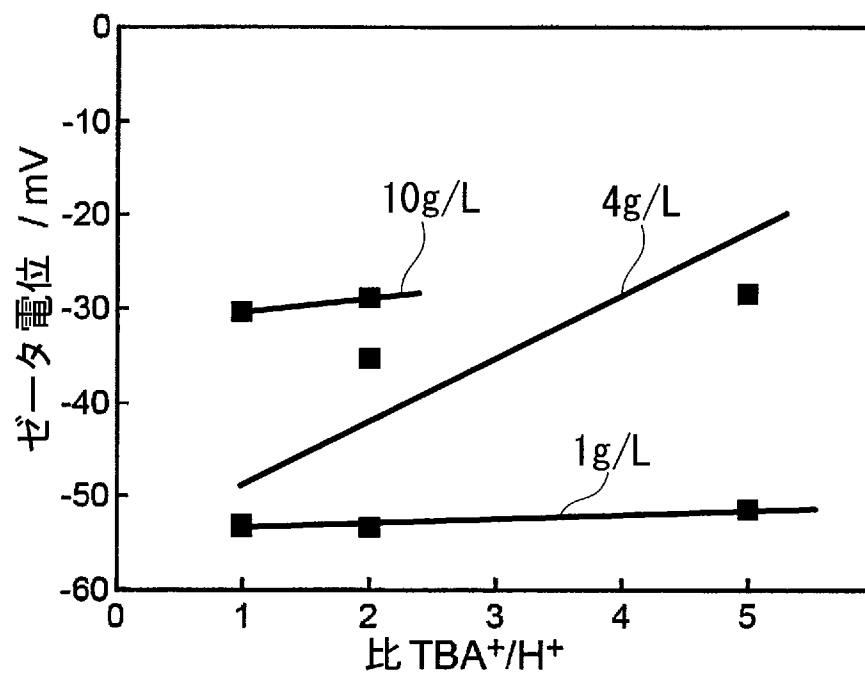
[図6]



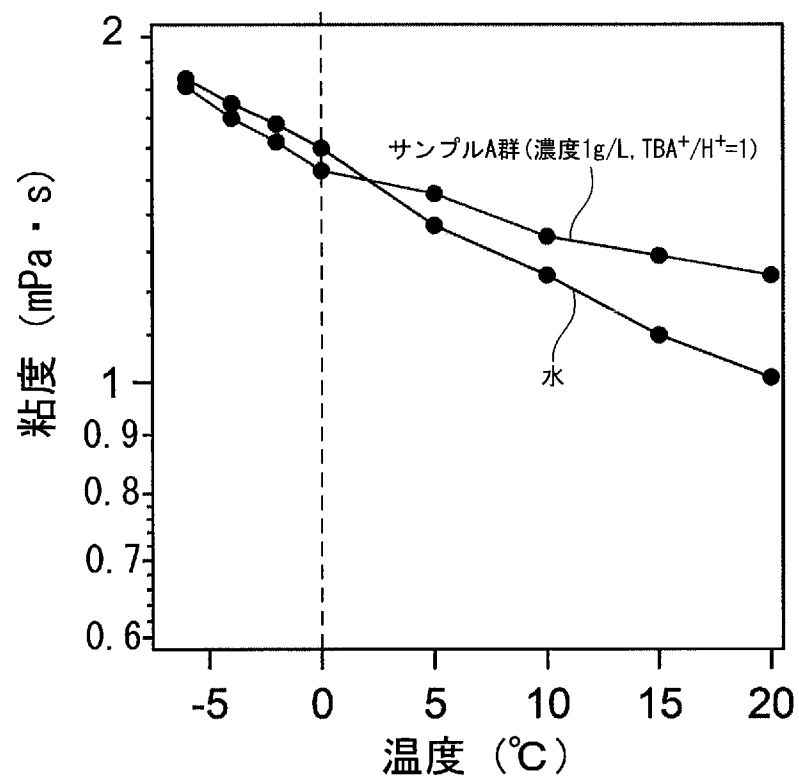
[図7]



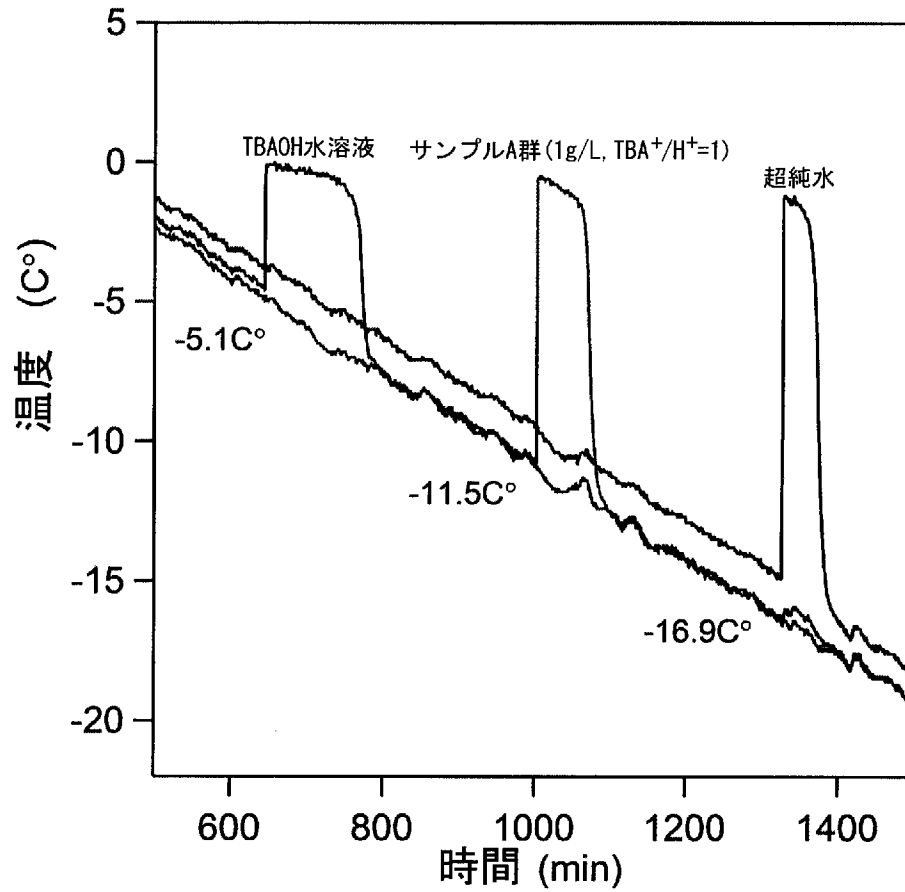
[図8]



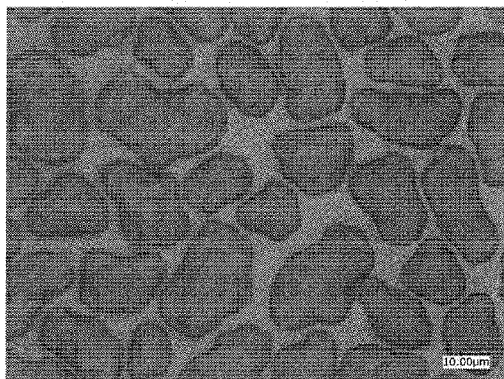
[図9]



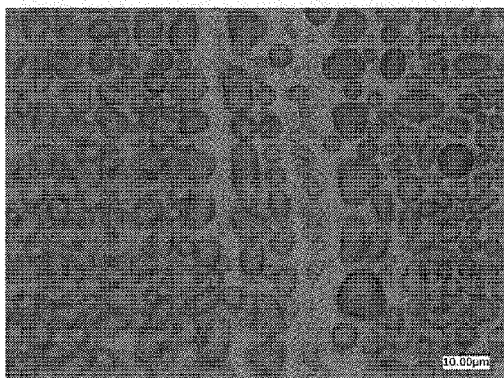
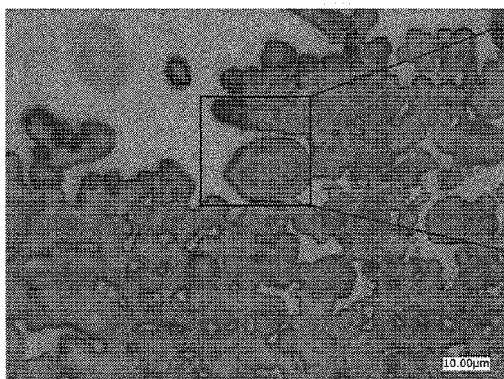
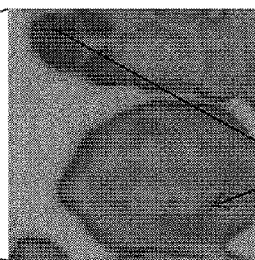
[図10]



[図11]



水

 TiO_2 (1g/L, $\text{TBA}/\text{H}^+=1$) RuO_2 (4g/L, $\text{TBA}/\text{H}^+=10$)

析出したナノシート

INTE ㄼ NATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/007654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 5/10 (2006.01) i; F28D 20/02 (2006.01) i
FI: C09K5/10 F; F28D20/02 D

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)

C09K5/10; F28D20/02

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) キーワード: 蓄熱材, ナノシート 及びそれに類する用語

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-19151 A (PANASONIC CORP.) 07.02.2019 (2019-02-07) claims, paragraphs [0045]-[0056], examples, etc.	1-17
X	JP 2007-107773 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 26.04.2007 (2007-04-26) claims, paragraphs [0003], [0046]-[0048], examples, etc.	1-17
X	JP 2017-122137 A (YAMAGUCHI, Yoshinobu) 13.07.2017 (2017-07-13) claims, paragraphs [0068], [0092], examples, etc.	1-17
X	JP 2011-192609 A (DENSO CORP.) 29.09.2011 (2011-09-29) claims, paragraphs [0084]-[0088], examples, etc.	1-17



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

08 May 2020 (08.05.2020)

Date of mailing of the international search report

19 May 2020 (19.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/007654

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-227772 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 08.10.2009 (2009-10-08) claims, paragraphs [0069]- [0074], example 2	1-17
A	JP 10-130637 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 19.05.1998 (1998-05-19) claims, examples, etc.	1-17
A	JP 2011-208121 A (BEC CO., LTD.) 20.10.2011 (2011- 10-20) claims, examples, etc.	1-17
A	WO 2016/204232 A1 (F CONSULTANT KK) 22.12.2016 (2016-12-22) claims, examples, etc.	1-17
A	CN 102212339 A (SOUTHEAST UNIVERSITY) 12.10.2011 (2011-10-12) claims, examples, etc.	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/007654

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-19151 A	07 Feb. 2019	(Family: none)	
JP 2007-107773 A	26 Apr. 2007	(Family: none)	
JP 2017-122137 A	13 Jul. 2017	(Family: none)	
JP 2011-192609 A	29 Sep. 2011	(Family: none)	
JP 2009-227772 A	08 Oct. 2009	(Family: none)	
JP 10-130637 A	19 May 1998	(Family: none)	
JP 2011-208121 A	20 Oct. 2011	(Family: none)	
WO 2016/204232 A1	22 Dec. 2016	(Family: none)	
CN 102212339 A	12 Oct. 2011	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 5/10(2006.01)i; F28D 20/02(2006.01)i FI: C09K5/10 F; F28D20/02 D		
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）） C09K5/10; F28D20/02		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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) キーワード: 蓄熱材, ナノシート 及びそれに類する用語		
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	JP 2019-19151 A (パナソニック株式会社) 07.02.2019 (2019-02-07) 特許請求の範囲, [0045]-[0056], 実施例等	1-17
X	JP 2007-107773 A (松下電器産業株式会社) 26.04.2007 (2007-04-26) 特許請求の範囲, [0003], [0046]-[0048], 実施例等	1-17
X	JP 2017-122137 A (山口 義信) 13.07.2017 (2017-07-13) 特許請求の範囲, [0068], [0092], 実施例等	1-17
X	JP 2011-192609 A (株式会社デンソー) 29.09.2011 (2011-09-29) 特許請求の範囲, [0084]-[0088], 実施例等	1-17
X	JP 2009-227772 A (株式会社豊田中央研究所) 08.10.2009 (2009-10-08) 特許請求の範囲, [0069]-[0074], 実施例2	1-17
A	JP 10-130637 A (三菱化学株式会社) 19.05.1998 (1998-05-19) 特許請求の範囲, 実施例等	1-17
A	JP 2011-208121 A (ベック株式会社) 20.10.2011 (2011-10-20) 特許請求の範囲, 実施例等	1-17
☒ 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 08.05.2020		国際調査報告の発送日 19.05.2020
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
A	WO 2016/204232 A1 (株式会社エフコンサルタント) 22.12.2016 (2016 - 12 - 22) 特許請求の範囲, 実施例等	1-17
A	CN 102212339 A (SOUTHEAST UNIVERSITY) 12.10.2011 (2011 - 10 - 12) 特許請求の範囲, 実施例等	1-17

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/JP2020/007654

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-19151	A	07.02.2019	(ファミリーなし)	
JP	2007-107773	A	26.04.2007	(ファミリーなし)	
JP	2017-122137	A	13.07.2017	(ファミリーなし)	
JP	2011-192609	A	29.09.2011	(ファミリーなし)	
JP	2009-227772	A	08.10.2009	(ファミリーなし)	
JP	10-130637	A	19.05.1998	(ファミリーなし)	
JP	2011-208121	A	20.10.2011	(ファミリーなし)	
WO	2016/204232	A1	22.12.2016	(ファミリーなし)	
CN	102212339	A	12.10.2011	(ファミリーなし)	