

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年5月24日 (24.05.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/058003 A1

- (51) 国際特許分類: *C09K 5/06* (2006.01) *F28D 20/02* (2006.01) Mamoru) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三菱製紙株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/315554 (74) 代理人: 中村 静男 (NAKAMURA, Shizuo); 〒1100016 東京都台東区台東2丁目24番10号 エスティビル3階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2006年7月31日 (31.07.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) 優先権データ:
特願 2005-332585 2005年11月17日 (17.11.2005) JP
特願 2005-332586 2005年11月17日 (17.11.2005) JP
特願 2005-340275 2005年11月25日 (25.11.2005) JP
特願 2005-340276 2005年11月25日 (25.11.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱製紙株式会社 (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池上 幸史郎 (IKEGAMI, Koshiro) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三菱製紙株式会社内 Tokyo (JP). 毛利 信吉 (MOURI, Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三菱製紙株式会社内 Tokyo (JP). 石黒 守 (ISHIGURO, Shiro) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三菱製紙株式会社内 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT STORAGE MATERIAL MICROCAPSULE, HEAT STORAGE MATERIAL MICROCAPSULE DISPERSION AND HEAT STORAGE MATERIAL MICROCAPSULE SOLIDIFIED PRODUCT

(54) 発明の名称: 蓄熱材マイクロカプセル、蓄熱材マイクロカプセル分散液および蓄熱材マイクロカプセル固形物

(57) Abstract: A heat storage material microcapsule enclosing a heat storage material, characterized in that the heat storage material contains at least one member selected from among the compounds of the general formulae: R^1-X-R^2 (I) [wherein each of R^1 and R^2 independently is a hydrocarbon group having 6 or more carbon atoms, and X is a divalent linkage group containing a heteroatom], $R^3(-Y-R^4)_n$ (II) [wherein R^3 is an n-valent hydrocarbon group, each of R^4 's independently is a hydrocarbon group having 6 or more carbon atoms, and Y is a divalent linkage group containing a heteroatom], and $A(-Z-R^5)_m$ (III) [wherein A is an m-valent atom, atomic group or linkage group, each of R's independently is a hydrocarbon group having 6 or more carbon atoms, and Z is a divalent linkage group containing a heteroatom or a direct bond], the heat storage material exhibiting an acid value of 8 or below.

(57) 要約: 本発明の蓄熱材マイクロカプセルは、蓄熱材を内包する蓄熱材マイクロカプセルであって、前記蓄熱材が下記一般式(I)~(III) R^1-X-R^2 (I) [式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Xはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。] $R^3(-Y-R^4)_n$ (II) [式中、 R^3 はn価の炭化水素基を表す。 R^4 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Yはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。] $A(-Z-R^5)_m$ (III) [式中、Aはm価の原子、原子団または連結基を表す。 R^5 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Zはヘテロ原子を含む2価の連結基または直接結合を表す。] で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含み、前記蓄熱材の酸価が8以下であることを特徴とする。

WO 2007/058003 A1

明細書

蓄熱材マイクロカプセル、蓄熱材マイクロカプセル分散液および蓄熱材マイクロカプセル固形物

技術分野

本発明は、潜熱を利用した蓄熱材を内包するマイクロカプセルに関するものであり、具体的には蓄熱材の融解温度および／又は凝固温度付近で極めて温度緩衝性に優れた蓄熱材マイクロカプセル、該蓄熱材マイクロカプセルを分散媒体に分散させてなる蓄熱材マイクロカプセル分散液および上記蓄熱材マイクロカプセルからなるかまたは上記蓄熱材マイクロカプセルを複数個固着せしめてなる蓄熱材マイクロカプセル固形物に関するものである。

背景技術

近年、熱エネルギーを有効に利用することにより、省エネルギー化を図ることが求められている。その有効な方法として、物質の相変化に伴う潜熱を利用して蓄熱を行う方法が考えられてきた。相変化を伴わない顕熱のみを利用する方法に比べ、融点を含む狭い温度域に大量の熱エネルギーを高密度に貯蔵できるため、蓄熱材容量の縮小化がなされるだけでなく、蓄熱量が大きい割に大きな温度差が生じないため熱損失を少量に抑えられる利点を有する。

蓄熱材の熱交換効率を高めるために、蓄熱材をマイクロカプセル化する方法が提案されている。一般に蓄熱材をマイクロカプセル化する方法としては、複合エマルジョン法によるカプセル化法（例えば、特開昭62-1452号公報参照）、蓄熱材粒子の表面に液中で熱可塑性樹脂を形成する方法（例えば、特開昭62-149334号公報参照）、蓄熱材粒子の表面でモノマーを重合させ被覆する方法（例えば、特開昭62-225241号公報参照）、界面重縮合反応によるポリアミド被膜マイクロカプセルの製法（例えば、特開平2-258052号公報参照）等の方法を用いることができる。

蓄熱材をマイクロカプセル化することにより、融解（液状）と凝固（固体状）を繰り返す蓄熱材の相状態に関係なく、外観状態を一定に保つことが可能となる。上記のマイクロ

カプセル化する方法では多くの場合、蓄熱材マイクロカプセルは媒体に分散したマイクロカプセル分散液として得られる。マイクロカプセル分散液では、蓄熱材が融解状態でも凝固状態でも、常に液状として取り扱うことができる。

マイクロカプセル分散液を乾燥させ、マイクロカプセルを固形物として取り出すことにより、内包された蓄熱材の相状態に関係なく、常に固形状態として取り扱うことができる。蓄熱材マイクロカプセルの固形物には、マイクロカプセル分散液の媒体を乾燥除去させただけの粉体、蓄熱材マイクロカプセルを結着材と共に複数個固着せしめた造粒物等がある（例えば、特開平2-222483号公報および特開2001-303032号公報参照）。

これに対し、マイクロカプセル化していない蓄熱材をそのまま用いる場合には、融解して液状になったときに蓄熱材が外部に流出しないように、密閉容器に封入したり、高分子系や無機系素材のマトリックス中に吸収保持する必要があるため、熱交換効率が低下したり、使用できる用途が制限されたりすることが多かった。このように、蓄熱材をより広範囲な用途で、効率良く利用するには、蓄熱材をマイクロカプセル化することが非常に有効な手段となっている。

ところで、蓄熱材マイクロカプセルは、被服材料や寝具などの繊維加工物、マイクロ波照射により加熱および蓄熱する保温材、燃料電池や焼却炉などの廃熱利用設備、電子部品やガス吸着剤などの過熱抑制材および／または過冷抑制材に加え、建築材料、建築物の躯体蓄熱・空間充填式空調、床暖房用、空調用途、道路や橋梁などの土木用材料、産業用および農業用保温材料、家庭用品、健康用品、医療用材料等の様々な分野で利用されている（例えば、特開平5-25471号公報、特開2000-178545号公報、特開2000-38577号公報、特開2001-081447号公報および特開2001-288458号公報参照）。蓄熱材の相変化の温度、つまり、融点と凝固点は、利用分野によって、低温域（10℃以下）、中温域（10～40℃）、高温域（40℃以上）に大別される。

蓄熱材マイクロカプセルにおいて、蓄熱材としては脂肪族炭化水素化合物が利用されることが多い。脂肪族炭化水素化合物は、マイクロカプセル化が容易という利点がある。ところが、脂肪族炭化水素化合物は、低温域および中温域に融点を有するものは、大量に生産されているが、高温域に融点を有するものは、単離精製が難しく、生産量が少なく、また価格も高い。そのため、通称パラフィンワックスと呼ばれている炭素数20以上の脂肪族炭化水素

化合物の混合物が市販されている。パラフィンワックスは、離型剤、光沢剤、撥水剤等として用いられているが、蓄熱材としても使用することができる。しかしながら、脂肪族炭化水素化合物の単一化合物品と比べると、混合物であるためか、融解熱量が低いという欠点がある。また、相変化時の相変化応答性が悪く、凝固状態のパラフィンワックスを加熱した場合、融け始めてから融け終わるまでの温度範囲が広いものとなる。このため、狭い温度変動範囲にて熱を蓄積したり取り出したりする場合には、蓄熱材が本来持つ融解/凝固熱量の一部分しか利用できないことになり、蓄熱材質量当たりの有効利用熱量が小さいものとなることがあった。

また、0～30℃付近の中低温域に融点を持つ蓄熱材として炭素数10～20程度の脂肪族炭化水素化合物を用いる際、天然物から低コストで得るために、単離精製物ではなく、混合物で得ることも多い。この場合には、上記高温域の場合と同様に、融解熱量が低く、また相変化時の相変化応答性が悪いものとなる。このため、蓄熱材質量当たりの有効利用熱量は小さいものとなることがあった。

脂肪族炭化水素化合物と比較して、高温域でも80kJ/kg以上の高い融解熱量を有し、相変化応答性に優れる化合物として、高級アルコール類、高級脂肪酸類、エステル化合物を蓄熱材として用いることが提案されている（例えば、特許第2847267号公報参照）。これらの化合物は、高純度化合物として製品化されており、融け始めから融け終わりまでの温度範囲が狭く、狭い温度変動範囲にて熱を蓄積したり取り出したりする場合においても、化合物が本来持つ融解/凝固熱量の大部分を利用することができ、蓄熱材質量当たりの有効利用熱量は大きいものとなる。また、価格も比較的安価である。しかしながら、これらの化合物をバルク状態で使用する場合には障害なく使用できるものの、乳化分散を施してマイクロカプセル化する場合には種々の問題点があった。

すなわち、高級アルコール類や高級脂肪酸類を用いて、既存の手法でマイクロカプセル化を行うと、化合物の結晶化速度が速いためか、乳化分散性が悪くなり、良好なマイクロカプセル被膜が形成されにくく、有効にカプセル化できる割合（カプセル化率）が低くなる等の問題があった。また炭素数によっては特有の臭気の問題もあり、特に乳化分散を施して用いる蓄熱材としては適さない物もあった。

一方、エステル化合物の場合、市販品として流通しているエステル化合物は、メチルエス

テル、エチルエステル、ブチルエステルが主である。これらアルコール残基の炭素数が4以下であるエステル化合物は、脂肪酸残基の炭素数が10以上の高級なものであっても、親水性が高いために、マイクロカプセル化工程において、次のような問題を有していた。例えば、分散媒体として使用される水等に蓄熱材を乳化分散した蓄熱材マイクロカプセルが作製される場合、高級脂肪酸と炭素数4以下の低級アルコールとの反応により得られるエステル化合物は、分散媒体に溶け込み易く、カプセル化されずにロスしてしまい、カプセル化率が低くなるという問題がある。さらに、分散媒体に溶解したエステル化合物が乳化分散性を悪化させたり、カプセル化反応を阻害したり、蓄熱材マイクロカプセル分散液の分散安定性を悪化させたりするなどの現象を引き起こすことが多かった。

さらに、高級脂肪酸と炭素数4以下の低級アルコールとの反応により得られるエステル化合物は、その脂肪酸残基の炭素数とアルコール残基の炭素数を合わせた総炭素数が20程度になると融点が室温付近になる。融点の点では中温域の蓄熱材として利用可能であるが、このエステル化合物は加水分解しやすく、長期間加熱冷却を繰り返すと、徐々に分解が起こり、融解熱量の低下と融点の目的温度からの逸脱が生じるといった問題があった。

また、エステル化合物以外のケトン化合物、エーテル化合物、アマイド化合物、アミン化合物などを蓄熱材に利用した場合も、連結基を中心として見たときに少なくとも一方の炭化水素基の炭素数が4以下である場合には、上記エステル化合物と同様の問題点があった。

ところで、蓄熱材の目的融解温度（又は凝固温度）は、その化合物の融点（又は凝固点）で決まる。しかし、目的融解温度（又は凝固温度）に適した化合物が存在しないか、特殊品であり工業的に必要な量が得られないことがある。この場合、2種以上の化合物を混合して所望の融解温度（又は凝固温度）を得ようとするところがあるが、脂肪族炭化水素化合物では、2種以上を混合すると、上述のように混合物の融解熱量（又は凝固熱量）が混合前のそれぞれの単独化合物の融解熱量（又は凝固熱量）よりも大きく低下してしまうことが多い。また、融点の大きく異なる2種類以上の脂肪族炭化水素化合物を混合すると、混合したそれぞれの化合物に由来する2つ以上の融解温度がそのまま現れて、その中間の温度に融解温度を示さない場合が多い。したがって、脂肪族炭化水素化合物では、化合物の融点以外の温度で蓄熱することが困難である。

さらに、蓄熱材マイクロカプセルでは、その融解温度と凝固温度とに温度差が生じること

がある。この温度差を制御する方法として、過冷却防止剤や核発生剤を添加して、温度差をゼロに近づける方法が提案されているが、温度差を拡大し、その温度差を経時的に維持するように制御する方法は見出されていない（例えば、特開平5-237368号公報、特開平8-259932号公報、特開平9-31451号公報および特開2003-261866号公報参照）。蓄熱材マイクロカプセルは、加熱または冷却により、吸熱または放熱を繰り返して、保温材、保冷材、保存容器、保温衣料、保冷衣料、空調用蓄熱材、産業用蓄熱材、建築材料等に用いられる。これらの用途の中では、吸熱温度域と放熱温度域とを別々の温度域にすることが求められているものがある。この場合、融点の異なる2種以上の蓄熱材を別々にマイクロカプセル化したものを併用する方法、融点の異なる2種以上の蓄熱材を同一のマイクロカプセルに内包し使用する方法等、蓄熱材を2種以上使用する方法が提案されているが、1種類の蓄熱材でこの用途に対応する方法は見出されていない。蓄熱材を2種以上使用する方法では、本来必要とする吸熱温度域以外の別な温度域に不要な吸熱点が現れて、本来必要とする吸熱温度域での有効吸熱熱量が低下したり、本来必要とする放熱温度域以外の別な温度域に不要な放熱点が現れて、本来必要とする放熱温度域での有効放熱熱量が低下したりすることがある。（例えば、特開昭59-56092号公報および特開平10-311693号公報参照）。

一方で、蓄熱材マイクロカプセルでは、その融解温度と凝固温度とに温度差が生じることがあり、この温度差を制御する方法として、過冷却防止剤や核発生剤等の温度制御剤を添加して、温度差をゼロに近づける方法が提案されているが、これらの提案は蓄熱材として、脂肪族炭化水素化合物を使用したものが大部分であり、蓄熱材が脂肪族炭化水素化合物でない場合には、この温度差を縮小する効果が不十分となったり、その効果が経時的に低下するという問題点もあった（例えば、上記特開平5-237368号公報、特開平8-259932号公報、特開平9-31451号公報および特開2003-261866号公報参照）。

発明の開示

本発明の第1の課題は、容易に加水分解されることなく経時安定性に優れ、高熱量で相変化熱応答性に優れた蓄熱材マイクロカプセルを提供することにある。

本発明の第2の課題は、融解温度と凝固温度との温度差が拡大するように制御されてい

、かつその温度差を長期間安定して維持することができ、耐熱性にも優れる蓄熱材マイクロカプセルを提供することにある。

本発明の第3の課題は、目的とする温度域で融解又は凝固が起こり、かつ相変化繰り返し耐久性にも優れる蓄熱材マイクロカプセルを提供することにある。

本発明の第4の課題は、融解温度と凝固温度との温度差が縮小するように制御されていて、かつその温度差を長期間安定して維持することが可能であり、相変化繰り返し耐久性にも優れる蓄熱材マイクロカプセルを提供することにある。

本発明者等が鋭意検討を重ねた結果、蓄熱材が特定の化合物を含み、該蓄熱材の酸価が8以下である蓄熱材マイクロカプセルにより、上記第1の課題を解決し得ることを見出し、蓄熱材が特定の化合物を含み、該蓄熱材の融解温度と凝固温度との差が5℃以上である蓄熱材マイクロカプセルにより、上記第2の課題を解決し得ることを見出し、蓄熱材が特定の化合物から選ばれる二種以上の化合物を含み、該選択された化合物間における総炭素数の差が4以内である蓄熱材マイクロカプセルにより、上記第3の課題を解決し得ることを見出し、蓄熱材および温度制御剤を内包し、該温度制御剤を構成する化合物における最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数が、上記蓄熱材を構成する化合物における最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数よりも2以上多い蓄熱材マイクロカプセルにより、上記第4の課題を解決し得ることを見出して、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明は、

- (1) 蓄熱材を内包する蓄熱材マイクロカプセルであって、前記蓄熱材が下記一般式 (I) ~ (III)



[式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Xはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、 R^3 はn価の炭化水素基を表す。 R^4 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Yはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、Aはm価の原子、原子団または連結基を表す。 R^5 はそれぞれ独立の炭素数6以上

の炭化水素基を表す。Zはヘテロ原子を含む2価の連結基または直接結合を表す。]

で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含み、前記蓄熱材の酸価が8以下であることを特徴とする蓄熱材マイクロカプセル（以下、本発明の第1の蓄熱材マイクロカプセルという）、

- (2) 蓄熱材の純度が75質量%以上である上記(1)に記載の蓄熱材マイクロカプセル、
- (3) 蓄熱材の水酸基価が20以下である上記(1)に記載の蓄熱材マイクロカプセル、
- (4) 蓄熱材を内包する蓄熱材マイクロカプセルであって、前記蓄熱材が下記一般式(I)～(III)



[式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Xはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、 R^3 はn価の炭化水素基を表す。 R^4 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Yはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、Aはm価の原子、原子団または連結基を表す。 R^5 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Zはヘテロ原子を含む2価の連結基または直接結合を表す。]

で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含み、前記蓄熱材の融解温度と凝固温度との差が5℃以上であることを特徴とする蓄熱材マイクロカプセル（以下、本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルという）、

- (5) 蓄熱材マイクロカプセルの被膜がインサイチュウ重合により形成されてなる上記(4)に記載の蓄熱材マイクロカプセル。
- (6) 蓄熱材の純度が91質量%以上である上記(5)に記載の蓄熱材マイクロカプセル、
- (7) 蓄熱材の酸価が1以下である上記(5)に記載の蓄熱材マイクロカプセル、
- (8) 蓄熱材の水酸基価が3以下である上記(5)に記載の蓄熱材マイクロカプセル、
- (9) 蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径が0.1μm以上7μm以下である上記(5)～(8)のいずれか1項に記載の蓄熱材マイクロカプセル、
- (10) 蓄熱材マイクロカプセルの被膜が界面重合法またはラジカル重合法により形成され

てなる上記（４）に記載の蓄熱材マイクロカプセル、

（１１）蓄熱材の純度が８０質量％以上である上記（１０）に記載の蓄熱材マイクロカプセル、

（１２）蓄熱材の酸価が３以下である上記（１０）に記載の蓄熱材マイクロカプセル、

（１３）蓄熱材の水酸基価が１０以下である上記（１０）に記載の蓄熱材マイクロカプセル、

（１４）蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径が０．１μm以上１２μm以下である上記（１０）～（１３）のいずれか１項に記載の蓄熱材マイクロカプセル、

（１５）蓄熱材を内包する蓄熱材マイクロカプセルであって、前記蓄熱材が下記一般式（Ⅰ）～（Ⅲ）



〔式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立の炭素数６以上の炭化水素基を表す。Xはヘテロ原子を含む２価の連結基を表す。〕



〔式中、 R^3 はn価の炭化水素基を表す。 R^4 はそれぞれ独立の炭素数６以上の炭化水素基を表す。Yはヘテロ原子を含む２価の連結基を表す。〕



〔式中、Aはm価の原子、原子団または連結基を表す。 R^5 はそれぞれ独立の炭素数６以上の炭化水素基を表す。Zはヘテロ原子を含む２価の連結基または直接結合を表す。〕

で表される化合物から選ばれる二種以上を含み、該選択された化合物間における総炭素数の差が４以内であることを特徴とする蓄熱材マイクロカプセル（以下、本発明の第３の蓄熱材マイクロカプセルという）、

（１６）蓄熱材を構成する化合物中の最多化合物の含有率が２０～９５質量％である上記

（１５）に記載の蓄熱材マイクロカプセル、

（１７）蓄熱材および温度制御剤を内包する蓄熱材マイクロカプセルであって、前記蓄熱材が、下記一般式（Ⅰ）～（Ⅲ）



〔式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立の炭素数６以上の炭化水素基を表す。Xはヘテロ原子を含む２価の連結基を表す。〕



[式中、 R^3 は n 個の炭化水素基を表す。 R^4 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。 Y はヘテロ原子を含む2個の連結基を表す。]



[式中、 A は m 個の原子、原子団または連結基を表す。 R^5 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。 Z はヘテロ原子を含む2個の連結基または直接結合を表す。]

で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含み、

前記温度制御剤が、下記一般式(IV)～(V)で表される化合物



[式中、 R^6 は炭素数8以上の炭化水素基を表す。]



[式中、 R^7 は炭素数8以上の炭化水素基を表す。]

から選ばれる少なくとも1種を含み、

前記温度制御剤を構成する化合物における最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数が、前記蓄熱材を構成する化合物における最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数よりも2以上多いことを特徴とする蓄熱材マイクロカプセル(以下、本発明の第4の蓄熱材マイクロカプセルという)、

(18) 温度制御剤を構成する化合物における最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数が、蓄熱材を構成する化合物における最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数よりも4以上多い上記

(17)に記載の蓄熱材マイクロカプセル、

(19) 温度制御剤が、蓄熱材に対して、0.05～3質量%の範囲で添加されている上記

(17)または(18)に記載の蓄熱材マイクロカプセル、

(20) 上記(1)～(19)のいずれか1項に記載の蓄熱材マイクロカプセルを分散媒体に分散させてなることを特徴とする蓄熱材マイクロカプセル分散液、および

(21) 上記(1)～(20)のいずれか1項に記載の蓄熱材マイクロカプセルからなるかまたは上記(1)～(20)のいずれか1項に記載の蓄熱材マイクロカプセルを複数個固着せしめてなることを特徴とする蓄熱材マイクロカプセル固形物

を提供するものである。

本発明の第1の蓄熱材マイクロカプセルにより、上記本発明の第1の課題を解決することができる。本発明の第1の蓄熱材マイクロカプセルは、蓄熱材として一般式(I)～(III)で表される化合物の少なくとも一種を用いるが、各化合物が有する炭化水素基は炭素数が6以上であり、かつ、蓄熱材の酸価が8以下であるため、水などの分散媒体に溶解しにくく、水分量やpHが変化しやすい環境でも、加水分解しにくいという特徴がある。ゆえに、加熱冷却を繰り返す用途に長期間使用しても安定な熱物性が得られ、高融解熱量を維持することができる。また、マイクロカプセル化工程において、蓄熱材化合物の大部分が油滴となって、有効にカプセル化され、カプセル化率を高くすることができる。さらに、得られる蓄熱材マイクロカプセル分散液は分散安定性が良好なものとなる。

上記化合物(I)～(III)は、炭素数が互いに異なってもよい2種の炭化水素基をそれぞれ有しており、この2種の炭化水素基の炭素数を炭素数6以上の範囲でそれぞれ変化させて組み合わせることにより、融点を任意に設定することができ、低温、中温、高温のいずれの蓄熱材にも応用することができる。上記蓄熱材を高温域の蓄熱材として用いることにより、パラフィンワックスでは得られなかった高熱量を達成し、相変化時の迅速な熱応答を達成することが可能となる。また、上記蓄熱材を中低温域の蓄熱材として用いることにより、脂肪族炭化水素化合物の混合物では得られなかった高熱量と相変化時の迅速な熱応答が得られるようになった。

本発明の第1の蓄熱材マイクロカプセルにおいては、蓄熱材を構成する化合物の純度または蓄熱材の水酸基価を制御することにより、カプセル被膜形成反応を阻害されることなくスムーズに進行させることができ、相変化の繰り返しを伴う長期間にわたる使用にも十分耐える被膜強度を確保することができる。また、マイクロカプセルに内包された状態の蓄熱材が所望の温度域以外で融解や凝固を起こすことも抑制できる。

本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルにより、上記本発明の第2の課題を解決することができる。本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルは、蓄熱材を構成する化合物の融解温度と凝固温度の差が5℃以上であり、融解時の吸熱と凝固時の放熱がそれぞれ異なる温度域で可能となっている。そのため、蓄熱材を1種類のみ使用するだけで、吸熱と放熱の温度域と異なることを要求される利用分野に好適に用いることができる。本発明の第2の蓄熱材マ

マイクロカプセルにおいては、蓄熱材の純度、酸価および水酸基価や、マイクロカプセルの体積平均粒子径、被膜形成方法を複合的に組み合わせることによって、融解温度と凝固温度との差を自由に制御することが可能である。さらに、上記温度差は経時的に変化しにくいことから、耐久性が求められる用途でも本発明の蓄熱材マイクロカプセルは優位に用いることが可能である。

本発明の第3の蓄熱材マイクロカプセルにより、上記本発明の第3の課題を解決することができる。すなわち、蓄熱材が、一般式 (I) ~ (III) で表される化合物から選ばれる二種以上を含み、該選択された化合物間における総炭素数の差が4以内である蓄熱材マイクロカプセルにより、脂肪族炭化水素化合物では得られなかった温度特性を得ることができる。すなわち、任意の目的融解温度（又は凝固温度）を設定することが必要となったとき、融解熱量（又は凝固熱量）の低下を起こすことなく、かつ、融解温度域（又は凝固温度域）が2つ以上に分かれることなく、1つの融解温度（又は凝固温度）を示すという温度特性を得ることができる。

本発明の第4の蓄熱材マイクロカプセルにより、上記本発明の第4の課題を解決することができる。すなわち、蓄熱材マイクロカプセルが、蓄熱材とともに、一般式 (IV) および (V) で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含む温度制御剤を内包することにより、融解温度と凝固温度との温度差を縮小することができる。つまり、融解時の吸熱と凝固時の放熱を、ほぼ同じ温度で生じさせることができる。そのため、環境温度の変動が小さい用途においても、マイクロカプセルに内包されている蓄熱材が本来有する融解熱量と凝固熱量の大部分を利用することができ、蓄熱材質量当たりの有効利用熱量を大きくすることができる。さらに、本発明の第4の蓄熱材マイクロカプセルは、上記融解温度と凝固温度の差が経時的に変化しにくいいため、耐久性が求められる用途でも、好適に用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

まず、本発明の第1の蓄熱材マイクロカプセルについて説明する。

本発明の第1の蓄熱材マイクロカプセルは、蓄熱材を内包する蓄熱材マイクロカプセルであって、前記蓄熱材が下記一般式 (I) ~ (III)



[式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Xはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、 R^3 はn価の炭化水素基を表す。 R^4 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Yはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、Aはm価の原子、原子団または連結基を表す。 R^5 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Zはヘテロ原子を含む2価の連結基または直接結合を表す。]

で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含み、前記蓄熱材の酸価が8以下であることを特徴とする。

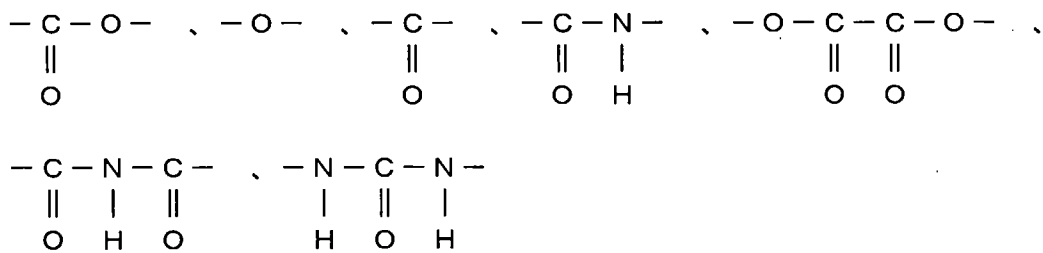
一般式 (I)



において、 R^1 と R^2 は、それぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基、すなわち、互いに同じであっても異なってもよい、炭素数6以上の炭化水素基である。具体例としては、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ヘンエイコシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル、ペンタコシル、ヘキサコシル、ヘプタコシル、オクタコシル、ノナコシル、トリアコンチル、ヘントリアコンチル、ドトリアコンチル、トリトリアコンチル、テトラトリアコンチル、ペンタトリアコンチル、ヘキサトリアコンチル、ヘプタトリアコンチル、オクタトリアコンチル、ノナトリアコンチル、テトラコンチル、ヘンテトラコンチル、ドテトラコンチル、トリテトラコンチル、テトラテトラコンチル、ペンタテトラコンチル、ヘキサテトラコンチル、ヘプタテトラコンチル、オクタテトラコンチル、ノナテトラコンチル、ペンタコンチルなどの直鎖状の炭化水素基、または2-エチルヘキシル、2-エチルオクチル、イソドデシル、イソオクタデシルなどの分岐を有する炭化水素基、またはヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル、ノナデセニル、エイコセニル、ヘンエイコセニル、ドコセニル、トリコセニル、テトラコセニル、ペンタコセニル、ヘキサコセニル、ヘプタコセニル、オクタ

コセニル、ノナコセニル、トリアコンテニル、ヘントリアコンテニル、ドトリアコンテニル、トリトリアコンテニル、テトラトリアコンテニル、ペンタトリアコンテニル、ヘキサトリアコンテニル、ヘプタトリアコンテニル、オクタトリアコンテニル、ノナトリアコンテニル、テトラコンテニル、ヘンテトラコンテニル、ドテトラコンテニル、トリテトラコンテニル、テトラテトラコンテニル、ペンタテトラコンテニル、ヘキサテトラコンテニル、ヘプタテトラコンテニル、オクタテトラコンテニル、ノナテトラコンテニル、ペンタコンテニルなどの不飽和結合を有する炭化水素基、などを挙げるができる。R¹とR²において、より好ましくは、炭素数が8～60であり、さらに好ましくは、10～40である。炭素数が8未満であると、加水分解に対する安定性が低下したり、必要な熱量が不足したりすることがある。一方、炭素数が60を越えると、原料が天然に存在する量が極めて少なく、高価になることがある。

一般式 (I) において、Xは、ヘテロ原子を含む2価の連結基であり、具体例としては、

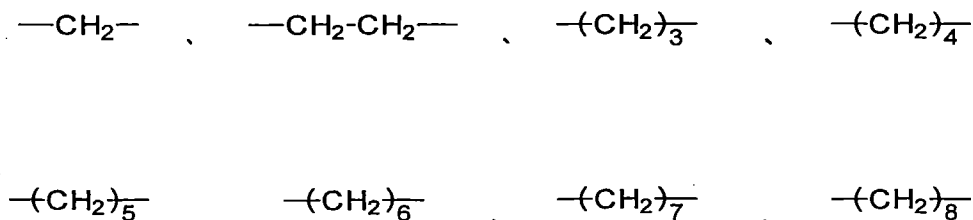


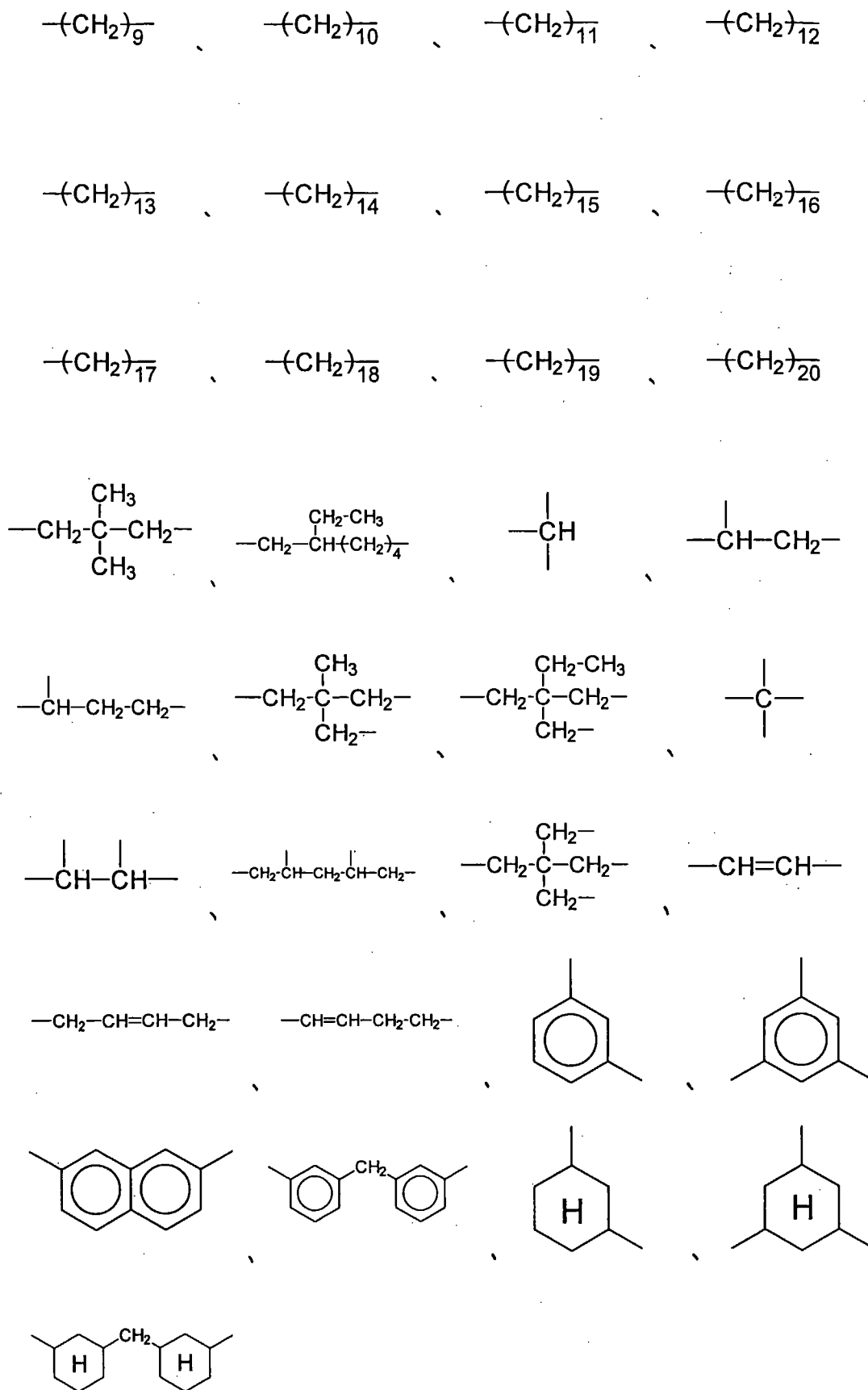
などを挙げるができる。

一般式 (II)



において、R³はn価の炭化水素基であり、ここでn価とはYと結合する部分がn個あることを表す。R³としては、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、芳香環含有炭化水素基、シクロパラフィン環含有炭化水素基などを挙げることができ、具体的には、



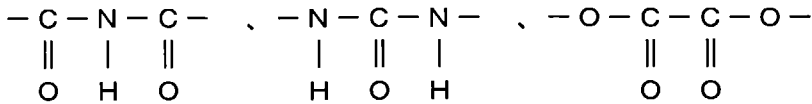
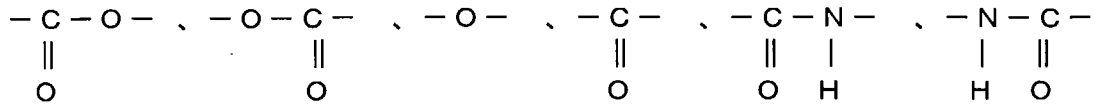


等を挙げることができる。また、 n は2以上の整数であり、2～60の範囲にあることが好ましい。

一般式 (II) において、 R^4 は、それぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基、すなわち、互いに同じであっても異なってもよい炭素数6以上の炭化水素基あり、具体例としては、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ヘンエイコシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル、ペンタコシル、ヘキサコシル、ヘプタコシル、オクタコシル、ノナコシル、トリアコンチル、ヘントリアコンチル、ドトリアコンチル、トリトリアコンチル、テトラトリアコンチル、ペンタトリアコンチル、ヘキサトリアコンチル、ヘプタトリアコンチル、オクタトリアコンチル、ノナトリアコンチル、テトラコンチル、ヘンテトラコンチル、ドテトラコンチル、トリテトラコンチル、テトラテトラコンチル、ペンタテトラコンチル、ヘキサテトラコンチル、ヘプタテトラコンチル、オクタテトラコンチル、ノナテトラコンチル、ペンタコンチルなどの直鎖状の炭化水素基、または2-エチルヘキシル、2-エチルオクチル、イソドデシル、イソオクタデシルなどの分岐を有する炭化水素基、またはヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル、ノナデセニル、エイコセニル、ヘンエイコセニル、ドコセニル、トリコセニル、テトラコセニル、ペンタコセニル、ヘキサコセニル、ヘプタコセニル、オクタコセニル、ノナコセニル、トリアコンテニル、ヘントリアコンテニル、ドトリアコンテニル、トリトリアコンテニル、テトラトリアコンテニル、ペンタトリアコンテニル、ヘキサトリアコンテニル、ヘプタトリアコンテニル、オクタトリアコンテニル、ノナトリアコンテニル、テトラコンテニル、ヘンテトラコンテニル、ドテトラコンテニル、トリテトラコンテニル、テトラテトラコンテニル、ペンタテトラコンテニル、ヘキサテトラコンテニル、ヘプタテトラコンテニル、オクタテトラコンテニル、ノナテトラコンテニル、ペンタコンテニルなどの不飽和結合を有する炭化水素基、などを挙げることができる。 R^4 において、より好ましくは、炭素数が8～60であり、さらに好ましくは、10～40である。炭素数が8未満であると、加水分解に対する安定性が低下したり、必要な熱量が不足したりすることがある。一方、炭素数が60を越えると、原料が天然に存在する量が極めて少なく、高価になる

ことがある。

一般式 (II) において、Yは、ヘテロ原子を含む2価の連結基であり、具体例としては、



などを挙げるができる。

一般式 (III)



において、R⁵は、それぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基、すなわち、互いに同じであっても異なってもよい炭素数6以上の炭化水素基あり、具体例としては、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ヘンエイコシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル、ペンタコシル、ヘキサコシル、ヘプタコシル、オクタコシル、ノナコシル、トリアコンチル、ヘントリアコンチル、ドトリアコンチル、トリトリアコンチル、テトラトリアコンチル、ペンタトリアコンチル、ヘキサトリアコンチル、ヘプタトリアコンチル、オクタトリアコンチル、ノナトリアコンチル、テトラコンチル、ヘンテトラコンチル、ドテトラコンチル、トリテトラコンチル、テトラテトラコンチル、ペンタテトラコンチル、ヘキサテトラコンチル、ヘプタテトラコンチル、オクタテトラコンチル、ノナテトラコンチル、ペンタコンチルなどの直鎖状の炭化水素基、または2-エチルヘキシル、2-エチルオクチル、イソドデシル、イソオクタデシルなどの分岐を有する炭化水素基、またはヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル、ノナデセニル、エイコセニル、ヘンエイコセニル、ドコセニル、トリコセニル、テトラコセニル、ペンタコセニル、ヘキサコセニル、ヘプタコセニル、オクタコセニル、ノナコセニル、トリアコンテニル、ヘントリアコンテニル、ドトリアコンテニル、トリトリアコ

ンテニル、テトラトリアコンテニル、ペンタトリアコンテニル、ヘキサトリアコンテニル、ヘプタトリアコンテニル、オクタトリアコンテニル、ノナトリアコンテニル、テトラコンテニル、ヘンテトラコンテニル、ドテトラコンテニル、トリテトラコンテニル、テトラテトラコンテニル、ペンタテトラコンテニル、ヘキサテトラコンテニル、ヘプタテトラコンテニル、オクタテトラコンテニル、ノナテトラコンテニル、ペンタコンテニルなどの不飽和結合を有する炭化水素基、などを挙げるができる。R⁵において、より好ましくは、炭素数が8～60であり、さらに好ましくは、10～40である。炭素数が8未満であると、加水分解に対する安定性が低下したり、必要な熱量が不足したりすることがある。一方、炭素数が60を越えると、原料が天然に存在する量が極めて少なく、高価になることがある。

一般式 (III) において、Zはヘテロ原子を含む2価の連結基または直接結合である。ヘテロ原子を含む2価の連結基の具体例としては、上記Yで例示した基を挙げることができる。

一般式 (III) において、Aはm価の原子または原子団または連結基であり、ここで、m価とはZと結合する部分がm個あることを意味する。Aの具体例としては、窒素原子、イオウ原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、複素環、ヘテロ原子含有炭化水素基などを挙げるができる。また、mは2以上の整数であり、2～60の整数であることが好ましい。

さらに、上記R¹、R²、R⁴、R⁵で示されるそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基は、融解熱量や有害性の点から直鎖状の飽和炭化水素基であることが好ましい。

蓄熱材に含まれる化合物としては、特に、上記一般式 (I) に対応する脂肪酸と一価アルコールとの脂肪酸エステル化合物、上記一般式 (II) に対応する二塩基酸と一価アルコールとのジエステル化合物および多価アルコールと脂肪酸とのエステル化合物、上記一般式 (I) に対応するN-置換脂肪酸アミド化合物および上記一般式 (I) に対応するケトン化合物が好ましい。さらにとりわけ上記一般式 (I) に対応する脂肪酸エステル化合物が、原料の入手のしやすさや合成のしやすさの点などから好適に用いることができる。つまり、一般式 (I) において、Xが-COO-結合であり、R¹が炭素数6以上の炭化水素基、R²が炭素数6以上の炭化水素基であるエステル化合物である。R¹とR²の炭素数は同じであっても異なっても良い。R¹とR²の炭素数は、それぞれ8～60の範囲のものがより好ましく、さらにそれぞれ10～40の範囲のものが好ましい。R¹とR²は、直鎖状の飽和炭化水素基が最も好ましい。

本発明者等が鋭意検討したところ、良好な性能を発揮する蓄熱材マイクロカプセルを得るには、親水性官能基の含有比率も重要な因子であることを見いだした。例えば一般式 (I) において、Xが-COO-結合であり、R¹が炭素数6以上の炭化水素基、R²が炭素数6以上の炭化水素基であるエステル化合物である場合には、R¹-COOHで表せるカルボン酸化合物とR²-OHで表せるアルコール化合物とを反応させることにより、目的とするR¹-COO-R²で表せるエステル化合物を得るが、この反応の際に未反応のカルボン酸化合物やアルコール化合物が少量ながらも残留することがある。これは一般式 (II) や一般式 (III) で表される化合物においても同様である。これら未反応のカルボン酸化合物やアルコール化合物が残留していると、親水性官能基であるカルボキシル基やヒドロキシル基が含有されることになる。カルボキシル基については酸価で、ヒドロキシル基については水酸基価でその含有量を把握することができる。また、さらに例えば一般式 (III) で表される化合物においては、一般式 (III) におけるAにはZとの結合に関与していないカルボキシル基、ヒドロキシル基等の官能基を微量であれば含有していてもよいが、上記と同様に酸価および水酸基価でその含有量を把握することができる。

本発明の第1の蓄熱材マイクロカプセルにおいて、上記蓄熱材の酸価は8以下であるが、5以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましい。また、本発明において、蓄熱材の水酸基価は20以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましく、5以下であることが更に好ましい。蓄熱材の酸価が8を超えたり、水酸基価が20を超えた場合には、蓄熱材に不純物や未反応物として混入しているカルボン酸化合物やアルコール化合物等によって、カプセル被膜形成反応の進行が部分的に阻害されることがあり、相変化の繰り返しを伴う長期間にわたる使用にも十分耐えうる被膜強度を確保できない場合がある。なお、酸価と水酸基価のうち、特に酸価の方が被膜強度に及ぼす影響が大きい。本明細書において、蓄熱材の酸価および水酸基価は、JIS K0070に従って測定した値を意味し、酸価および水酸基価の単位はともにmg KOH/gで示す。

本発明の第1の蓄熱材マイクロカプセルにおいて、蓄熱材の純度は75質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、85質量%以上であることが更に好ましい。蓄熱材の純度が75質量%未満であると、不純物による凝固促進作用や不純物自身の凝固・析出・発核作用により、マイクロカプセル中に内包された状態の蓄熱材が所

望の温度域以外で融解や凝固を起こすことがあり、所望の温度域での融解熱量や凝固熱量が低くなることがある。なお、本明細書において、蓄熱材の純度とは、蓄熱材中における、上記（I）～（III）で示される化合物の合計含有率（質量%）を意味する。蓄熱材の純度は、ガスクロマトグラフィー法や液体クロマトグラフィー法などで測定することができる。ガスクロマトグラフィー法についてはJIS K0114に従って測定し、面積百分率法または補正面積百分率法が好適に適用できる。液体クロマトグラフィー法についてはJIS K0124に従って測定する。

上記蓄熱材は、必要に応じ比重調節剤、劣化防止剤、過冷却防止剤等を含むこともできる。これらの添加剤を含む場合には、添加剤を含めた蓄熱材全重量に占める上記（I）～（III）で示される化合物の全重量の割合が、上述の蓄熱材の純度の範囲を満たせばよい。

マイクロカプセルに内包する前の状態における蓄熱材の融点には、特に制限はなく、融点が100℃以上の化合物の場合でも、高压釜で乳化・反応を行うことにより、水媒体を用いたマイクロカプセル化が可能である。一般的なマイクロカプセル化設備が使えるという点では、マイクロカプセルに内包する前の状態における蓄熱材の融点は、約-50～100℃の範囲、好ましくは-20～90℃の範囲に設定されることが好ましい。

本発明の蓄熱材マイクロカプセルの製法としては、物理的方法と化学的方法のどちらを用いても良い。例えば、特開昭62-1452号公報等に記載される複合エマルジョン法によるカプセル化法、特開昭62-45680号公報等に記載される蓄熱材粒子の表面に熱可塑性樹脂を噴霧する方法、特開昭62-149334号公報等に記載される蓄熱材粒子の表面に液中で熱可塑性樹脂を形成する方法、特開昭62-225241号公報等に記載される蓄熱材粒子の表面でモノマーを重合させ被覆する方法、特開平2-258052号公報等に記載される界面重縮合反応によるポリアミド被膜マイクロカプセルの製法等が用いられる。一般的に、マイクロカプセルの膜材としては、界面重合法、インサイチュー（in-situ）重合法、ラジカル重合法等の手法で得られるポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ（メタ）アクリレート、ポリアミド、ポリアクリルアミド、エチルセルロース、ポリウレタン、アミノプラスト樹脂、またはゼラチンとカルボキシメチルセルロース若しくはアラビアゴムとのコアセルベーション法を利用した合成あるいは天然の樹脂などを用いることができる。

本発明の蓄熱材マイクロカプセルの被膜は、界面重合法、インサイチュー（in-situ）法、

ラジカル重合法等の手法で得られるポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ（メタ）アクリレート、ポリアミド、ポリアクリルアミド、エチルセルロース、ポリウレタン、アミノプラスチック樹脂、またはゼラチンとカルボキシメチルセルロース若しくはアラビアゴムとのコアセルベーション法を利用した合成あるいは天然の樹脂が用いられるが、メラミンホルマリン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、ポリアミド、ポリウレア、ポリウレタンウレアが好ましく、さらに物理的、化学的に安定なインサイチュー法によるメラミンホルマリン樹脂被膜、尿素ホルマリン樹脂被膜を用いたマイクロカプセルを使用することが特に好ましい。

本発明の第1の蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径は、0.1～50 μmの範囲であることが好ましく、0.5～20 μmの範囲であることがより好ましい。体積平均粒子径が50 μmより大きくなると機械的剪断力に極めて弱くなることがあり、体積平均粒子径が0.1 μmより小さくなると破壊は抑えられるものの、膜厚が薄くなり耐熱性に乏しくなることがある。なお、本明細書において、体積平均粒子径とはマイクロカプセル粒子の体積換算値の平均粒子径を表わすものであり、原理的には一定体積の粒子を小さいものから順に篩分けし、その50%体積に当たる粒子が分別された時点での粒子径を意味する。体積平均粒子径の測定は顕微鏡観察による実測でも測定可能であるが、市販の電氣的、光学的粒子径測定装置を用いることにより自動的に測定可能であり、後述する実施例における体積平均粒子径は、米国コールター社製粒度測定装置マルチサイザーII型を用いて測定したものである。

次に、本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルについて説明する。

本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルは、蓄熱材を内包する蓄熱材マイクロカプセルであって、前記蓄熱材が下記一般式（I）～（III）



〔式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Xはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。〕



〔式中、 R^3 はn価の炭化水素基を表す。 R^4 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Yはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。〕



〔式中、Aはm価の原子、原子団または連結基を表す。 R^5 はそれぞれ独立の炭素数6以上

の炭化水素基を表す。Zはヘテロ原子を含む2価の連結基または直接結合を表す。]

で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含み、前記蓄熱材の融解温度と凝固温度との差が5℃以上であることを特徴とする。

本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルにおいては、蓄熱材が上記(I)～(III)で表される化合物を少なくとも1種類を含むだけで、吸熱と放熱の温度域とが異なることを要求される利用分野に好適に用いることができる。

本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルにおいては、上記本発明の第1の蓄熱材マイクロカプセルと同様に、蓄熱材が一般式(I)～(III)で表される化合物から選ばれる1種以上を含んでおり、一般式(I)～(III)で表される化合物の具体例としては、上記本発明の第1のマイクロカプセルの説明で説明したものと同様のものを挙げるができる。

本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルにおいて、蓄熱材の融解温度と凝固温度との差は5℃以上であり、この温度差が5℃以上あれば本発明の目的は達成されるので、特に上限値はない。温度差が35℃を超えるようにするためには、例えば蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径を0.1μm未満程度に小さくすることが必要となる場合がある。しかし、蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径が0.1μm未満程度である場合には、膜厚が極端に薄くなって耐熱性に乏しくなることがあるため、マイクロカプセルに内包された状態における蓄熱材の融解温度と凝固温度の差は35℃以下であることが好ましい。

なお、本明細書において、蓄熱材の融解温度および凝固温度は、得られた蓄熱材マイクロカプセルを、示差走査熱量計(米国パーキンエルマー社製DSC-7型)を用いて、サンプル量2±0.2mg、昇温速度10℃/分または降温速度10℃/分で測定した際の、昇温時における、マイクロカプセルに内包された状態の蓄熱材の融解挙動および凝固挙動に起因する、熱容量曲線の立ち上がりのオンセット(ベースラインと吸熱曲線の接線との交点)温度および降温時における熱容量曲線の立ち上がりのオンセット(ベースラインと放熱曲線の接線との交点)温度にそれぞれ相当する。

本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルにおいては、マイクロカプセルの被膜が、インサイチュー重合、界面重合法またはラジカル重合法により形成されてなることが好ましい。マイクロカプセルの被膜の形成方法の相違により、用いられる蓄熱材の純度、酸価、水酸基価の好ましい範囲および得られるマイクロカプセルにおける体積平均粒子径の好ましい範囲

が異なることから、以下、マイクロカプセルの被膜の形成方法ごとにこれらの事項について説明する。

蓄熱材マイクロカプセルの被膜がインサイチュー重合法により形成されてなる場合、蓄熱材の純度は91質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい。蓄熱材の純度が91質量%未満であると、不純物による凝固促進作用や不純物自身の凝固・析出・発核作用により、マイクロカプセルに内包された状態の蓄熱材の融解温度と凝固温度との差が5℃未満になったり、凝固温度がばらついて、温度差を均一化させることが難しくなることがある。

蓄熱材マイクロカプセルの被膜がインサイチュー重合法により形成されてなる場合、蓄熱材の酸価は1以下であることが好ましく、0.5以下であることがより好ましい。また、蓄熱材の水酸基価は3以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。蓄熱材の酸価が1を超えたり、水酸基価が3を超えると、カルボン酸化合物やアルコール化合物による凝固促進作用や凝固・析出・発核作用により、マイクロカプセルに内包された状態の蓄熱材の融解温度と凝固温度との温度差が5℃未満になったり、凝固温度がばらついて、温度差を均一化させることが難しくなることがある。

本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルにおいて、蓄熱材の融解温度と凝固温度との差を5℃以上にするには、蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径も重要な因子となり、また、上記体積平均粒子径と蓄熱材の純度、酸価、水酸基価あるいは膜材種類等との間には強い相関関係がある。被膜がインサイチュー重合法により形成されてなる本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルにおいて、蓄熱材の融解温度と凝固温度との差を5℃以上にするためには、純度が91質量%以上および/または酸価が1以下および/または水酸基価が3以下である蓄熱材を用いた場合には、蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径は4μm以下であることが好ましく、3μm以下であることがより好ましい。また、純度が95質量%以上および/または酸価が0.5以下および/または水酸基価が1.5以下である、より高純度な蓄熱材を用いた場合には、粒子径の許容範囲は広くなり、上記体積平均粒子径を7μm以下とすることが好ましく、5μm以下にすることがより好ましい。

被膜がインサイチュー重合法により形成されてなる本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルにおいて、純度が91質量%以上および/または酸価が1以下および/または水酸基価が

3以下である蓄熱材を用いた場合に、蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径が4 μm を超えると、蓄熱材の融解温度と凝固温度との差を目的とする範囲に維持することができにくくなることもあり、また、純度が95質量%以上および/または酸価が0.5以下および/または水酸基価が1.5以下である蓄熱材を用いた場合に、蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径が7 μm を超えると、蓄熱材の融解温度と凝固温度との差を目的とする範囲に維持することができにくくなることもある。体積平均粒子径の下限值に特に制限はないが、該粒子径は、0.1 μm 以上であることが好ましく、0.5 μm 以上であることがより好ましい。体積平均粒子径が0.1 μm 未満では膜厚が極端に薄くなり耐熱性に乏しくなることがあるためである。

蓄熱材マイクロカプセルの被膜が界面重合法またはラジカル重合法により形成されてなる場合、融解温度と凝固温度との温度差を効率的に5 $^{\circ}\text{C}$ 以上とすることができる。この理由は、界面重合法やラジカル重合法により形成されてなる被膜の内側表面が、他のカプセル化法で得られるものよりも平滑性が高くなっているためと予想される。界面重合法やラジカル重合法以外のカプセル化法で得られる被膜の内側表面では、その凹凸部分で凝固時の発核が起りやすくなり、凝固促進作用がもたらされる傾向があるのに対して、界面重合法またはラジカル重合法で得られる被膜の内側表面では、その平滑性ゆえに凝固促進作用が起りにくくなるものと推測される。従って、界面重合法またはラジカル重合法による樹脂被膜を用いた蓄熱材マイクロカプセルでは、他のカプセル化法よりも蓄熱材の純度や酸価、水酸基価の許容範囲は広くなる。界面重合法またはラジカル重合法の手法で得られるマイクロカプセルの膜材としては、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ(メタ)アクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアミド、ポリウレア、ポリウレタンウレア、ポリウレタンなどの樹脂類が好適に用いられる。

蓄熱材マイクロカプセルの被膜が界面重合法またはラジカル重合法により形成されてなる場合、蓄熱材の純度は80質量%以上にすることが好ましく、91質量%以上にすることがより好ましい。蓄熱材の純度が80質量%未満であると、不純物による凝固促進作用や不純物自身の凝固・析出・発核作用により、マイクロカプセルに内包される蓄熱材の融解温度と凝固温度との差が5 $^{\circ}\text{C}$ 未満になったり、凝固温度がばらついて、温度差を均一化させることが難しくなることがある。

蓄熱材マイクロカプセルの被膜が界面重合法またはラジカル重合法により形成されてなる場合、蓄熱材の酸価は3以下であることが好ましく、さらに1以下であることがより好ましい。蓄熱材の水酸基価は10以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましい。蓄熱材の酸価が3を超えたり、水酸基価が10を超えると、カルボン酸化合物やアルコール化合物による凝固促進作用や凝固・析出・発核作用により、マイクロカプセルに内包された状態における蓄熱材の融解温度と凝固温度との差が5℃未満になったり、凝固温度がばらついて、温度差を均一化させることが難しくなることがある。

本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルにおいて、蓄熱材の純度、酸価、水酸基価はともに重要な因子であるが、特に酸価がマイクロカプセルに内包される蓄熱材の融解温度と凝固温度との差や凝固温度のばらつきに鋭敏に影響を与える因子である。

さらに、蓄熱材マイクロカプセルの被膜が界面重合法またはラジカル重合法により形成されてなる場合、純度が80質量%以上および/または酸価が3以下および/または水酸基価が10以下である蓄熱材を用いた場合には、蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径を12 μm 以下にすることが好ましく、10 μm 以下にすることがより好ましい。また、蓄熱材マイクロカプセルの被膜が界面重合法またはラジカル重合法により形成されてなる場合、純度が91質量%以上および/または酸価が1以下および/または水酸基価が3以下である、より高純度な蓄熱材を用いた場合には、粒子径の許容範囲は広くなり、体積平均粒子径を20 μm 以下にすることが好ましく、15 μm 以下にすることがより好ましい。純度が質量80%以上および/または酸価が3以下および/または水酸基価が10以下である蓄熱材を用いた場合に体積平均粒子径が12 μm を超えると、マイクロカプセルに内包される蓄熱材の融解温度と凝固温度との差を目的とする範囲に維持することができにくくなることがある。また純度が91質量%以上および/または酸価が1以下および/または水酸基価が3以下である蓄熱材を用いた場合にも、体積平均粒子径が20 μm を超えると、蓄熱材の融解温度と凝固温度との差を目的とする範囲に維持することができにくくなることがある。

蓄熱材マイクロカプセルの被膜が界面重合法またはラジカル重合法により形成されてなる場合、マイクロカプセルの体積平均粒子径は0.1 μm 以上であることが好ましく、0.5 μm 以上であることがより好ましい。体積平均粒子径が0.1 μm 未満では膜厚が極端に薄くなり耐熱性に乏しくなることがあるためである。

本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルにおいて、蓄熱材が含み得る添加剤の種類および含有量、蓄熱材の融点、蓄熱材マイクロカプセルの製法およびマイクロカプセルの膜材は、本発明の第1の蓄熱材マイクロカプセルの説明で説明したものと同様である。

次に、本発明の第3の蓄熱材マイクロカプセルについて説明する。

本発明の第3の蓄熱材マイクロカプセルは、蓄熱材を内包する蓄熱材マイクロカプセルであって、前記蓄熱材が下記一般式 (I) ~ (III)



[式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Xはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、 R^3 はn価の炭化水素基を表す。 R^4 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Yはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、Aはm価の原子、原子団または連結基を表す。 R^5 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Zはヘテロ原子を含む2価の連結基または直接結合を表す。]

で表される化合物から選ばれる二種以上を含み、該選択された化合物間における総炭素数の差が4以内であることを特徴とする。

本発明の第3の蓄熱材マイクロカプセルにおいては、上記本発明の第1の蓄熱材マイクロカプセルと同様に、蓄熱材が一般式 (I) ~ (III) で表される化合物から選ばれる化合物を含んでおり、一般式 (I) ~ (III) で表される化合物の具体例としては、上記本発明の第1のマイクロカプセルの説明で説明したものと同様のものを挙げるができる。

本発明の第3の蓄熱材マイクロカプセルは、蓄熱材が上記 (I) ~ (III) で表される化合物から選ばれる二種以上を含んでおり、該選択された化合物間における総炭素数の差は4以内である。上記選択された各化合物を構成する炭素の総数の差が4以内である例としては、例えば、一般式 (I) において、Xが-COO-結合である時に、 R^1 が炭素数13のトリデシル基、 R^2 が炭素数12のドデシル基であるエステル化合物 (総炭素数=26) と R^1 が炭素数11のウンデシル基、 R^2 が炭素数12のドデシル基であるエステル化合物 (総炭素数=24) とを用いるような場合が挙げられる (総炭素数の差=2)。総炭素数の差が4以

内である化合物を二種以上混合してマイクロカプセルに内包することにより、目的融解温度（又は凝固温度）を設定することが必要となったときでも、融解熱量（又は凝固熱量）の低下を起こすことなく、かつ、融解温度域（又は凝固温度域）が2つ以上に分かれることなく、1つの融解温度（又は凝固温度）を示すという温度特性を得ることが可能となる。

一方、蓄熱材の総炭素数の差が5以上である化合物を二種以上含む蓄熱材を用いると、脂肪族炭化水素化合物を2種類以上混合したときと同様の現象が起こる場合がある。すなわち、混合後の混合物の融解熱量（又は凝固熱量）が混合前のそれぞれ単独物の融解熱量（又は凝固熱量）よりも大きく低下してしまったり、融解温度すなわち吸熱を示す温度域（又は凝固温度すなわち放熱を示す温度域）が2つ以上に分かれてしまう場合がある。

蓄熱材を構成する化合物中の最多化合物の含有率は20～95質量%であることが好ましく、25～90質量%であることがより好ましく、30～85質量%であることが更に好ましい。最多化合物の含有率が20質量%よりも小さくなると、蓄熱材が少なくとも5種類を超える化合物を含有することになり、構成化合物数が多くなることで、融解熱量（又は凝固熱量）が低くなったり、相変化時の相変化応答性が悪く、即ち、融け始めから融け終わりまでの温度範囲（又は固まり始めから固まり終わりまでの温度範囲）が広がったりすることがある。また、最多化合物の含有率が95質量%を超えると、マイクロカプセルに内包する前の段階における蓄熱材の融解温度と凝固温度との差が大きくなる、すなわち過冷却現象が大きくなる場合がある。この過冷却現象が大きい蓄熱材をマイクロカプセルに内包にした場合、過冷却防止剤として作用する添加剤を加えたとしても、蓄熱材マイクロカプセルの融解温度と凝固温度との差は、マイクロカプセルに内包する前の蓄熱材の状態における融解温度と凝固温度との差よりも小さくなることはない。つまり、蓄熱材マイクロカプセルでも過冷却現象が起こってしまい、融解温度と凝固温度との差を小さくすること（例えば温度差が約5℃以内）が要求される用途においては支障となる場合がある。

本発明の第3の蓄熱材マイクロカプセルにおいて用いられる、蓄熱材の純度、酸価、水酸基価、蓄熱材が含む得る添加剤の種類および含有量、蓄熱材の融点、蓄熱材マイクロカプセルの製法、マイクロカプセルの膜材についての説明は、本発明の第1の蓄熱材マイクロカプセルの説明で説明したものと同様である。

本発明の第3の蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径は0.5～50 μ mの範囲であ

ることが好ましく、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。 $5.0 \mu\text{m}$ より大きい粒子径では機械的剪断力に極めて弱くなることがあり、 $0.5 \mu\text{m}$ より小さい粒子径では破壊は抑えられるものの、膜厚が薄くなり耐熱性に乏しくなることがある。

次に、本発明の第4の蓄熱材マイクロカプセルについて説明する。

本発明の第4の蓄熱材マイクロカプセルは、蓄熱材および温度制御剤を内包する蓄熱材マイクロカプセルであって、前記蓄熱材が、下記一般式 (I) ~ (III)



[式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Xはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、 R^3 はn価の炭化水素基を表す。 R^4 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Yはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、Aはm価の原子または原子団または連結基を表す。 R^5 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Zはヘテロ原子を含む2価の連結基または直接結合を表す。]

で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含み、

前記温度制御剤が、下記一般式 (IV) ~ (V) で表される化合物



[式中、 R^6 は炭素数8以上の炭化水素基を表す。]



[式中、 R^7 は炭素数8以上の炭化水素基を表す。]

から選ばれる少なくとも1種を含み、

前記温度制御剤を構成する化合物における最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数が、前記蓄熱材を構成する化合物における最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数よりも2以上多いことを特徴とする。

本発明の第4の蓄熱材マイクロカプセルにおいては、上記本発明の第1の蓄熱材マイクロカプセルと同様に、蓄熱材が一般式 (I) ~ (III) で表される化合物から選ばれる少なくと

も1種を含んでおり、一般式(I)～(III)で表される化合物の具体例としては、上記本発明の第1のマイクロカプセルの説明で説明したものと同様のものを挙げることができる。

一般式(IV)



[式中、R⁶は炭素数8以上の炭化水素基を表す。]

において、R⁶は、炭素数8以上の炭化水素基であり、具体例としては、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ヘンエイコシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル、ペンタコシル、ヘキサコシル、ヘプタコシル、オクタコシル、ノナコシル、トリアコンチル、ヘントリアコンチル、ドトリアコンチル、トリトリアコンチル、テトラトリアコンチル、ペンタトリアコンチル、ヘキサトリアコンチル、ヘプタトリアコンチル、オクタトリアコンチル、ノナトリアコンチル、テトラコンチル、ヘンテトラコンチル、ドテトラコンチル、トリテトラコンチル、テトラテトラコンチル、ペンタテトラコンチル、ヘキサテトラコンチル、ヘプタテトラコンチル、オクタテトラコンチル、ノナテトラコンチル、ペンタコンチルなどの直鎖状の炭化水素基、または2-エチルオクチル、イソドデシル、イソオクタデシルなどの分岐を有する炭化水素基、またはデセニル、ウンデセニル、ドデセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル、ノナデセニル、エイコセニル、ヘンエイコセニル、ドコセニル、トリコセニル、テトラコセニル、ペンタコセニル、ヘキサコセニル、ヘプタコセニル、オクタコセニル、ノナコセニル、トリアコンテニル、ヘントリアコンテニル、ドトリアコンテニル、トリトリアコンテニル、テトラトリアコンテニル、ペンタトリアコンテニル、ヘキサトリアコンテニル、ヘプタトリアコンテニル、オクタトリアコンテニル、ノナトリアコンテニル、テトラコンテニル、ヘンテトラコンテニル、ドテトラコンテニル、トリテトラコンテニル、テトラテトラコンテニル、ペンタテトラコンテニル、ヘキサテトラコンテニル、ヘプタテトラコンテニル、オクタテトラコンテニル、ノナテトラコンテニル、ペンタコンテニルなどの不飽和結合を有する炭化水素基、などを挙げるすることができる。ここでR⁶の炭素数は60以下であることが好ましい。炭素数が60を越えると、原料が天然に存在する量が極めて少なく、高価になること

がある。

一般式 (V)



[式中、 R^7 は炭素数8以上の炭化水素基を表す。]

において、 R^7 は、炭素数8以上の炭化水素基であり、具体例としては、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ヘンエイコシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル、ペンタコシル、ヘキサコシル、ヘプタコシル、オクタコシル、ノナコシル、トリアコンチル、ヘントリアコンチル、ドトリアコンチル、トリトリアコンチル、テトラトリアコンチル、ペンタトリアコンチル、ヘキサトリアコンチル、ヘプタトリアコンチル、オクタトリアコンチル、ノナトリアコンチル、テトラコンチル、ヘンテトラコンチル、ドテトラコンチル、トリテトラコンチル、テトラテトラコンチル、ペンタテトラコンチル、ヘキサテトラコンチル、ヘプタテトラコンチル、オクタテトラコンチル、ノナテトラコンチル、ペンタコンチルなどの直鎖状の炭化水素基、または2-エチルオクチル、イソドデシル、イソオクタデシルなどの分岐を有する炭化水素基、またはデセニル、ウンデセニル、ドデセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル、ノナデセニル、エイコセニル、ヘンエイコセニル、ドコセニル、トリコセニル、テトラコセニル、ペンタコセニル、ヘキサコセニル、ヘプタコセニル、オクタコセニル、ノナコセニル、トリアコンテニル、ヘントリアコンテニル、ドトリアコンテニル、トリトリアコンテニル、テトラトリアコンテニル、ペンタトリアコンテニル、ヘキサトリアコンテニル、ヘプタトリアコンテニル、オクタトリアコンテニル、ノナトリアコンテニル、テトラコンテニル、ヘンテトラコンテニル、ドテトラコンテニル、トリテトラコンテニル、テトラテトラコンテニル、ペンタテトラコンテニル、ヘキサテトラコンテニル、ヘプタテトラコンテニル、オクタテトラコンテニル、ノナテトラコンテニル、ペンタコンテニルなどの不飽和結合を有する炭化水素基、などを挙げることができる。ここで R^7 は炭素数が60以下であるのが好ましい。炭素数が60を越えると、原料が天然に存在する量が極めて少なく、高価になることがある。

本発明の第4の蓄熱材マイクロカプセルにおいては、温度制御剤を構成する化合物として、

一般式 (IV) ~ (V) で表される化合物から選択される化合物であって、最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数が、前記蓄熱材を構成する化合物における最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数よりも 2 以上多いものを用いる。好ましくは、一般式 (IV) ~ (V) で表される化合物から選択される化合物であって、最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数が、前記蓄熱材を構成する化合物における最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数よりも 4 以上多いものを用いる。例えば、蓄熱材が一般式 (I) で表される化合物であるミリスチン酸ドデシル [R¹ が炭素数 13 のトリデシル基、R² が炭素数 12 のドデシル基、X が -COO- である化合物] を含む場合は、R¹ と R² のうち、炭素数が多い R¹ の炭素数 13 よりも 2 以上多い、炭素数 15 以上の炭化水素基を持つ、一般式 (IV) で表されるカルボン酸化合物および/または一般式 (V) で表されるアルコール化合物を含む温度制御剤を選択する。好ましくは、炭素数 17 以上の炭化水素基を持つ、一般式 (IV) で表されるカルボン酸化合物および/または一般式 (V) で表されるアルコール化合物を含む温度制御剤を選択する。この例では、蓄熱材が一般式 (I) で表される化合物を含む場合について説明したが、蓄熱材が一般式 (II) で表される化合物や一般式 (III) で表される化合物を含む場合も同様である。

本発明の第 4 の蓄熱材マイクロカプセルにおいて、蓄熱材は、一般式 (I) ~ (III) で表される化合物を 2 種以上含んでもよい。その場合、温度制御剤に含まれる化合物としては、一般式 (IV) ~ (V) で表される化合物のうち、最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数が、蓄熱材を構成する化合物における最も炭素数の多い炭化水素基の炭素数よりも 2 以上多いものを選択するようにする。また、温度制御剤に含まれる、一般式 (IV) ~ (V) で表される化合物から選択される化合物は、2 種以上を混合して用いてもよい。

温度制御剤が、一般式 (IV) ~ (V) で表される化合物とは相違する化合物であるアマイド系化合物を含む場合において、蓄熱材が脂肪族炭化水素化合物からなるときは、アマイド系化合物は融解温度と凝固温度との温度差を縮小するのに有効である。しかし、蓄熱材がエステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、アマイド化合物、アミン化合物などを含む場合には、上記温度制御剤を用いると、融解温度と凝固温度との温度差を縮小する効果が経時的に低下することがある。

また、温度制御剤がカルボン酸化合物やアルコール化合物を含む場合、温度制御剤を構成する化合物と蓄熱材を構成する化合物における、最も炭素数の多い炭化水素基同士を比べた

ときに、炭化水素基の炭素数が同じか、温度制御剤を構成する化合物の炭化水素基の方が炭素数が小さいと、融解温度と凝固温度との温度差の縮小化が不十分となったり、効果が全く発現しなくなったりする。また、上記2つの炭素数の差が2未満である場合、融解温度と凝固温度との温度差の縮小化が不十分となったり、温度差の縮小化の効果が初期段階は発現しても、長期間持続しない場合が多くなる。

これに対して、本発明の第4の蓄熱材マイクロカプセルのごとく、温度制御剤が特定のカルボン酸化合物やアルコール化合物を含み、該化合物における最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数が、蓄熱材を構成する化合物における最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数よりも2以上多い場合、蓄熱材マイクロカプセルの融解温度と凝固温度との温度差の縮小化が十分発現し、また温度差の縮小化の効果が初期段階だけでなく経時的にも変化しにくいものとなる。このような優れた効果は、上述のように、温度制御剤を構成する化合物と蓄熱材を構成する化合物の炭素数を調整することにより、蓄熱材と温度制御剤の相溶性のバランスが安定して、融解と凝固を繰り返しても、その相溶性が変化しにくくなることに起因すると推測される。また、特定の蓄熱材と温度制御剤とを用いることにより生じる、蓄熱材と温度制御剤との融点差または凝固点差も、温度差縮小化と経時的な安定性に効果をもたらしていると推測される。

本発明の第4の蓄熱材マイクロカプセルにおいては、温度制御剤が、蓄熱材に対して0.05～3質量%の範囲で添加されていることが好ましい。より好ましくは0.1～2質量%であり、さらに好ましくは0.2～1.5質量%である。添加割合が0.05質量%よりも小さいと、融解温度と凝固温度との温度差の縮小化が不十分となることがある。また添加割合が3質量%よりも大きいと、カプセル作製時の乳化分散性を悪化させたり、カプセル化反応を阻害したり、蓄熱材マイクロカプセル分散液の分散安定性を悪化させたりすることがある。

本発明の第4の蓄熱材マイクロカプセルにおいて用いられる、蓄熱材の純度、酸価、水酸基価、蓄熱材が含む得る添加剤の種類および含有量、蓄熱材の融点、蓄熱材マイクロカプセルの製法、マイクロカプセルの膜材についての説明は、本発明の第1の蓄熱材マイクロカプセルの説明で説明したものと同様である。また、温度制御剤は、必要に応じて上記(IV)または(V)で表される化合物以外の他の化合物系統の温度調整剤を含んでもよい。

本発明の第4の蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径は0.5～50 μm の範囲であることが好ましく、1～20 μm の範囲にすることがより好ましい。50 μm より大きい粒子径では機械的剪断力に極めて弱くなることがあり、0.5 μm より小さい粒子径では破壊は抑えられるものの、膜厚が薄くなり耐熱性に乏しくなることがある。

本発明の第1～第4の蓄熱材マイクロカプセルは、分散媒体に分散させた状態、通常は水分散液の状態で作製され、この分散液（スラリー）のまま使用することができる他、スプレードライヤー、ドラムドライヤー、フリーズドライヤー、フィルタープレスなどの各種乾燥装置・脱水装置を用いて、媒体の水を蒸発・脱水・乾燥させて、蓄熱材マイクロカプセルからなる粉体や固形体等の形態にすることもできる。さらに、上記粉体や固形体に必要な応じてバインダー等を加えて、押出し造粒、転動造粒、攪拌造粒など各種造粒法を用いて造粒することで粒径を大きくし、扱いやすくした造粒体の形態にして使用することもできる。本明細書においては、これら粉体、固形体および造粒体等の総称として蓄熱材マイクロカプセル固形物と呼ぶことにする。蓄熱材マイクロカプセル固形物の形状としては球状、楕円形、立方体、直方体、円柱状、円錐状、円盤状、俵状、桿状、正多面体、星形、筒型等如何なる形状でも良い。

本発明の第1～第4の蓄熱材マイクロカプセルを利用する方法としては、ある特定の温度域で蓄熱材マイクロカプセルを加温することで、その内部に潜熱を蓄熱させ、しかるべき後に蓄熱材マイクロカプセルを放冷することで、その内部に蓄えていた潜熱を放熱させる方法などを挙げることができる。利用する用途により、蓄熱時の温度上昇抑制効果を利用したり、放熱時の温度低下抑制効果を利用したり、あるいはその両方を利用したりすることができる。その際の蓄熱させる温度域と放熱させる温度域とは、ほぼ同じ温度域に設定することも可能であるし、異なる温度域に設定することも可能である。本発明の第1～第4の蓄熱材マイクロカプセルは、被服材料や寝具などの繊維加工物、マイクロ波照射により加熱および蓄熱する保温材、燃料電池や焼却炉などの廃熱利用設備、電子部品やガス吸着剤などの過熱抑制材および／または過冷抑制材に加え、建築材料、建築物の躯体蓄熱・空間充填式空調、床暖房用、空調用途、道路や橋梁などの土木用材料、産業用および農業用保温材料、家庭用品、健康用品、医療用材料など様々な利用分野に応用できる。一般的には、蓄熱させる温度域と放熱させる温度域との温度差を

小さくして用いる。

次に、蓄熱させる温度域と放熱させる温度域とが異なる場合、つまり、マイクロカプセルに内包される蓄熱材の融解温度と凝固温度との差が 5°C 以上である本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルを利用する方法について説明する。

まず、被服材料や寝具などの繊維加工物として利用する例について説明する。本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルを付与した繊維加工物は、人体に快適な温熱感や冷涼感を与えることができる。繊維加工物に蓄熱材マイクロカプセルを付与する方法としては、繊維加工物に塗工又は含浸する方法あるいは繊維中に練り込む方法等を挙げることができる。繊維の具体例としては、綿、麻、絹、羊毛などの天然繊維、再生繊維としてのレーヨン、キュプラ、半合成繊維としてのアセテート、トリアセテート、プロミックス、合成繊維としてのナイロン、アクリル、ビニロン、ビニリデン、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、フェノール系などの繊維などを挙げることができる。繊維加工物の具体例としては、前記繊維の編物、織物、不織布等の布帛、これら布帛の縫製物などを挙げることができる。また、蓄熱材マイクロカプセルを通気性のある布帛に充填して、被服材料や寝具として用いることもできる。

本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルを利用した繊維加工物において、蓄熱材の融解温度と凝固温度との差を 5°C 以上にすることによって、吸熱した熱エネルギーを、吸熱した時の温度よりも低い温度で放熱することができ、快適な着心地を確保することができるようになる。

(繊維加工物例1)

蓄熱材の融解温度を 32°C に、凝固温度を 26°C に設定した蓄熱材マイクロカプセルを加工した上着を着用して、室内温度 24°C の室内に1時間いた（この時は蓄熱材マイクロカプセル内部の蓄熱材は全て凝固している）後、外気温 35°C の屋外に出る。そうすると、外気温によって上着の温度は上昇していくが、蓄熱材の融解温度の 32°C になると、外気から供給される熱エネルギーは蓄熱材が融解するのに費やされるために、蓄熱材の全量が融解しきるまで 32°C に保持される。その間、その上着を着用している人間は、快適な冷涼感を感じることができる。蓄熱材の全量が融解しきると上着の温度も 32°C よりも高くなっていく。

次に、再び室内温度 24℃の室内に戻ると、上着は蓄熱材の凝固温度の 26℃までは迅速に温度低下するので、その上着を着用している人間はここでも快適な冷涼感を感じることが可能となる。上着の温度が 26℃まで低下すると、蓄熱材マイクロカプセル内部に蓄えられていた熱エネルギーが放散され、26℃を維持する。熱エネルギーの放散が全て終わり、蓄熱材の全量が凝固しきると上着の温度は 26℃よりも低下する。この間、上着を着用している人間は、快適な冷涼感を維持することができる。

蓄熱材の融解温度を 32℃に、凝固温度を 31℃に設定した蓄熱材マイクロカプセルを加工した上着を着用して、上記と同様に室内→屋外→室内と出入りしたとすると、室内から屋外に出た際には上記と同様の冷涼感は得られるものの、再び屋外から室内に戻った際には、上着は蓄熱材の凝固温度の 31℃で温度低下が止まって、蓄熱材マイクロカプセル内部に蓄えられていた熱エネルギーが 31℃で放散されるので、不快な蒸し暑さを感じてしまうことになる。

(繊維加工物例 2)

蓄熱材の融解温度を 18℃に、凝固温度を 10℃に設定した蓄熱材マイクロカプセルを加工したジャンパーを着用して、室内温度 21℃の室内に 1 時間いた（この時は蓄熱材マイクロカプセル内部の蓄熱材は全て融解している）後、外気温 5℃の屋外に出る。そうすると、外気温によってジャンパーの温度は低下していくが、蓄熱材の凝固温度の 10℃になると、蓄熱材マイクロカプセル内部に蓄えられていた熱エネルギーが放散され始めるために、蓄熱材の全量が凝固しきるまで 10℃に保持される。その間、そのジャンパーを着用している人間は、外気温が 5℃であるにも拘わらず、ジャンパーの温度は 10℃のままであるので、快適な保温感を感じることができる。蓄熱材の全量が凝固しきるとジャンパーの温度も 10℃よりも低くなっていく。

次に、再び室内温度 20℃の室内に戻ると、ジャンパーは蓄熱材の融解温度である 18℃までは迅速に温度上昇するので、そのジャンパーを着用している人間はここでも快適な温熱感を感じることが可能となる。ジャンパーの温度が 18℃まで上昇すると、室内空気から供給される熱エネルギーは蓄熱材が融解するのに費やされ、18℃を維持する。熱エネルギーの吸収が全て終わり、蓄熱材の全量が融解しきると、ジャンパーの温度は 18℃よりも上昇する。その間、そのジャンパーを着用している人間は何らの不快

感を感じずにいることができる。

これに対して、蓄熱材の融解温度を 12°C に、凝固温度を 10°C に設定した蓄熱材マイクロカプセルを加工したジャンパーを着用して、上記と同様に室内→屋外→室内と出入りしたとすると、室内から屋外に出た際には上記と同様の保温感は得られるものの、再び屋外から室内に戻った際には、ジャンパーは蓄熱材の融解温度である 12°C で温度上昇が止まって、室内空気から供給される熱エネルギーは蓄熱材が融解するのに費やされ、その間はジャンパーの温度は 12°C に留まる。ゆえに、それを着用している人間は不快な肌寒さを感じてしまうことになる。

次に、本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルをマイクロ波照射により加熱および蓄熱する保温材に利用する方法について説明する。マイクロ波照射により加熱および蓄熱する保温材とは、例えば特開2001-303032号公報や特開2005-179458号公報に記載されているように、シリカゲル等の吸水性化合物あるいは極性構造を有する化合物と蓄熱材マイクロカプセルの固形物との混合物またはこれを適当な包材に充填したものである。マイクロ波を照射することにより吸水性化合物あるいは極性構造を有する化合物が発熱して、その熱が直接または間接的に接触している蓄熱材マイクロカプセルの固形物に伝熱され蓄熱が可能となる。

蓄熱材の融解温度を 70°C に、凝固温度を 50°C に設定した蓄熱材マイクロカプセル固形物を、マイクロ波照射により加熱および蓄熱する保温材に用いるとする。電子レンジ等でマイクロ波を照射すると、吸水性化合物から発せられた熱が蓄熱材マイクロカプセル固形物に伝熱される。蓄熱材マイクロカプセル固形物の温度は融解温度である 70°C までは急激に上昇して、顕熱が蓄熱される。 70°C になると蓄熱材が融解して潜熱が蓄熱される。マイクロ波照射をやめると、まずは吸水性化合物と蓄熱材マイクロカプセル固形物に蓄熱された顕熱が放熱される。凝固温度の 50°C までは比較的短時間に低下するので、使用する人間は熱すぎるといふ不快感を感じることはほとんどない。次に 50°C になると蓄熱材マイクロカプセル固形物中の蓄熱材に蓄熱されていた潜熱が放熱され、使用する人間は快適な温熱感を長時間得ることができる。

これに対して、蓄熱材の融解温度を 70°C に、凝固温度を 68°C に設定した蓄熱材マイクロカプセル固形物をマイクロ波照射により加熱および蓄熱する保温材に用いたとす

ると、加熱時には特に問題はないが、加熱後の使用の段階では68℃にて蓄熱材マイクロカプセル固形物中の蓄熱材に蓄熱されていた潜熱が放熱される。68℃が長時間続くので使用する人間は熱すぎるといふ不快感を感じてしまうことになる。

本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルは、廃熱利用設備に利用することもできる。蓄熱材マイクロカプセルを用いる廃熱利用設備とは、例えば、燃料電池の廃熱を利用した燃料電池給湯コジェネレーションシステムや、焼却炉などの燃焼熱を回収利用する給湯システムなどを挙げることができる。燃料電池給湯コジェネレーションシステムにおいては、改質器と燃料電池に熱交換装置を設け、この熱交換装置から配管を介して蓄熱タンクを接続し、その配管内と蓄熱タンク内に、蓄熱材マイクロカプセルを分散媒体に分散させた熱媒流体を充填して循環させることで、熱交換装置で回収した改質器や燃料電池の廃熱を蓄熱タンクに高容量で蓄熱しておくことができる。蓄熱タンクに給水配管システムを接続することで、必要に応じてお湯を供給することができる。

蓄熱材の融解温度を85℃に、凝固温度を60℃に設定した蓄熱材マイクロカプセルを燃料電池の廃熱を利用した燃料電池給湯コジェネレーションシステムに用いるとする。燃料電池を高効率に運転させるにはある程度の高温の方が有利であり、その温度域である85℃で蓄熱材が融解することにより蓄熱材マイクロカプセルに廃熱を回収し、潜熱として蓄熱させることができる。一方、蓄熱材マイクロカプセルに潜熱として蓄熱された熱エネルギーの放熱は、蓄熱材が凝固する60℃で行われるので、お湯を使用する適温に近い温度で熱を取り出すことができる。

これに対して、蓄熱材の融解温度を85℃に、凝固温度を80℃に設定した蓄熱材マイクロカプセルを用いたとすると、廃熱を回収し、潜熱として蓄熱させる際には特段の問題はないが、潜熱として蓄熱された熱エネルギーを放熱させる際には、80℃で放熱が起こるので、高温の湯の取り扱いに注意を要したり、潜熱分を放熱し切ると80℃から急激にお湯の温度が低下してしまうので、温度変動の小さな湯を安定的に供給するのが困難になってしまうことになる。

本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルは過熱抑制材および／または過冷抑制材に利用することもできる。過熱とは、設定した温度以上に達すると不具合が生じる現象全てを意味する。過冷とは、設定した温度以下に達すると不具合が生じる現象全てを意味す

る。具体的には、コンピューター等の電子機器内の制御素子などの電子部品の発熱抑制、道路の日射による発熱抑制等が挙げられる。

ガス吸着剤の吸着熱による温度上昇に伴う性能低下や脱着熱による温度低下に伴う性能低下を抑える手段として、本発明の第2の蓄熱材マイクロカプセルをガス吸着剤近傍に配置し、固着させておく利用方法も好ましい応用例として挙げられる。ガス吸着剤としては、活性炭、ゼオライト、シリカゲル、有機金属錯体などが挙げられる。吸着対象のガスとしては、メタンなどの天然ガス系、プロパンやブタンなどの石油ガス系、水素、一酸化炭素や二酸化炭素、酸素、窒素、臭気性ガス、酸性ガス、塩基性ガス、有機溶剤ガスなどが挙げられる。

蓄熱材の融解温度を34℃に、凝固温度を18℃に設定した蓄熱材マイクロカプセルを固着加工したガス吸着剤に対して、気温25℃の環境にて有機溶剤ガスを吸着させた場合、ガス吸着剤への吸着熱によってガス吸着剤の温度は上昇していくが、蓄熱材の融解温度の34℃になると、吸着熱は蓄熱材が融解するのに費やされるために、蓄熱材の全量が融解しきるまで34℃に保持される。そのため、温度上昇による吸着効率の低下を抑制することができる。蓄熱材の全量が融解しきると、ガス吸着剤の温度は34℃よりも高くなっていくが、蓄熱材が融解するのに熱エネルギーが費やされた分だけ温度上昇は遅延されて、吸着効率の低下が抑制されることになる。

次に、同じく気温25℃の環境で有機溶剤ガスを脱着させる工程になると、ガス吸着剤からの脱着熱によってガス吸着剤の温度は低下していく。蓄熱材の凝固温度の18℃になると、蓄熱材マイクロカプセル内部に蓄えられていた熱エネルギーが放散されるために、蓄熱材の全量が凝固しきるまで18℃に保持される。この温度低下抑制現象は、蓄熱材の凝固に伴う放熱作用と25℃の気温による加温作用との両者が相まってもたらす効果であり、そのために温度低下による脱着効率の低下を抑制することができる。蓄熱材の全量が凝固しきるとガス吸着剤の温度は18℃より低くなっていくが、蓄熱材が凝固する際に放熱された熱エネルギーの分だけ温度低下は遅延されて、脱着効率の低下が抑制されることになる。さらに、吸着／脱着の工程が繰り返されても、この効果は反復して発現する。

これに対して、蓄熱材の融解温度を34℃に、凝固温度を32℃に設定した蓄熱材マ

マイクロカプセルを用いたガス吸着剤を気温 25℃の環境で使用すると、有機溶剤ガス吸着工程では、上記と同様に温度上昇による吸着効率の低下を抑制することができる。しかし、有機溶剤ガス脱着工程では、蓄熱材マイクロカプセル中の蓄熱材の凝固温度が気温よりも高いために、まず蓄熱材マイクロカプセルの放熱が先に起こる。したがって、有機溶剤ガスを脱着する際の温度低下には、蓄熱材マイクロカプセルの潜熱を有効利用することができなくなってしまう。

実施例

以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明する。実施例中の部数や百分率は特にことわりがない限り質量基準であり、また、以下の実施例および比較例における、蓄熱材の融解温度、凝固温度、融解熱量および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセル熱減率および熱履歴耐久性は以下の方法で測定したものである。

[蓄熱材の融解温度、凝固温度、融解熱量]

マイクロカプセルに内包された状態における、蓄熱材の融解温度、凝固温度、融解熱量を、示差走査熱量計（米国パーキンエルマー社製DSC-7型）を用いて、蓄熱材マイクロカプセルのサンプル量 2 ± 0.2 mg、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ および降温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した。昇温時におけるマイクロカプセル中の蓄熱材の融解挙動に起因する、熱容量曲線の吸熱ピークの立ち上がりのオンセット（ベースラインと吸熱曲線の接線との交点）温度を蓄熱材の融解温度とし、降温時におけるマイクロカプセル中の蓄熱材の凝固挙動に起因する、熱容量曲線の放熱ピークの立ち上がりのオンセット（ベースラインと放熱曲線の接線との交点）温度を蓄熱材の凝固温度とし、昇温時における熱容量曲線の吸熱ピークとベースラインとの差の積分値を蓄熱材の融解熱量とした。また、比較のため、マイクロカプセルに内包する前の蓄熱材についても、適宜上記と同様の条件にて融解温度（融点）と凝固温度とを測定し、融解温度と凝固温度との差を求めた。

[温度差変化率]

マイクロカプセルに内包した状態で蓄熱材の融解と凝固を300回繰り返す、その300回繰り返した後の蓄熱材の融解温度と凝固温度との差（ ΔT_2 ）と、初期の蓄熱材の融解温度と凝固温度との差（ ΔT_1 ）の変化分（ $(\Delta T_1 - \Delta T_2)$ の絶対値）を、

初期の蓄熱材の融解温度と凝固温度との差 (ΔT_1) で除した値の百分率を温度差変化率としている。すなわち、温度差変化率 (%) = $(|\Delta T_1 - \Delta T_2|) / \Delta T_1 \times 100$ にて算出される。この温度差変化率の値が小さいほど、蓄熱材の融解温度と凝固温度との差が経時的に変化しにくく、蓄熱材マイクロカプセルの繰り返し安定性が優れていることを示す。

[熱減率]

蓄熱材マイクロカプセルの分散液を 2 g 採取し、100°C で 2 時間加熱して媒体の水を蒸発させて得られた乾固物の質量 W_1 を測定し、さらに 200°C で 3 時間加熱処理した後の質量 W_2 を測定した際の、質量減少量 ($W_1 - W_2$) を加熱処理前の質量 W_1 で除した値の百分率を熱減率としている。すなわち、熱減率 (%) = $(W_1 - W_2) / W_1 \times 100$ にて算出される。この熱減率の値が小さいほど蓄熱材マイクロカプセルの耐熱性が優れていることを示し、逆にこの熱減率の値が大きいほど蓄熱材マイクロカプセルの耐熱性が劣ることを示す。

[熱履歴耐久性]

蓄熱材マイクロカプセルの分散液を 5 g 採取して 100°C で 2 時間加熱することで媒体の水を蒸発させて得られた乾固物を、温度制御が可能な恒温槽中に入れ、相変化温度を挟む温度域である -10°C から 60°C まで温度変化させ、これを 300 回繰り返した後の蓄熱量を測定して、温度変化を与える前の蓄熱量との比を熱履歴耐久性とした。1 回の温度変化は、昇温に 1 時間、60°C で 30 分保持、降温に 1 時間、-10°C で 30 分保持のサイクルである。実施例 125 ~ 128 については、上記温度域を 20°C から 90°C までとし、昇温に 1 時間、90°C で 30 分保持、降温に 1 時間、20°C で 30 分保持を 1 サイクルとした。数値が大きいほど温度変化を与えた後での蓄熱量の保持性に優れていることを示す。なお、蓄熱量は示差走査熱量計で測定される融解熱量より求めた。

(実施例 1)

pH を 4.5 に調整した 5% のスチレン-無水マレイン酸共重合体のナトリウム塩水溶液 100 部の中に、一般式 (I) で表される化合物に対応するパルミチン酸ヘキサデシル [一般式 (I) で表される化合物で R^1 が炭素数 15 のペンタデシル基、 R^2 が炭素

数16のヘキサデシル基である化合物]80部を激しく攪拌しながら添加し、平均粒子径が $3.0\mu\text{m}$ になるまで乳化を行なった。なお、ここで用いたパルミチン酸ヘキサデシルは、純度が96%で、酸価が0.3、水酸基価が1.0であった。次にメラミン8部と37%ホルムアルデヒド水溶液11部および水20部を混合し、これをpH8に調整し、約80°Cでメラミン-ホルマリン初期縮合物水溶液を調製した。この全量を上記乳化液に添加し75°Cで3時間加熱攪拌を施してカプセル化反応を行なった後、この分散液のpHを9に調整してカプセル化を終了した。低粘度で分散安定性が良好な、インサイチュー重合法によるメラミン-ホルマリン樹脂被膜の蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径は $3.2\mu\text{m}$ 、蓄熱材の融解温度および凝固温度は、それぞれ51°C、22°Cであり、初期の融解温度-凝固温度の差は29°C、温度差変化率は2%であった。また、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率は3%であった。

(実施例2-11)

実施例1におけるパルミチン酸ヘキサデシルに代えて、表1に示した化合物を用いた以外は実施例1と全く同様の操作でインサイチュー重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度-凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表1に示した。

(実施例12-16)

実施例1において、乳化の段階の平均粒子径を、それぞれ $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.08\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 、 $6.1\mu\text{m}$ 、 $9.1\mu\text{m}$ にした以外は実施例1と全く同様の操作でインサイチュー重合法によって、実施例12~16の蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度-凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表1に示した。

(実施例17)

尿素5.3部とレゾルシン0.5部を溶解し、pHを3.0に調整した5%のエチレン-無水マレイン酸共重合体のナトリウム塩水溶液100部中に、一般式(I)で表さ

れる化合物に対応するミリスチン酸ドデシル〔一般式（I）で表される化合物でR¹が炭素数13のトリデシル基、R²が炭素数12のドデシル基である化合物〕80部を激しく攪拌しながら添加し、平均粒子径が1.9 μmになるまで乳化を行なった。なお、ここで用いたミリスチン酸ドデシルは、純度が93%で、酸価が0.7、水酸基価が2.3であった。次にこの乳化液に37%ホルムアルデヒド水溶液14.5部と水20部を添加し60℃で2時間加熱攪拌を施してカプセル化反応を行なった後、この分散液のpHを9に調整してカプセル化を終了した。低粘度で分散安定性が良好な、インサイチュー重合法による尿素ホルマリン樹脂被膜のマイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表1に示した。

（実施例18－19）

実施例17において、乳化の段階の平均粒子径を、それぞれ3.3 μm、5.0 μmにした以外は実施例17と全く同様の操作でインサイチュー重合法によって、実施例18および19の蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表1に示した。

（実施例20）

pHを4.5に調整した5%のスチレン－無水マレイン酸共重合体の水溶液100部の中に、一般式（I）で表される化合物に対応するミリスチン酸テトラデシル〔一般式（I）で表される化合物でR¹が炭素数13のトリデシル基、R²が炭素数14のテトラデシル基である化合物〕80部を激しく攪拌しながら添加し、平均粒子径が3.4 μmになるまで乳化を行なった。なお、ここで用いたミリスチン酸テトラデシルは、純度が97%で、酸価が0.2、水酸基価が0.3であった。次にメラミン8部と37%ホルムアルデヒド水溶液11部および水20部を混合し、これをpH8に調整し、約80℃でメラミン－ホルマリン初期縮合物水溶液を調製した。この全量を上記乳化液に添加し75℃で3時間加熱攪拌を施してカプセル化反応を行なった後、この分散液のpHを9に調整してカプセル化を終了した。低粘度で分散安定性が良好な、インサイチュー重

法によるメラミン-ホルマリン樹脂被膜の蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度-凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表1に示した。

(実施例21)

実施例1におけるパルミチン酸ヘキサデシルに代えて、純度が96%で、酸価が0.4、水酸基価が1.1であるステアリン酸ヘキサコシル〔一般式(I)で表される化合物でR¹が炭素数17のヘプタデシル基、R²が炭素数26のヘキサコシル基である化合物〕を用いた以外は実施例1と全く同様の操作でインサイチュー重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度-凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表1に示した。

次に、この蓄熱材マイクロカプセルの分散液をスプレードライにより噴霧乾燥し、蓄熱材マイクロカプセルの粉体を得た。さらに、得られた蓄熱材マイクロカプセル粉体100質量部に、結着剤としてエチレン-酢酸ビニル共重合体のラテックス(固形分濃度40質量%)25質量部と適当量の添加水を加えて混合した後、押出式造粒装置により押出成型を行い、100℃で乾燥させて、短径方向平均径が2.1mm、長径方向平均径が4.0mmの蓄熱材マイクロカプセルの造粒体を得た。

(実施例22)

実施例1におけるパルミチン酸ヘキサデシルに代えて、純度が95%で、酸価が0.4、水酸基価が1.3であるステアリン酸トリアコンチル〔一般式(I)で表される化合物でR¹が炭素数17のヘプタデシル基、R²が炭素数30のトリアコンチル基である化合物〕を用いた以外は実施例1と全く同様の操作でインサイチュー重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度-凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表1に示した。

(実施例23)

実施例1におけるパルミチン酸ヘキサデシルに代えて、純度が96%で、酸価が0.

3、水酸基価が0.8であるラウリン酸テトラデシル〔一般式(I)で表される化合物でR¹が炭素数11のウンデシル基、R²が炭素数14のテトラデシル基である化合物〕を用いた以外は実施例1と全く同様の操作でインサイチュー重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表1に示した。

次に、この蓄熱材マイクロカプセルの分散液をスプレードライにより噴霧乾燥し、平均粒径100 μmの蓄熱材マイクロカプセルの粉体を得た。

(実施例24)

実施例1におけるパルミチン酸ヘキサデシルに代えて、純度が86%で、酸価が6、水酸基価が12であるパルミチン酸ヘキサデシルを用いた以外は実施例1と全く同様の操作でインサイチュー重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表1に示した。

(実施例25)

pHを4.5に調整した5%のスチレン－無水マレイン酸共重合体のナトリウム塩水溶液100部の中に、蓄熱材としてのパルミチン酸ヘキサデシル80部に過冷却防止剤としてのN－ステアリルエルカ酸アミド0.8部を混合した混合物を激しく攪拌しながら添加し、平均粒子径が3.0 μmになるまで乳化を行なった。なお、ここで用いたパルミチン酸ヘキサデシルは、純度が86%で、酸価が1.6、水酸基価が4.2であった。次にメラミン8部と37%ホルムアルデヒド水溶液11部および水20部を混合し、これをpH8に調整し、約80℃でメラミン－ホルマリン初期縮合物水溶液を調製した。この全量を上記乳化液に添加し75℃で3時間加熱攪拌を施してカプセル化反応を行なった後、この分散液のpHを9に調整してカプセル化を終了した。低粘度で分散安定性が良好な、インサイチュー重合法によるメラミン－ホルマリン樹脂被膜の蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率

、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表1に示した。

(実施例26)

実施例19におけるミリスチン酸ドデシルに代えて、純度が77%で、酸価が8、水酸基価が14であるミリスチン酸ドデシルを用いた以外は実施例19と全く同様の操作でインサイチュー重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表1に示した。

(実施例27)

実施例21におけるステアリン酸ヘキサコシルに代えて、純度が81%で、酸価が8、水酸基価が13であるステアリン酸ヘキサコシルを用いた以外は実施例21と全く同様の操作でインサイチュー重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表1に示した。

次に、実施例21と全く同様の操作で、蓄熱材マイクロカプセルの粉体を經由して、短径方向平均径が2.1mm、長径方向平均径が4.0mmの蓄熱材マイクロカプセルの造粒体を得た。

(実施例28)

実施例22におけるステアリン酸トリアコンチルに代えて、純度が78%で、酸価が7、水酸基価が14であるステアリン酸トリアコンチルを用いた以外は実施例22と全く同様の操作でインサイチュー重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表1に示した。

(比較例1)

実施例23におけるラウリン酸テトラデシルに代えて、純度が85%で、酸価が12、水酸基価が9であるラウリン酸テトラデシルを用いた以外は実施例23と全く同様の操作でインサイチュー重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱

材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表1に示した。

次に、実施例23と全く同様の操作で、平均粒径100 μ mの蓄熱材マイクロカプセルの粉体を得た。

〈評価A〉被服材料における評価

実施例19および実施例26で得られた蓄熱材マイクロカプセルの分散液をそれぞれ用いて、180g/m²のレーヨン繊維布帛にマイクロカプセルを固形質量で30g/m²になる様にニップコーターを用いて含浸処理を施し、その後乾燥処理して、蓄熱性を有する被服材料に加工し、更に大人用上着にそれぞれ縫製した。成人男性5人に木綿製の下着を着せ、その上にこれらの蓄熱材マイクロカプセルを付与した上着を着せ、体感温度感覚を観測した。

まず、室内温度24 $^{\circ}$ Cの室内に1時間安静に着席させた後、真夏の炎天下を模した35 $^{\circ}$ Cの雰囲気下に移動した後の体感温度感覚の結果について述べる。比較として蓄熱材マイクロカプセルを全く加工していない同様の衣服を用いて測定を行った際には、約5分で3人目が暑苦しいと感じ始めたのに対して、実施例19の蓄熱材マイクロカプセルを加工した衣服を身につけて同様の測定を行った場合には約18分後に3人目が暑苦しいと感じ出し、実施例19の蓄熱材マイクロカプセルを加工した衣服では明らかに快適さが持続する時間が長くなることが分かった。

また、実施例26の蓄熱材マイクロカプセルを用いた場合には、約17分後に3人目が暑苦しいと感じ出し、この時点では実施例19のものとほとんど差がない結果であった。

次に、35 $^{\circ}$ Cの雰囲気下に移動してから40分が経過した後、再びに室内温度24 $^{\circ}$ Cの室内に戻った際の体感温度感覚の結果について述べる。実施例19の蓄熱材マイクロカプセルを加工した衣服の場合には、室内温度24 $^{\circ}$ Cの室内に戻った際に5人とも直ちに冷涼感を感じ、暑苦しさを感ずる者はなかった。このように、融解温度と凝固温度との差が5 $^{\circ}$ C以上である実施例19の蓄熱材マイクロカプセルを加工した衣服では、いわゆる暑い環境から適温の環境に戻っても、蓄熱材の凝固温度の26 $^{\circ}$ Cまでは迅速に温度

低下し、かつ蓄熱材の凝固に伴う放熱は26℃で起こるので衣服からの放熱を感じることはなく、快適さを直ちに感じることができる。

これに対して、実施例26の蓄熱材マイクロカプセルを用いた場合には、室内温度24℃の室内に戻った際の直後には5人とも暑苦しさを感じ、約14分後に3人目がようやく冷涼感を感じ出した。このように、融解温度と凝固温度との差が2℃である実施例26の蓄熱材マイクロカプセルを加工した衣服では、いわゆる暑い環境から適温の環境に戻っても、蓄熱材の凝固温度の30℃にて温度低下が止まるので、室内温度が24℃であるにも拘わらず、それを着用している人間は衣服から不快な蒸し暑さを感じてしまう結果となった。

〈評価B〉 マイクロ波照射型保温材における評価

実施例21および実施例27で得られた蓄熱材マイクロカプセルの造粒体をそれぞれ用いて、蓄熱材マイクロカプセル造粒体30質量部と粒径2mmのシリカゲル粒子70質量部とを混合し、木綿製の袋に700gを充填してマイクロ波照射型保温材をそれぞれ得た。これらの保温材を家庭用の電子レンジ（高周波出力＝500W）を用いて2分間加熱を行って電子レンジから取り出して使用した際の体感温度感覚を観測した。

融解温度と凝固温度との差が21℃である実施例21の蓄熱材マイクロカプセルを用いた場合は、取り出し初期は60℃以上の温度を示して強めの温熱感を実感でき、取り出しの約5分後には52℃になって快適な温熱感を実感できるようになった。その後、心地よい温度域である45℃以上の温度が取り出しから約70分間持続し、長時間快適な暖かさを持続するものとなった。

これに対して、融解温度と凝固温度との差が3℃である実施例27の蓄熱材マイクロカプセルを用いた場合には、取り出し初期は70℃以上の温度を示して強烈な温熱感を示し、取り出しの約20分後になっても65℃以上の強い温熱感を示し、快適な使用感を得られるものではなかった。

〈評価C〉 燃料電池給湯コジェネレーションシステムにおける評価

実施例22および実施例28で得られた蓄熱材マイクロカプセルの分散液をそれぞれ用いて、燃料電池給湯コジェネレーションシステムにおける評価を行った。燃料電池給湯コジェネレーションシステムにおいて、改質器と燃料電池に熱交換装置を設け、この

熱交換装置から配管を介して蓄熱タンクを接続し、その配管内と蓄熱タンク内に、これらの蓄熱材マイクロカプセルの分散液を充填して循環させ、熱交換装置で回収した改質器や燃料電池の廃熱を蓄熱タンクに2時間蓄熱した後、蓄熱タンクに接続した給水配管系統からお湯を取り出した際のお湯の温度を観測した。

融解温度と凝固温度との差が23℃である実施例22の蓄熱材マイクロカプセルを用いた場合は、約55℃以上のお湯を温度変動小さく安定に供給することができた。

これに対して、融解温度と凝固温度との差が4℃である実施例28の蓄熱材マイクロカプセルを用いた場合には、初期は約70℃の高温のお湯が出てきたが、やがて温度が急激に下がり始めてしまい、お湯を温度変動小さく安定に供給するのが困難であった。

〈評価D〉 ガス吸着剤における評価

実施例23および比較例1で得られた蓄熱材マイクロカプセルの粉体をそれぞれ用いて、マイクロカプセル粉体30部と平均粒径1.2mmの活性炭100部とを混合し、蓄熱材複合吸着剤をそれぞれ得た。気温25℃の環境下にて、これらの蓄熱材複合吸着剤にメタンガス（供給ガス温度=25℃）を供給して、ガスの圧力を1MPaと0.1MPaとを交互に繰り返してガスの吸着と脱着を9回繰り返した後の、10回目の吸着量と脱着量を測定して、その差を有効吸着容量として算出した。

融解温度と凝固温度との差が18℃である実施例23の蓄熱材マイクロカプセルを用いた場合は、有効吸着容量は蓄熱材複合吸着剤1gあたり59mgとなり、良好な結果が得られた。

これに対して、融解温度と凝固温度との差が3℃である比較例1の蓄熱材マイクロカプセルを用いた場合には、有効吸着容量は蓄熱材複合吸着剤1gあたり51mgとなり、実施例23の蓄熱材マイクロカプセルを用いたものと比較して劣る結果となった。これは、蓄熱材マイクロカプセルの凝固温度が33℃であることから、吸着時に吸着熱として発生して蓄熱材マイクロカプセルに吸収した熱エネルギーを気温25℃の環境下では脱着前に放出してしまうので、脱着時の温度低下抑制に有効に寄与する熱エネルギーが減ってしまい、実施例23のものとは比べて脱着効率が低下したことによるものと考えられる。

表 1

実施例	化合物名	蓄熱材			粒子径 (μm)	融解温度 ($^{\circ}\text{C}$)	凝固温度 ($^{\circ}\text{C}$)	融解温度 凝固温度 の差 ($^{\circ}\text{C}$)	温度差 変化率 (%)	熱減率 (%)
		純度 (%)	酸価 (mgKOH/g)	水酸基価 (mgKOH/g)						
1	パルミチン酸 ヘキサデシル	96	0.3	1.0	3.2	51	22	29	2	3
2		93	0.3	1.0	3.2	51	34	17	4	3
3		87	0.3	1.0	3.2	51	43	8	6	3
4		96	0.8	1.0	3.2	51	35	16	5	3
5		96	1.5	1.0	3.2	51	44	7	14	4
6		96	0.3	2.2	3.2	51	32	19	5	3
7		96	0.3	4.1	3.2	51	42	9	11	4
8		87	0.3	4.1	3.2	51	44	7	13	5
9		87	0.8	4.1	3.2	51	45	6	16	5
10		87	1.5	1.0	3.2	51	46	5	16	6
11		96	1.5	4.1	3.2	51	46	5	17	6
12		96	0.3	1.0	0.05	51	10	41	2	24
13		96	0.3	1.0	0.08	51	18	33	2	17
14		96	0.3	1.0	0.2	51	19	32	2	8
15		96	0.3	1.0	6.3	51	36	15	3	2
16		96	0.3	1.0	9.4	51	43	8	4	1
17	ミリスチン酸 ドデシル	93	0.7	2.3	2.1	32	12	20	8	6
18		93	0.7	2.3	3.5	32	20	12	9	5
19		93	0.7	2.3	5.2	32	26	6	10	4
20	ミリスチン酸 テトラデシル	97	0.2	0.3	3.6	39	13	26	2	3
21	ステアリン酸 ヘキサコシル	96	0.4	1.1	3.2	73	52	21	2	3
22	ステアリン酸 トリアコンチル	95	0.4	1.3	3.2	78	55	23	3	3
23	ラウリン酸 テトラデシル	96	0.3	0.8	3.2	36	18	18	2	4
24	パルミチン酸 ヘキサデシル	86	6	12	3.2	51	48	3	23	15
25	86	1.6	4.2	3.2	51	49	2	12	5	
26	ミリスチン酸 ドデシル	77	8	14	5.2	32	30	2	28	19
27	ステアリン酸 ヘキサコシル	81	8	13	3.2	73	70	3	24	17
28	ステアリン酸 トリアコンチル	78	7	14	3.2	78	74	4	27	16
比較例 1	ラウリン酸 テトラデシル	85	12	9	3.2	36	33	3	26	19

(実施例 2 9)

パルミチン酸ヘキサデシル〔一般式 (I) で表される化合物で R^1 が炭素数 15 のペンタデシル基、 R^2 が炭素数 16 のヘキサデシル基である化合物〕 80 部に、多価イソシアネートとしてジシクロヘキシルメタン 4, 4-ジイソシアネート (住化バイエルウ

レタン(株)製、脂肪族イソシアネート、商品名デスモジュールW) 12部を溶解したものを、5%ポリビニルアルコール((株)クラレ製、商品名ポパールPVA-117)水溶液100部中に添加し、平均粒径が7.6 μ mになるまで室温で攪拌乳化を行った。なお、ここで用いたパルミチン酸ヘキサデシルは、純度が93%で、酸価が0.7、水酸基価が2.5であった。次にこの乳化液に3%ポリエーテル水溶液(旭電化工業(株)製、ポリエーテル、商品名アデカポリエーテルEDP-450)50部を添加した後、60 $^{\circ}$ Cで加熱と攪拌を2時間施した。低粘度で分散安定性が良好な、界面重合法によるポリウレタンウレア被膜を有する蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径は7.9 μ mであった。この蓄熱材の融解温度は51 $^{\circ}$ C、凝固温度は21 $^{\circ}$ C、初期の融解温度-凝固温度の差は30 $^{\circ}$ C、温度差変化率は3%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率は5%であった。

(実施例30-39)

実施例29におけるパルミチン酸ヘキサデシルに代えて、表2に示した蓄熱材を用いた以外は実施例29と全く同様の操作で界面重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度-凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表2に示した。

(実施例40-44)

実施例29において、乳化の段階の平均粒子径を、それぞれ0.05 μ m、0.08 μ m、0.2 μ m、17.0 μ m、22.1 μ mにした以外は、実施例29と全く同様の操作で界面重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度-凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表2に示した。

(実施例45)

ミリスチン酸ドデシル[一般式(I)で表される化合物でR¹が炭素数13のトリデシル基、R²が炭素数12のドデシル基である化合物]80部に、多価イソシアネートとしてポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(住化バイエルウレタン(株)製、芳香族イソシアネート、商品名44V20)8.5部を溶解したものを、5%ポリビ

ニルアルコール（株）クラレ製、商品名ポパール117）水溶液100部中に体積平均粒子径が4.7 μm になるまで室温で攪拌乳化を行った。なお、ここで用いたミリスチン酸ドデシルは、純度が84%で、酸価が2.2、水酸基価が8.0であった。次にこの乳化液に3%ジエチレントリアミン水溶液52部を添加した後、60 $^{\circ}\text{C}$ で加熱と攪拌を2時間施した。低粘度で分散安定性が良好な、界面重合法によるポリウレア被膜を有する蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表2に示した。

（実施例46－47）

実施例45において、乳化の段階の平均粒子径を、それぞれ10.6 μm 、13.6 μm にした以外は、実施例45と全く同様の操作で界面重合法によって、実施例46－47の蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表2に示した。

（実施例48）

パルミチン酸ヘキサデシル〔一般式（I）で表される化合物で R^1 が炭素数15のペンタデシル基、 R^2 が炭素数16のヘキサデシル基である化合物〕80部にメタクリル酸メチル9.5部とエチレングリコールジメタクリレート0.5部を溶解させ、これを75 $^{\circ}\text{C}$ の1%ポリビニルアルコール水溶液300部に入れ、強攪拌により乳化を行った。なお、ここで用いたパルミチン酸ヘキサデシルは、純度が93%で、酸価が0.7、水酸基価が2.5であった。次にこの乳化液の入った重合容器内を75 $^{\circ}\text{C}$ に保ちながら窒素雰囲気にした後、イオン交換水15部に溶解させた2,2'-アゾビス〔2-〔1-（2-ヒドロキシエチル）-2-イミダゾリン-2-イル〕プロパン〕ジハイドロクロライド0.4部を添加した。7時間後に重合を終了し、重合容器内を室温にまで冷却し、カプセル化を終了した。低粘度で分散安定性が良好な、ラジカル重合法によるポリメタクリル酸メチル被膜を有する蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表2に

示した。

(実施例 4 9)

実施例 2 9 におけるパルミチン酸ヘキサデシルに代えて、純度が 9 2 % で、酸価が 0 . 8、水酸基価が 2 . 7 であるステアリン酸ヘキサコシル〔一般式 (I) で表される化合物で R¹ が炭素数 1 7 のヘプタデシル基、R² が炭素数 2 6 のヘキサコシル基である化合物〕を用いた以外は実施例 2 9 と全く同様の操作で界面重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表 2 に示した。

次に、この蓄熱材マイクロカプセルの分散液をスプレードライにより噴霧乾燥し、蓄熱材マイクロカプセルの粉体を得た。さらに、得られた蓄熱材マイクロカプセル粉体 1 0 0 質量部に、結着剤としてエチレン－酢酸ビニル共重合体のラテックス（固形分濃度 4 0 質量%） 2 5 質量部と適当量の添加水を加えて混合した後、押出式造粒装置により押出成型を行い、1 0 0 °C で乾燥させて、短径方向平均径が 2 . 1 mm、長径方向平均径が 4 . 1 mm の蓄熱材マイクロカプセルの造粒体を得た。

(実施例 5 0)

実施例 2 9 におけるパルミチン酸ヘキサデシルに代えて、純度が 9 2 % で、酸価が 0 . 8、水酸基価が 2 . 8 であるステアリン酸トリアコンチル〔一般式 (I) で表される化合物で R¹ が炭素数 1 7 のヘプタデシル基、R² が炭素数 3 0 のトリアコンチル基である化合物〕を用いた以外は実施例 2 9 と全く同様の操作で界面重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表 2 に示した。

(実施例 5 1)

実施例 2 9 におけるパルミチン酸ヘキサデシルに代えて、純度が 9 3 % で、酸価が 0 . 6、水酸基価が 2 . 2 であるラウリン酸テトラデシル〔一般式 (I) で表される化合物で R¹ が炭素数 1 1 のウンデシル基、R² が炭素数 1 4 のテトラデシル基である化合物〕を用いた以外は実施例 2 9 と全く同様の操作で界面重合法による蓄熱材マイクロカプ

セルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表2に示した。

次に、この蓄熱材マイクロカプセルの分散液をスプレードライにより噴霧乾燥し、平均粒径100 μ mの蓄熱材マイクロカプセルの粉体を得た。

(実施例52)

実施例29におけるパルミチン酸ヘキサデシルに代えて、純度が73%で、酸価が7、水酸基価が20であるパルミチン酸ヘキサデシルを用いた以外は実施例29と全く同様の操作で界面重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表2に示した。

(実施例53)

パルミチン酸ヘキサデシル80部に過冷却防止剤としてのN-ステアリルエルカ酸アミド0.8部を混合した混合物に、多価イソシアネートとしてジシクロヘキシルメタン4,4-ジイソシアネート(住化バイエルウレタン(株)製、脂肪族イソシアネート、商品名デスモジュールW)12部を溶解したものを、5%ポリビニルアルコール((株)クラレ製、商品名ポパールPVA-117)水溶液100部中に添加し、平均粒径が7.6 μ mになるまで室温で攪拌乳化を行った。なお、ここで用いたパルミチン酸ヘキサデシルは、純度が73%で、酸価が4.2、水酸基価が13であった。次にこの乳化液に3%ポリエーテル水溶液(旭電化工業(株)製、ポリエーテル、商品名アデカポリエーテルEDP-450)50部を添加した後、60℃で加熱と攪拌を2時間施した。低粘度で分散安定性が良好な、界面重合法によるポリウレタンウレア被膜を有する蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表2に示した。

(比較例2)

実施例46におけるミリスチン酸ドデシルに代えて、純度が71%で、酸価が9、水酸基価が24であるミリスチン酸ドデシルを用いた以外は実施例46と全く同様の操作

で界面重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表2に示した。

(実施例54)

実施例49におけるステアリン酸ヘキサコシルに代えて、純度が78%で、酸価が7、水酸基価が20であるステアリン酸ヘキサコシルを用いた以外は実施例49と全く同様の操作で界面重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表2に示した。

次に、実施例49と全く同様の操作で、蓄熱材マイクロカプセルの粉体を經由して、短径方向平均径が2.1mm、長径方向平均径が4.1mmの蓄熱材マイクロカプセルの造粒体を得た。

(実施例55)

実施例50におけるステアリン酸トリアコンチルに代えて、純度が75%で、酸価が8、水酸基価が22であるステアリン酸トリアコンチルを用いた以外は実施例50と全く同様の操作で界面重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表2に示した。

(比較例3)

実施例51における라우リン酸テトラデシルに代えて、純度が77%で、酸価が10、水酸基価が18である라우リン酸テトラデシルを用いた以外は実施例51と全く同様の操作で界面重合法による蓄熱材マイクロカプセルを作製した。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、初期の融解温度－凝固温度の差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱減率を表2に示した。

次に、実施例51と全く同様の操作で、平均粒径100 μ mの蓄熱材マイクロカプセルの粉体を得た。

<評価A> 被服材料における評価

実施例47および比較例2で得られた蓄熱材マイクロカプセルの分散液をそれぞれ用

いて、 180 g/m^2 のレーヨン繊維布帛にマイクロカプセルの固形質量で 30 g/m^2 になる様にニップコーターを用いて含浸、乾燥処理を施して蓄熱性を有する被服材料に加工し更に大人用上着にそれぞれ縫製した。成人男性5人に木綿製の下着を着せ、その上にこれらの蓄熱材マイクロカプセルを付与した上着を着せ、体感温度感覚を観測した。

まず、室内温度 $24\text{ }^\circ\text{C}$ の室内に1時間安静に着席させた後、真夏の炎天下を模した $35\text{ }^\circ\text{C}$ の雰囲気下に移動した後の体感温度感覚の結果について述べる。比較として蓄熱材マイクロカプセルを全く加工していない同様の衣服を用いて測定を行った際には、約5分で3人目が暑苦しいと感じ始めたのに対して、実施例47の蓄熱材マイクロカプセルを加工した衣服を身につけて同様の測定を行った場合には約16分後に3人目が暑苦しいと感じ出し、実施例47の蓄熱材マイクロカプセルを加工した衣服では明らかに快適さが持続する時間が長くなることが分かった。

また、比較例2の蓄熱材マイクロカプセルを用いた場合には、約15分後に3人目が暑苦しいと感じ出し、この時点では実施例47のものとはほとんど差がない結果であった。

次に、 $35\text{ }^\circ\text{C}$ の雰囲気下に移動してから40分が経過した後、再びに室内温度 $24\text{ }^\circ\text{C}$ の室内に戻った際の体感温度感覚の結果について述べる。実施例47の蓄熱材マイクロカプセルを加工した衣服の場合には、室内温度 $24\text{ }^\circ\text{C}$ の室内に戻った際に5人とも直ちに冷涼感を感じ、暑苦しさを感ずる者はなかった。このように、融解温度と凝固温度との差が $6\text{ }^\circ\text{C}$ である実施例47の蓄熱材マイクロカプセルを加工した衣服では、いわゆる暑い環境から適温の環境に戻っても、蓄熱材の凝固温度の $26\text{ }^\circ\text{C}$ までは迅速に温度低下し、かつ蓄熱材の凝固に伴う放熱は $26\text{ }^\circ\text{C}$ で起こるので衣服からの放熱を感じることはなく、快適さを直ちに感じる事ができる。

これに対して、比較例2の蓄熱材マイクロカプセルを用いた場合には、室内温度 $24\text{ }^\circ\text{C}$ の室内に戻った際の直後には5人とも暑苦しさを感ずり、約12分後に3人目がようやく冷涼感を感じ出した。このように、融解温度と凝固温度との差が $3\text{ }^\circ\text{C}$ である比較例2の蓄熱材マイクロカプセルを加工した衣服では、いわゆる暑い環境から適温の環境に戻っても、蓄熱材の凝固温度の $29\text{ }^\circ\text{C}$ にて温度低下が止まるので、室内温度が $24\text{ }^\circ\text{C}$ であ

るにも拘わらず、それを着用している人間は衣服から不快な蒸し暑さを感じてしまう結果となった。

〈評価B〉マイクロ波照射型保温材における評価

実施例49および実施例54で得られた蓄熱材マイクロカプセルの造粒体をそれぞれ用いて、蓄熱材マイクロカプセル造粒体30質量部と粒径2mmのシリカゲル粒子70質量部とを混合し、木綿製の袋に700gを充填してマイクロ波照射型保温材をそれぞれ得た。これらの保温材を家庭用の電子レンジ（高周波出力=500W）を用いて2分間加熱を行って電子レンジから取り出して使用した際の体感温度感覚を観測した。

融解温度と凝固温度との差が23℃である実施例49の蓄熱材マイクロカプセルを用いた場合は、取り出し初期は60℃以上の温度を示して強めの温熱感を実感でき、取り出しの約5分後には50℃になって快適な温熱感を実感できるようになった。その後、心地よい温度域である45℃以上の温度が取り出しから約65分間持続し、長時間快適な暖かさを持続するものとなった。

これに対して、融解温度と凝固温度との差が4℃である実施例54の蓄熱材マイクロカプセルを用いた場合には、取り出し初期は70℃以上の温度を示して強烈的な温熱感を示し、取り出しの約20分後になっても65℃以上の強い温熱感を示し、快適な使用感を得られるものではなかった。

〈評価C〉燃料電池給湯コージェネレーションシステムにおける評価

実施例50および実施例55で得られた蓄熱材マイクロカプセルの分散液をそれぞれ用いて、燃料電池給湯コージェネレーションシステムにおける評価を行った。燃料電池給湯コージェネレーションシステムにおいて、改質器と燃料電池に熱交換装置を設け、この熱交換装置から配管を介して蓄熱タンクを接続し、その配管内と蓄熱タンク内に、これらの蓄熱材マイクロカプセルの分散液を充填して循環させ、熱交換装置で回収した改質器や燃料電池の廃熱を蓄熱タンクに2時間蓄熱させた後、蓄熱タンクに接続した給水管系統からお湯を取り出した際のお湯の温度を観測した。

融解温度と凝固温度との差が25℃である実施例50の蓄熱材マイクロカプセルを用いた場合は、約55℃以上のお湯を温度変動小さく安定に供給することができた。

これに対して、融解温度と凝固温度との差が4℃である実施例55の蓄熱材マイクロ

カプセルを用いた場合には、初期は約70℃の高温のお湯が出てきたが、やがて温度が急激に下がり始めてしまい、お湯を温度変動小さく安定に供給するのが困難であった。

〈評価D〉 ガス吸着剤における評価

実施例51および比較例3で得られた蓄熱材マイクロカプセルの粉体をそれぞれ用いて、マイクロカプセル粉体30部と平均粒径1.2mmの活性炭100部とを混合し、蓄熱材複合吸着剤をそれぞれ得た。気温25℃の環境下にて、これらの蓄熱材複合吸着剤にメタンガス（供給ガス温度=25℃）を供給して、ガスの圧力を1MPaと0.1MPaとを交互に繰り返してガスの吸着と脱着を9回繰り返した後の、10回目の吸着量と脱着量を測定して、その差を有効吸着容量として算出した。

融解温度と凝固温度との差が20℃である実施例51の蓄熱材マイクロカプセルを用いた場合は、有効吸着容量は蓄熱材複合吸着剤1gあたり57mgとなり、良好な結果が得られた。

これに対して、融解温度と凝固温度との差が4℃である比較例3の蓄熱材マイクロカプセルを用いた場合には、有効吸着容量は蓄熱材複合吸着剤1gあたり49mgとなり、実施例51の蓄熱材マイクロカプセルを用いたものと比較して劣る結果となった。これは、蓄熱材マイクロカプセルの凝固温度が32℃であることから、吸着時に吸着熱として発生して蓄熱材マイクロカプセルに吸収した熱エネルギーを気温25℃の環境下では脱着前に放出してしまうので、脱着時の温度低下抑制に有効に寄与する熱エネルギーが減ってしまい、実施例51のものとは比べて脱着効率が低下したことによるものと考えられる。

表 2

実施例	化合物名	蓄熱材			粒子径 (μm)	融解温度 ($^{\circ}\text{C}$)	凝固温度 ($^{\circ}\text{C}$)	融解温度- 凝固温度 の差 ($^{\circ}\text{C}$)	温度差 変化率 (%)	熱減率 (%)
		純度 (%)	酸価 (mgKOH/g)	水酸基価 (mgKOH/g)						
29	パルミチン酸 ヘキサデシル	93	0.7	2.5	7.9	51	21	30	3	5
30		84	0.7	2.5	7.9	51	32	19	5	5
31		75	0.7	2.5	7.9	51	41	10	7	5
32		93	2.4	2.5	7.9	51	33	18	8	5
33		93	3.9	2.5	7.9	51	42	9	16	6
34		93	0.7	7.0	7.9	51	30	21	6	5
35		93	0.7	12	7.9	51	40	11	13	6
36		75	0.7	12	7.9	51	42	9	14	7
37		75	2.4	12	7.9	51	43	8	17	7
38		75	3.9	2.5	7.9	51	44	7	18	8
39		93	3.9	12	7.9	51	44	7	19	8
40		93	0.7	2.5	0.05	51	8	43	3	27
41		93	0.7	2.5	0.08	51	17	34	3	21
42		93	0.7	2.5	0.2	51	18	33	3	10
43		93	0.7	2.5	17.3	51	33	18	4	4
44		93	0.7	2.5	22.4	51	42	9	5	3
45	ミリスチン酸 ドデシル	84	2.2	8.0	4.9	32	10	22	10	6
46		84	2.2	8.0	10.8	32	19	13	11	5
47		84	2.2	8.0	13.8	32	26	6	12	4
48	パルミチン酸 ヘキサデシル	93	0.7	2.5	5.3	51	22	29	3	11
49	ステアリン酸 ヘキサコシル	92	0.8	2.7	7.9	73	50	23	4	4
50	ステアリン酸 トリアコンチル	92	0.8	2.8	7.9	78	53	25	4	4
51	ラウリン酸 テトラデシル	93	0.6	2.2	7.9	36	16	20	3	5
52	パルミチン酸 ヘキサデシル	73	7	20	7.9	51	48	3	25	18
53	パルミチン酸 ヘキサデシル	73	4.2	13	7.9	51	49	2	14	8
比較例2	ミリスチン酸 ドデシル	71	9	24	10.8	32	29	3	27	20
54	ステアリン酸 ヘキサコシル	78	7	20	7.9	73	69	4	25	17
55	ステアリン酸 トリアコンチル	75	8	22	7.9	78	74	4	29	18
比較例3	ラウリン酸 テトラデシル	77	10	18	7.9	36	32	4	27	19

(実施例 5 6)

蓄熱材として、純度 88%、酸価 2.6、水酸基価 4.8 であるミリスチン酸ドデシル〔総炭素数=26〕70部と純度 87%、酸価 2.7、水酸基価 4.3 であるラウリン酸ドデシル〔総炭素数=24〕30部とを均一に混合した、混合物 A を調製した。こ

の混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は0.7℃であった。

pHを4.5に調整した5%のスチレン-無水マレイン酸共重合体のナトリウム塩水溶液125部の中に、上記混合物A100部を激しく攪拌しながら添加し、平均粒子径が12.0 μ mになるまで乳化を行なった。次にメラミン10部と37%ホルムアルデヒド水溶液14部および水25部を混合し、これをpH8に調整し、約80℃でメラミン-ホルマリン初期縮合物水溶液を調製した。この全量を上記乳化液に添加し、70℃で2時間加熱攪拌を施してカプセル化反応を行なった。次いで、この分散液のpHを9に調整してカプセル化を終了した。低粘度で、分散安定性が良好なメラミン-ホルマリン樹脂被膜の蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例57)

蓄熱材として、純度92%、酸価1.4、水酸基価3.2であるラウリン酸ドデシル〔総炭素数=24〕80部と純度91%、酸価1.6、水酸基価3.5であるラウリン酸デシル〔総炭素数=22〕20部とを均一に混合した、混合物Bを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は0.1℃であった。

pHを4.5に調整した5%のスチレン-無水マレイン酸共重合体のナトリウム塩水溶液125部の中に、上記混合物Bに過冷却防止剤としてのN-ステアリルパルミチン酸アミド1部を加えたものを激しく攪拌しながら添加し、平均粒子径が2.0 μ mになるまで乳化を行なった。次にメラミン10部と37%ホルムアルデヒド水溶液14部および水25部を混合し、これをpH8に調整し、約80℃でメラミン-ホルマリン初期縮合物水溶液を調製した。この全量を上記乳化液に添加し、70℃で2時間加熱攪拌を施してカプセル化反応を行なった後、この分散液のpHを9に調整してカプセル化を終了した。低粘度で、分散安定性が良好なメラミンホルマリン樹脂被膜の蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓋

熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例58)

蓄熱材として、実施例57で用いたものと同じラウリン酸ドデシル97部と実施例60で用いたものと同じラウリン酸デシル3部とを均一に混合した、混合物Cを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は3.8℃であった。

混合物Bに換えて混合物Cを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例59)

蓄熱材として、実施例57で用いたものと同じラウリン酸ドデシル95部と実施例60で用いたものと同じラウリン酸デシル5部とを均一に混合し、蓄熱材の混合物Dを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は3.6℃であった。

混合物Bに換えて混合物Dを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例60)

蓄熱材として、実施例57で用いたものと同じラウリン酸ドデシル90部と実施例57で用いたものと同じラウリン酸デシル10部とを均一に混合した、混合物Eを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は2.6℃であった。

混合物Bに換えて混合物Eを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を

行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例61)

蓄熱材として、実施例57で用いたものと同じラウリン酸ドデシル85部と実施例57で用いたものと同じラウリン酸デシル15部とを均一に混合した、混合物Fを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は1.4℃であった。

混合物Bに換えて混合物Fを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例62)

蓄熱材として、実施例57で用いたものと同じラウリン酸ドデシル50部と実施例57で用いたものと同じラウリン酸デシル50部とを均一に混合した、混合物Gを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は0.5℃であった。

混合物Bに換えて混合物Gを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例63)

蓄熱材として、実施例57で用いたものと同じラウリン酸ドデシル15部と実施例57で用いたものと同じラウリン酸デシル85部とを均一に混合した、混合物Hを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は2.9

°Cであった。

混合物Bに換えて混合物Hを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例64)

蓄熱材として、実施例57で用いたものと同じラウリン酸ドデシル10部と実施例57で用いたものと同じラウリン酸デシル90部とを均一に混合した、混合物Iを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は3.1°Cであった。

混合物Bに換えて混合物Iを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例65)

蓄熱材として、実施例57で用いたものと同じラウリン酸ドデシル5部と実施例57で用いたものと同じラウリン酸デシル95部とを均一に混合した、混合物Jを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は3.0°Cであった。

混合物Bに換えて混合物Jを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例66)

蓄熱材として、実施例57で用いたものと同じラウリン酸ドデシル3部と実施例57

で用いたものと同じラウリン酸デシル 97 部とを均一に混合した、混合物 K を調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は 3.7℃であった。

混合物 B に換えて混合物 K を用いた以外は、実施例 57 と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表 3 に示した。

(実施例 67)

蓄熱材として、純度 90%、酸価 1.8、水酸基価 3.8 であるミリスチン酸ドデシル〔総炭素数 = 26〕50 部と実施例 57 で用いたものと同じラウリン酸デシル〔総炭素数 = 22〕50 部とを均一に混合した、混合物 L を調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の段階の融解温度と凝固温度との差は 0.2℃であった。

混合物 B に換えて混合物 L を用いた以外は、実施例 57 と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表 3 に示した。

(実施例 68)

純度 93%、酸価 1.5、水酸基価 3.1 であるミリスチン酸テトラデシル〔総炭素数 = 28〕70 部と実施例 67 で用いたものと同じミリスチン酸ドデシル〔総炭素数 = 26〕30 部とを均一に混合した、混合物 M を得た。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は 1.1℃であった。

尿素 7.5 部とレゾルシン 0.6 部を溶解し、pH を 3.0 に調整した 5% のエチレンー無水マレイン酸共重合体のナトリウム塩水溶液 125 部中に、上記混合物 M 100 部に過冷却防止剤としての N-ステアリルパルミチン酸アミド 1 部を加えたものを激しく攪拌しながら添加し、平均粒子径が 5 μm になるまで乳化を行なった。次に、この乳化液に 37% ホルムアルデヒド水溶液 19 部と水 25 部を添加し、60℃で 2 時間加熱

攪拌を施してカプセル化反応を行なった。次いで、この分散液のpHを9に調整してカプセル化を終了した。低粘度で、分散安定性が良好な尿素ホルマリン樹脂被膜の蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例69)

実施例57で用いたものと同じラウリン酸デシル〔総炭素数=22〕85部と純度92%、酸価1.9、水酸基価3.3であるデカン酸デシル〔総炭素数=20〕15部とを均一に混合した、混合物Nを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の段階の融解温度と凝固温度との差は2.0℃であった。

上記混合物N100部に、過冷却防止剤としてN-ステアリルパルミチン酸アミド1部を加え、多価イソシアネートとしてポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(住化バイエルウレタン(株)製、芳香族イソシアネート、商品名44V20)11部を溶解したものを、5%ポリビニルアルコール((株)クラレ製、商品名ポパール117)水溶液125部中に添加し、体積平均粒子径が3μmになるまで室温で攪拌乳化を施した。次に、この乳化液に3%ジエチレントリアミン水溶液69部を添加した後、60℃で加熱と攪拌を1時間施した。低粘度で、分散安定性が良好なポリウレア被膜を有する蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例70)

実施例57で用いたものと同じラウリン酸ドデシル〔総炭素数=24〕40部と実施例67で用いたものと同じラウリン酸デシル〔総炭素数=22〕60部とを均一混合し、混合物Oを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は1.9℃であった。

上記混合物O100部に、過冷却防止剤としてN-ステアリルパルミチン酸アミド1

部を加え、多価イソシアネートとして、ジシクロヘキシルメタン4，4-ジイソシアネート（住化バイエルウレタン（株）製、脂肪族イソシアネート、商品名デスモジュールW）16部を溶解したものを、5%ポリビニルアルコール（（株）クラレ製、商品名ポパール117）水溶液125部中に添加し、平均粒径が4 μ mになるまで室温で攪拌乳化を行った。次に、この乳化液に3%ポリエーテル水溶液（旭電化工業（株）製、ポリエーテル、商品名アデカポリエーテルEDP-450）69部を添加した後、60 $^{\circ}$ Cで加熱と攪拌を施した。低粘度で、分散安定性が良好なポリウレタンウレア被膜を有する蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

（実施例71）

実施例67で用いたものと同じミスチン酸ドデシル〔総炭素数=26〕50部と実施例57で用いたものと同じラウリン酸ドデシル〔総炭素数=24〕50部とを均一混合した、混合物Pを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は0 $^{\circ}$ Cであった。

上記混合物P100部に、過冷却防止剤としてN-ステアリルパルミチン酸アミド1部を加え、さらにモノマーとしてメタクリル酸メチル11.9部とエチレングリコールジメタクリレート0.6部を溶解させ、これを75 $^{\circ}$ Cの1%ポリビニルアルコール水溶液375部に入れ、強攪拌により乳化を行った。次にこの乳化液の入った重合容器内を75 $^{\circ}$ Cに保ちながら窒素雰囲気にした後、イオン交換水19部に溶解させた2,2'-アゾビス〔2-〔1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル〕プロパン〕ジハイドロクロライド0.5部を添加した。7時間後に重合を終了し、重合容器内を室温にまで冷却し、カプセル化を終了した。低粘度で、分散安定性が良好なラジカル重合法によるポリメタクリル酸メチル被膜を有する蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材混合物の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例 7 2)

蓄熱材として、実施例 6 8 で用いたものと同じミリスチン酸テトラデシル〔総炭素数 = 28〕 20 部と実施例 6 7 で用いたものと同じミリスチン酸ドデシル〔総炭素数 = 26〕 70 部と実施例 5 7 で用いたものと同じラウリン酸ドデシル〔総炭素数 = 24〕 10 部とを均一に混合した、混合物 Q を調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は 1.3℃であった。

混合物 B に換えて混合物 Q を用いた以外は、実施例 5 7 と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表 3 に示した。

(実施例 7 3)

蓄熱材として、実施例 6 7 で用いたものと同じミリスチン酸ドデシル〔総炭素数 = 26〕 50 部と純度 91%、酸価 1.7、水酸基価 3.4 であるラウリン酸テトラデシル〔総炭素数 = 26〕 50 部とを均一に混合した、混合物 R を調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の段階の融解温度と凝固温度との差は 0.7℃であった。

混合物 B に換えて混合物 R を用いた以外は、実施例 5 7 と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表 3 に示した。

(実施例 7 4)

蓄熱材として、実施例 6 7 で用いたものと同じミリスチン酸ドデシル〔総炭素数 = 26〕 40 部と実施例 5 7 で用いたものと同じラウリン酸ドデシル〔総炭素数 = 24〕 30 部と実施例 6 8 で用いたものと同じミリスチン酸テトラデシル〔総炭素数 = 28〕 30 部とを均一に混合した、混合物 S を調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の段階の融解温度と凝固温度との差は 0.6℃であった。

混合物 B に換えて混合物 S を用いた以外は、実施例 5 7 と同様の操作でカプセル化を

行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例75)

蓄熱材として、実施例67で用いたものと同じミリスチン酸ドデシル〔総炭素数=26〕30部と実施例57で用いたものと同じラウリン酸ドデシル〔総炭素数=24〕25部と実施例68で用いたものと同じミリスチン酸テトラデシル〔総炭素数=28〕25部と実施例73で用いたものと同じラウリン酸テトラデシル〔総炭素数=26〕20部とを均一に混合した、混合物Tを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の段階の融解温度と凝固温度との差は0.5℃であった。

混合物Bに換えて混合物Tを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例76)

蓄熱材として、実施例67で用いたものと同じミリスチン酸ドデシル〔総炭素数=26〕25部と実施例57で用いたものと同じラウリン酸ドデシル〔総炭素数=24〕25部と実施例68で用いたものと同じミリスチン酸テトラデシル〔総炭素数=28〕25部と実施例73で用いたものと同じラウリン酸テトラデシル〔総炭素数=26〕25部とを均一に混合した、混合物Uを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の段階の融解温度と凝固温度との差は0.3℃であった。

混合物Bに換えて混合物Uを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例 77)

蓄熱材として、実施例 67 で用いたものと同じミリスチン酸ドデシル〔総炭素数=26〕20部と実施例 57 で用いたものと同じラウリン酸ドデシル〔総炭素数=24〕20部と実施例 68 で用いたものと同じミリスチン酸テトラデシル〔総炭素数=28〕20部と実施例 73 で用いたものと同じラウリン酸テトラデシル〔総炭素数=26〕20部と純度 91%、酸価 1.6、水酸基価 3.9 であるパルミチン酸ドデシル〔総炭素数=28〕20部とを均一に混合した、混合物 V を調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の段階の融解温度と凝固温度との差は 0.1℃であった。

混合物 B に換えて混合物 V を用いた以外は、実施例 57 と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表 3 に示した。

(実施例 78)

蓄熱材として、実施例 67 で用いたものと同じミリスチン酸ドデシル〔総炭素数=26〕17部と実施例 57 で用いたものと同じラウリン酸ドデシル〔総炭素数=24〕17部と実施例 68 で用いたものと同じミリスチン酸テトラデシル〔総炭素数=28〕17部と実施例 73 で用いたものと同じラウリン酸テトラデシル〔総炭素数=26〕17部と実施例 77 で用いたものと同じパルミチン酸ドデシル〔総炭素数=28〕16部と純度 90%、酸価 1.9、水酸基価 3.5 であるラウリン酸ヘキサデシル〔総炭素数=28〕16部とを均一に混合した、混合物 W を調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の段階の融解温度と凝固温度との差は 0.1℃であった。

混合物 B に換えて混合物 W を用いた以外は、実施例 57 と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表 3 に示した。

(実施例 79)

蓄熱材として、純度 87%、酸価 2.6、水酸基価 4.5 であるラウリン酸ドデシル 80 部と純度 86%、酸価 2.8、水酸基価 4.7 であるラウリン酸デシル 20 部とを均一に混合した、混合物 a を調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は 0.1℃であった。

混合物 B に換えて混合物 a を用いた以外は、実施例 57 と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表 3 に示した。

(実施例 80)

蓄熱材として、純度 81%、酸価 2.6、水酸基価 4.5 であるラウリン酸ドデシル 80 部と純度 82%、酸価 2.8、水酸基価 4.7 であるラウリン酸デシル 20 部とを均一に混合した、混合物 b を調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は 0.2℃であった。

混合物 B に換えて混合物 b を用いた以外は、実施例 57 と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表 3 に示した。

(実施例 81)

蓄熱材として、純度 76%、酸価 2.6、水酸基価 4.5 であるラウリン酸ドデシル 80 部と純度 77%、酸価 2.8、水酸基価 4.7 であるラウリン酸デシル 20 部とを均一に混合した、混合物 c を調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は 0.3℃であった。

混合物 B に換えて混合物 c を用いた以外は、実施例 57 と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイ

クロカプセルの熱履歴耐久性を表 3 に示した。

(実施例 8 2)

蓄熱材として、純度 71%、酸価 2.6、水酸基価 4.5 であるラウリン酸ドデシル 80 部と純度 72%、酸価 2.8、水酸基価 4.7 であるラウリン酸デシル 20 部とを均一に混合した、混合物 d を調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は 0.3℃であった。

混合物 B に換えて混合物 d を用いた以外は、実施例 57 と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表 3 に示した。

(実施例 8 3)

蓄熱材として、純度 87%、酸価 4.4、水酸基価 4.5 であるラウリン酸ドデシル 80 部と純度 86%、酸価 4.5、水酸基価 4.7 であるラウリン酸デシル 20 部とを均一に混合した、混合物 e を調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は 0.2℃であった。

混合物 B に換えて混合物 e を用いた以外は、実施例 57 と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表 3 に示した。

(実施例 8 4)

蓄熱材として、純度 87%、酸価 7.6、水酸基価 4.5 であるラウリン酸ドデシル 80 部と純度 86%、酸価 7.3、水酸基価 4.7 であるラウリン酸デシル 20 部とを均一に混合した、混合物 f を調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は 0.2℃であった。

混合物 B に換えて混合物 f を用いた以外は、実施例 57 と同様の操作でカプセル化を行い、若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。

得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。蓄熱材の酸価が本発明の好適な範囲の上限に近いと、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性が若干劣るという結果となった。

(実施例85)

蓄熱材として、純度87%、酸価9.5、水酸基価4.5であるラウリン酸ドデシル80部と純度86%、酸価9.4、水酸基価4.7であるラウリン酸デシル20部とを均一に混合した、混合物gを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は0.2℃であった。

混合物Bに換えて混合物gを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。蓄熱材の酸価が本発明の好適な範囲よりも高いと、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性がやや劣るという結果となった。

(実施例86)

蓄熱材として、純度87%、酸価2.6、水酸基価8であるラウリン酸ドデシル80部と純度86%、酸価2.8、水酸基価9であるラウリン酸デシル20部とを均一に混合した、混合物hを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は0.2℃であった。

混合物Bに換えて混合物hを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、低粘度で分散安定性が良好な、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例87)

蓄熱材として、純度 87%、酸価 2.6、水酸基価 19 であるラウリン酸ドデシル 80 部と純度 86%、酸価 2.8、水酸基価 18 であるラウリン酸デシル 20 部とを均一に混合した、混合物 i を調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は 0.2℃であった。

混合物 B に換えて混合物 i を用いた以外は、実施例 57 と同様の操作でカプセル化を行い、若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表 3 に示した。蓄熱材の水酸基価が本発明の好適な範囲の上限に近いと、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性が若干劣るという結果となった。

(実施例 88)

蓄熱材として、純度 87%、酸価 2.6、水酸基価 24 であるラウリン酸ドデシル 80 部と純度 86%、酸価 2.8、水酸基価 25 であるラウリン酸デシル 20 部とを均一に混合した、混合物 j を調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は 0.2℃であった。

混合物 B に換えて混合物 j を用いた以外は、実施例 57 と同様の操作でカプセル化を行い、若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表 3 に示した。蓄熱材の水酸基価が本発明の好適な範囲よりも高いと、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性がやや劣るという結果となった。

(実施例 89)

蓄熱材として、純度 76%、酸価 2.6、水酸基価 19 であるラウリン酸ドデシル 80 部と純度 77%、酸価 2.8、水酸基価 18 であるラウリン酸デシル 20 部とを均一に混合した、混合物 k を調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は 0.3℃であった。

混合物Bに換えて混合物kを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。蓄熱材の水酸基価が本発明の好適な範囲の上限に近いと、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性が若干劣るという結果となった。

(実施例90)

蓄熱材として、純度76%、酸価4.4、水酸基価19であるラウリン酸ドデシル80部と純度77%、酸価4.5、水酸基価18であるラウリン酸デシル20部とを均一に混合した、混合物mを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は0.3℃であった。

混合物Bに換えて混合物mを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。蓄熱材の水酸基価が本発明の好適な範囲の上限に近いと、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性が若干劣るという結果となった。

(実施例91)

蓄熱材として、純度76%、酸価7.6、水酸基価4.5であるラウリン酸ドデシル80部と純度77%、酸価7.3、水酸基価4.7であるラウリン酸デシル20部とを均一に混合した、混合物nを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は0.2℃であった。

混合物Bに換えて混合物nを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱

材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。蓄熱材の純度が本発明の好適な範囲の下限に近く、かつ蓄熱材の酸価が本発明の好適な範囲の上限に近いと、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性がやや劣るという結果となった。

(実施例92)

蓄熱材として、純度87%、酸価7.6、水酸基価19であるラウリン酸ドデシル80部と純度86%、酸価7.3、水酸基価18であるラウリン酸デシル20部とを均一に混合した、混合物pを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は0.2℃であった。

混合物Bに換えて混合物pを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。蓄熱材の酸価と水酸基価の両方が本発明の好適な範囲の上限に近いと、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性がやや劣るという結果となった。

(実施例93)

混合物Aに換えて、実施例56で用いたものと同じミリスチン酸ドデシル（マイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差2.7℃）のみを用いた以外は実施例56と同様の操作でカプセル化を行い、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例94)

混合物Bに換えて、実施例57で用いたものと同じラウリン酸ドデシル（マイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差3.9℃）のみを用いた以外は実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マ

マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例95)

混合物Bに換えて、実施例57で用いたものと同じラウリン酸デシル（マイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差2.9℃）のみを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(実施例96)

蓄熱材として、実施例67で用いたものと同じミリスチン酸ドデシル〔総炭素数=26〕50部と実施例69で用いたものと同じデカン酸デシル〔総炭素数=20〕50部とを均一に混合した、混合物qを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は0.4℃であった。また、蓄熱材の酸価は8以下であった。

混合物Bに換えて混合物qを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度および融解温度と凝固温度との差、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表3に示した。

(比較例4)

蓄熱材として、脂肪族炭化水素化合物であるn-オクタデカン〔総炭素数=18〕50部とn-ヘキサデカン〔総炭素数=16〕50部とを均一に混合した、混合物rを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の融解温度と凝固温度との差は1.8℃であった。

混合物Bに換えて混合物rを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの融解/凝固挙動を評価したところ、蓄熱材の融解温度は14.3℃であったが融解ピークは非常にブロードになり、蓄熱材の凝固温度は11.2℃であったが凝固ピークも非常

にブロードになってしまった。蓄熱材の融解温度と凝固温度との差は3.1℃であった。また、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量も119 J/gとなり、低い融解熱量となってしまった。なお、得られた蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は98%であった。

(比較例5)

蓄熱材として、脂肪族炭化水素化合物であるn-オクタデカン〔総炭素数=18〕50部とn-テトラデカン〔総炭素数=14〕50部とを均一に混合した、混合物sを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の高温側に現れる融解温度と凝固温度との差は2.5℃であった。

混合物Bに換えて混合物sを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの融解/凝固挙動を評価したところ、融解ピークは4℃と27℃の2つのピークに分かれてしまい、凝固ピークも2つのブロードなピークに分かれてしまい、ある特定の温度域のみで融解(蓄熱)と凝固(放熱)を起こすという性能を得られるものではなかった。なお、得られた蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は98%であった。

(比較例6)

蓄熱材として、実脂肪族炭化水素化合物であるn-オクタデカン〔総炭素数=18〕50部とn-ドデカン〔総炭素数=12〕50部とを均一に混合した、混合物tを調製した。この混合物のマイクロカプセルに内包する前の高温側に現れる融解温度と凝固温度との差は1.3℃であった。

混合物Bに換えて混合物tを用いた以外は、実施例57と同様の操作でカプセル化を行い、蓄熱材マイクロカプセルの分散液を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの融解/凝固挙動を評価したところ、融解ピークは-10℃と28℃の2つのピークに分かれてしまい、凝固ピークも2つのブロードなピークに分かれてしまい、ある特定の温度域のみで融解(蓄熱)と凝固(放熱)を起こすという性能を得られるものではなかった。なお、得られた蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は98%であった。

(実施例97)

実施例56で得られた蓄熱材マイクロカプセル分散液をスプレードライにより噴霧乾

燥し、平均粒径 $80 \mu\text{m}$ 、含水分 2% の蓄熱材マイクロカプセルの粉体を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセル粉体は、流動性が良好で、臭気も感じられなかった。

(実施例 98)

実施例 57 で得られた蓄熱材マイクロカプセル分散液をスプレードライにより噴霧乾燥し、平均粒径 $100 \mu\text{m}$ 、含水分 3% の蓄熱材マイクロカプセルの粉体を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセル粉体は、流動性が良好で、臭気も感じられなかった。

(実施例 99)

実施例 56 で得られた蓄熱材マイクロカプセル分散液をスプレードライにより噴霧乾燥し、平均粒径 $120 \mu\text{m}$ の蓄熱材マイクロカプセルの粉体を得た。得られた粉体は、流動性が良好で、臭気も感じられなかった。さらに、得られた蓄熱材マイクロカプセル粉体 100 部に、結着剤としての 30% ポリビニルアルコール水溶液 30 部と適当量の水を加えて混合した後、押出式造粒装置により押出成型を行い、 100°C で乾燥させて、短径 1 mm、長径 3 mm の円柱形状の蓄熱材マイクロカプセルの造粒体を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセル造粒体は、蓄熱材の染み出し等は見られず、臭気も感じられなかった。

(実施例 100)

実施例 57 で得られた蓄熱材マイクロカプセル分散液をスプレードライにより噴霧乾燥し、平均粒径 $120 \mu\text{m}$ の蓄熱材マイクロカプセルの粉体を得た。得られた粉体は、流動性が良好で、臭気も感じられなかった。さらに、得られた蓄熱材マイクロカプセル粉体 100 部に、結着剤としての 30% ポリビニルアルコール水溶液 30 部と適当量の添加水を加えて混合した後、押出式造粒装置により押出成型を行い、 100°C で乾燥させて、短径 2 mm、長径 4 mm の円柱形状の蓄熱材マイクロカプセルの造粒体を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセル造粒体は、蓄熱材の染み出し等は見られず、臭気も感じられなかった。

表 3

実施例	粒子径	融解温度	凝固温度	融解温度- 凝固温度 の差	融解熱量	熱履歴耐久性
	(μm)	($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)	(J/g)	(%)
56	12.3	28.4	24.8	3.6	167	93
57	2.1	21.4	19.1	2.3	159	98
58	2.1	27.4	21.8	5.6	169	98
59	2.1	27.2	22.3	4.9	167	98
60	2.1	24.8	21.0	3.8	167	98
61	2.1	23.1	20.2	2.9	165	98
62	2.1	18.1	15.6	2.5	152	98
63	2.1	17.8	14.0	3.8	156	98
64	2.1	18.2	13.9	4.3	157	98
65	2.1	18.7	13.8	4.9	159	98
66	2.1	19.1	13.3	5.8	160	98
67	2.1	16.5	14.4	2.1	144	98
68	5.2	35.0	33.4	1.6	172	95
69	3.2	15.6	11.5	4.1	154	94
70	4.2	17.8	14.2	3.6	150	95
71	5.3	26.9	23.5	3.4	166	92
72	2.1	36.4	34.4	2.0	170	98
73	2.1	35.1	32.9	2.2	169	98
74	2.1	35.5	33.2	2.3	165	98
75	2.1	34.3	32.3	2.0	162	97
76	2.1	34.1	32.3	1.8	152	97
77	2.1	35.2	33.8	1.4	141	97
78	2.1	35.8	34.5	1.3	136	97
79	2.1	21.7	19.7	2.0	153	97
80	2.1	21.5	19.7	1.8	150	94
81	2.1	21.3	19.6	1.7	147	90
82	2.1	21.2	19.6	1.6	139	87
83	2.1	21.6	20.0	1.6	151	91
84	2.1	21.4	20.1	1.3	148	85
85	2.1	21.2	20.0	1.2	143	77
86	2.1	21.5	19.8	1.7	150	93
87	2.1	21.4	20.0	1.4	146	87
88	2.1	21.3	19.9	1.4	142	79
89	2.1	21.4	20.1	1.3	148	84
90	2.1	21.3	20.2	1.1	147	80
91	2.1	21.5	20.5	1.0	146	79
92	2.1	21.3	20.3	1.0	147	78
93	12.3	36.7	28.5	8.2	172	93
94	2.1	27.9	21.1	6.8	179	98
95	2.1	19.6	12.1	7.5	163	98
96	2.1	4.0	1.6	2.4	127	98
比較例4	2.1	14.3 フロート	11.2 フロート	3.1	119	98
比較例5	2.1	2ヒーク (4 $^{\circ}\text{C}$ と 27 $^{\circ}\text{C}$)	2ヒーク	特定できず	特定できず	98
比較例6	2.1	2ヒーク (-10 $^{\circ}\text{C}$ と 28 $^{\circ}\text{C}$)	2ヒーク	特定できず	特定できず	98

(実施例 101)

pHを4.5に調整した5%のスチレン-無水マレイン酸共重合体のナトリウム塩水溶液125部の中に、蓄熱材として純度91%、酸価0.5、水酸基価3.7であるミリスチン酸ドデシル〔一般式(I)で表される化合物でR¹が炭素数13のトリデシル基、R²が炭素数12のドデシル基である化合物〕100部に、温度制御剤としてエイコサン酸〔一般式(IV)で表される化合物でR⁶が炭素数19のノナデシル基である化合物〕1部を加えたものを、激しく攪拌しながら添加し、平均粒子径が3.2μmになるまで乳化を行なった。次に、メラミン10部と37%ホルムアルデヒド水溶液14部および水25部を混合し、これをpH8に調整し、約80℃でメラミン-ホルマリン初期縮合物水溶液を調製した。この全量を上記乳化液に添加し、70℃で2時間加熱攪拌を施してカプセル化反応を行なった後、この分散液のpHを9に調整してカプセル化を終了した。低粘度で、分散安定性が良好なインサイチュー重合法によるメラミン-ホルマリン樹脂被膜の蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径は3.4μmであった。この蓄熱材の融解温度は36.5℃、凝固温度は34.2℃、初期の融解温度-凝固温度の差は2.3℃、温度差変化率は2%であった。また、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は96%であった。

(実施例 102)

実施例101における温度制御剤をドコサン酸〔一般式(IV)で表される化合物でR⁶が炭素数21のヘンエイコシル基である化合物〕1部にした以外は、実施例101と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、融解温度と凝固温度との差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表4に示した。

(実施例 103)

実施例101における温度制御剤をステアリン酸〔一般式(IV)で表される化合物でR⁶が炭素数17のヘプタデシル基である化合物〕1部にした以外は、実施例101と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材

の融解温度、凝固温度、融解温度と凝固温度との差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表4に示した。

(実施例104)

実施例101における温度制御剤をパルミチン酸〔一般式(IV)で表される化合物でR⁶が炭素数15のペンタデシル基である化合物〕1部にした以外は、実施例101と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、融解温度と凝固温度との差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表4に示した。

(実施例105)

実施例101における温度制御剤のエイコサン酸の配合量を0.02部にした以外は実施例101と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材の融解温度は36.7℃、凝固温度は30.5℃、初期の融解温度－凝固温度の差は6.2℃、温度差変化率は7%であった。また、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は96%であった。このように、温度制御剤としてのエイコサン酸の配合量が本発明の好適な範囲よりも少ない量では、初期の融解温度－凝固温度の差の縮小化が不十分となるとともに、融解温度と凝固温度との温度差が経時的に変化する傾向にあり、繰り返し安定性にやや劣るという結果となった。

(実施例106-111)

実施例101における温度制御剤のエイコサン酸の配合量を、各々0.05部、0.1部、0.2部、1.5部、2部、3部にした以外は、実施例101と同様の操作でカプセル化を行い、実施例106～111の蓄熱材マイクロカプセルを得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの分散液は低粘度で、分散安定性であった。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、融解温度と凝固温度との差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表4に示した。

(実施例112)

実施例101における温度制御剤のエイコサン酸の配合量を5部にした以外は実施例

101と同様の操作でカプセル化を行った。若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材の融解温度は36.4℃、凝固温度は34.5℃、初期の融解温度-凝固温度の差は1.9℃、温度差変化率は2%であった。また、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は76%であった。このように、温度制御剤としてのエイコサン酸の配合量が本発明の好適な範囲よりも多い量では、蓄熱材マイクロカプセルの分散液の粘度が若干増粘して、分散安定性がやや劣るとともに、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性もやや劣るという結果になった。

(実施例113)

pHを4.5に調整した5%のスチレン-無水マレイン酸共重合体のナトリウム塩水溶液125部の中に、蓄熱材として純度90%、酸価1.8、水酸基価1.5であるラウリン酸ドデシル〔一般式(I)で表される化合物でR¹が炭素数11のウンデシル基、R²が炭素数12のドデシル基である化合物〕100部に温度制御剤としてのパルミチルアルコール〔一般式(V)で表される化合物でR⁷が炭素数16のヘキサデシル基である化合物〕0.5部を加えたものを、激しく攪拌しながら添加し、平均粒子径が4.5μmになるまで乳化を行なった。次に、メラミン10部と37%ホルムアルデヒド水溶液14部および水25部を混合し、これをpH8に調整し、約80℃でメラミン-ホルマリン初期縮合物水溶液を調製した。この全量を上記乳化液に添加し70℃で2時間加熱攪拌を施してカプセル化反応を行なった後、この分散液のpHを9に調整してカプセル化を終了した。低粘度で、分散安定性が良好なインサイチュー重合法によるメラミン-ホルマリン樹脂被膜の蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径は4.8μmであった。この蓄熱材の融解温度は27.8℃、凝固温度は25.0℃、初期の融解温度-凝固温度の差は2.8℃、温度差変化率は3%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は95%であった。

(実施例114)

実施例113における温度制御剤をエイコシルアルコール〔一般式(V)で表される化合物でR⁷が炭素数20のエイコシル基である化合物〕0.5部にした以外は、実施例113と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子

径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、融解温度と凝固温度との差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表4に示した。

(実施例115)

実施例113における温度制御剤をステアリルアルコール〔一般式(V)で表される化合物でR⁷が炭素数18のオクタデシル基である化合物〕0.5部にした以外は、実施例113と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、融解温度と凝固温度との差、温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表4に示した。

(実施例116)

実施例113における温度制御剤をミリスチルアルコール〔一般式(V)で表される化合物でR⁷が炭素数14のテトラデシル基である化合物〕0.5部にした以外は、実施例113と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、融解温度と凝固温度との差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表4に示した。

(実施例117)

実施例113における温度制御剤のパルミチルアルコールの配合量を0.02部にした以外は実施例113と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は27.8℃、凝固温度は21.8℃、初期の融解温度－凝固温度の差は6.0℃、温度差変化率は7%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は95%であった。このように、温度制御剤としてのパルミチルアルコールの配合量が本発明の好適な範囲よりも少ない量では、初期の融解温度－凝固温度の差の縮小化が不十分となるとともに、融解温度と凝固温度との温度差が経時的に変化する傾向にあり、繰り返し安定性にやや劣るという結果となった。

(実施例118-123)

実施例113における温度制御剤のパルミチルアルコールの配合量を、各々0.05

部、0.1部、0.2部、1.5部、2部、3部にした以外は、実施例113と同様の操作でカプセル化を行い、実施例118～123の蓄熱材マイクロカプセルを得た。得られた蓄熱材マイクロカプセルの分散液は低粘度で、分散安定性であった。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、融解温度と凝固温度との差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表4に示した。

(実施例124)

実施例113における温度制御剤のポリメチルアルコールの配合量を5部にした以外は実施例113と同様の操作でカプセル化を行った。若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は27.4℃、凝固温度は25.6℃、初期の融解温度－凝固温度の差は1.8℃、温度差変化率は3%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は87%であった。このように、温度制御剤としてのポリメチルアルコールの配合量が本発明の好適な範囲よりも多い量では、蓄熱材マイクロカプセルの分散液の粘度が若干増粘して分散安定性もやや劣るという結果となった。

(実施例125)

実施例113における蓄熱材としてのラウリン酸ドデシルの代わりに、ジヘプタデシルケトン〔一般式(I)で表される化合物でR¹とR²がともに炭素数17のヘプタデシル基である化合物〕100部を用い、温度制御剤としてポリメチルアルコールの代わりに、ドコサン酸〔一般式(IV)で表される化合物でR⁶が炭素数21のヘンエイコシル基である化合物〕1部を用いた以外は実施例116と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は79.5℃、凝固温度は76.3℃、初期の融解温度－凝固温度の差は3.2℃、温度差変化率は4%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は82%であった。

(実施例126)

実施例113における蓄熱材としてのラウリン酸ドデシルの代わりに、純度88%、酸価4、水酸基価7であるペンタエリスリトールテトラステアレート〔一般式(II)で

表される化合物で4個の R^4 がいずれも炭素数18のオクタデシル基である化合物] 100部を用い、温度制御剤としてパルミチルアルコールの代わりに、ドコシルアルコール〔一般式(V)で表される化合物で R^7 が炭素数22のドコシル基である化合物] 1部を用いた以外は実施例113と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、融解温度と凝固温度との差、温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表4に示した。

(実施例127)

実施例113における蓄熱材としてのラウリン酸ドデシルの代わりに、トリオクタデシルアミン〔一般式(III)で表される化合物で3個の R^5 がいずれも炭素数18のオクタデシル基である化合物] 100部を用い、温度制御剤としてのパルミチルアルコールの代わりに、ドコシルアルコール〔一般式(V)で表される化合物で R^7 が炭素数22のドコシル基である化合物] 1部を用いた以外は実施例113と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、融解温度と凝固温度との差、温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表4に示した。

(実施例128)

尿素7.5部とレゾルシン0.6部を溶解し、pHを3.0に調整した5%のエチレン-無水マレイン酸共重合体のナトリウム塩水溶液125部中に、蓄熱材として純度93%、酸価1.2、水酸基価2.3であるパルミチン酸ヘキサデシル〔一般式(I)で表される化合物で R^1 が炭素数15のペンタデシル基、 R^2 が炭素数16のヘキサデシル基である化合物] 100部に温度制御剤としてのドコシルアルコール〔一般式(V)で表される化合物で R^7 が炭素数22のドコシル基である化合物] 1部を加えたものを、激しく攪拌しながら添加し、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ になるまで乳化を行なった。次にこの乳化液に37%ホルムアルデヒド水溶液19部と水25部を添加し 60°C で2時間加熱攪拌を施してカプセル化反応を行なった後、この分散液のpHを9に調整してカプセル化を終了した。低粘度で、分散安定性が良好なインサイチュー重合法による尿素ホルマ

リン樹脂被膜の蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径は $5.2 \mu\text{m}$ であった。この蓄熱材の融解温度は 51.3°C 、凝固温度は 48.7°C 、初期の融解温度－凝固温度の差は 2.6°C 、温度差変化率は 2% であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は 93% であった。

(実施例 129)

蓄熱材として純度 91% 、酸価 0.6 、水酸基価 2.9 であるラウリン酸デシル〔一般式 (I) で表される化合物で R^1 が炭素数 11 のウンデシル基、 R^2 が炭素数 10 のデシル基である化合物〕 100 部に温度制御剤としてのステアリン酸〔一般式 (IV) で表される化合物で R^6 が炭素数 17 のヘプタデシル基である化合物〕 0.5 部を加え、多価イソシアネートとしてポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート（住化バイエルウレタン(株)製、芳香族イソシアネート、商品名 $44V20$ ） 11 部を溶解したものを、 5% ポリビニルアルコール（(株)クラレ製、商品名ポパール 117 ）水溶液 125 部中に添加し、体積平均粒子径が $3 \mu\text{m}$ になるまで室温で攪拌乳化を施した。次にこの乳化液に 3% ジエチレントリアミン水溶液 69 部を添加した後 60°C で加熱と攪拌を 1 時間施した。低粘度で、分散安定性が良好な界面重合法によるポリウレア被膜を有する蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径は $3.2 \mu\text{m}$ であった。この蓄熱材の融解温度は 19.7°C 、凝固温度は 15.5°C 、初期の融解温度－凝固温度の差は 4.2°C 、温度差変化率は 3% であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は 93% であった。

(実施例 130)

蓄熱材として純度 90% 、酸価 0.7 、水酸基価 2.6 であるデカン酸デシル〔一般式 (I) で表される化合物で R^1 が炭素数 9 のノニル基、 R^2 が炭素数 10 のデシル基である化合物〕 100 部に温度制御剤としてのパルミチン酸〔一般式 (IV) で表される化合物で R^6 が炭素数 15 のペンタデシル基である化合物〕 1 部を加え、多価イソシアネートとして、ジシクロヘキシルメタン $4,4$ -ジイソシアネート（住化バイエルウレタン(株)製、脂肪族イソシアネート、商品名デスモジュール W ） 16 部を溶解したものを、 5% ポリビニルアルコール（(株)クラレ製、商品名ポパール 117 ）水溶液 125 部中に添加し、平均粒径が $4 \mu\text{m}$ になるまで室温で攪拌乳化を行った。次にこの乳化液に

3%ポリエーテル水溶液（旭電化工業(株)製、ポリエーテル、商品名アデカポリエーテルEDP-450）69部を添加した後、60℃で加熱と撹拌を施した。低粘度で、分散安定性が良好な界面重合法によるポリウレタンウレア被膜を有する蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径は4.2 μmであった。この蓄熱材の融解温度は8.4℃、凝固温度は5.0℃、初期の融解温度-凝固温度の差は3.4℃、温度差変化率は3%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は92%であった。

(実施例131)

蓄熱材として純度91%、酸価0.5、水酸基価3.7であるミリスチン酸ドデシル〔一般式(I)で表される化合物でR¹が炭素数13のトリデシル基、R²が炭素数12のドデシル基である化合物〕100部に温度制御剤としてのエイコシルアルコール〔一般式(V)で表される化合物でR⁷が炭素数20のエイコシル基である化合物〕0.5部を加え、さらにモノマーとしてメタクリル酸メチル11.9部とエチレングリコールジメタクリレート0.6部を溶解させ、これを75℃の1%ポリビニルアルコール水溶液375部に入れ、強撹拌により乳化を行った。次にこの乳化液の入った重合容器内を75℃に保ちながら窒素雰囲気にした後、イオン交換水19部に溶解させた2,2'-アゾビス〔2-〔1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル〕プロパン〕ジハイドロクロライド0.5部を添加した。7時間後に重合を終了し、重合容器内を室温にまで冷却し、カプセル化を終了した。低粘度で、分散安定性が良好なラジカル重合法によるポリメタクリル酸メチル被膜を有する蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径は5.3 μmであった。この蓄熱材の融解温度は35.8℃、凝固温度は32.5℃、初期の融解温度-凝固温度の差は3.3℃、温度差変化率は3%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は91%であった。

(実施例132)

実施例101における蓄熱材を純度88%、酸価2.5、水酸基価4.4であるラウリン酸デシル〔一般式(I)で表される化合物でR¹が炭素数11のウンデシル基、R²が炭素数10のデシル基である化合物〕100部にし、温度制御剤としてのエイコサン

酸の量を0.5部にした以外は、実施例101と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、融解温度と凝固温度との差および温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表4に示した。

(実施例133)

実施例132における蓄熱材を純度82%、酸価2.5、水酸基価4.4であるラウリン酸デシルにした以外は、実施例132と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、融解温度と凝固温度との差、温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表4に示した。

(実施例134)

実施例132における蓄熱材を純度77%、酸価2.5、水酸基価4.4であるラウリン酸デシルにした以外は、実施例132と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。得られた蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径、蓄熱材の融解温度、凝固温度、融解温度と凝固温度との差、温度差変化率、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性を表4に示した。

(実施例135)

実施例132における蓄熱材を純度71%、酸価2.5、水酸基価4.4であるラウリン酸デシルにした以外は、実施例132と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は19.5℃、凝固温度は17.4℃、初期の融解温度－凝固温度の差は2.1℃、温度差変化率は5%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は87%であった。なお、蓄熱材マイクロカプセル固形分当たりの融解熱量は138J/gとなり、実施例132の融解熱量(152J/g)よりも熱量がやや低下するという結果となった。

(実施例136)

実施例132における蓄熱材を純度88%、酸価4.3、水酸基価4.4であるラウ

リン酸デシルにした以外は、実施例 1 3 2 と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は 1 9. 7℃、凝固温度は 1 7. 7℃、初期の融解温度－凝固温度の差は 2. 0℃、温度差変化率は 3%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は 8 9%であった。

(実施例 1 3 7)

実施例 1 3 2 における蓄熱材を純度 8 8%、酸価 7. 5、水酸基価 4. 4 であるラウリン酸デシルにした以外は、実施例 1 3 2 と同様の操作でカプセル化を行った。若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は 1 9. 4℃、凝固温度は 1 7. 5℃、初期の融解温度－凝固温度の差は 1. 9℃温度差変化率は 3%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は 8 3%であった。このように、蓄熱材の酸価が本発明の好適な範囲の上限に近いと、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性が若干劣るという結果となった。

(実施例 1 3 8)

実施例 1 3 2 における蓄熱材を純度 8 8%、酸価 1 0、水酸基価 4. 4 であるラウリン酸デシルにした以外は、実施例 1 3 2 と同様の操作でカプセル化を行った。若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は 1 9. 1℃、凝固温度は 1 7. 2℃、初期の融解温度－凝固温度の差は 1. 9℃、温度差変化率は 4%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は 7 5%であった。このように、蓄熱材の酸価が本発明の好適な範囲よりも高いと、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性がやや劣るという結果となった。

(実施例 1 3 9)

実施例 1 3 2 における蓄熱材を純度 8 8%、酸価 2. 5、水酸基価 7. 5 であるラウリン酸デシルにした以外は、実施例 1 3 2 と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は 1 9. 6℃、凝固温度は 1 7. 3℃、初期の融解温度－凝固温度の差は 2. 3℃、温度差変化率は 3%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は 9 1%であった。

(実施例 1 4 0)

実施例 1 3 2 における蓄熱材を純度 8 8 %、酸価 2. 5、水酸基価 1 8 であるラウリン酸デシルにした以外は、実施例 1 3 2 と同様の操作でカプセル化を行った。若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は 1 9. 3 °C、凝固温度は 1 7. 2 °C、初期の融解温度－凝固温度の差は 2. 1 °C、温度差変化率は 3 % であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は 8 6 % であった。このように、蓄熱材の水酸基価が本発明の好適な範囲の上限に近いと、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性が若干劣るという結果となった。

(実施例 1 4 1)

実施例 1 3 2 における蓄熱材を純度 8 8 %、酸価 2. 5、水酸基価 2 5 であるラウリン酸デシルにした以外は、実施例 1 3 2 と同様の操作でカプセル化を行った。若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は 1 9. 2 °C、凝固温度は 1 7. 2 °C、初期の融解温度－凝固温度の差は 2. 0 °C、温度差変化率は 4 % であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は 7 7 % であった。このように、蓄熱材の水酸基価が本発明の好適な範囲よりも高いと、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性がやや劣るという結果となった。

(実施例 1 4 2)

実施例 1 3 2 における蓄熱材を純度 7 7 %、酸価 2. 5、水酸基価 1 8 であるラウリン酸デシルにした以外は、実施例 1 3 2 と同様の操作でカプセル化を行った。若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は 1 9. 2 °C、凝固温度は 1 7. 2 °C、初期の融解温度－凝固温度の差は 2. 0 °C、温度差変化率は 4 % であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は 8 2 % であった。このように、蓄熱材の水酸基価が本発明の好適な範囲の上限に近いと、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性が若干劣るという結果となった。

(実施例 1 4 3)

実施例 1 3 2 における蓄熱材を純度 7 7 %、酸価 4. 3、水酸基価 1 8 であるラウリン酸デシルにした以外は、実施例 1 3 2 と同様の操作でカプセル化を行った。若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融

融解温度は19.1℃、凝固温度は17.2℃、初期の融解温度－凝固温度の差は1.9℃、温度差変化率は3%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は78%であった。このように、蓄熱材の純度が本発明の好適な範囲の下限に近く、かつ蓄熱材の水酸基価が本発明の好適な範囲の上限に近い場合に、蓄熱材の酸価が若干多くなると、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性がやや劣るという結果となった。

(実施例144)

実施例132における蓄熱材を純度77%、酸価7.5、水酸基価4.4であるラウリン酸デシルにした以外は、実施例132と同様の操作でカプセル化を行った。若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は19.1℃、凝固温度は17.4℃、初期の融解温度－凝固温度の差は1.7℃、温度差変化率は3%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は78%であった。このように、蓄熱材の純度が本発明の好適な範囲の下限に近く、かつ蓄熱材の酸価が本発明の好適な範囲の上限に近いと、蓄熱材マイクロカプセルの相変化繰り返し耐久性がやや劣るという結果となった。

(実施例145)

実施例132における蓄熱材を純度88%、酸価7.5、水酸基価1.8であるラウリン酸デシルにした以外は、実施例132と同様の操作でカプセル化を行った。若干増粘して分散安定性もやや劣る、蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は19.3℃、凝固温度は17.7℃、初期の融解温度－凝固温度の差は1.6℃、温度差変化率は3%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は76%であった。このように、蓄熱材の酸価と水酸基価の両方が本発明の好適な範囲の上限に近いと、蓄熱材マイクロカプセルの相変化繰り返し耐久性がやや劣るという結果となった。

(実施例146)

実施例101における温度制御剤としてのエイコサン酸の代わりに、N-ステアリルパルミチン酸アミド1部を用いた以外は実施例101と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は36.6℃、凝固温度は30.7℃、初期の融解温度－凝固温度の差は5.9℃、温度差変化率は15%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は9

6%であった。このように、N-ステアシルパルミチン酸アミドを用いると、初期の融解温度－凝固温度の差の縮小化がやや不十分となるとともに、融解温度と凝固温度との温度差が経時的に変化して、繰り返し安定性に劣るという結果となった。

(実施例 1 4 7)

実施例 1 0 1 における温度制御剤としてのエイコサン酸の代わりに、デカン酸〔一般式 (IV) で表すとすると R^6 が炭素数 9 のノニル基に相当する化合物〕 1 部を用いた以外は実施例 1 0 1 と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は 3 6 . 5 °C、凝固温度は 2 9 . 1 °C、初期の融解温度－凝固温度の差は 7 . 4 °C、温度差変化率は 1 2 % であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は 9 6 % であった。このように、ミリスチン酸ドデシル〔一般式 (I) で表される化合物で R^1 が炭素数 1 3 のトリデシル基、 R^2 が炭素数 1 2 のドデシル基である化合物〕を用いた場合にデカン酸を用いると、初期の融解温度－凝固温度の差の縮小化が不十分となるとともに、融解温度と凝固温度との温度差が経時的に変化して、繰り返し安定性に劣るという結果となった。

(実施例 1 4 8)

実施例 1 0 1 における温度制御剤としてのエイコサン酸の代わりに、ドデカン酸〔一般式 (IV) で表すとすると R^6 が炭素数 1 1 のウンデシル基に相当する化合物〕 1 部を用いた以外は実施例 1 0 1 と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は 3 6 . 7 °C、凝固温度は 3 0 . 5 °C、初期の融解温度－凝固温度の差は 6 . 2 °C、温度差変化率は 1 0 % であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は 9 6 % であった。このように、ミリスチン酸ドデシルを用いた場合にドデカン酸を用いると、初期の融解温度－凝固温度の差の縮小化が不十分となるとともに、融解温度と凝固温度との温度差が経時的に変化して、繰り返し安定性に劣るという結果となった。

(実施例 1 4 9)

実施例 1 0 1 における温度制御剤としてのエイコサン酸の代わりに、ミリスチン酸〔一般式 (IV) で表すとすると R^6 が炭素数 1 3 のトリデシル基に相当する化合物〕 1 部を用いた以外は実施例 1 0 1 と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定

性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は36.6℃、凝固温度は31.3℃、初期の融解温度－凝固温度の差は5.3℃、温度差変化率は9%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は96%であった。このように、ミリスチン酸ドデシルを用いた場合にミリスチン酸を用いると、初期の融解温度－凝固温度の差の縮小化がやや不十分となるとともに、融解温度と凝固温度との温度差が経時的に変化する傾向にあり、繰り返し安定性に劣るという結果となった。

(実施例150)

実施例113における温度制御剤としてのパルミチルアルコールの代わりに、オクチルアルコール〔一般式(V)で表すとするとR⁷が炭素数8のオクチル基に相当する化合物〕0.5部を用いた以外は実施例113と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は27.5℃、凝固温度は19.6℃、初期の融解温度－凝固温度の差は7.9℃、温度差変化率は13%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は95%であった。このように、ラウリン酸ドデシル〔一般式(I)で表される化合物でR¹が炭素数11のウンデシル基、R²が炭素数12のドデシル基である化合物〕を用いた場合にオクチルアルコールを用いると、初期の融解温度－凝固温度の差の縮小化が不十分となるとともに、融解温度と凝固温度との温度差が経時的に変化して、繰り返し安定性に劣るという結果となった。

(実施例151)

実施例113における温度制御剤としてのパルミチルアルコールの代わりに、デシルアルコール〔一般式(V)で表すとするとR⁷が炭素数10のデシル基に相当する化合物〕0.5部を用いた以外は実施例113と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は27.7℃、凝固温度は21.1℃、初期の融解温度－凝固温度の差は6.6℃、温度差変化率は11%であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は95%であった。このように、ラウリン酸ドデシルを用いた場合にデシルアルコールを用いると、初期の融解温度－凝固温度の差の縮小化が不十分となるとともに、融解温度と凝固温度との温度差が経時的に変化して、繰り返し安定性に劣るという結果となった。

(実施例 1 5 2)

実施例 1 1 3 における温度制御剤としてのパルミチルアルコールの代わりに、ドデシルアルコール [一般式 (V) で表すとすると R⁷ が炭素数 12 のドデシル基に相当する化合物] 0.5 部を用いた以外は実施例 1 1 3 と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は 27.6℃、凝固温度は 22.2℃、初期の融解温度－凝固温度の差は 5.4℃、温度差変化率は 8% であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は 95% であった。このように、ラウリン酸ドデシルを用いた場合にドデシルアルコールを用いると、初期の融解温度－凝固温度の差の縮小化がやや不十分となるとともに、融解温度と凝固温度との温度差が経時的に変化する傾向にあり、繰り返し安定性に劣るという結果となった。

(実施例 1 5 3)

実施例 1 0 1 において温度制御剤を全く加えなかったこと以外は、実施例 1 0 1 と同様の操作でカプセル化を行った。低粘度で、分散安定性が良好な蓄熱材マイクロカプセルの分散液が得られた。蓄熱材の融解温度は 36.4℃、凝固温度は 24.3℃、初期の融解温度－凝固温度の差は 12.1℃、温度差変化率は 19% であり、蓄熱材マイクロカプセルの熱履歴耐久性は 96% であった。このように、温度制御剤を全く加えないと、初期の融解温度－凝固温度の差が大きくなるとともに、融解温度と凝固温度との温度差が経時的に変化して、繰り返し安定性に劣るという結果となった。

(実施例 1 5 4)

実施例 1 0 1 で得られた蓄熱材マイクロカプセル分散液をスプレードライにより噴霧乾燥し、平均粒径 90 μm、含水分 3% の蓄熱材マイクロカプセルの粉体を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセル粉体は流動性が良好で臭気も感じられなかった。

(実施例 1 5 5)

実施例 1 1 3 で得られた蓄熱材マイクロカプセル分散液をスプレードライにより噴霧乾燥し、平均粒径 110 μm、含水分 2% の蓄熱材マイクロカプセルの粉体を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセル粉体は流動性が良好で臭気も感じられなかった。

(実施例 1 5 6)

実施例 101 で得られた蓄熱材マイクロカプセル分散液をスプレードライにより噴霧乾燥し、平均粒径 $120\ \mu\text{m}$ の蓄熱材マイクロカプセルの粉体を得た。得られた粉体は流動性が良好で臭気も感じられなかった。さらに、得られた蓄熱材マイクロカプセル粉体 100 部に、結着剤としての 30% ポリビニルアルコール水溶液 30 部と適当量の添加水を加えて混合した後、押出式造粒装置により押出成型を行い、 100°C で乾燥させて、短径 1 mm、長径 3 mm の円柱形状の蓄熱材マイクロカプセルの造粒体を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセル造粒体は蓄熱材の染み出し等は見られず、臭気も感じられなかった。

(実施例 157)

実施例 113 で得られた蓄熱材マイクロカプセル分散液をスプレードライにより噴霧乾燥し、平均粒径 $130\ \mu\text{m}$ の蓄熱材マイクロカプセルの粉体を得た。得られた粉体は流動性が良好で臭気も感じられなかった。さらに、得られた蓄熱材マイクロカプセル粉体 100 部に、結着剤としての 30% ポリビニルアルコール水溶液 30 部と適当量の添加水を加えて混合した後、押出式造粒装置により押出成型を行い、 100°C で乾燥させて、短径 2 mm、長径 4 mm の円柱形状の蓄熱材マイクロカプセルの造粒体を得た。得られた蓄熱材マイクロカプセル造粒体は蓄熱材の染み出し等は見られず、臭気も感じられなかった。

表 4

実施例	粒子径	融解温度	凝固温度	融解温度- 凝固温度 の差	温度差 変化率	熱履歴 耐久性
	(μm)	($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)	(%)	(%)
101	3.4	36.5	34.2	2.3	2	96
102	3.4	36.4	34.2	2.2	2	96
103	3.4	36.6	34.1	2.5	2	96
104	3.4	36.7	32.9	3.8	4	96
105	3.4	36.7	30.5	6.2	7	96
106	3.4	36.7	31.9	4.8	4	96
107	3.4	36.6	32.4	4.2	3	96
108	3.4	36.7	33.2	3.5	2	96
109	3.4	36.5	34.4	2.1	2	95
110	3.4	36.6	34.7	1.9	2	92
111	3.4	36.4	34.6	1.8	2	86
112	3.4	36.4	34.5	1.9	2	76
113	4.8	27.8	25.0	2.8	3	95
114	4.8	27.5	25.1	2.4	3	95
115	4.8	27.6	25.0	2.6	3	95
116	4.8	27.7	23.8	3.9	5	95
117	4.8	27.8	21.8	6.0	7	95
118	4.8	27.7	23.2	4.5	5	95
119	4.8	27.8	23.9	3.9	4	95
120	4.8	27.5	24.2	3.3	3	95
121	4.8	27.6	25.4	2.2	3	95
122	4.8	27.7	25.7	2.0	3	94
123	4.8	27.5	25.7	1.8	3	91
124	4.8	27.4	25.6	1.8	3	87
125	4.8	79.5	76.3	3.2	4	82
126	4.8	75.8	72.0	3.8	4	83
127	4.8	54.1	50.2	3.9	5	80
128	5.2	51.3	48.7	2.6	2	93
129	3.2	19.7	15.5	4.2	3	93
130	4.2	8.4	5.0	3.4	3	92
131	5.3	35.8	32.5	3.3	3	91
132	3.4	19.7	17.4	2.3	3	95
133	3.4	19.5	17.3	2.2	4	92
134	3.4	19.6	17.4	2.2	4	89
135	3.4	19.5	17.4	2.1	5	87
136	3.4	19.7	17.7	2.0	3	89
137	3.4	19.4	17.5	1.9	3	83
138	3.4	19.1	17.2	1.9	4	75
139	3.4	19.6	17.3	2.3	3	91
140	3.4	19.3	17.2	2.1	3	86
141	3.4	19.2	17.2	2.0	4	77
142	3.4	19.2	17.2	2.0	4	82
143	3.4	19.1	17.2	1.9	3	78
144	3.4	19.1	17.4	1.7	3	78
145	3.4	19.3	17.7	1.6	3	76
146	3.4	36.6	30.7	5.9	15	96
147	3.4	36.5	29.1	7.4	12	96
148	3.4	36.7	30.5	6.2	10	96
149	3.4	36.6	31.3	5.3	9	96
150	4.8	27.5	19.6	7.9	13	95
151	4.8	27.7	21.1	6.6	11	95
152	4.8	27.6	22.2	5.4	8	95
153	3.4	36.4	24.3	12.1	19	96

産業上の利用の可能性

本発明による蓄熱材マイクロカプセルは、被服材料や寝具などの繊維加工物、マイクロ波照射により加熱および蓄熱する保温材、燃料電池や焼却炉などの廃熱利用設備、電子部品やガス吸着剤などの過熱抑制材および／または過冷抑制材に加え、建築材料、建築物の躯体蓄熱・空間充填式空調、床暖房用、空調用途、道路や橋梁などの土木用材料、産業用および農業用保温材料、家庭用品、健康用品、医療用材料など様々な利用分野に応用できる。

請求の範囲

1. 蓄熱材を内包する蓄熱材マイクロカプセルであって、前記蓄熱材が下記一般式 (I) ~ (III)



[式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Xはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、 R^3 はn価の炭化水素基を表す。 R^4 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Yはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、Aはm価の原子、原子団または連結基を表す。 R^5 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Zはヘテロ原子を含む2価の連結基または直接結合を表す。]

で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含み、前記蓄熱材の酸価が8以下であることを特徴とする蓄熱材マイクロカプセル。

2. 蓄熱材の純度が75質量%以上である請求項1に記載の蓄熱材マイクロカプセル。
 3. 蓄熱材の水酸基価が20以下である請求項1に記載の蓄熱材マイクロカプセル。
 4. 蓄熱材を内包する蓄熱材マイクロカプセルであって、前記蓄熱材が下記一般式 (I) ~ (III)



[式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Xはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、 R^3 はn価の炭化水素基を表す。 R^4 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Yはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、Aはm価の原子、原子団または連結基を表す。 R^5 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Zはヘテロ原子を含む2価の連結基または直接結合を表す。]

で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含み、蓄熱材の融解温度と凝固温度との差が5℃以上であることを特徴とする蓄熱材マイクロカプセル。

5. 蓄熱材マイクロカプセルの被膜がインサイチュウ重合法により形成されてなる請求項4に記載の蓄熱材マイクロカプセル。
6. 蓄熱材の純度が91質量%以上である請求項5に記載の蓄熱材マイクロカプセル。
7. 蓄熱材の酸価が1以下である請求項5に記載の蓄熱材マイクロカプセル。
8. 蓄熱材の水酸基価が3以下である請求項5に記載の蓄熱材マイクロカプセル。
9. 蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径が0.1μm以上7μm以下である請求項5～8のいずれか1項に記載の蓄熱材マイクロカプセル。
10. 蓄熱材マイクロカプセルの被膜が界面重合法またはラジカル重合法により形成されてなる請求項4に記載の蓄熱材マイクロカプセル。
11. 蓄熱材の純度が80質量%以上である請求項10に記載の蓄熱材マイクロカプセル。
12. 蓄熱材の酸価が3以下である請求項10に記載の蓄熱材マイクロカプセル。
13. 蓄熱材の水酸基価が10以下である請求項10に記載の蓄熱材マイクロカプセル。
14. 蓄熱材マイクロカプセルの体積平均粒子径が0.1μm以上12μm以下である請求項10～13のいずれか1項に記載の蓄熱材マイクロカプセル。
15. 蓄熱材を内包する蓄熱材マイクロカプセルであって、前記蓄熱材が下記一般式(I)～(III)



[式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Xはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、 R^3 はn価の炭化水素基を表す。 R^4 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Yはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、Aはm価の原子、原子団または連結基を表す。 R^5 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Zはヘテロ原子を含む2価の連結基または直接結合を表す。]

で表される化合物から選ばれる二種以上を含み、該選択された化合物間における総炭素数の

差が4以内であることを特徴とする蓄熱材マイクロカプセル。

16. 蓄熱材を構成する化合物中の最多化合物の含有率が20～95質量%である請求項15に記載の蓄熱材マイクロカプセル。

17. 蓄熱材および温度制御剤を内包する蓄熱材マイクロカプセルであって、前記蓄熱材が、下記一般式(I)～(III)



[式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Xはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、 R^3 はn価の炭化水素基を表す。 R^4 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Yはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。]



[式中、Aはm価の原子または原子団または連結基を表す。 R^5 はそれぞれ独立の炭素数6以上の炭化水素基を表す。Zはヘテロ原子を含む2価の連結基または直接結合を表す。]

で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含み、

前記温度制御剤が、下記一般式(IV)～(V)で表される化合物



[式中、 R^6 は炭素数8以上の炭化水素基を表す。]



[式中、 R^7 は炭素数8以上の炭化水素基を表す。]

から選ばれる少なくとも1種を含み、

前記温度制御剤を構成する化合物における最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数が、前記蓄熱材を構成する化合物における最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数よりも2以上多いことを特徴とする蓄熱材マイクロカプセル。

18. 温度制御剤を構成する化合物における最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数が、蓄熱材を構成する化合物における最も炭素数が多い炭化水素基の炭素数よりも4以上多い請求項17に記載の蓄熱材マイクロカプセル。

19. 温度制御剤が、蓄熱材に対して、0.05～3質量%の範囲で添加されている請求項17または18に記載の蓄熱材マイクロカプセル。
20. 請求項1～19のいずれか1項に記載の蓄熱材マイクロカプセルを分散媒体に分散させてなることを特徴とする蓄熱材マイクロカプセル分散液。
21. 請求項1～20のいずれか1項に記載の蓄熱材マイクロカプセルからなるかまたは請求項1～20のいずれか1項に記載の蓄熱材マイクロカプセルを複数個固着せしめてなることを特徴とする蓄熱材マイクロカプセル固形物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K5/06(2006.01) i, F28D20/02(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, F28D20/02

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 1996-2006
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JST7580 (JDream2), JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2003-3158 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims 1 to 5; Par. No. [0015] (Family: none)	1-16, 20-21 17-19
Y A	JP 2003-90124 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 28 March, 2003 (28.03.03), Claims 1 to 3; Par. No. [0012] (Family: none)	1-16, 20-21 17-19
Y A	JP 2003-328298 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 19 November, 2003 (19.11.03), Claims 1 to 4; Par. No. [0010] (Family: none)	1-16, 20-21 17-19

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
13 October, 2006 (13.10.06)

Date of mailing of the international search report
24 October, 2006 (24.10.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315554

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 5-117642 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 14 May, 1993 (14.05.93), Par. No. [0013] (Family: none)	1-16, 20-21 17-19
Y A	JP 7-157750 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 20 June, 1995 (20.06.95), Par. No. [0016] (Family: none)	1-16, 20-21 17-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315554

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

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

See extra sheet.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315554

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

The matter common to the invention of claims 1-3 and 20-21 (hereinafter referred to as invention A), the invention of claims 4-14 and 20-21 (hereinafter referred to as invention B), the invention of claims 15-16 and 20-21 (hereinafter referred to as invention C) and the invention of claims 17-21 (hereinafter referred to as invention D) is "a heat storage material microcapsule enclosing a heat storage material containing at least one member selected from among the compounds of general formulae (I) to (III)" (hereinafter referred to as the common matter).

However, search has revealed that the common matter is not novel as disclosed in the following references:

JP2003-3158 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.) 08 January, 2003 (08.01.03), claims 1-5, [0015],

JP2003-90124 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.) 28 March, 2003 (28.03.03), claims 1-3, [0012], and

JP 2003-328298 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.) 19 November, 2003 (19.11.03), claims 1-4, [0010].

Consequently, the above common matter falls within the category of prior art and hence it is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Therefore, there is no matter common to all the inventions A-D.

As there exists no other common matter which can be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 can be found among the different inventions.

Therefore, it is apparent that the inventions A-D do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K5/06 (2006.01)i, F28D20/02 (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 (IPC)) Int.Cl. C09K5/06, 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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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) JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)			
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 請求の範囲の番号	
Y A	JP 2003-3158 A (三菱製紙株式会社) 2003.01.08, 請求項 1-5, 【0015】 (ファミリーなし)	1-16, 20-21 17-19	
Y A	JP 2003-90124 A (三菱製紙株式会社) 2003.03.28, 請求項 1-3, 【0012】 (ファミリーなし)	1-16, 20-21 17-19	
Y A	JP 2003-328298 A (三菱製紙株式会社) 2003.11.19, 請求項 1-4, 【0010】 (ファミリーなし)	1-16, 20-21 17-19	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的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 13.10.2006		国際調査報告の発送日 24.10.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 山本 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 2935

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

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

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

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求の範囲の番号
Y A	JP 5-117642 A (三菱製紙株式会社) 1993.05.14, 【0013】 (ファミリーなし)	1-16, 20-21 17-19
Y A	JP 7-157750 A (三菱電線工業株式会社) 1995.06.20, 【0016】 (ファミリーなし)	1-16, 20-21 17-19

請求の範囲1-3、20-21に係る発明（以下、発明Aという）、請求の範囲4-14、20-21に係る発明（以下、発明Bという）、請求の範囲15-16、20-21に係る発明（以下、発明Cという）、請求の範囲17-21に係る発明（以下、発明Dという）の共通の事項は、「一般式(I)～(III)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含む蓄熱材を内包する蓄熱材マイクロカプセル」（以下、共通事項という）である。

しかしながら、調査の結果、この共通事項は、下記文献
JP 2003-3158 A（三菱製紙株式会社）2003.01.08，請求項1-5，【0015】、
JP 2003-90124 A（三菱製紙株式会社）2003.03.28，請求項1-3，【0012】、
JP 2003-328298 A（三菱製紙株式会社）2003.11.19，請求項1-4，【0010】
に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、共通事項は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。

それ故、発明A-D全てに共通の事項はない。
PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことができない。

よって、発明A-Dは、発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。