

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2012-522873  
(P2012-522873A)

(43) 公表日 平成24年9月27日 (2012.9.27)

(51) Int.Cl.  
C09K 5/04 (2006.01)  
F25B 15/00 (2006.01)

F I  
C09K 5/04  
F25B 15/00

テーマコード (参考)  
3L093  
B

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 70 頁)

(21) 出願番号	特願2012-503643 (P2012-503643)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成22年3月31日 (2010. 3. 31)	(74) 代理人	100127926 弁理士 結田 純次
(85) 翻訳文提出日	平成23年11月7日 (2011. 11. 7)	(74) 代理人	100140132 弁理士 竹林 則幸
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/029322		
(87) 国際公開番号	W02010/117836		
(87) 国際公開日	平成22年10月14日 (2010. 10. 14)		
(31) 優先権主張番号	61/165, 166		
(32) 優先日	平成21年3月31日 (2009. 3. 31)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	61/165, 173		
(32) 優先日	平成21年3月31日 (2009. 3. 31)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	61/165, 160		
(32) 優先日	平成21年3月31日 (2009. 3. 31)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 臭化リチウム／水中のイオン性化合物、吸収サイクルシステム

(57) 【要約】

本明細書においては、臭化リチウム、水、および、少なくとも1種のイオン性化合物を含む組成物が開示されている。これらの組成物は、吸収サイクルシステムにおける作動流体として有用である。イオン性化合物添加剤は、このような吸収サイクルシステムにおける結晶化の低減を実証した。

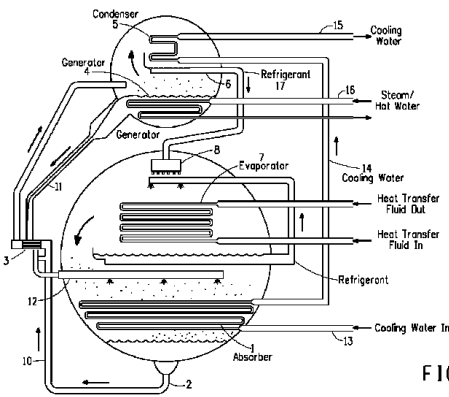


FIG. 1

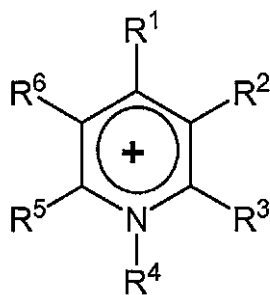
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

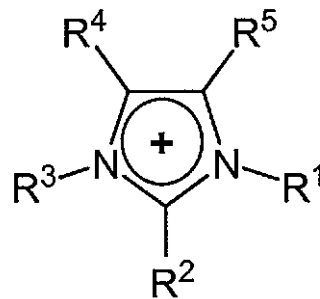
- a. 臭化リチウム；  
 b. 水；および  
 c. 少なくとも 1 つのカチオンと少なくとも 1 つのアニオンとを含む少なくとも 1 つのイオン化合物であって、カチオンが；

ナトリウム、カリウム、セシウム、以下の式のカチオン、

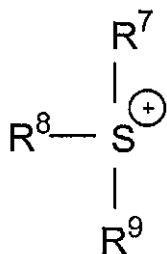
## 【化 1】



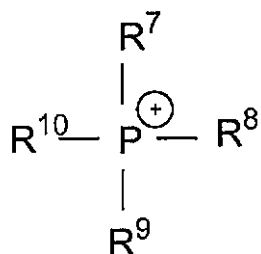
ピリジニウム；



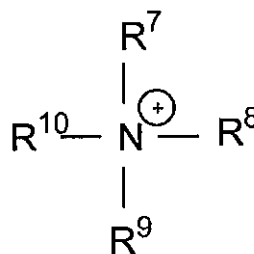
イミダゾリウム；



スルホニウム；



および



[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、および  $R^6$  は：

- ( i ) H、  
 ( ii ) ハロゲン、  
 ( iii )  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式の、アルカンまたはアルケン；

( iv ) O、N、Si および S からなる群から選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を含む  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式の、アルカンまたはアルケン；

( v )  $C_6 \sim C_{20}$  非置換アリール、または O、N、Si および S からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_3 \sim C_{25}$  非置換ヘテロアリール；およ

10

20

30

40

50

び

(v i)  $C_6 \sim C_{25}$  置換アリール、または O、N、S i および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_3 \sim C_{25}$  置換ヘテロアリールからなる群から独立して選択され；そして

ここで、置換アリールまたは置換ヘテロアリールは：

(1) 場合により Cl、Br、F、I、OH、 $NH_2$  および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成員で置換される  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式の、アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3)  $NH_2$ 、および

(4) SH

からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基を有し；

式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、および、 $R^{10}$  は：

(i)  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式の、アルカンまたはアルケン；

(ii) O、N、S i および S からなる群から選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含む  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式の、アルカンまたはアルケン；

(iii)  $C_6 \sim C_{25}$  非置換アリール、または O、N、S i および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_3 \sim C_{25}$  非置換ヘテロアリール；および

(iv)  $C_6 \sim C_{25}$  置換アリール、または O、N、S i および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_3 \sim C_{25}$  置換ヘテロアリールからなる群から独立して選択され；

ここで、置換アリールまたは置換ヘテロアリールは：

(1) 場合により Cl、Br、F、I、OH、 $NH_2$  および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成員で置換される  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式の、アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3)  $NH_2$ 、および

(4) SH；

からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基を有する ]

およびこれらの混合物からなる群から選択され；そして

アニオンが；

$[HCO_2]^-$ 、 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[HCO_3]^-$ 、 $[NO_2]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[PO_3]^{3-}$ 、 $[HPO_3]^{2-}$ 、 $[H_2PO_3]^{1-}$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[HSO_3]^-$ 、 $[CuCl_2]^-$ 、 $I^-$ 、 $BR^1R^2R^3R^4$ 、 $BOR^1OR^2OR^3OR^4$ 、アルキルまたは置換アルキルで場合により置換されるカルボレート (1 - カルバドデカボレート (1 - ))；アルキルアミン、置換アルキルアミン、アルキルまたは置換アルキルで場合により置換されるカルボラン (ジカルバドデカボレート (1 - ))、

$[PF_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CFHOCFCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCFCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICFCF_2OCFCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $F^-$ 、およびこれらの混合物からなる群から選択される任意のフッ素化アニオン；

10

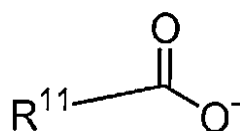
20

30

40

50

および  
式：  
【化 2】



[ 式中、 $\text{R}^{11}$  は：

( i ) - H、-  $\text{CH}_3$ 、-  $\text{C}_2\text{H}_5$  または  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$  直鎖状、分枝状または環式の、10  
アルカンまたはアルケン；

( i i ) O、N、S および S からなる群から選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を含み、  
場合により Cl、Br、F、I、OH、 $\text{NH}_2$  および SH からなる群から選択される少  
なくとも 1 つの構成員で置換される -  $\text{CH}_3$ 、-  $\text{C}_2\text{H}_5$  または  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$  直鎖状、分  
枝状または環式の、アルカンまたはアルケン；

( i i i )  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$  非置換アリール、または O、N、S および S からなる群から  
独立して選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を有する  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$  非置換ヘテロアリール；  
および

( i v )  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$  置換アリール、または O、N、S および S からなる群から独立  
して選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を有する  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$  置換ヘテロアリール；20  
からなる群から選択され、

ここで、置換アリールまたは置換ヘテロアリールは：

( 1 ) -  $\text{CH}_3$ 、-  $\text{C}_2\text{H}_5$  または  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$  直鎖状、分枝状または環式の、アルカ  
ンまたはアルケン、

( 2 ) OH、

( 3 )  $\text{NH}_2$ 、および

( 4 ) SH

からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個の置換基を有する ]

およびこれらの混合物からなる群から選択される；

上記イオン性化合物：

を含む組成物。30

#### 【請求項 2】

臭素の塩；アルカリ金属、ホスフェート、クロレート、ブロメート、ヨーデート、フェロ  
シアニド、クロリドの塩；クラウンエーテル、モノカルボン酸、ポリカルボン酸、ジホス  
ホン酸、ポリリン酸、ホスフェート；およびこれらの組み合わせからなる群から選択され  
る、少なくとも 1 つの追加の化合物をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

#### 【請求項 3】

臭素酸カリウム、フェロシアン化カリウム、エチレンジアミン四酢酸 ( EDTA )、リ  
ン酸、マロン酸、リンゴ酸、ヨウ素酸カリウム、アデノシン三リン酸 ( ATP )、アデノ  
シン二リン酸 ( ADP )、5 - アミノ - 2 , 4 , 6 - トリオキソ - 1 , 3 - ペルヒドロジ  
ジン ( perhydrazine ) - N , N - 二酢酸 ( ウラミル - N , N - 二酢酸 )  
、ポリリン酸 ( ポリ PA )、1 - ヒドロキシエチリデン - 1 , 1 - ジホスホン酸 ( HED  
P )、ジエチレントリアミンペンタ ( メチレンホスホン酸 ) ( DTPMP )、アミノトリ  
 ( メチレンホスホン酸 ) ( ATPMP )、ピロリン酸 ( PPA )、メチレンジホスホン酸 ( MDP  
A )、および上記の 1 つ又はそれ以上を含む組み合わせからなる群から選択される  
少なくとも 1 つの追加の化合物をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。40

#### 【請求項 4】

水および臭化リチウムを含む冷媒流体における結晶化を制御する方法であって、請求項  
1 にリストしたイオン化合物を冷媒流体に添加する工程を含む、上記方法。

#### 【請求項 5】

吸収器、ジェネレータ、コンデンサ、膨張装置、およびエバポレータを含んでなる吸収サイクル装置であって、コンデンサおよび吸収器が空冷式であり、作動流体が請求項 1 に記載の組成物を含む、上記装置。

【請求項 6】

吸収式冷凍機を含んでなる、請求項 5 に記載の吸収サイクル装置。

【請求項 7】

吸収ヒートポンプを含んでなる、請求項 5 に記載の吸収サイクル装置。

【請求項 8】

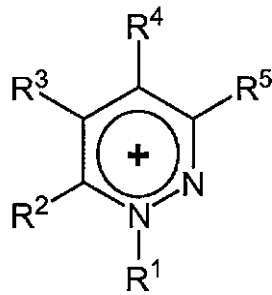
臭化リチウム：

水：および

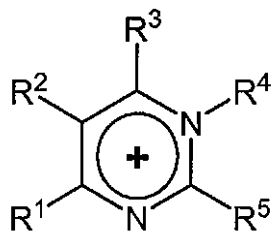
少なくとも 1 つのイオン化合物であって；

以下の式

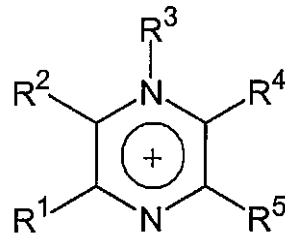
【化 3】



ピリダジニウム、



ピリミジニウム、



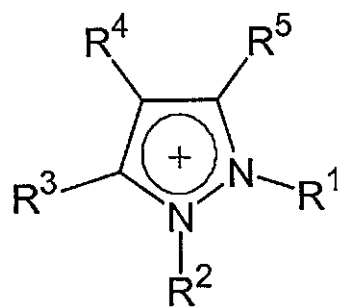
ピラジニウム、

10

20

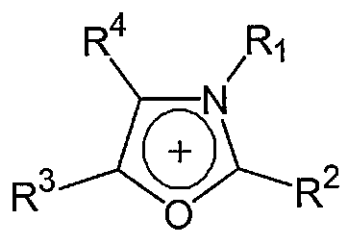
30

【化 4】



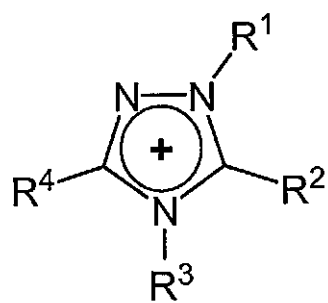
ピラソリウム、

10

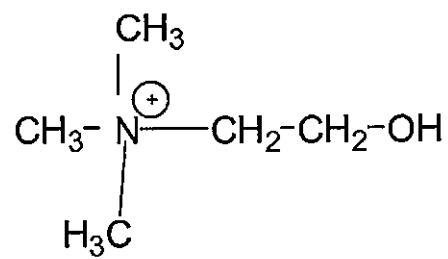


オキサゾリウム、

20



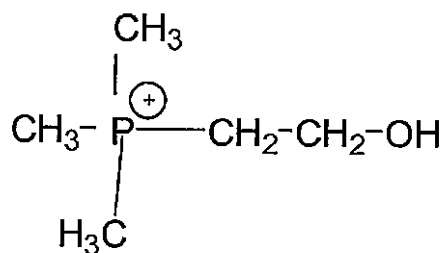
トリアゾリウム、



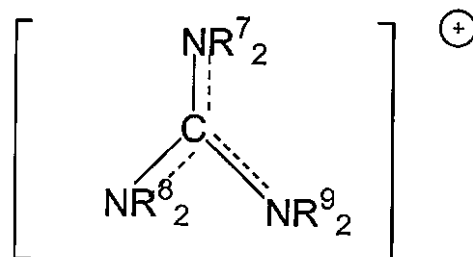
コリン、

30

## 【化 5】

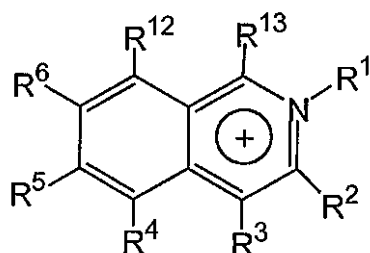


ホスホニウムコリン、

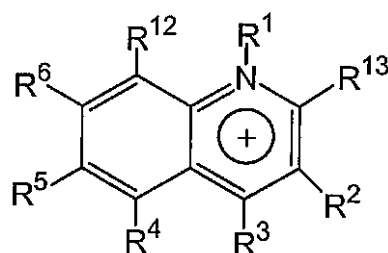


グアニジニウム、

10



イソキノリニウム、



キノリニウム、

20

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  は：

( i ) H、

( ii ) ハロゲン、

( iii )  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式の、アルカンまたはアルケン、

( iv ) O、N、Si および S からなる群から選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を含む  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式の、アルカンまたはアルケン、

30

( v )  $C_6 \sim C_{20}$  非置換アリール、または O、N、Si および S からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_3 \sim C_{25}$  非置換ヘテロアリール、および

( vi )  $C_6 \sim C_{25}$  置換アリール、または O、N、Si および S からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_3 \sim C_{25}$  置換ヘテロアリール；

からなる群から独立して選択され、そして

ここで、該置換アリールまたは置換ヘテロアリールは：

( 1 )  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式の、アルカンまたはアルケン、

40

( 2 ) OH、

( 3 )  $NH_2$ 、および

( 4 ) SH；

からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個の置換基を有し；そして

式中、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^9$  は：

( i ) 場合により Cl、Br、F、I、OH、 $NH_2$  および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成員で置換される  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式の、アルカンまたはアルケン；

( ii ) O、N、Si および S からなる群から選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を含む  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式の、アルカンまたは

50

アルケン；

( i i i )  $C_6 \sim C_{25}$  非置換アリール、または O、N、S i および S からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_3 \sim C_{25}$  非置換ヘテロアリール；および

( i v )  $C_6 \sim C_{25}$  置換アリール、または O、N、S i および S からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_3 \sim C_{25}$  置換ヘテロアリール；からなる群から独立して選択され、

ここで、該置換アリールまたは置換ヘテロアリールは：

( 1 )  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式の、アルカンまたはアルケン、

( 2 ) OH、

( 3 )  $NH_2$ 、および

( 4 ) SH

からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個の置換基を有する]

のカチオンからなる群から選択される少なくとも 1 つのカチオンおよびこれらの混合物；上記イオン化合物；

を含む、組成物。

【請求項 9】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  のいずれか 1 つ、またはこれらの 2 つ以上のいずれかの群が F - を含む、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

イオン化合物が、 $[CH_3CO_2]^-$ ； $[HSO_4]^-$ ； $[CH_3OSO_3]^-$ ； $[C_2H_5OSO_3]^-$ ； $[AlCl_4]^-$ ； $[CO_3]^{2-}$ ； $[HCO_3]^-$ ； $[NO_2]^-$ ； $[NO_3]^-$ ； $[SO_4]^{2-}$ ； $[PO_3]^{3-}$ ； $[HPO_3]^{2-}$ ； $[H_2PO_3]^{1-}$ ； $[PO_4]^{3-}$ ； $[HPO_4]^{2-}$ ； $[H_2PO_4]^-$ ； $[HSO_3]^-$ ； $[CuCl_2]^-$ ； $Cl^-$ 、 $Br^-$ ； $I^-$ ； $SCN^-$ ； $BR^1R^2R^3R^4$ ； $BOR^1OR^2OR^3OR^4$ ；場合によりアルキルまたは置換アルキルで置換されるカルボレート（1 - カルバドデカボレート（1 - ））；場合によりアルキルアミン、置換アルキルアミン、アルキルまたは置換アルキルで置換されるカルボラン（ジカルバドデカボレート（1 - ））；および任意のフッ素化アニオンからなる群から選択される少なくとも 1 つのアニオンを含む、請求項 8 に記載の組成物。

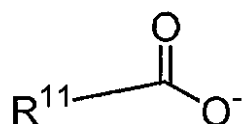
【請求項 11】

フッ素化アニオンが、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2HOCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、および  $F^-$  からなる群から選択される、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 12】

イオン化合物が、式：

【化 6】



[ 式中、 $R^{11}$  は：

10

20

30

40

50



( i ) 場合により C<sub>1</sub>、Br、F、I、OH、NH<sub>2</sub> および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成員で置換される - H、- CH<sub>3</sub>、- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> または C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> 直鎖状、分枝状または環式の、アルカンまたはアルケン；

( i i ) O、N、Si および S からなる群から選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含み、場合により C<sub>1</sub>、Br、F、I、OH、NH<sub>2</sub> および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成員で置換される - CH<sub>3</sub>、- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> または C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> 直鎖状、分枝状または環式の、アルカンまたはアルケン；

( i i i ) C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> 非置換アリール、または O、N、Si および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> 非置換ヘテロアリール；および

( i v ) C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> 置換アリール、または O、N、Si および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> 置換ヘテロアリール；からなる群から選択され、

ここで、該置換アリールまたは置換ヘテロアリールは：

( 1 ) 場合により C<sub>1</sub>、Br、F、I、OH、NH<sub>2</sub> および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成員で置換される - CH<sub>3</sub>、- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> または C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> 直鎖状、分枝状または環式の、アルカンまたはアルケン、

( 2 ) OH、

( 3 ) NH<sub>2</sub>、および

( 4 ) SH

からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基を有する ]

のアニオンから選択される少なくとも 1 つのアニオンを含む、請求項 8 に記載の組成物。

#### 【請求項 13】

臭素の塩；アルカリ金属、ホスフェート、クロレート、ブロメート、ヨーデート、フェロシアンイド、クロリドの塩；クラウンエーテル、モノカルボン酸、ポリカルボン酸、二ホスホン酸、ポリリン酸、ホスフェート；およびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの追加の化合物をさらに含む、請求項 8 に記載の組成物。

#### 【請求項 14】

臭素酸カリウム、フェロシアン化カリウム、エチレンジアミン四酢酸 ( EDTA )、リン酸、マロン酸、リンゴ酸、ヨウ素酸カリウム、アデノシン三リン酸 ( ATP )、アデノシン二リン酸 ( ADP )、5 - アミノ - 2, 4, 6 - トリオキソ - 1, 3 - ペルヒドロジジン ( perhydrazine ) - N, N - 二酢酸 ( ウラミル - N, N - 二酢酸 )、ポリリン酸 ( ポリ PA )、1 - ヒドロキシエチリデン - 1, 1 - ジホスホン酸 ( HEDP )、ジエチレントリアミンペンタ ( メチレンホスホン酸 ) ( DTPMP )、アミノトリ ( メチレンホスホン酸 ) ( ATPMP )、ピロリン酸 ( PPA )、メチレンジホスホン酸 ( MDP A )、および上記の 1 つまたはそれ以上を含む組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの追加の化合物をさらに含む、請求項 8 に記載の組成物。

#### 【請求項 15】

水および臭化リチウムを含む冷媒流体における結晶化を制御する方法であって、請求項 8 にリストしたイオン化合物を冷媒流体に添加する工程を含む、上記方法。

#### 【請求項 16】

吸収器、ジェネレータ、コンデンサ、膨張装置、およびエバポレータを含んでなる吸収サイクル装置であって、コンデンサおよび吸収器が空冷式であり、作動流体が請求項 8 に記載の組成物を含む、上記装置。

#### 【請求項 17】

吸収式冷凍機を含んでなる、請求項 8 に記載の吸収サイクル装置。

#### 【請求項 18】

吸収ヒートポンプを含んでなる、請求項 8 に記載の吸収サイクル装置。

#### 【請求項 19】

a . 臭化リチウム；

10

20

30

40

50

- b . 水 : および
- c . 少なくとも 1 つのイオン化合物であって、
- N , N - ジメチルエタノールアンモニウムプロパノエート ;
- ビス ( 2 - メトキシエチル ) アンモニウムアセテート ;
- グリコール酸コリン ;
- N , N - ジメチルエタノールアンモニウムアセテート ;
- 1 , 2 , 4 - トリメチルピラゾリウムメチルスルフェート ;
- トリス - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - メチルアンモニウムメチルスルフェート ;
- テトラメチルアンモニウムホルメート ;
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - ( ペルフルオ  
ロエトキシ ) エタンスルホネート ; 10
- テトラデシル ( トリ - n - ブチル ) ホスホニウム 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフル  
オロプロパンスルホネート ;
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムレプリネート ;
- 亜リン酸二水素 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム ;
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムメチルスルフェート ;
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテート ;
- コリンレプリネート ;
- 1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウムトリフルオロアセテート ;
- テトラメチルアンモニウムジクロロアセテート ; 20
- グリコール酸ナトリウム ;
- テトラブチルホスホニウムスクシナメート ;
- テトラデシル ( トリ - n - ブチル ) ホスホニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタ  
ンスルホネート ;
- コリン 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート ;
- リチウムアセテート ;
- テトラメチルアンモニウムピルベート ;
- N , N - ジメチルエタノールアンモニウムグリコレート ;
- 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムジヒドロゲンホスファイト ;
- 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムレプリネート ; 30
- 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテート ;
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムイソブチレート ;
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムプロパノエート ;
- ヨウ化 1 , 3 - ジメチルイミダゾリウム ;
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロアセテート ;
- 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロアセテート ;
- メチルトリオクチルアンモニウムトリフルオロアセテート ;
- ジエタノールアンモニウムトリフルオロアセテート ;
- 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムレプリネート ;
- 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテート ; 40
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムイソブチレート ;
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムプロパノエート ;
- ヨウ化 1 , 3 - ジメチルイミダゾリウム ;
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロアセテート ;
- 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロアセテート ;
- メチルトリオクチルアンモニウムトリフルオロアセテート ;
- ジエタノールアンモニウムトリフルオロアセテート ;
- 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホ  
ネート ;
- 1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタン 50

スルホネート；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート；

1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート；

テトラ（ヒドロキシエチル）アンモニウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート；

テトラデシル（トリヘキシル）ホスホニウムノナフルオロブタンスルホネート；

1 - (N, N, N - ジメチルプロピルアミノエチル) - 5 - メチルピロリジン - 2 - オンレブリネート；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ) エタンスルホネート；

1, 3 - ジメチルイミダゾリウムレブリネート；

1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムレブリネート；

1, 3 - ジメチルイミダゾリウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (ペルフルオロエトキシ) エタンスルホネート；

テトラブチルホスホニウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ) エタンスルホネート；

1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムアスコレート；

テトラメチルアンモニウムトロポネート；

トリメチルベンジルアンモニウムホスホノアセテート；

テトラメチルアンモニウムレブリネート；およびこれらの混合物；

からなる群から選択される少なくとも 1 種のイオン性化合物を含む組成物。

#### 【請求項 20】

臭素の塩；アルカリ金属、ホスフェート、クロレート、ブロメート、ヨーデート、フェロシアニド、クロリドの塩；クラウンエーテル、モノカルボン酸、ポリカルボン酸、二ホスホン酸、ポリリン酸、ホスフェート；およびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの追加の化合物をさらに含む、請求項 19 に記載の組成物。

#### 【請求項 21】

臭素酸カリウム、フェロシアン化カリウム、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、リン酸、マロン酸、リンゴ酸、ヨウ素酸カリウム、アデノシン三リン酸（ATP）、アデノシン二リン酸（ADP）、5 - アミノ - 2, 4, 6 - トリオキソ - 1, 3 - ペルヒドロジジン（perhydropyrazine）- N, N - 二酢酸（ウラミル - N, N - 二酢酸）、ポリリン酸（ポリPA）、1 - ヒドロキシエチリデン - 1, 1 - ジホスホン酸（HEDP）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）（DTMP）、アミノトリ（メチレンホスホン酸）（ATMP）、ピロリン酸（PPA）、メチレンジホスホン酸（MDPA）、および上記の 1 つまたはそれ以上を含む組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの追加の化合物をさらに含む、請求項 19 に記載の組成物。

#### 【請求項 22】

水および臭化リチウムを含む冷媒流体における結晶化を制御する方法であって、請求項 19 にリストしたイオン化合物を冷媒流体に添加する工程を含む、上記方法。

#### 【請求項 23】

吸収器、ジェネレータ、コンデンサ、膨張装置、およびエバポレータを含んでなる吸収サイクル装置であって、コンデンサおよび吸収器が空冷式であり、作動流体が請求項 19 に記載の組成物を含む、上記装置。

#### 【請求項 24】

吸収式冷凍機を含んでなる、請求項 19 に記載の吸収サイクル装置。

10

20

30

40

50

## 【請求項 25】

吸収ヒートポンプを含んでなる、請求項 19 に記載の吸収サイクル装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

## [ 関連出願の相互参照 ]

本出願は、米国仮特許出願第 61 / 165 , 160 号 ( 2009 年 3 月 31 日出願 ) ; 米国仮特許出願第 61 / 165 , 166 号 ( 2009 年 3 月 31 日出願 ) ; および、米国仮特許出願第 61 / 165 , 173 号 ( 2009 年 3 月 31 日出願 ) に基づく米国特許法第 119 条 ( e ) による優先権、および、その利益を主張し、これらの各々は、本参照によりすべての目的についてその全体が本明細書の一部として援用される。

10

## 【0002】

本開示は、臭化リチウム / 水吸収サイクルシステム、および、この中における結晶化抑制添加剤の使用に関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

世界の商業用空調器具および産業用冷蔵器具は顕著な割合で吸収サイクルシステムに基づいている。これらのシステムのほとんどは、水を冷媒として用いると共にハロゲン化リチウム ( 例えば LiBr ) を吸収剤として用いる。残念なことに、通常、実際には、臭化リチウム水和物は、局所的な動作温度および臭化リチウム濃度が晶出曲線に近接し、時には、偶発的に晶出曲線を下回る器具の領域においては結晶化し易い。臭化リチウム / 水溶液からの臭化リチウム塩の析出は、それ故、実行可能な動作条件範囲を限定し、吸収サイクルのエネルギー効率を限定し、空冷式コンデンサおよび吸収器などの技術革新の使用を妨げる。空冷式動作は、水冷塔、およびこれらに関連する初期費用、運転費用、維持管理費用、所要空間、および、大量の水の消費 ( 世界の多くの地域においては限定された資源である ) に対する必要性を排除する。

20

## 【0004】

特許文献 1 には、吸収システムにおけるギ酸カリウムの使用が開示されているが、結晶化による限定がなく、かつ、可能な限り最もエネルギー効率的な形態で作動することが可能である吸収サイクルシステムに対する要求は未だ存在する。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】米国特許第 5 , 846 , 450 号明細書

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

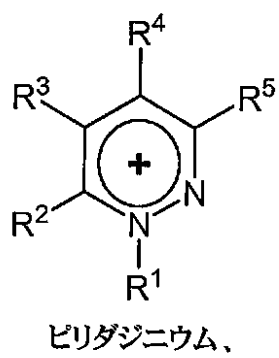
臭化リチウム、水および少なくとも 1 種のイオン性化合物を含む組成物が本明細書において開示されており、少なくとも 1 種のイオン性化合物は、

以下の式の構造によって表されるカチオンからなる群から選択される少なくとも 1 種のカチオン、および、これらの混合物を含む。

40

## 【0007】

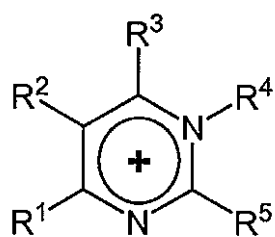
【化 1】



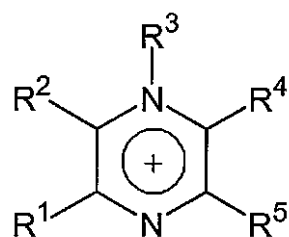
10

【 0 0 0 8 】

【化 2】

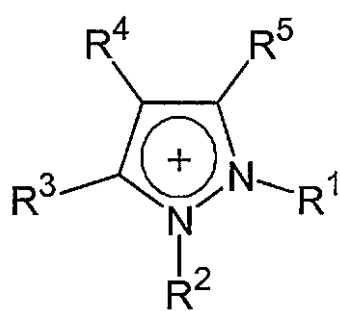


ピリミジニウム、



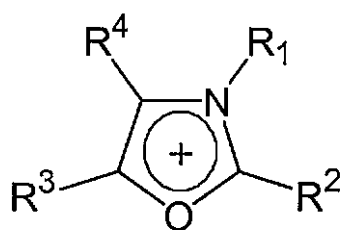
ピラジニウム、

10



ピラゾリウム、

20



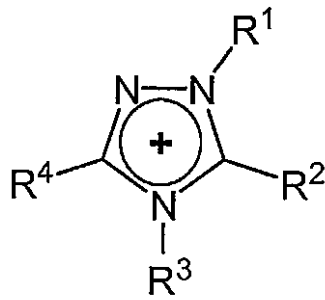
オキサゾリウム

30

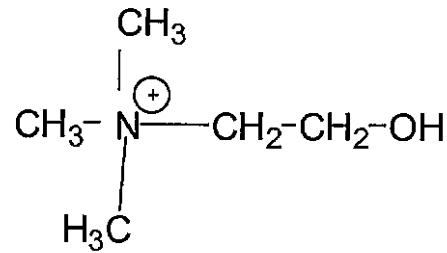
【 0 0 0 9 】

40

## 【化 3】

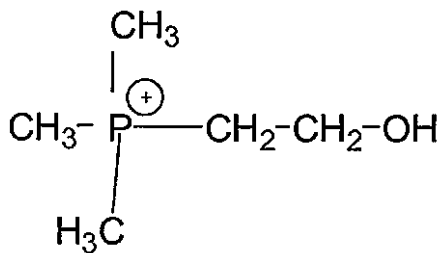


トリアゾリウム、

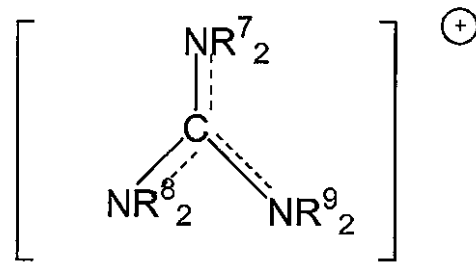


コリン、

10

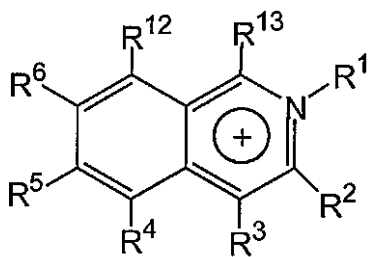


ホスホニウム塩コリン、

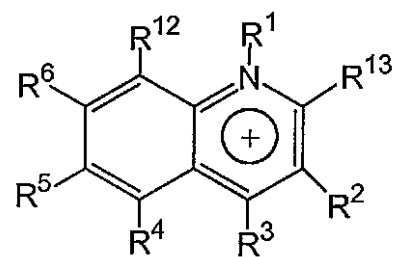


グアニジニウム、

20



イソキソリニウム、



キソリニウム、

30

## 【0010】

[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R¹²およびR¹³は：

(i) H、

(ii) ハロゲン、

(iii) -CH₃、-C₂H₅またはC₃～C₂₅直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン、

(iv) O、N、SiおよびSからなる群から選択される1～3個のヘテロ原子を含む -CH₃、-C₂H₅またはC₃～C₂₅直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン；

(v) O、N、SiおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有するC₆～C₂₀非置換アリール、または、C₃～C₂₅非置換ヘテロアリール；およ

40

50

び

(v i) O、N、S i および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_6 \sim C_{25}$  置換アリール、または、 $C_3 \sim C_{25}$  置換ヘテロアリール；  
からなる群から独立して選択され、

ここで、置換アリールまたは置換ヘテロアリールは：

(1) -CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH<sub>2</sub>、および

(4) SH；

からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基を有し、

式中、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、および、R<sup>9</sup> は：

(i) -CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式

(ii) 場合により Cl、Br、F、I、OH、NH<sub>2</sub> および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されているアルカンまたはアルケン；

(iii) -CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式

(iv) O、N、S i および S からなる群から選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含むアルカンまたはアルケン、

(v) O、N、S i および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_6 \sim C_{25}$  非置換アリール、または  $C_3 \sim C_{25}$  非置換ヘテロアリール；および

(vi) O、N、S i および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_6 \sim C_{25}$  置換アリール、または、 $C_3 \sim C_{25}$  置換ヘテロアリール；  
からなる群から独立して選択され、

ここで、置換アリールまたは置換ヘテロアリールは：

(1) -CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH<sub>2</sub>、および

(4) SH からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基を有する。]

【0011】

また、臭化リチウム、水、および、少なくとも 1 種のカチオンと少なくとも 1 種のアニオンとを含む少なくとも 1 種のイオン性化合物を含む組成物が本明細書において開示されており、ここで、カチオンは、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、ルビジウム、以下の式の構造によって表されるカチオン、および、これらの混合物からなる群から選択され；

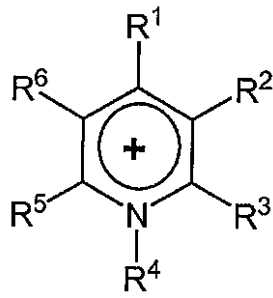
10

20

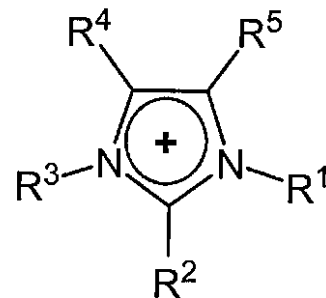
30



## 【化 4】

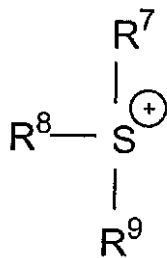


ピリジニウム;



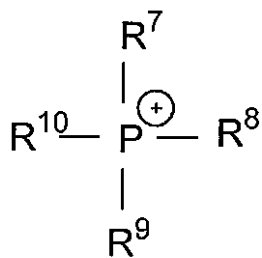
イミダゾリウム;

10



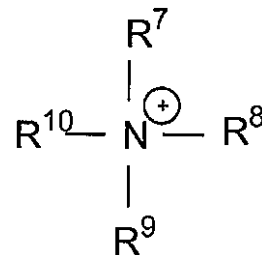
スルホニウム;

20



ホスホニウム;

および



アンモニウム;

30

## 【 0 0 1 2 】

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、および、 $R^6$  は :

( i ) H、

( i i ) ハロゲン、

( i i i )  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン、( v i i ) O、N、S i および S からなる群から選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含む  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン、( i v ) O、N、S i および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_6 \sim C_{20}$  非置換アリール、または、 $C_3 \sim C_{25}$  非置換ヘテロアリール、および

( v ) O、N、S i および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を

40

50

有する  $C_6 \sim C_{25}$  置換アリール、または、 $C_3 \sim C_{25}$  置換ヘテロアリール；  
 からなる群から独立して選択され、

ここで、置換アリールまたは置換ヘテロアリールは：

(1)  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン、

(2)  $OH$ 、

(3)  $NH_2$ 、および

(4)  $SH$ ；

からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個の置換基を有し、

式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、および  $R^{10}$  は：

(i)  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン、

(ii)  $O$ 、 $N$ 、 $Si$  および  $S$  からなる群から選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を含む  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン、

(iii)  $O$ 、 $N$ 、 $Si$  および  $S$  からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_6 \sim C_{25}$  非置換アリール、または  $C_3 \sim C_{25}$  非置換ヘテロアリール；および

(iv)  $O$ 、 $N$ 、 $Si$  および  $S$  からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_6 \sim C_{25}$  置換アリール、または、 $C_3 \sim C_{25}$  置換ヘテロアリール；

からなる群から独立して選択され、

ここで、置換アリールまたは置換ヘテロアリールは：

(1) 場合により  $Cl$ 、 $Br$ 、 $F$ 、 $I$ 、 $OH$ 、 $NH_2$  および  $SH$  からなる群から選択される少なくとも 1 種の構成要素で置換されている  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン、

(2)  $OH$ 、

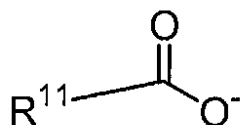
(3)  $NH_2$ 、および

(4)  $SH$

からなる群から独立して選択される 1 ～ 3 個の置換基を有する ]、

ここで、アニオンは、アルキルまたは置換アルキルで場合により置換されている  $[HCO_2]^-$ 、 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[HCO_3]^-$ 、 $[NO_2]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[PO_3]^{3-}$ 、 $[HPO_3]^{2-}$ 、 $[H_2PO_3]^{1-}$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[HSO_3]^-$ 、 $[CuCl_2]^-$ 、 $I^-$ 、 $BR^1R^2R^3R^4$ 、 $BOR^1OR^2OR^3OR^4$ 、カーボレート [1-カルバドデカボレート (1-)]、カルボラン [ジカルバドデカボレート (1-)] からなる群の 1 つ以上の構成要素；および、以下の式の構造によって表されるアニオン、および、これらの混合物：

【化 5】



[ 式中、 $R^{11}$  は：

(i)  $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{10}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン；

(ii)  $O$ 、 $N$ 、 $Si$  および  $S$  からなる群から選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を含む  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{10}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン、

10

20

30

40

50

( i i i ) O、N、S i および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_6 \sim C_{10}$  非置換アリールまたは  $C_3 \sim C_{10}$  非置換ヘテロアリール；および

( i v ) O、N、S i および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_6 \sim C_{10}$  置換アリールまたは  $C_3 \sim C_{10}$  置換ヘテロアリール；  
からなる群から選択され、

ここで、置換アリールまたは置換ヘテロアリールは：

( 1 ) -  $CH_3$ 、-  $C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{10}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン、( 2 ) OH、

( 3 )  $NH_2$ 、および

( 4 ) SH からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基を有する ]  
から選択される。

#### 【 0 0 1 3 】

また、臭化リチウム、水、および、以下からなる群から選択される少なくとも 1 種のイオン性化合物を含む組成物が本明細書において開示されている：

N，N - ジメチルエタノールアンモニウムプロパノエート；

ビス( 2 - メトキシエチル ) アンモニウムアセテート；

コリングリコール酸；

N，N - ジメチルエタノールアンモニウムアセテート；

1，2，4 - トリメチルピラゾリウムメチルスルフェート；

トリス - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - メチルアンモニウムメチルスルフェート；

テトラメチルアンモニウムホルメート；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1，1，2 - トリフルオロ - 2 - ( パーフルオロエトキシ ) エタンスルホネート；

テトラデシル( トリ - n - ブチル ) ホスホニウム 1，1，2，3，3，3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムレプリネート；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムジヒドロゲンホスファイト；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムメチルスルフェート；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテート；

コリンレプリネート；

1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウムトリフルオロアセテート；

テトラメチルアンモニウムジクロロアセテート；

グリコール酸ナトリウム；

テトラブチルホスホニウムスクシナメート；

テトラデシル( トリ - n - ブチル ) ホスホニウム 1，1，2，2 - テトラフルオロエタンスルホネート；

コリン 1，1，2，2 - テトラフルオロエタンスルホネート；

リチウムアセテート；

テトラメチルアンモニウムビルベート；

N，N - ジメチルエタノールアンモニウムグリコレート；

1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムジヒドロゲンホスファイト；

1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムレプリネート；

1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテート；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムイソブチレート；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムプロパノエート；

ヨウ化 1，3 - ジメチルイミダゾリウム；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロアセテート；

1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロアセテート；

メチルトリオクチルアンモニウムトリフルオロアセテート；

- ジエタノールアンモニウムトリフルオロアセテート；  
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムレプリネート；  
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテート；  
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムイソブチレート；  
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムプロパノエート；  
 ヨウ化 1, 3 - ジメチルイミダゾリウム；  
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロアセテート；  
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロアセテート；  
 メチルトリオクチルアンモニウムトリフルオロアセテート；  
 ジエタノールアンモニウムトリフルオロアセテート；  
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホ  
 ネート；  
 1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスル  
 ホネート；  
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロ  
 パンスルホネート；  
 1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスル  
 ホネート；  
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホ  
 ネート；  
 テトラ（ヒドロキシエチル）アンモニウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスル  
 ホネート；  
 テトラデシル（トリヘキシル）ホスホニウムノナフルオロブタンスルホネート；  
 1 - (N, N, N - ジメチルプロピルアミノエチル) - 5 - メチルピロリジン - 2 - オ  
 ンレプリネート；  
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオ  
 ロメトキシ) エタンスルホネート；  
 1, 3 - ジメチルイミダゾリウムレプリネート；  
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムレプリネート；  
 1, 3 - ジメチルイミダゾリウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエト  
 キシ) エタンスルホネート；  
 テトラブチルホスホニウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ)  
 エタンスルホネート；  
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムアスコルベート；  
 テトラメチルアンモニウムトロポネート；  
 トリメチルベンジルアンモニウムホスホノアセテート；  
 テトラメチルアンモニウムレプリネート；およびこれらの混合物。

#### 【0014】

本発明は、サイクルの反復の最中に除去された熱および吸収された熱を考慮した加熱ま  
 たは冷却の達成に好適である調温装置の操作または動作による、吸収サイクルの実施また  
 は性能をさらに提供する。

#### 【0015】

本発明のさらなる一実施形態において、本発明は、吸収サイクルを実施する、作動流体  
 が本明細書に記載の組成物を含む調温装置を提供する。

#### 【0016】

本発明のさらに他の実施形態において、本発明は、物体、媒体または空間に隣接して位  
 置された装置において吸収サイクルを実施する工程を含む物体、媒体または空間の温度を  
 調節する方法を提供し、ここで、水は、本明細書に記載のハロゲン化リチウムとイオン性  
 化合物との水溶液中に吸収される。

#### 【0017】

10

20

30

40

50

本発明のさらに他の実施形態において、本発明は、ハロゲン化リチウムの水溶液において、本明細書に記載のイオン性化合物を含む添加剤をこの溶液に混合する工程を含む、この溶液における結晶化が始まる温度と、この溶液が凍結する温度とのいずれか一方、もしくは、両方を低減させる方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】吸収サイクルシステムであって、特に冷却用システムの一実施形態の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下に記載の実施形態の詳細を検討する前に、いくつかの用語が以下のとおり定義または明確化されている。

【0020】

伝熱媒体（本明細書においては、伝熱流体、伝熱組成物または伝熱流体組成物としても称されている）は、熱源からヒートシンクまで熱を輸送する作動流体である。

【0021】

冷媒は、サイクルにおいて伝熱流体として機能する化合物または化合物の混合物であり、ここで、流体は、時に、液体からガス、および、または反対方向への相変化を示す。吸収サイクルシステムにおいて、冷媒は、作動流体対の揮発性成分である。

【0022】

作動流体対は、吸収サイクルシステムにおいて冷却または加熱をもたらすために用いられる吸収剤および冷媒を含む流体の対である。普通、作動流体は、例えば、一方の他方への溶解度といった、相互間での親和性を有するであろう。

【0023】

吸収剤は、吸収サイクルシステムにおいて用いられる作動流体対の不揮発性成分である作動流体である。

【0024】

吸収サイクルシステムは、本明細書に記載の作動流体対および吸収効果の使用により加熱または冷却をもたらす任意のシステムである。一実施形態においては、吸収サイクルシステムは、冷却をもたらす吸収冷却機を備える。他の実施形態において、吸収サイクルシステムは、加熱または冷却をもたらす得る吸収ヒートポンプを備える。他の実施形態において、吸収サイクルシステムは、吸収ヒータを備える。吸収サイクルシステムは、吸収システムを駆動することが可能である天然ガスまたは他の燃料源と比して電力の供給が不足している地域において冷却または加熱を提供するために用いられる。さらに、吸収サイクルシステムは、入手可能な廃熱によって駆動されることが可能であり、それ故、エネルギー使用の全体的な効率を向上させることが可能である。

【0025】

いくつかの実施形態において、臭化リチウムは、フッ化リチウム、塩化リチウム、ヨウ化リチウムおよびこれらの混合物を含む他のハロゲン化リチウムを含有していてもよい。臭化リチウム中に存在する他のハロゲン化リチウムの量は少ないことが予期され、塩化物が最も一般的である。いくつかの実施形態において、臭化リチウムは水和物として存在する。

【0026】

一実施形態において、イオン性化合物は、臭化リチウム以外にカチオンおよびアニオンを含む任意の化学化合物である。他の実施形態において、イオン性化合物は、室温で固体である任意のイオン性化学化合物を含む。さらに他の実施形態において、イオン性化合物はイオン性液体を含む。

【0027】

一実施形態において、イオン性液体は、100 未満の温度で液体である有機イオン性化合物である。これらは、低い融点を有すると共に、広い温度範囲にわたって液体である

10

20

30

40

50

傾向にある点で他のイオン性化合物とは異なる。イオン性液体は基本的に蒸気圧を有せず、また、これらは中性、酸性または塩基性のいずれかであることが可能である。イオン性液体の特性は、カチオンおよびアニオンを変更することにより調整することが可能である。本発明に有用なイオン性液体のカチオンまたはアニオンは、原理上は、カチオンおよびアニオンが一緒になって約 100 以下で液体である有機化合物を形成するような、任意のカチオンまたはアニオンであることが可能である。

#### 【0028】

一実施形態においては、イオン性液体は、好ましくは芳香族複素環といった窒素含有複素環をアルキル化剤（例えば、ハロゲン化アルキル）と反応させて第 4 級アンモニウム塩を形成し、イオン交換を実施するか、または、種々のルイス酸もしくはその共役塩基とのイオン性液体を形成する他の好適な反応を実施することにより形成される。好適な芳香族複素環の例としては、置換ピリジン、イミダゾール、置換イミダゾール、ピロールおよび置換ピロールが挙げられる。これらの環は、事実上、任意の直鎖状、分枝状または環式  $C_{1-20}$  アルキル基でアルキル化されることが可能であるが、アルキル基は  $C_{1-16}$  基であることが好ましい。種々のトリアリールホスフィン、チオエーテル、および、環式および非環式第 4 級アンモニウム塩もまたこの目的のために用いられ得る。用いられ得る対イオンとしては、クロロアルミネート、ブromoアルミネート、塩化ガリウム、テトラフルオロボレート、テトラクロロボレート、ヘキサフルオロリン酸、硝酸塩、トリフルオロメタンスルホネート、メチルスルホネート、p-トルエンスルホネート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロヒ酸、テトラクロロアルミネート、テトラブromoアルミネート、過塩素酸塩、水酸化物アニオン、二塩化銅アニオン、三塩化鉄アニオン、三塩化亜鉛アニオン、および、種々のランタン、カリウム、リチウム、ニッケル、コバルト、マンガ、および、他の金属含有アニオンが挙げられる。

#### 【0029】

他の実施形態において、イオン性液体はまた、塩メタセシス、酸-塩基中和反応、または、選択された窒素含有化合物の 4 級化により合成され得；または、これらは、Merck (Darmstadt, Germany) または BASF (Mount Olive, NJ) などの数々の会社から市販されている場合もある。

#### 【0030】

本明細書において有用なイオン性液体の代表例としては、J. Chem. Tech. Biotechnol., 68: 351~356 ページ (1997 年)；Chem. Ind., 68: 249~263 ページ (1996 年)；J. Phys. Condensed Matter, 5: (追補 34B)：B99-B106 (1993 年)；Chemical and Engineering News, 1998 年 3 月 30 日, 32~37 ページ；J. Mater. Chem., 8: 2627~2636 ページ (1998 年)；Chem. Rev., 99: 2071~2084 ページ (1999 年)；および、国際公開第 05/113,702 号パンフレット（および、これらに引用されている文献）などの出典に記載されているものが挙げられる。一実施形態においては、例えば、第 4 級アンモニウムカチオンの種々のアルキル誘導体を調製し、関連するアニオンを変更することにより、イオン性液体のライブラリ（すなわち、コンビナトリアルライブラリ）が調製されてもよい。イオン性液体の酸性度は、ルイス酸のモル当量およびタイプおよび組み合わせを変更することにより調節可能である。

#### 【0031】

##### 組成物

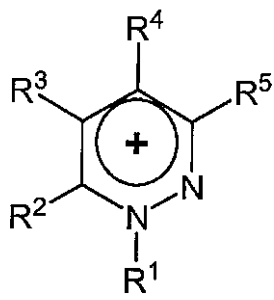
本発明の一実施形態において：

- a) 臭化リチウム；
- b) 水；および

以下の式の構造によって表されるカチオンからなる群から選択される少なくとも 1 種のカチオン、および、これらの混合物を含む少なくとも 1 種のイオン性化合物；を含む組成物が開示されている。

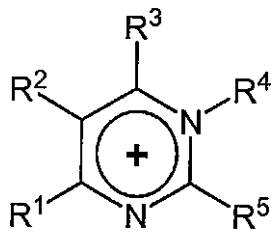
【 0 0 3 2 】

【 化 6 】



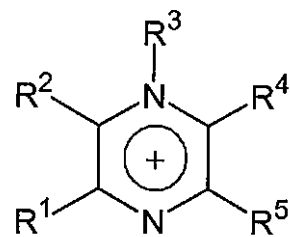
ピリダジニウム、

10



ピリミジニウム、

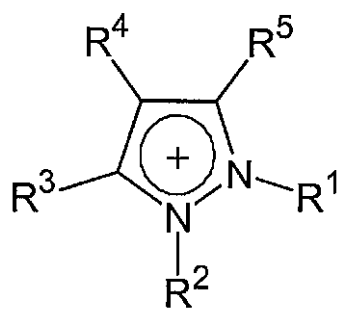
20



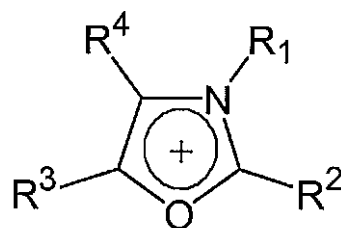
ピラジニウム、

【 0 0 3 3 】

【化 7】

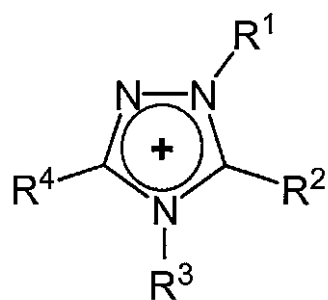


ピラゾリウム、

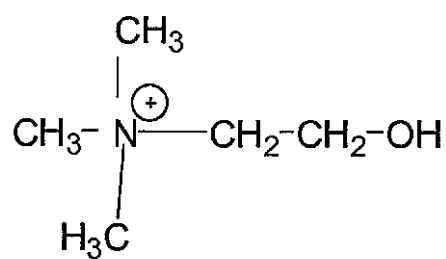


オキサゾリウム、

10



トリアゾリウム、



コリン、

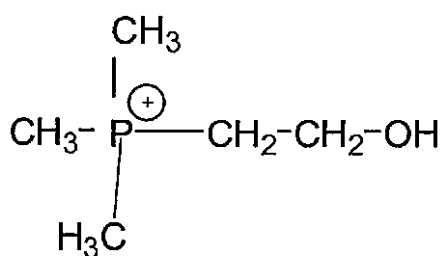
20

【 0 0 3 4 】

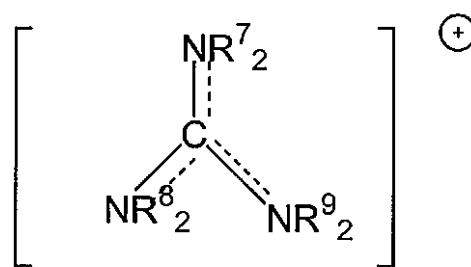
30



## 【化 8】

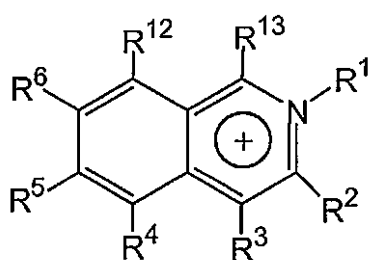


ホスホニウム塩コリン、

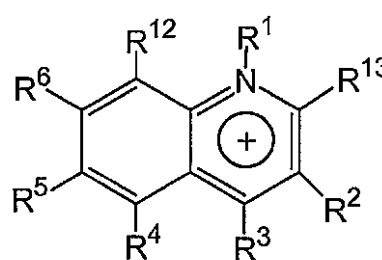


グアニジニウム、

10



イソキナリニウム、



キナリニウム、

20

## 【0035】

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は：

(i) H、

(ii) ハロゲン、

(iii) 場合によりCl、Br、F、I、OH、 $NH_2$ およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されている-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>またはC<sub>3</sub>~C<sub>25</sub>直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン；

(iv) O、N、SiおよびSからなる群から選択される1~3個のヘテロ原子を含み、かつ、場合によりCl、Br、F、I、OH、 $NH_2$ およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されている-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>またはC<sub>3</sub>~C<sub>25</sub>直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン；

(v) O、N、SiおよびSからなる群から独立して選択される1~3個のヘテロ原子を有するC<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>非置換アリール、または、C<sub>3</sub>~C<sub>25</sub>非置換ヘテロアリール；および

(vi) O、N、SiおよびSからなる群から独立して選択される1~3個のヘテロ原子を有するC<sub>6</sub>~C<sub>25</sub>置換アリール、または、C<sub>3</sub>~C<sub>25</sub>置換ヘテロアリール；

からなる群から独立して選択され、

ここで、置換アリールまたは置換ヘテロアリールは：

(1) 場合によりCl、Br、F、I、OH、 $NH_2$ およびSHからなる群から選択される少なくとも1種の構成要素で置換されている-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>またはC<sub>3</sub>~C<sub>25</sub>直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3)  $NH_2$ 、および

(4) SH；

からなる群から独立して選択される1~3個の置換基を有し、

$R^7$ 、 $R^8$ 、および $R^9$ は：

30

40

50

(i) 場合により Cl、Br、F、I、OH、NH<sub>2</sub> および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されている -CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> または C<sub>3</sub> ~ C<sub>25</sub> 直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン；

(ii) O、N、Si および S からなる群から選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含み、かつ、場合により Cl、Br、F、I、OH、NH<sub>2</sub> および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されている -CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> または C<sub>3</sub> ~ C<sub>25</sub> 直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン；

(iii) O、N、Si および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する C<sub>6</sub> ~ C<sub>25</sub> 非置換アリール、または C<sub>3</sub> ~ C<sub>25</sub> 非置換ヘテロアリール；および

(iv) O、N、Si および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する C<sub>6</sub> ~ C<sub>25</sub> 置換アリール、または、C<sub>3</sub> ~ C<sub>25</sub> 置換ヘテロアリール；からなる群から独立して選択され、

ここで、置換アリールまたは置換ヘテロアリールは：

(1) 場合により Cl、Br、F、I、OH、NH<sub>2</sub> および SH からなる群から選択される少なくとも 1 種の構成要素で置換されている -CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> または C<sub>3</sub> ~ C<sub>25</sub> 直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH<sub>2</sub>、および

(4) SH；

からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基を有し、

式中、場合により R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、および、R<sup>9</sup> の少なくとも 2 つが一緒になって環式もしくは二環式アルカニルまたはアルケニル基を形成していることが可能である。]

#### 【0036】

特定の一実施形態において、イオン性化合物としては、以下から選択されるアニオン、および、これらの混合物を有するものが挙げられる。

[CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、[HSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>、[HCO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[NO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、[NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、[PO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>、[HPO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>、[H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>]<sup>1-</sup>、[PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>、[HPO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、[H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[HSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>；BR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>、BOR<sup>1</sup>OR<sup>2</sup>OR<sup>3</sup>OR<sup>4</sup>；場合によりアルキルまたは置換アルキルで置換されているカーボレート（1 - カルバドデカボレート（1 - ））；場合によりアルキルアミン、置換アルキルアミン、アルキルまたは置換アルキルで置換されているカルボラン（ジカルバドデカボレート（1 - ））；任意のフッ素化アニオン、および、これらの混合物。

#### 【0037】

他の特定の実施形態において、任意のフッ素化アニオンとしては、[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>HFCCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[HCClFCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>、[(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>、[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>OCFHCFCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCFHCFCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>CFHOCFCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>OCFCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>2</sub>ICFCF<sub>2</sub>OCFCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCFCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[(CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>、[(CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>；および、F<sup>-</sup> が挙げられる。

#### 【0038】

他の実施形態において、以下の式のアニオンを有するイオン性化合物が本明細書において開示されている。

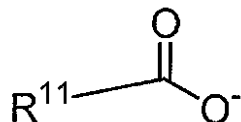
10

20

30

40

## 【化 9】



[ 式中、 $R^{11}$  は :

( i ) 場合により  $Cl$ 、 $Br$ 、 $F$ 、 $I$ 、 $OH$ 、 $NH_2$  および  $SH$  からなる群から選択される少なくとも 1 種の構成要素で置換されている  $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{10}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン ;

( ii )  $O$ 、 $N$ 、 $Si$  および  $S$  からなる群から選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含み、かつ、場合により  $Cl$ 、 $Br$ 、 $F$ 、 $I$ 、 $OH$ 、 $NH_2$  および  $SH$  からなる群から選択される少なくとも 1 種の構成要素で置換されている  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{10}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン ;

( iii )  $O$ 、 $N$ 、 $Si$  および  $S$  からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_6 \sim C_{10}$  非置換アリールまたは  $C_3 \sim C_{10}$  非置換ヘテロアリール ; および

( iv )  $O$ 、 $N$ 、 $Si$  および  $S$  からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する  $C_6 \sim C_{10}$  置換アリールまたは  $C_3 \sim C_{10}$  置換ヘテロアリール ;

からなる群から選択され、

ここで、置換アリールまたは置換ヘテロアリールは :

( 1 ) 場合により  $Cl$ 、 $Br$ 、 $F$ 、 $I$ 、 $OH$ 、 $NH_2$  および  $SH$  からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されている  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{10}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン、

( 2 )  $OH$ 、

( 3 )  $NH_2$ 、および

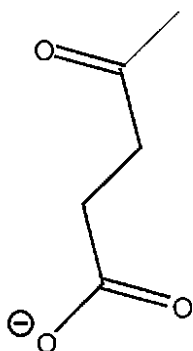
( 4 )  $SH$

からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基を有する。 ]

## 【 0 0 3 9 】

他の特定の実施形態において、アニオンはレプリネートを含んでいてもよい。レプリネートイオンは、以下の式の構造 :

## 【化 1 0】



により表されるアニオンである。

## 【 0 0 4 0 】

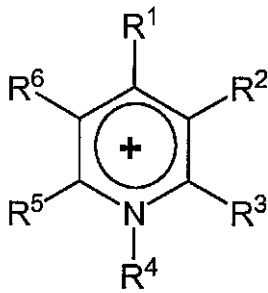
さらに他の実施形態においては :

a ) 臭化リチウム、

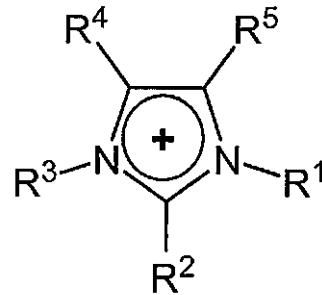
b ) 水、および

c ) 少なくとも 1 種のカチオンと少なくとも 1 種のアニオンとを含む少なくとも 1 種のイオン性化合物であって、カチオンが、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、ルビ

ジウム；および、以下の式の構造によって表されるカチオン、および、これらの混合物：  
【化 1 1】

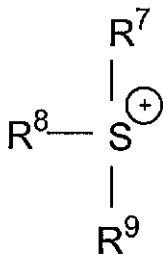


ピリジニウム



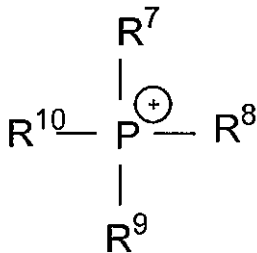
イミダゾリウム

10



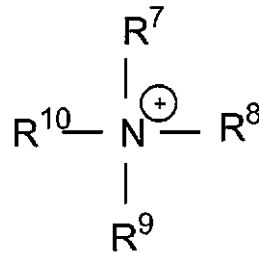
スルホニウム

20



ホスホニウム

および



アンモニウム

30

【 0 0 4 1 】

[ 式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、および、R<sup>6</sup> は：

40

( i ) H、

( i i ) ハロゲン、

( i i i ) 場合により C l、B r、F、I、O H、N H<sub>2</sub> および S H からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されている - C H<sub>3</sub>、- C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> または C<sub>3</sub> ~ C<sub>25</sub> 直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン；

( i v ) O、N、S i および S からなる群から選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含み、かつ、場合により C l、B r、F、I、O H、N H<sub>2</sub> および S H からなる群から選択される少なくとも 1 種の構成要素で置換されている - C H<sub>3</sub>、- C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> または C<sub>3</sub> ~ C<sub>25</sub> 直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン；

( v ) O、N、S i および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を

50

有する  $C_6 \sim C_{20}$  非置換アリール、または、 $C_3 \sim C_{25}$  非置換ヘテロアリール；および

(vi) O、N、Si および S からなる群から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する  $C_6 \sim C_{25}$  置換アリール、または、 $C_3 \sim C_{25}$  置換ヘテロアリール；  
からなる群から独立して選択され、

ここで、置換アリールまたは置換ヘテロアリールは：

(1) 場合により Cl、Br、F、I、OH、 $NH_2$  および SH からなる群から選択される少なくとも 1 種の構成要素で置換されている  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3)  $NH_2$ 、および

(4) SH；

からなる群から独立して選択される 1～3 個の置換基を有し、

式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、および、 $R^{10}$  は：

(i) 場合により Cl、Br、F、I、OH、 $NH_2$  および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されている  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン；

(ii) O、N、Si および S からなる群から選択される 1～3 個のヘテロ原子を含み、かつ、場合により Cl、Br、F、I、OH、 $NH_2$  および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されている  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン；

(iii) O、N、Si および S からなる群から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する  $C_6 \sim C_{25}$  非置換アリール、または  $C_3 \sim C_{25}$  非置換ヘテロアリール；および

(iv) O、N、Si および S からなる群から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する  $C_6 \sim C_{25}$  置換アリール、または、 $C_3 \sim C_{25}$  置換ヘテロアリール；  
からなる群から独立して選択され、

ここで、置換アリールまたは置換ヘテロアリールは：

(1) 場合により Cl、Br、F、I、OH、 $NH_2$  および SH からなる群から選択される少なくとも 1 種の構成要素で置換されている  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$  または  $C_3 \sim C_{25}$  直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3)  $NH_2$ 、および

(4) SH；

からなる群から独立して選択される 1～3 個の置換基を有し、

ここで、場合により  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、および、 $R^{10}$  の少なくとも 2 つが一緒になって環式または二環式アルカニルまたはアルケニル基を形成していることが可能である]

からなる群から選択されるイオン性化合物、

を含む組成物が本明細書において開示されている。

#### 【0042】

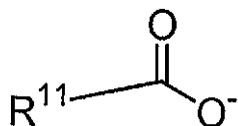
アニオンは：

$[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[HCO_3]^-$ 、 $[NO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[PO_3]^{3-}$ 、 $[HPO_3]^{2-}$ 、 $[H_2PO_3]^{1-}$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[HSO_3]^-$ 、 $[CuCl_2]^-$ 、 $I^-$ 、 $BR^1R^2R^3R^4$ 、 $BOR^1OR^2OR^3OR^4$ ；場合によりアルキルまたは置換アルキルで置換されているカーボレート（1-カルバドデカボレート（1-））；場合によりアルキルアミン、置換アルキルアミン、アルキルまたは置換アルキルで置換されているカルボラン（ジカルバドデカボレート（1-））；

[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>HFCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[HCClFCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>、[(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>、[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>OCFHCFCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCFHCFCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>CFHOCFCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>OCFCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>2</sub>ICFCF<sub>2</sub>OCFCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCFCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[(CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>、[(CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>、F<sup>-</sup> からなる群から選択されるフッ素化アニオン、および式：

【化 1 2】

10



[式中、R<sup>11</sup>は：

- (i) 場合によりCl、Br、F、I、OH、NH<sub>2</sub> およびSHからなる群から選択される少なくとも1種の構成要素で置換されている - H、- CH<sub>3</sub>、- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> またはC<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> 直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン；
  - (ii) O、N、Si およびSからなる群から選択される1 ~ 3 個のヘテロ原子を含み、かつ、場合によりCl、Br、F、I、OH、NH<sub>2</sub> およびSHからなる群から選択される少なくとも1種の構成要素で置換されている - CH<sub>3</sub>、- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> またはC<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> 直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン；
  - (iii) O、N、Si およびSからなる群から独立して選択される1 ~ 3 個のヘテロ原子を有するC<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> 非置換アリールまたはC<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> 非置換ヘテロアリール；および
  - (iv) O、N、Si およびSからなる群から独立して選択される1 ~ 3 個のヘテロ原子を有するC<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> 置換アリールまたはC<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> 置換ヘテロアリール；
- からなる群から選択され、

20

ここで、置換アリールまたは置換ヘテロアリールは：

30

- (1) 場合によりCl、Br、F、I、OH、NH<sub>2</sub> およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されている - CH<sub>3</sub>、- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> またはC<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> 直鎖状、分枝状または環式アルカンまたはアルケン、
- (2) OH、
- (3) NH<sub>2</sub>、および
- (4) SH；

からなる群から独立して選択される1 ~ 3 個の置換基を有する] のアニオン

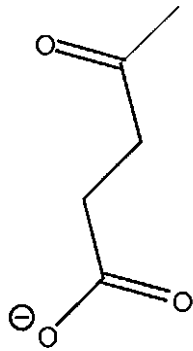
および、これらの混合物からなる群から選択される。

40

【0043】

特定の一実施形態において、アニオンはレプリネートを含んでいてもよい。レプリネートイオンは、以下の式の構造：

## 【化 1 3】



10

によって表されるアニオンである。

## 【0044】

本発明の他の実施形態においては：

a．臭化リチウム；

b．水；および

c．少なくとも1種のイオン性化合物であって、

N，N - ジメチルエタノールアンモニウムプロパノエート；

ビス（2 - メトキシエチル）アンモニウムアセテート；

コリングリコール酸；

N，N - ジメチルエタノールアンモニウムアセテート；

1，2，4 - トリメチルピラゾリウムメチルスルフェート；

トリス - （2 - ヒドロキシエチル） - メチルアンモニウムメチルスルフェート；

テトラメチルアンモニウムホルメート；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1，1，2 - トリフルオロ - 2 - （パーフルオロエトキシ）エタンスルホネート；

テトラデシル（トリ - n - ブチル）ホスホニウム 1，1，2，3，3，3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムレプリネート；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムジヒドロゲンホスファイト；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムメチルスルフェート；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテート；

コリンレプリネート；

1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウムトリフルオロアセテート；

テトラメチルアンモニウムジクロロアセテート；

グリコール酸ナトリウム；

テトラブチルホスホニウムスクシナメート；

テトラデシル（トリ - n - ブチル）ホスホニウム 1，1，2，2 - テトラフルオロエタンスルホネート；

コリン 1，1，2，2 - テトラフルオロエタンスルホネート；

リチウムアセテート；

テトラメチルアンモニウムピルベート；

N，N - ジメチルエタノールアンモニウムグリコレート；

1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムジヒドロゲンホスファイト；

1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムレプリネート；

1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテート；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムイソブチレート；

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムプロパノエート；

ヨウ化 1，3 - ジメチルイミダゾリウム；

50

- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロアセテート ;  
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロアセテート ;  
 メチルトリオクチルアンモニウムトリフルオロアセテート ;  
 ジエタノールアンモニウムトリフルオロアセテート ;  
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムレプリネート ;  
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテート ;  
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムイソブチレート ;  
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムプロパノエート ;  
 ヨウ化 1 , 3 - ジメチルイミダゾリウム ;  
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロアセテート ; 10  
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロアセテート ;  
 メチルトリオクチルアンモニウムトリフルオロアセテート ;  
 ジエタノールアンモニウムトリフルオロアセテート ;  
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホ  
 ネート ;  
 1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスル  
 ホネート ;  
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロ  
 パンスルホネート ;  
 1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスル 20  
 ホネート ;  
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホ  
 ネート ;  
 テトラ ( ヒドロキシエチル ) アンモニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスル  
 ホネート ;  
 テトラデシル ( トリヘキシル ) ホスホニウムノナフルオロブタンスルホネート ;  
 1 - ( N , N , N - ジメチルプロピルアミノエチル ) - 5 - メチルピロリジン - 2 - オ  
 ンレプリネート ;  
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - ( トリフルオ 30  
 ロメトキシ ) エタンスルホネート ;  
 1 , 3 - ジメチルイミダゾリウムレプリネート ;  
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムレプリネート ;  
 1 , 3 - ジメチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - ( パーフルオロエト  
 キシ ) エタンスルホネート ;  
 テトラブチルホスホニウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - ( トリフルオロメトキシ )  
 エタンスルホネート ;  
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムアスコルベート ;  
 テトラメチルアンモニウムトロポネート ;  
 トリメチルベンジルアンモニウムホスホノアセテート ;  
 テトラメチルアンモニウムレプリネート ; およびこれらの混合物 40  
 からなる群から選択される少なくとも 1 種のイオン性化合物  
 を含む組成物が本明細書において開示されている。

#### 【 0 0 4 5 】

上記に列挙されているイオン性化合物は、商業的に入手可能であり得るか、または、本明細書に記載の方法によって調製され得る。

#### 【 0 0 4 6 】

本明細書に開示されている組成物において、臭化リチウム、水およびイオン性化合物の量は様々であり得る。一実施形態において、組成物は、水中に約 3 0 重量パーセント ~ 約 8 5 重量パーセントの臭化リチウムを含む。他の実施形態において、組成物は、水中に約 4 0 重量パーセント ~ 約 7 5 重量パーセントの臭化リチウムを含む。他の実施形態におい 50



て、組成物は、水中に約 55 重量パーセント～約 70 重量パーセントの臭化リチウムを含む。

【0047】

一実施形態においては、本明細書に開示されている組成物は、組成物中の LiBr に対して、モル数基準で 100 万分の約 10 (ppm)～約 50,000 ppm のイオン性化合物を含有する。他の実施形態において、組成物は、組成物中の LiBr に対して、約 100 ppm～約 10,000 ppm のイオン性化合物を含有する。他の実施形態において、組成物は、組成物中の LiBr に対して、約 1000 ppm～約 5000 ppm のイオン性化合物を含有する。

【0048】

一実施形態においては、本明細書に開示されている組成物は、組成物全体を基準として、約 1 重量パーセント～約 15 重量パーセントのイオン性化合物を含有する。他の実施形態において、本明細書に開示されている組成物は、組成物全体を基準として、約 5 重量パーセント～約 12 重量パーセントのイオン性化合物を含有する。他の実施形態において、本明細書に開示されている組成物は、組成物全体を基準として、約 8 重量パーセント～約 12 重量パーセントのイオン性化合物を含有する。

【0049】

一実施形態においては、本明細書に開示されている組成物は：  
臭素の塩；アルカリ金属、リン酸、塩素酸、臭素酸、ヨウ素酸、フェロシアン化物、塩化物の塩；クラウンエーテル、モノカルボン酸、ポリカルボン酸、二ホスホン酸、ポリリン酸、リン酸塩；および、これらの組み合わせからなる群から選択される追加の化合物を含んでいてもよい。

【0050】

他の実施形態において、追加の化合物としては、臭素酸カリウム、フェロシアン化カリウム、エチレンジアミン 4 酢酸 (EDTA)、リン酸、マロン酸、リンゴ酸、ヨウ素酸カリウム、アデノシン三リン酸 (ATP)、アデノシン二リン酸 (ADP)、5 - アミノ - 2, 4, 6 - トリオキソ - 1, 3 - パーヒドロジジン (perhydrodizine) - N, N - 二酢酸 (ウラミル - N, N - 二酢酸)、ポリリン酸 (ポリ PA)、1 - ヒドロキシエチリデン - 1, 1 - ニホスホン酸 (HEDP)、ジエチレントリアミンペンタ (メチレンホスホン酸) (DTPMP)、アミノトリ (メチレンホスホン酸) (ATMP)、ピロリン酸 (PPA)、メチレンニホスホン酸 (MDPA)、および、上記の 1 種以上を含む組み合わせが挙げられる。

【0051】

一実施形態においては、これらの追加の化合物は、開示の組成物中に、イオン性化合物と同量で存在し得る。他の実施形態において、これらの追加の化合物は、開示の組成物中に、イオン性化合物より多量に存在し得る。さらに他の実施形態において、これらの追加の化合物は、開示の組成物中に、イオン性化合物より少ない量で存在し得る。

【0052】

他の添加剤が、本明細書に開示されている組成物中に含まれていてもよい。このような添加剤としては、例えば、腐食抑制剤 (例えば、モリブデン酸塩)、アルカリ処理剤 (例えば、水酸化リチウム)、アルコールおよびグリコールを含む消泡剤、および、吸収サイクルシステム用の作動流体に用いられると技術分野において公知である任意の他の添加剤が挙げられる。

【0053】

一実施形態において、本明細書に開示されている組成物は、所望の量の個別の成分を組み合わせる任意の簡便な方法により調製され得る。所望の成分量を計量し、および、その後、これらの成分を適切な容器中で組み合わせることが好ましい方法の一つである。所望の場合には攪拌が用いられてもよい。また、種々の成分の溶解を加速させるために熱を加えてもよい。

【0054】

## 使用方法

一実施形態においては、特にこれらに限定されないが、冷蔵、空調、加熱および発電を含む広い範囲の吸収サイクル用途に有用であり得るイオン性化合物添加剤を含有する冷媒および吸収剤組成物が本明細書に開示されている。特に、イオン性化合物添加剤を含有する L i B r / 水系が、吸収冷却器（快適な空調用）およびヒートポンプ（加熱および冷却用）において用いられ得る。また、イオン性化合物添加剤の使用は、新たなおよび異なる冷却または加熱用途における L i B r / 水吸収サイクルシステムの使用を可能とし得、これらのすべてが本明細書の範囲内に包含されることが意図されている。

## 【 0 0 5 5 】

既述のとおり、臭化リチウム、水、および、イオン性化合物を含む組成物は吸収サイクルの実施において有用である。

10

## 【 0 0 5 6 】

吸収サイクルシステムの L i B r / 水作動流体へのイオン性化合物の組み込みは、L i B r 濃度 - 温度晶出曲線をより高い L i B r 濃度およびより低い温度にシフトさせることが予期されている。従って、これは、システムのより信頼性の高い運転を、より広い範囲の L i B r 濃度および温度にわたって、L i B r の結晶化を伴わずに可能とするはずである。また、システムが、臭化リチウムの結晶化を伴うことなくより低温で作動することが可能であれば、より低温の用途への吸収冷却の適用が可能であり得る。

## 【 0 0 5 7 】

単純な吸収冷却システムの一実施形態に関する概略図が図 1 に示されている。このシステムは、通常の蒸気圧縮サイクルにおいて用いられる器具と同様に、コンデンサと膨張装置を備えるエバポレータとから構成されるが、吸収器 - ジェネレータ溶液回路がコンプレッサを置き換えている。吸収器 - ジェネレータ溶液回路は、吸収器、ジェネレータ、熱交換器、圧力制御装置（または膨張装置）、および、溶液を循環させるためのポンプから構成されていればよい。

20

## 【 0 0 5 8 】

典型的な吸収サイクルシステムにおいては、エバポレータからコンデンサへの水冷媒の輸送は、臭化リチウム（例えば、L i B r）溶液に水蒸気を吸収させ、次いで、この溶液から水蒸気を放出させることにより達成される。L i B r / 水吸収サイクルシステムは、水を十分に低い温度（約 4 0 ° F）で蒸発させて、約 4 4 ° F で冷水を生成するよう、部分真空（通常の大気圧の約 1 / 1 0 0）で運転される。

30

## 【 0 0 5 9 】

図 1 を参照して吸収サイクルを説明可能である。高冷媒吸収剤 / 冷媒溶液が吸収器 1 の底で回収される。ポンプ 2 を用いて、高冷媒吸収剤 / 冷媒溶液が、ライン 1 0 を介し、（シェルおよびチューブタイプ）熱交換器 3 に予熱（本明細書において後述されるとおり、ジェネレータからの低冷媒吸収剤 / 冷媒溶液が熱を提供する）のために通される。熱交換器を出た後、高冷媒吸収剤 / 冷媒溶液はジェネレータ 4 に移動する。ジェネレータの内部には、ライン 1 6 を介して燃焼ガス、水蒸気、または、熱水を運ぶ管束が設けられている。燃焼ガス、水蒸気、または、熱水により熱が高冷媒吸収剤 / 冷媒溶液に運ばれる。この熱が、吸収剤 / 冷媒溶液から冷媒蒸気をコンデンサ 5 に放出させて、低冷媒吸収剤 / 冷媒溶液を残留させる。この時点で、冷媒は高圧の蒸気である。いくらかの量の冷媒が吸収剤 / 冷媒溶液中に残るが、冷媒の量は、吸収器を出る高冷媒吸収剤 / 冷媒溶液よりは少ない。低冷媒含有量吸収剤 / 冷媒溶液はライン 1 1 を介して熱交換器 3 に移動し、ここで、吸収器から送出される高冷媒含有量吸収剤 / 冷媒溶液によって冷却される。低冷媒含有量吸収剤 / 冷媒溶液は、熱交換器からライン 1 2 を介して吸収器に移動し、吸収器の底で回収され、ここからサイクルが開始される。

40

## 【 0 0 6 0 】

冷却水がコンデンサに供給されており、冷媒蒸気が凝縮されてコンデンサ中で冷媒液体を形成する。冷媒液体は、コンデンサからライン 1 7 を介してエバポレータ 7 に移動して、冷媒液体を部分的に蒸発させる膨張装置 8 に通される。部分的に蒸発された冷媒液体は

50

、水または他の伝熱流体が中を流通しているエバポレータに入る。液状の冷媒が蒸発して冷媒蒸気を形成するに伴って水または伝熱流体が冷却される。冷却された水または伝熱流体は、建物などの冷却されるべき物体に循環して戻され、これにより、例えば空調のための所望される冷却効果が提供される。冷媒蒸気は、エバポレータから吸収器に移動する。吸収剤の冷媒に対する高い親和性により、冷媒が吸収剤 / 冷媒溶液中に溶解する。冷媒の吸収剤への吸収はまた熱を生成する（吸収熱）。冷却水は吸収器の管束を通して移動して、この吸収熱をシステムから除去する。吸収器の底で回収される溶液は、再度、サイクルを再開することとなる高冷媒吸収剤 / 冷媒溶液である。

【 0 0 6 1 】

冷却水は、上記のとおり、吸収器およびコンデンサの両方において用いられる。冷却水は、ライン 1 3 を通って吸収器でシステムに流入して、ここで、吸収剤中に溶解する冷媒の溶解熱によりわずかに温められる。吸収器から、冷却水は、ライン 1 4 を介してコンデンサ管束に移動し、ここで、冷媒蒸気を冷媒液体に凝縮させるための冷却をもたらすこととなる。これにより、冷却水は、再度いくらか加熱され、コンデンサから、ライン 1 5 を介して、冷却塔、または、システムにおいて取り込んだ熱を大気中に放出して、冷却された水を再度システムに供給するよう意図された他のデバイスに流れる。

10

【 0 0 6 2 】

冷媒蒸気を吸収剤 / 冷媒溶液から放出させるためにジェネレータに供給される熱水、水蒸気、または、燃焼ガスは、とりわけ、燃焼機関からの廃熱（燃焼ガス）で加熱された水、および、太陽で加熱された水を含む様々な供給源により供給され得る。

20

【 0 0 6 3 】

一実施形態においては、冷媒 / 吸収剤混合物を形成する工程、この混合物を加熱して冷媒蒸気を放出させる工程、冷媒を凝縮させて液状の冷媒を形成する工程、液状の冷媒を伝熱流体に近接して蒸発させる工程、伝熱流体を冷却されるべき物体の近くに輸送する工程、および、吸収剤 / 冷媒溶液を再形成する工程を含む冷却をもたらすプロセスが本明細書に開示されており；ここで、吸収剤 / 冷媒溶液は、臭化リチウム、水、および、少なくとも 1 種のイオン性化合物を含有する本明細書に開示されている組成物を含む。

【 0 0 6 4 】

冷却されるべき物体は、例えば、ホテルもしくはレストラン、または、産業プロセス領域における、空調が要求される建物の内部空間、または、冷蔵空間を含む、冷却が望まれる任意の空間、位置、目的物または物体であり得る。

30

【 0 0 6 5 】

他の実施形態においては、冷却をもたらすために上記に記載したプロセスと同様の様式で、吸収サイクルは、例えば、吸収ヒートポンプと共に熱の生成に用いられ得る。このプロセスにおいては、吸収器において吸収剤中に溶解する冷媒により生成される溶解熱、および、コンデンサにおいて冷媒蒸気が冷媒液体に凝縮することにより生成される凝縮熱は、水または他の伝熱流体に移すことが可能であり、これが、任意の空間、位置、目的物または物体の加熱に用いられる。

【 0 0 6 6 】

一実施形態においては、水および臭化リチウムを含む冷媒流体における結晶化を制御する方法が提供されており、この方法は、冷媒流体に本明細書に開示されているイオン性化合物を添加する工程を含む。

40

【 0 0 6 7 】

他の実施形態においては、吸収サイクルシステムの下限温度を下げる方法が提供されており、この方法は、システム用の作動流体として、本明細書に開示されている組成物を供給する工程を含み、ここで、この組成物は、臭化リチウム、水、および、少なくとも 1 種のイオン性化合物を含む。

【 0 0 6 8 】

装置

一実施形態においては、吸収器、ジェネレータ、コンデンサ、膨張装置、および、エバ

50

ポレータを備える吸収サイクルシステム装置が本明細書に開示されており、ここで、装置に含有されている作動流体は、臭化リチウム、水、および、少なくとも１種のイオン性化合物を含む。

【００６９】

一実施形態においては、本開示の装置は、図１に示されているものと同様の構成である。一実施形態においては、本開示の装置は、熱交換器をさらに備えている。

【００７０】

他の実施形態においては、吸収器、ジェネレータ、コンデンサ、膨張装置、および、エバポレータを備える吸収サイクル装置が本明細書に開示されており；ここで、装置中に含有される作動流体は、臭化リチウム、水、および、少なくとも１種のイオン性化合物を含み；装置は吸収冷却機である。

10

【００７１】

他の実施形態においては、吸収器、ジェネレータ、コンデンサ、膨張装置、および、エバポレータを備える吸収サイクル装置が本明細書に開示されており；ここで、装置中に含有される作動流体は、臭化リチウム、水、および、少なくとも１種のイオン性化合物を含み；装置は吸収ヒートポンプである。

【００７２】

本発明は、吸収冷却および／または加熱システムにおける冷媒対の使用に基づき、それ故、吸収サイクルを実施する調温装置に関する。本発明はまた、有用な冷媒対に含まれる材料に関し、および、本明細書に記載の冷媒対を利用する運転により達成される冷却または加熱のいずれかの温度調節方法に関する。本発明はまた、有利な特性を有する作動流体にこれらの冷媒対を組み込むことによる、本明細書における使用に好適な冷媒対を改善する方法に関する。

20

【００７３】

冷媒は、熱エネルギー輸送媒介物として用いられ得る流体物質である。冷媒は、液体から蒸気に相変化（蒸発）する際に周囲から熱を除去し；および、蒸気から液体に相変化（凝縮）する際に周囲に熱を与える。冷媒という用語は、冷却のみに用いられる物質という内包を伴い得るが、この用語は、本明細書においては、冷却および／または加熱に用いられ得るシステムまたはデバイスにおける使用に適用可能である熱エネルギー輸送媒介物または物質という総称的な意味で用いられる。

30

【００７４】

「冷媒対」および「冷媒／吸収剤対」という用語は同義的に用いられ、冷媒および吸収剤の両方の存在が必要とされ、吸収剤が冷媒を吸収する吸収サイクルの実施または運転における使用に好適な混合物を指す。吸収サイクルのエネルギー効率は、吸収剤が冷媒に対して高い吸収性を有している（すなわち、冷媒が高い混和性を有しているか、または、冷媒が非常に可溶性である）範囲で、正比例に高まるであろう。それ故、吸収加熱または冷却サイクルにおいて用いられる吸収剤は、冷媒（例えば水）に対して高い溶解度を有すると共に、冷媒と比してきわめて高い沸点をも有する材料でもあることが望ましい。他に記載されているとおり、本明細書における吸収剤は、典型的には、ハロゲン化リチウムもしくは水性ハロゲン化リチウム溶液であり、冷媒は、典型的には水である。

40

【００７５】

作動流体は、調温装置内で吸収サイクルが実施されるに伴い冷媒対が熱エネルギーを輸送する効率を向上させるために組み込まれる１種以上の添加剤と冷媒対との組成物である。

【００７６】

典型的な吸収サイクル、および、このサイクルが行われ得るデバイスに含まれる構成品の概略図が図１に示されている。このデバイスは、通常の蒸気圧縮サイクルと同様に、コンデンサおよび膨張弁を備えるエバポレータユニットから構成されているが、吸収器－ジェネレータ溶液回路がコンプレッサを置き換えている。この回路は、吸収器、ジェネレータ、熱交換器、圧力制御装置、および、溶液を循環させるためのポンプから構成されてい

50

ればよい。いくつかの実施形態において、吸収剤による冷媒の吸収時に吸収器により放出される熱は、ジェネレータ中の冷媒および吸収剤の混合物を加熱して、冷媒を蒸気形態で吸収剤から分離するために用いられ得る。

【0077】

図1に示されているとおり、吸収サイクルを作動させる典型的なデバイスは、図面の左側に示されているとおり、吸収器 - ジェネレータ溶液回路などの構成部品を備えていることが可能であり、これは、コンプレッサが機械的に達成するように、熱の流出および流入により冷媒蒸気の圧力を高め、ここで、この回路は、吸収器、ジェネレータ、熱交換器、圧力制御装置、および、溶液を循環させるためのポンプから構成され得る。この装置はまた、図面の右側に示されているとおり、コンデンサおよび膨張弁を備えるエバポレータユニットから構成されている。

10

【0078】

図1に示されている装置においては、冷媒および吸収剤の混合物が吸収器中で形成され；この混合物がジェネレータに通され、ここで、混合物が加熱されて冷媒が蒸気の形態で吸収剤から分離され、および、冷媒蒸気の圧力が高められ；冷媒蒸気がコンデンサに通され、ここで、蒸気が加圧下で液体に凝縮され；液状の冷媒が膨張装置に通され、ここで、液状の冷媒の圧力が下げられて液体および蒸気状の冷媒の混合物が形成され；液状の冷媒と蒸気状の冷媒との混合物がエバポレータに通され、ここで、残留している液体が蒸発されて冷媒蒸気が形成され；エバポレータを出る冷媒蒸気が吸収器に通されて、ステップ(a)が繰り返され、および、冷媒蒸気および吸収剤の混合物が再形成される。

20

【0079】

吸収サイクル、および、吸収サイクルが行われ得るシステムは、Application Guide for Absorption Cooling/Refrigeration Using Recovered Heat [Dorganら, (American Society of Heating, Refrigeration and Air Conditioning Engineers, Inc., 1995年, Atlanta GA, チャプター5)], および、Van Nostrand's Scientific Encyclopedia, 「Heat Pump」, 2005年, John Wiley & Sons, Inc. においてさらに検討されている。

30

【0080】

図1に示されているデバイス、および、本明細書に開示されているデバイスは、ハロゲン化リチウムを吸収剤として、および、水を冷媒として用いて吸収サイクルを実施することが可能である。このようなデバイスはまた、本明細書に記載のいずれか1つ以上の方法を実施することが可能である。本発明のさらに他の実施形態は、それ故、図1に実質的に示されているか、または、記載されているデバイスである。

【0081】

一実施形態において、本発明は、それ故、(a)冷媒および吸収剤の混合物を形成する吸収器；(b)この混合物を吸収器から受け、混合物を加熱して冷媒を蒸気の形態で吸収剤から分離し、および、冷媒蒸気の圧力を高めるジェネレータ；(c)蒸気をジェネレータから受け、蒸気を加圧下で液体に凝縮させる、加熱されるべき物体、媒体または空間に近接して位置されたコンデンサ；(d)コンデンサを出る液状の冷媒が流過して、液体の圧力が低減された液状の冷媒と蒸気状の冷媒との混合物が形成される減圧装置；(e)減圧装置を流過する液状の冷媒と蒸気状の冷媒との混合物を受けて、残留する液体を蒸発させて冷媒蒸気を形成するエバポレータ；および、(f)エバポレータを出る冷媒蒸気を吸収器に流過させる手段を備える、物体、媒体または空間を加熱するための装置を提供する。

40

【0082】

他の実施形態において、本発明はまた、(a)冷媒および吸収剤の混合物を形成する吸収器；(b)この混合物を吸収器から受け、混合物を加熱して冷媒を蒸気の形態で吸収剤から分離し、および、冷媒蒸気の圧力を高めるジェネレータ；(c)蒸気をジェネレータ

50

から受け、蒸気を加圧下で液体に凝縮させるコンデンサ；（d）コンデンサを出る液状の冷媒が流過して、液体の圧力が低減された液状の冷媒と蒸気状の冷媒との混合物が形成される減圧装置；（e）減圧装置を流過する液状の冷媒と蒸気状の冷媒との混合物を受けて、残留する液体を蒸発させて冷媒蒸気を形成する、冷却されるべき物体、媒体または空間に近接して位置されたエバポレータ；および、（f）エバポレータを出る冷媒蒸気を吸収器に流過させる手段を備える、物体、媒体または空間を冷却するための装置を提供する。

【0083】

本発明のデバイスは、冷蔵庫、冷凍庫、製氷機、エアコンディショナ、産業用冷却システム、ヒータ、またはヒートポンプにおける使用のために配置され得、または、製造され得、または、作動され得る。これらの機器の各々は、住宅用、商業用、または、産業用環境に設けられ得、または、車、トラック、バス、列車、飛行機、または、他の輸送デバイスなどの移動可能なデバイスに組み込まれ得、または、医学的機器などの一器具に組み込まれ得る。

10

【0084】

他の実施形態において、本発明はまた、（a）冷媒蒸気を吸収剤に吸収して混合物を形成する工程；（b）この混合物を加熱して冷媒を蒸気の形態で吸収剤から分離させ、および、冷媒蒸気の圧力を高める工程；（c）加熱されるべき物体、媒体または空間に近接して冷媒蒸気を加圧下で液体に凝縮させる工程；（d）液状の冷媒の圧力を低減させ、および、冷媒を蒸発させて冷媒蒸気を形成する工程；および、（e）ステップ（a）を繰り返して、吸収剤で冷媒蒸気を再吸収させる工程を含む、物体、媒体または空間を加熱する方法を提供する。

20

【0085】

他の実施形態において、本発明はまた、（a）冷媒蒸気を吸収剤に吸収して混合物を形成する工程；（b）この混合物を加熱して冷媒を蒸気の形態で吸収剤から分離させ、および、冷媒蒸気の圧力を高める工程；（c）冷媒蒸気を加圧下で液体に凝縮させる工程；（d）液状の冷媒の圧力を低減させ、および、冷却されるべき物体、媒体または空間に近接して冷媒を蒸発させて冷媒蒸気を形成する工程；および、（e）ステップ（a）を繰り返して、吸収剤で冷媒蒸気を再吸収させる工程を含む、物体、媒体または空間を冷却する方法を提供する。

30

【0086】

他の実施形態において、本発明はまた、（a）吸収器中で冷媒および吸収剤の混合物を形成する工程；（b）この混合物をジェネレータに通し、ここで、混合物を加熱して冷媒を蒸気の形態で吸収剤から分離し、および、冷媒蒸気の圧力を高める工程；（c）冷媒蒸気を、加熱されるべき物体、媒体または空間に近接したコンデンサに通し、ここで、蒸気を加圧下で液体に凝縮させる工程；（d）液状の冷媒を膨張装置に通し、ここで、液状の冷媒の圧力を低減させて、液体および蒸気状の冷媒の混合物を形成する工程；（e）液状の冷媒と蒸気状の冷媒との混合物をエバポレータに通し、ここで、残留する液体を蒸発させて冷媒蒸気を形成する工程；および、（f）エバポレータから出る冷媒蒸気を吸収器に通してステップ（a）を繰り返し、冷媒蒸気および吸収剤の混合物を再形成する工程により、吸収サイクルを実施する装置において物体、媒体または空間を加熱する方法を提供する。

40

【0087】

他の実施形態において、本発明はまた、（a）吸収器中で冷媒および吸収剤の混合物を形成する工程；（b）この混合物をジェネレータに通し、ここで、混合物を加熱して冷媒を蒸気の形態で吸収剤から分離し、および、冷媒蒸気の圧力を高める工程；（c）冷媒蒸気をコンデンサに通し、ここで、蒸気を加圧下で液体に凝縮させる工程；（d）液状の冷媒を膨張装置に通し、ここで、液状の冷媒の圧力を低減させて、液体および蒸気状の冷媒の混合物を形成する工程；（e）液状の冷媒と蒸気状の冷媒との混合物を、冷却されるべき物体、媒体または空間に近接したエバポレータに通し、ここで、残留する液体を蒸発させて冷媒蒸気を形成する工程；および、（f）エバポレータから出る冷媒蒸気を吸収器に

50

通してステップ ( a ) を繰り返し、冷媒蒸気および吸収剤の混合物を再形成する工程により、吸収サイクルを実施する装置において物体、媒体または空間を冷却する方法を提供する。

#### 【 0 0 8 8 】

上述されている任意のデバイスまたは方法において、吸収剤、冷媒および / または作動流体は、本明細書に記載のものの任意の 1 種以上であり得、および、ステップ ( b ) において冷媒から分離された吸収剤は後のステップにおける使用のために再循環され得る。

#### 【 0 0 8 9 】

他の関連する吸収温度調節システム、および、これを用いる方法が、本参照によりすべての目的についてその全体が本明細書の一部として援用される、代理人記録番号および米国仮特許出願番号によって以下に示されている同時出願中の、本発明の譲受人に譲渡された出願に開示されている。具体的には：

C L 4 6 2 4 , 米国仮特許出願第 6 1 / 1 6 5 , 1 5 5 号明細書 ( 現在では米国特許出願公開第 1 2 / x x x x x x 号明細書 ) 。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 9 0 】

本明細書に開示されているコンセプトを、特許請求の範囲に記載されている本発明の範囲を限定しない以下の実施例においてさらに説明する。

#### 【 0 0 9 1 】

一般的な方法および材料

以下の実施例において用いられているイオン性化合物は以下の供給元から市販されているか、または、以下に記載されているとおり調製され得る。

#### 【 0 0 9 2 】

#### 【 表 1 】

イオン性化合物	供給元
N,N-ジメチルエタノールアンモニウムアセテート ビス(2-メトキシエチル)アンモニウムアセテート N,N-ジメチルエタノールアンモニウムグリコレート N,N-ジメチルエタノールアンモニウムプロパノエート ジエタノールアンモニウムトリフルオロアセテート	Bioniqs, York, UK
トリス-(2-ヒドロキシエチル)-メチルアンモニウムメチル スルフェート 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート 1,2,4-トリメチルピラゾリウムメチルスルフェート	Fluka Chemicals, Milwaukee, WI, USA
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムメチルスルフェート	Solvent Innovation, Cologne, Germany
1-ブチル-1-メチルピロリジニウム トリフルオロアセテート 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム トリフルオロアセテート 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム トリフルオロアセテート N,N-ジメチルエタノールアンモニウムアセテート メチルトリオクチルアンモニウム トリフルオロアセテート	EMD Chemicals Inc., Gibbstown, NJ, USA

【 0 0 9 3 】

【 表 2 】

リチウムアセテートジハイドレート	Aldrich, St, Louis, MO, USA
コリンレプリネート	以下の調製 1 を参照のこと
テトラメチルアンモニウムホルメート	以下の調製 2 を参照のこと
コリングリコレート	以下の調製 3 を参照のこと
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムジヒドロゲン ホスファイト	以下の調製 4 を参照のこと
1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジヒドロゲン ホスファイト	以下の調製 4 を参照のこと
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムレプリネート	以下の調製 5 を参照のこと
1-エチル-3-メチルイミダゾリウムレプリネート	以下の調製 5 を参照のこと
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムイソブチレート	以下の調製 6 を参照のこと
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムプロパノエート	以下の調製 7 を参照のこと
テトラメチルアンモニウムピルベート	以下の調製 8 を参照のこと
グリコール酸ナトリウム	以下の調製 9 を参照のこと
テトラメチルアンモニウムジクロロアセテート	以下の調製 10 を参照のこと
テトラブチルホスホニウムスクシナメート	以下の調製 11 を参照のこと
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム 1,1,2-トリフルオロ- 2-(パーフルオロエトキシ)エタンスルホネート [bmim][TPES]	以下の調製 12 を参照のこと
1-(N,N,N-ジメチルプロピルアミノエチル)-5- メチルピロリドン-2-オンレプリネート [MeDMPAP][Lev]	以下の調製 13 を参照のこと
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム 1,1,2,3,3,3- ヘキサフルオロプロパンスルホネート [bmim][HFPS]	以下の調製 14 を参照のこと

10

20

30

【 0 0 9 4 】



【表 3】

コリン 1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート [コリン][TFES]	以下の調製 15 を参照のこと
テトラデシル(トリ-n-ブチル)ホスホニウム 1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート [4,4,4,14]P[HFPS]	以下の調製 16 を参照のこと
1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム 1,1,2,2- テトラフルオロエタンスルホネート [b2mim][TFES]	以下の調製 17 を参照のこと
テトラデシル(トリ-n-ブチル)ホスホニウム 1,1,2,2- テトラフルオロエタンスルホネート [4,4,4,14]P[TFES]	以下の調製 18 を参照のこと
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム 1,1,2-トリフルオロ- 2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート [bmim][TTES]	以下の調製 19 を参照のこと
テトラブチルホスホニウム 1,1,2-トリフルオロ-2- (トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート [TBP][TTES]	以下の調製 20 を参照のこと
1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアスכולベート [emim][アスכולベート]	以下の調製 21 を参照のこと
1,3-ジメチルイミダゾリウム 1,1,2-トリフルオロ-2- (パーフルオロエトキシ)エタンスルホネート [mimm][TPES]	以下の調製 22 を参照のこと
テトラメチルアンモニウムトロポロネート [TMA][トロポロネート]	以下の調製 23 を参照のこと
テトラメチルアンモニウムレプリネート [TMA][Lev]	以下の調製 24 を参照のこと
1-エチル-3-メチルイミダゾリウム 1,1,2,2- テトラフルオロエタンスルホネート [emim][TFES]	以下の調製 25 を参照のこと
トリメチルベンジルアンモニウムホスホノアセテート [N111benz][ホスホノアセテート]	以下の調製 26 を参照のこと

10

20

30

【表 4】

1,3-ジメチルイミダゾリウムレプリネート [mmim][Lev]	以下の調製 27 を参照のこと
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム 1,1,2,2- テトラフルオロエタンスルホネート	以下の調製 28 を参照のこと
1-オクチル-3-メチルイミダゾリウム 1,1,2,2- テトラフルオロエタンスルホネート [omim] [TFES]	以下の調製 29 を参照のこと
テトラデシル(トリヘキシル)ホスホニウム ノナフルオロブタンスルホネート	以下の調製 31 を参照のこと
ヨウ化 1,3-ジメチルイミダゾリウム	以下の調製 32 を参照のこと

10

## 【0096】

## 調製 1 - コリンレプリネート

磁気攪拌棒を備えた、窒素雰囲気グローブボックス中の 125 mL エルレンマイヤーフラスコに、13.46 グラムの水酸化コリン溶液（メタノール中に 45 重量%、Aldrich, (St. Louis, MO, USA)）を添加した。シンチレーションバイアルに、6.22 グラムのレプリン酸（98%、Aldrich、0.052 モル）を計量した。レプリン酸をわずかに希釈するために、約 5 mL のメタノールを添加した。レプリン酸およびメタノールの溶液を、次いで、水酸化コリンのメタノール中の攪拌溶液に添加した。シンチレーションバイアルを 3 分量の 1.5 mL のメタノールでエルレンマイヤーフラスコにすすいで添加を完了した。反応混合物を周囲温度で一晩攪拌させた。

20

## 【0097】

次いで、約 3.25 グラムの脱色活性炭を反応混合物に添加した。液体生成物を、プラスチックフリットフィルタ漏斗中の、メタノールで濡らした、活性炭素、ろ過助剤の薄いパッド（World Minerals, (Santa Barbara, CA) から商品名 Celite（登録商標）で市販されている珪藻土ろ過材）を通してろ過した。エルレンマイヤーフラスコおよびろ過した固形分を、同一の 3 分量の 10 mL の濾液で回収されたメタノールですすいだ。得られた黄色の生成物濾液を、磁気攪拌棒を備えた 200 mL 丸底フラスコに移し、および、揮発性材料を、高真空ポンプをグローブボックスに取り付けた液体 N<sub>2</sub> トラップと共に用いて除去した。残存する揮発性材料のさらなる除去を、減圧下で、グローブボックスアンテチャンバ（< 30 mTorr）中で実施して、10.19 グラムの清透な黄色の液体を得た。

30

## 【0098】

## 調製 2 - テトラメチルアンモニウムホルメート [TMA] [ホルメート]

水酸化テトラメチルアンモニウム（メタノール中に 25% を 16.25 グラム、Aldrich）を、完全に均質になるまで室温で攪拌しながらギ酸（2.2658 g の 90.4%、Mallinckrodt Baker, (Phillipsburg, NJ, USA)）で処理した。溶剤を減圧下で除去したところ、得られた生成物は白色の固体であった。

40

## 【0099】

## 調製 3 - コリングリコール酸

窒素雰囲気グローブボックスにおいて、269.3 グラムの水酸化コリン溶液（メタノール中に 45 重量%、Aldrich）を 500 mL エルレンマイヤーフラスコに追加した。水酸化コリン溶液を、磁気攪拌棒を備えた 500 mL 丸底フラスコに注ぎ入れた。500 mL エルレンマイヤーフラスコを 3 分量の 10 mL のメタノールで 500 mL 丸底フラスコにすすいで移し替えを完了した。250 mL エルレンマイヤーフラスコに、76.8 g のグリコール酸（99%、Aldrich）を計量した。グリコール酸を、20 分間

50

に渡って水酸化コリンのメタノール中の攪拌溶液に徐々に添加した。250 mL エルレンマイヤーフラスコを3分量の10 mLのメタノールで500 mL 丸底フラスコにすすいで添加を完了した。グリコール酸の水酸化コリン溶液への添加から3時間後、3分量の20 mLの脱色活性炭を反応混合物に添加した。反応混合物を一晩、周囲温度で攪拌させた。

【0100】

得られた反応混合物を、500 mL プラスチックフリットフィルタ漏斗中の、ろ過助剤パッド (World Minerals, (Santa Barbara, CA) から商品名 Celite (登録商標) で市販されている珪藻土ろ過材) (メタノールで予め濡らしておいた) 上に連続している脱色活性炭 (同様に、メタノールで予め濡らしておいた) のパッドを通してろ過した。固形分のフィルタパッドを3分量の20 mLのメタノールですすいで濾液と共に回収した。得られた黄色の生成物濾液を、磁気攪拌棒を備えた清浄な500 mL 丸底フラスコに移した。揮発性材料を、高真空ポンプをグローブボックスに取り付けた液体N<sub>2</sub>トラップと共に用いて除去した。次いで、残存する揮発性材料を、減圧下に、周囲温度で、グローブボックスアンテチャンバ (< 100 mTorr) 中で除去して、166.6 グラムの粘性の黄色の液体生成物を得た。

10

【0101】

調製 4 - bmim および emim ジヒドロゲン亜リン酸塩

重炭酸 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム (bmim) (H<sub>2</sub>O 中に 50 % を 1.0230 グラム、Aldrich) を、亜リン酸 (0.2090 グラムの 99 %、Aldrich) で、攪拌しながら室温で処理した。急速なガスの発生が観察され、および、混合物を完全に均質になるまで攪拌した。減圧下で水を除去したところ、得られた生成物は、清透な粘性の油であった。

20

【0102】

重炭酸 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム (emim) (MeOH / H<sub>2</sub>O 中に 50 % を 1.0162 グラム、Aldrich) を、亜リン酸 (0.2387 グラムの 99 %、Aldrich) で、攪拌しながら室温で処理した。急速なガスの発生が観察され、および、混合物を完全に均質になるまで攪拌した。溶剤を減圧下で除去したところ、得られた生成物は清透で粘性の油であった。

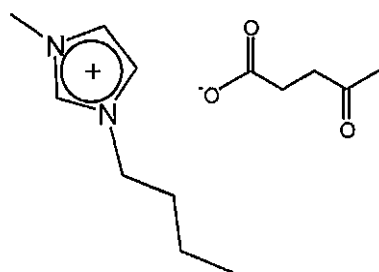
【0103】

調製 5 -

30

示される構造を有する 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムレプリネート ([bmim][Lev]) を以下に示すとおり調製した。

【化 14】



40

水 (300 mL) および酸化銀 (I) (6.0 グラム、0.026 モル) を、磁気攪拌棒を備えた 500 mL 丸底フラスコに仕込んだ。濃い黒色の攪拌スラリーに、レプリン酸 (5.8 グラム、0.050 モル) を添加した。次いで、得られた濃い茶色の攪拌スラリーに、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド ([bmim][Cl])、8.7 グラム、0.050 モル) を添加した。[bmim][Cl] の添加で、白色の析出物 (おそらく AgCl) が明らかであった。反応混合物を周囲温度で 16 時間攪拌させ、その後、混合物は淡い白色のスラリーの外観を呈した。

【0104】

得られた反応混合物を、フリットガラスフィルタの上の、水で予め濡らしておいたろ過

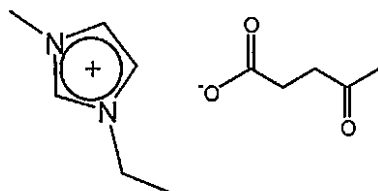
50

助剤パッド (World Minerals, (Santa Barbara, CA) から商品名 Celite (登録商標) で市販されている珪藻土ろ過材) を通してろ過し、所望の生成物を含む濾液を回収した。ろ過助剤パッドに残存する生成物を追加の 3 分量の 30 mL の水でろ過助剤からすすぎ、濾液と共に回収した。水溶剤のほとんどを、減圧下に、ロータリーエバポレータで濾液から除去した。次いで、生成物を高真空ポンプでさらに乾燥させて、10.6 グラムの生成物を残留させた。

#### 【0105】

示される構造を有する 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムレプリネート ([emim][Lev]) を以下に示すとおり調製した。

#### 【化15】



水 (300 mL) および酸化銀 (I) (6.0 グラム、0.026 モル) を、磁気攪拌棒を備えた 500 mL 丸底フラスコに仕込んだ。濃い黒色の攪拌スラリーに、レプリン酸 (6.0 グラム、0.052 モル) を添加した。次いで、得られた濃い茶色の攪拌スラリーに、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド ([emim][Cl])、7.6 グラム、0.052 モル) を添加した。[emim][Cl] の添加で、白色の析出物 (おそらく AgCl) が明らかであった。反応混合物を周囲温度で 16 時間攪拌させ、その後、混合物は淡い白色のスラリーの外観を呈した。

#### 【0106】

得られた反応混合物を、フリットガラスフィルタの上の、水で予め濡らしておいたろ過助剤パッド (World Minerals, (Santa Barbara, CA) から商品名 Celite (登録商標) で市販されている珪藻土ろ過材) を通してろ過し、所望の生成物を含む濾液を回収した。ろ過助剤パッドに残存する生成物を追加の 3 分量の 30 mL の水でろ過助剤からすすぎ、濾液と共に回収した。水溶剤のほとんどを、減圧下に、ロータリーエバポレータで濾液から除去した。次いで、生成物を高真空ポンプでさらに乾燥させて、8.3 グラムの生成物を残留させた。

#### 【0107】

調製 6-1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムイソブチレート [bmim-イソブチレート]

磁気攪拌棒を備えた 500 mL 丸底フラスコに、6.46 グラムの酸化銀 (I) (Ag<sub>2</sub>O、Aldrich、0.028 モル) および約 35 mL の CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 溶剤を追加した。このフラスコを、磁気攪拌プレート上の氷水浴中に入れた。Ag<sub>2</sub>O の攪拌スラリーに、約 40 mL の CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 溶剤中に溶解させた 3.96 グラムのイソ酪酸無水物 (Aldrich、0.025 モル) を徐々に添加した。得られた攪拌スラリーを周囲温度に温めさせ、この混合物に、約 30 mL の CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 溶剤中に溶解させた 8.68 グラムの 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (bmim-Cl、Fluka/Aldrich、0.050 モル) を徐々に添加した。スラリー化した固形分の色は、bmim-Cl を添加した後、およそ最初の 10 分の間に、黒色から黄色に変化するように見受けられた。得られた反応混合物を約 48 時間攪拌させた。

#### 【0108】

生成物混合物をろ過し、揮発性材料を減圧下で、50 でロータリーエバポレータを用いて濾液から除去した。減圧下での揮発性材料のさらなる除去を、グローブボックスアンテチャンバ (<100 mTorr) の中で、約 16 時間かけて周囲温度で行ったところ、11 グラムのオレンジ色の中間体液体生成物が得られ、これは、追加の析出物でわずかに曇った。

10

20

30

40

50

## 【0109】

8.1グラム分量の曇った中間体液体生成物に、約250mLの水を添加した。生成物の得られた水溶液をろ過助剤（World Minerals, (Santa Barbara, CA) から商品名Celite（登録商標）で市販されている珪藻土ろ過材）を通してろ過した。水の大部分は、ロータリーエバポレータを50 で用いて生成物濾液から除去した。次いで、残存する揮発性材料を、グローブボックスアンテチャンバ（<100mTorr）内で、減圧下に、周囲温度で約16時間除去して6.3gの清透なオレンジ色の液体を得た。

## 【0110】

調製7-1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムプロパノエート [bmim-プロパノエート]

磁気攪拌棒を備えた500mL丸底フラスコに、6.46グラムの酸化銀（I）（Ag<sub>2</sub>O、Aldrich、0.028モル）および約40mLのCH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>溶剤を追加した。このフラスコを、磁気攪拌プレート上の氷水浴中に入れた。Ag<sub>2</sub>Oの攪拌スラリーに、約40mLのCH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>溶剤中に溶解させた3.25グラムのプロピオン酸無水物（Aldrich、0.025モル）を徐々に添加した。得られた攪拌スラリーを周囲温度に温めさせ、この混合物に、約40mLのCH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>溶剤中に溶解させた8.70グラムの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド（bmim-Cl、Fluka/Aldrich、0.050モル）を添加した。得られた反応混合物を約16時間攪拌させた。スラリー化した固形分の色は、黒色から黄色に変化するよう見受けられた。

## 【0111】

生成物混合物をろ過し、揮発性材料を減圧下で、50 でロータリーエバポレータを用いて濾液から除去した。追加の析出物で曇ったこの中間体液体生成物に、約250mLの水を添加した。生成物の得られた水溶液をろ過助剤（World Minerals, (Santa Barbara, CA) から商品名Celite（登録商標）で市販されている珪藻土ろ過材）を通してろ過した。

## 【0112】

水の大部分は、ロータリーエバポレータを50 で用いて生成物濾液から除去した。次いで、残存する揮発性材料を、グローブボックスアンテチャンバ（<100mTorr）内で、減圧下に、周囲温度で約16時間除去して、9.3グラムの清透な赤色の液体を得た。

## 【0113】

調製8-テトラメチルアンモニウムビルベート

水酸化テトラメチルアンモニウム（メタノール中に25%を16.25グラム、Aldrich）は、ビルピン酸（2.3gの95%、Aldrich）で、完全に均質になるまで攪拌しながら室温で処理される。溶剤は減圧下で除去され、および、得られる生成物は白色の固体である。

## 【0114】

調製9-グリコール酸ナトリウム

窒素雰囲気グローブボックスにおいて、2.84グラムのナトリウムメトキシド（95%、Aldrich、0.050mol）を、磁気攪拌棒を備えた50mL丸底フラスコに追加した。シンチレーションバイアルに、3.84グラムのグリコール酸（99%、Aldrich、0.050モル）を計量した。約10mLのメタノールをシンチレーションバイアルに添加したところ、これは、ほとんどのグリコール酸を溶解した。グリコール酸のメタノール溶液を、ナトリウムメトキシドを含有する50mL丸底フラスコ中に、攪拌しながら徐々に滴下した。グリコール酸溶液を最初に添加した際には、残存するナトリウムメトキシドが溶解するに伴って、液体が均質な短い期間が存在した。グリコール酸溶液の添加を継続するに伴って、メタノール溶剤の外観の量と比して大量の固形分が形成された。シンチレーションバイアルを3分量の3mLのメタノールですすいでグリコール酸の反応混合物への添加を完了した。フラスコ容量のほとんど（約90%）が固形分からな

10

20

30

40

50

るよう見られたため、反応混合物を3日間、周囲温度で撹拌させて、適正な酸 - 塩基均衡とした。

【0115】

次いで、揮発性材料を、高真空ポンプをグローブボックスに取り付けた液体N<sub>2</sub>トラップと共に用いて、反応混合物から除去した。残存する揮発性材料を、減圧下に、周囲温度で、グローブボックスアンテチャンバ (< 50 mTorr) 内で除去して、4.3グラムの白色の固体を得た。

【0116】

調製10 - テトラメチルアンモニウムジクロロアセテート

水酸化テトラメチルアンモニウム (メタノール中に25%を16.25グラム、Aldrich) は、ジクロロ酢酸 (2.3グラム、Aldrich) で、完全に均質になるまで撹拌しながら室温で処理される。溶剤は減圧下で除去され、および、得られる生成物は白色の固体である。

10

【0117】

調製11 - テトラブチルホスホニウムスクシナメート

磁気撹拌棒を備えた125 mL 丸底フラスコに、34.56グラムの水酸化テトラブチルホスホニウム溶液 (水中に40重量%、Aldrich、0.050モル) を追加した。シンチレーションバイアルに、6.04グラムのスクシンアミド酸 (97%、Aldrich、0.050モル) を計量した。固体スクシンアミド酸を、水酸化テトラブチルホスホニウムの撹拌水溶液に注意深く添加した。シンチレーションバイアルを4分量の5 mL のメタノールでエルレンマイヤーフラスコにすすいで添加を完了した。得られた清透な反応溶液を周囲温度で一晩撹拌させた。

20

【0118】

清透な反応溶液および撹拌棒を100 mL 丸底フラスコに注ぎ入れた。エルレンマイヤーフラスコを3分量の5 mL のメタノールですすいで移し替えを完了させた。揮発性材料を、高真空ポンプをグローブボックスに取り付けた液体N<sub>2</sub>トラップと共に用いて除去した。次いで、残存する揮発性材料を、減圧下に、周囲温度で、グローブボックスアンテチャンバ (< 100 mTorr) 内で除去して、15.81グラムの白色の生成物を得た。

30

【0119】

調製12 - 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエトキシ) エタンスルホネート (bmim-TPEs)

カリウム - 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエトキシ) エタンスルホネート (TPEs-K) :

1 - ガロン反応容器 (Hastelloy (登録商標) C276 Haynes International, Inc., (Kokomo, Indiana) により商品名で販売されているニッケル合金製) に、亜硫酸カリウム水和物 (Aldrich、88グラム、0.56モル) の溶液、メタ重亜硫酸カリウム (Mallinckrodt, (Phillipsburg, NJ, USA) 340グラム、1.53mol) および脱イオン水 (2000 mL) を仕込んだ。この容器を7 に冷却し、0.05 MPa に真空引きし、および、窒素でパージした。真空引き / パージサイクルをさらに2回繰り返した。次いで、この容器に、パーフルオロ (エチルビニルエーテル) (PEVE, DuPont, (Wilmington, DE, USA) 600グラム、2.78モル) を添加し、これを、125 に加熱したところ、この時点で内部圧力は2.31 MPaであった。反応温度を125 で10時間保持した。圧力が0.26 MPaに低下し、この時点で容器をベントし、および、25 に冷却した。粗反応生成物は、無色の水性層 (pH = 7) がその上に伴う白色の結晶性の析出物であった。

40

【0120】

生成物スラリーを、フリットガラス漏斗を通して吸引ろ過し、および、ウェットケーキを、真空オーブン (60 、 0.01 MPa) 中で48時間乾燥させた。生成物をオフホ

50

ワイトの結晶 ( 9 0 4 g、9 7 % 収率 ) とし得た。

【 0 1 2 1 】

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ ( パーフルオロエトキシ ) エタンスルホネート

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド ( b m i m - C l、A c r o s , H a m p t o n , N H , U S A , 7 . 8 グラム ) および乾燥アセトン ( 1 5 0 m L ) を、5 0 0 m L フラスコ中に室温で組み合わせた。室温で、個別の 2 0 0 m L フラスコ中で、カリウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - ( パーフルオロエトキシ ) エタンスルホネート ( T P E S - K、1 5 . 0 グラム ) を乾燥アセトン ( 3 0 0 m L ) 中に溶解した。これらの 2 つの溶液を組み合わせ、正圧の窒素下で 1 2 時間磁気攪拌させた。次いで、K C l 析出物を静置させて、その上に無色の溶液を残留させた。反応混合物を、アセトンで濡らしたろ過助剤パッド ( W o r l d M i n e r a l s , ( S a n t a B a r b a r a , C A ) から商品名 C e l i t e ( 登録商標 ) で市販されている珪藻土ろ過材 ) で一回ろ過し、再度、フリットガラス漏斗を通してろ過して K C l を除去した。アセトンを、減圧中で、先ず、ロトバップで、次いで、高真空ライン ( 4 P a、2 5 ) で 2 時間除去した。残存する K C l がまだ溶液から析出していたため、塩化メチレン ( 5 0 m l ) を粗生成物に添加し、次いで、これを脱イオン水で洗浄した ( 2 × 5 0 m L )。溶液を硫酸マグネシウムで乾燥させ、および、溶剤を減圧中で除去して、粘性の明るい黄色の油として生成物を得た ( 1 2 . 0 グラム、6 2 % 収率 )。

10

20

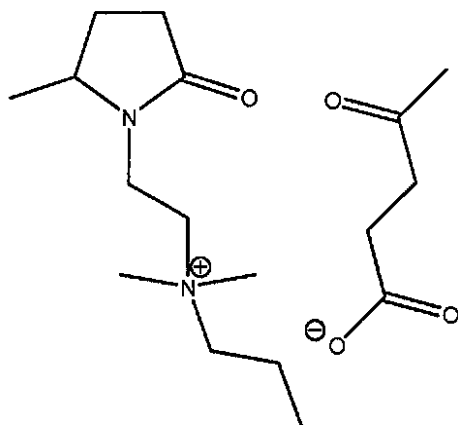
【 0 1 2 2 】

調製 1 3 - 1 - ( N , N , N - ジメチルプロピルアミノエチル ) - 5 - メチルピロリジン - 2 - オン

レブリネート ( [ M e D M P A P ] [ L e v ] )

3 2 8 . 4 5 g m o l <sup>-1</sup> の分子量および示される構造を有する、1 - ( N , N , N - ジメチルプロピルアミノエチル ) - 5 - メチルピロリドン - 2 - オンレブリネート ( [ M e D M P A P ] [ L e v ] ) ( C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) を以下に記載のとおり調製した。

【 化 1 6 】



30

40

1 7 0 . 2 5 g m o l <sup>-1</sup> の分子量を有する、1 - ( 2 - ( ジメチルアミノ ) エチル ) - 5 - メチルピロリジン - 2 - オン ( M e D M A P ) ( C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O ) を、エチルレブリネートの N , N - ジメチルエチレンジアミネでのサイクル式の還元性アミノ化を介して調製した ( および、米国特許第 7 , 1 5 7 , 5 8 8 号明細書にさらに検討されている )。

【 0 1 2 3 】

窒素 パージ還流コンデンサを備えた 1 0 0 m L 二首丸底フラスコに、1 8 . 3 0 グラム ( 0 . 1 0 8 モル ) M e D M A P、1 6 . 6 6 グラム ( 0 . 2 1 2 モル ) 1 - クロロプロパン、および、2 8 . 3 9 グラムアセトニトリルを反応溶剤として添加した。水およびプロピレングリコールの 5 0 重量 % 混合物で満たされ、およそ 1 6 で維持された循環浴に

50

よりコンデンサを冷却した。反応混合物を、還流および窒素バージ下で、恒温油浴で85に加熱した。この反応温度を66時間維持し、この時点で、MeDMPの転換は、<sup>1</sup>H NMR分光分析法により約78%であった。次いで、この反応混合物を熱的に反応停止させ、ターボ分子ポンプを用いて高真空（およそ $10^{-6}$  torr）下で、および、材料を約70~80に一晚加熱して乾燥させた。

#### 【0124】

次いで、この反応の中間体生成物である、248.79グラム $\text{mol}^{-1}$ の分子量を有する1-(N,N,N-ジメチルプロピルアミノエチル)-5-メチルピロリドン-2-オンクロリド([MeDMPAP][Cl])( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{OCl}$ )を、複数回のジエチルエーテル抽出(30~50mLのインクリメントでおよそ300mL)で抽出して出発材料を除去し、<sup>1</sup>H NMR分光分析法により、約97%[MeDMPAP][Cl]の最終純度を達成した。この塩化物塩をジクロロメタン中に溶解し、活性炭素と共に一晚攪拌し、中性および酸性アルミナを充填したカラムに注ぎ入れ、次いで、メタノールで洗浄した。この塩化物塩中間体の最終純度は、<sup>1</sup>H NMR分光分析法によりおよそ99%であった。

10

#### 【0125】

500mLエルレンマイヤーフラスコ中で、5.031グラム(0.0202モル)のこの[MeDMPAP][Cl]中間体をおよそ150mLの精製水中に溶解した。この溶液を、2.372グラム(0.102モル)酸化銀(I)および2.596グラム(0.0224モル)レブリン酸のおよそ200mLの精製水中のスラリーに添加した。一晚室温で攪拌した後、反応混合物を、ろ過助剤(World Minerals, Santa Barbara, CAから商品名Celite(登録商標)で市販されている珪藻土ろ過材)を含有するフリット漏斗を通して濾過して、塩化銀生成物および残存酸化銀(I)を除去した。水をロータリーエバポレータで、減圧中で濾液から除去し、次いで、生成物をメタノール中に2回溶解させ、Celite(登録商標)を含有するフリット漏斗を通してろ過して残存する塩化銀および酸化銀(I)を除去し、次いで、ロータリーエバポレータで、減圧中で蒸発させてメタノール溶剤を除去した。次いで、生成物を、ターボ分子ポンプを用いて高真空（およそ $10^{-5}$  torr）下で、および、2日間かけて材料を約70に加熱して乾燥させた。得られた[MeDMPAP][Lev]生成物純度は、<sup>1</sup>H NMR分光分析法により98.8%であった。

20

30

#### 【0126】

調製14-1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート

カリウム1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート(HFPS-K)

1-ガロン反応容器(Hastelloy(登録商標)CHaynes International, Inc., Kokomo, Indianaにより商品名で販売されているニッケル合金製)に、無水亜硫酸カリウム(25グラム、0.20モル)、亜硫酸水素ナトリウム73グラム、(0.70モル)および脱イオン水(400mL)の溶液が仕込まれる。この溶液のpHは5.7である。容器は、4に冷却され、0.08MPaに真空引きされ、次いで、ヘキサフルオロプロペン(HFP、DuPont、120グラム、0.8モル、0.43MPa)が仕込まれる。この容器は、攪拌を伴いながら120に加熱され、この温度で3時間維持される。圧力は最大で1.83MPaに上がり、次いで、30分間以内で、0.27MPaに低下する。最後には、この容器は冷却され、残りのHFPがベントされ、および、反応器は窒素でバージされる。最終溶液は7.3のpHを有する。

40

#### 【0127】

水がロータリーエバポレータで、減圧中で除去されて濡れた固体がもたらされる。次いで、固体は真空オープン(0.02MPa、140、48時間)に入れられて、およそ1重量%水を含む白色の固体がもたらされる。

50



## 【0128】

粗HFPS-Kは、試薬グレードアセトンでの抽出、ろ過、および、乾燥により、さらなる精製および単離が可能である。

## 【0129】

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(bmim-Cl、50.0グラム、Acros, Hampton, NH)および高純度乾燥アセトン(>99.5%、500 mL)を1リットルフラスコ中で組み合わせ、および、固体のすべてが溶解するまで磁気攪拌しながら還流に温めた。室温で、個別に1リットルフラスコ中で、カリウム-1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホン(HFPS-K)を高純度乾燥アセトン(550 mL)中に溶解した。これらの2つの溶液を室温で組み合わせ、12時間、正圧の窒素下で磁気攪拌させた。攪拌を停止し、KCl析出物を沈降させた。この固体を、ろ過助剤パッドろ過助剤(World Minerals, Santa Barbara, CAから商品名Celite(登録商標)で市販されている珪藻土ろ過材)を伴うフリットガラス漏斗を通した吸引ろ過で除去した。アセトンを減圧中で除去して、黄色の油を得た。この油を、高純度アセトン(100 mL)で希釈し、および、脱色炭(5グラム)と共に攪拌することにより、さらに精製した。混合物を吸引ろ過し、アセトンを減圧中で除去して無色の油を得た。これを4 Paおよび25 °Cで2時間さらに乾燥させて、68.6グラムの生成物をもたらした。

10

20

## 【0130】

調製15-コリン1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート(TFES-K)([HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>):

カリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート

1-ガロン反応容器(Hastelloy(登録商標)C276 Haynes International, Inc., Kokomo, Indianaにより商品名で販売されているニッケル合金製)に、亜硫酸カリウム水和物の溶液(176グラム、1.0モル)、メタ重亜硫酸カリウム(610グラム、2.8モル)および脱イオン水(2000 mL)を仕込んだ。この溶液のpHは5.8であった。この容器を18 °Cに冷却し、0.10 MPaに真空引きし、および、窒素でパージした。真空引き/パージサイクルをさらに2回繰り返した。次いで、この容器に、テトラフルオロエチレン(TFE、66グラム)を添加し、これを、100 °Cに加熱したところ、この時点で内部圧力は1.14 MPaであった。反応温度を125 °Cに昇温させ、この温度で3時間維持した。反応によりTFE圧力が低下するに伴って、さらなるTFEを小分量(20~30グラム各)で添加して、操作圧力をおよそ1.14~1.48 MPaの間に維持した。一旦、最初の66グラムの事前仕込み分の後に、500グラム(5.0 mol)のTFEを供給したら、容器をベントし、25 °Cに冷却した。清透な明るい黄色の反応溶液のpHは10~11であった。この溶液を、メタ重亜硫酸カリウム(16グラム)を添加してpH7に緩衝した。

30

## 【0131】

水をロータリーエバポレータで、減圧中で除去して、濡れた固体をもたらした。次いで、固体を凍結乾燥器(Virtis Freezemobile 35x1; Gardiner, NY)に72時間入れて、含水量をおよそ1.5重量%(1387グラム粗材料)に減らした。総固形分の理論的質量は1351グラムであった。質量バランスは理想にきわめて近く、単離した固体は、水分に起因してわずかに高い質量を有していた。真空オープン中での処理は取り出すのが非常に困難であり、削り取り、および、砕いてフラスコから出さなければならなかった石鹸状の固体のケーキをもたらす一方で、この追加的な凍結乾燥ステップは、易流動性の白色の粉末が得られるという利点を有していた。

40

## 【0132】

粗TFES-Kは、試薬グレードアセトンによる抽出、ろ過、および、乾燥によりさらなる精製および単離が可能である。

50

## 【0133】

1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸

100 mL 枝付き丸底フラスコにはデジタル温度計および磁気攪拌棒が備え付けられており、正圧の窒素下で氷浴に置かれる。このフラスコに、前のステップからの50グラム粗TFES-Kが、30グラムの濃硫酸(EM Science, 95~98%)および78グラムのオレウム(Acros, 20重量%SO<sub>3</sub>)と一緒に、攪拌されながら添加される。この量のオレウムは、未だわずかな過剰量で存在しながら、SO<sub>3</sub>が、硫酸、および粗TFES-K中の水と反応して水を除去するよう選択される。混合工程では、わずかな発熱が生じ、これは氷浴により制御される。一旦発熱が終了したら、水コンデンサを有する蒸留ヘッドがフラスコ上に置かれ、安全シールドの裏で窒素下に加熱される。圧力は、PTFEメμβラン真空ポンプ(Buchi V-500)を用いて、発泡を防ぐために100 Torr (13 kPa) ずつゆっくりと下げられる。ドライアイストラップもまた蒸留装置とポンプとの間に配置されて、過剰量のSO<sub>3</sub>が回収される。一旦ポット温度が120 に達し、および、圧力が20~30 Torr (2.7~4.0 kPa) で保持されたら、無色の液体の還流が開始され、その後、110 および31 Torr (4.1 kPa) で蒸留される。28グラムの所望の無色の酸TFESAが回収される前に、より低沸点の不純物(2.0グラム)の前留分が得られる。

10

## 【0134】

コリン1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート

窒素雰囲気グローブボックス中で、約100グラムの水酸化コリン溶液(メタノール中に45重量%、Aldrich)が500 mL エルレンマイヤーフラスコに追加される。水酸化コリン溶液は磁気攪拌棒を備えた500 mL 丸底フラスコに注がれる。500 mL エルレンマイヤーフラスコは、3分量の10 mL のメタノールで500 mL の丸底フラスコにすすがれて移し替えが完了する。250 mL エルレンマイヤーフラスコに、約25グラムのTFESAが計量される。TFESAは、20分間にわたって、水酸化コリンのメタノール中の攪拌溶液に徐々に添加した。250 mL エルレンマイヤーフラスコを3分量の10 mL のメタノールで500 mL 丸底フラスコにすすいで添加を完了した。TFESAの水酸化コリン溶液への添加の3時間後、3分量の10 mL の脱色活性炭を反応混合物に添加した。反応混合物を一晩、周囲温度で攪拌させた。

20

## 【0135】

液体生成物を、プラスチックフリットフィルタ漏斗中の、メタノールで濡らした、活性炭素、薄いパッドろ過助剤(World Minerals, Santa Barbara, CAから商品名Celite(登録商標)で市販されている珪藻土ろ過材)を通してろ過した。エルレンマイヤーフラスコおよびろ過した固形分を、同一の3分量の10 mL の濾液で回収されたメタノールですすいだ。得られた生成物濾液を、磁気攪拌棒を備えた200 mL 丸底フラスコに移し、および、揮発性材料を、高真空ポンプをグローブボックスに取り付けた液体N<sub>2</sub>トラップと共に用いて除去した。残存する揮発性材料のさらなる除去を、減圧下で、グローブボックスアンテチャンバ(<30 mTorr)内で実施して、清透な液体を得た。

30

## 【0136】

調製16 - テトラデシル(トリ-n-ブチル)ホスホニウム1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート[4, 4, 4, 14]P[HFPs]

4リットル丸底フラスコに、テトラデシル(トリ-n-ブチル)ホスホニウムクロリド(商品名Cypnos(登録商標)IC167で販売されているイオン性液体、Cytec Industries, Inc., (West Paterson, NJ)、345グラム)および脱イオン水(1000 mL)を添加した。この混合物を、1つの相になるまで磁気攪拌した。個別の2リットルフラスコ中で、カリウム1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート(HFPs-K、214グラム、調製14を参照のこと)を脱イオン水(1100 mL)中に溶解させた。これらの溶液を組み合わせ、乳白色の油をもたらした。油はゆっくりと固化し(439グラム)、吸引ろ過により除去し

40

50

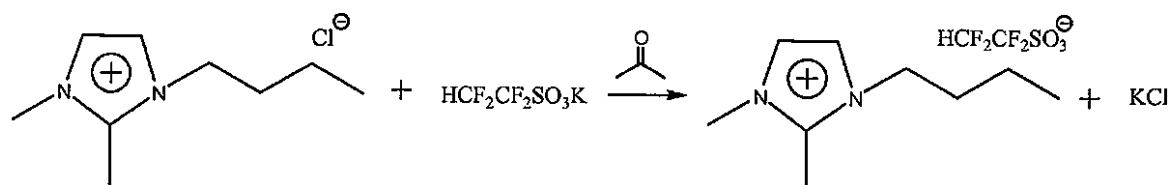
、次いで、クロロホルム（300 mL）中に溶解させた。残った水性層（pH = 2）をクロロホルム（100 mL）で一回抽出した。クロロホルム層を組み合わせ、および、水性炭酸ナトリウム溶液（50 mL）で洗浄して酸性不純物をすべて除去した。次いで、これらを硫酸マグネシウムで乾燥させ、吸引ろ過し、および、減圧中で、先ず、ロトバップで、次いで、高真空ライン（4 Pa、100）で、16時間かけて減量させて、室温への冷却で白色の固体に固化する最終生成物を得た（380グラム、76%収率）。

#### 【0137】

調製17 - 1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート [b2mim] [TFES]

大型の丸底フラスコ中で1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムクロリド（22.8 g、0.121モル、Acros, Hampton, NH, USA）を試薬 - グレードアセトン（250 mL）と混合し、激しく攪拌した。カリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート（TFES - K、26.6グラム、0.121モル、調製15を参照のこと）を、個別の丸底フラスコ中で試薬グレードアセトン（250 mL）中に溶解させ、この溶液を注意深く1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムクロリド溶液に添加した。大型のフラスコを油浴中に下げて、還流下に60で10時間加熱した。次いで、反応混合物を大型のフリットガラス漏斗を用いてろ過して形成された白色のKCl析出物を除去し、濾液をロータリーエバポレータに4時間置いてアセトンを除去した。反応スキームが以下に示されている。

#### 【化17】



#### 【0138】

調製18 - テトラデシル（トリ - n - ブチル）ホスホニウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート [4, 4, 4, 14] P [TFES]

4リットル丸底フラスコに、Lテトラデシル（トリ - n - ブチル）ホスホニウムクロリド（商品名Cyphos（登録商標）IL167で販売されているイオン性液体、Cytec Industries, Inc., (West Paterson, NJ)）、約340グラム）および脱イオン水（1000 mL）が追加される。この混合物は、1つの相になるまで磁気攪拌される。個別の2リットルフラスコ中で、カリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート（TFES - K、約210グラム、調製15を参照のこと）が脱イオン水（1100 mL）中に溶解される。これらの溶液が組み合わせられて乳白色の油がもたらされる。この油はゆっくりと固化し（約400グラム）、吸引ろ過により除去され、次いで、クロロホルム（300 mL）中に溶解される。残った水性層（pH = 2）はクロロホルム（100 mL）で一回抽出される。クロロホルム層が組み合わせられ、水性炭酸ナトリウム溶液（50 mL）で洗浄されて酸性不純物がすべて除去される。次いで、これらは、硫酸マグネシウムで乾燥され、吸引ろ過され、および、減圧中で、先ず、ロトバップで、次いで、高真空ライン（4 Pa、100）で約16時間減量されて、室温への冷却で白色の固体に固化する最終生成物が得られる（約70%収率）。

#### 【0139】

調製19 - 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - （トリフルオロメトキシ）エタンスルホネート（bmim - TTES）

カリウム - 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - （トリフルオロメトキシ）エタンスルホネート（TTES - K）

1 - ガロン反応容器（Hastelloy（登録商標）C276 Haynes Int

ernational, Inc., (Kokomo, Indiana) により商品名で販売されているニッケル合金製) に、亜硫酸カリウム水和物の溶液 (114 グラム、0.72 mol)、メタ重亜硫酸カリウム (440 グラム、1.98 mol) および脱イオン水 (2000 mL) を仕込んだ。この溶液の pH は 5.8 であった。この容器を -35 に冷却し、0.08 MPa に真空引きし、および、窒素でバージした。真空引き / バージサイクルをさらに 2 回繰り返した。次いで、この容器に、パーフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE、600 グラム、3.61 mol) を添加し、これを、125 に加熱したところ、この時点で内部圧力は 3.29 MPa であった。反応温度を 125 で 6 時間保持した。圧力が 0.27 MPa に低下し、この時点で容器をベントし、および、25 に冷却した。一旦冷却したら、所望の生成物の白色の結晶性の析出物が形成され、無色の清透な水溶液 (pH = 7) がその上に残された。

10

## 【0140】

白色の固体の  $^{19}\text{F}$  NMR スペクトルは純粋な所望の生成物を示したが、一方で、水性層のスペクトルは、微量ではあるが検出可能な量のフッ素化不純物を示した。

## 【0141】

溶液を、フリットガラス漏斗を通して 6 時間吸引ろ過して、大部分の水を除去した。次いで、ウェットケーキを、0.01 MPa および 50 の真空オーブンで、48 時間乾燥させた。これは、854 グラム (83% 収率) の白色の粉末をもたらした。最終生成物は、望ましくない異性体はろ過の最中に水中に残留したため、異性体的に純粋であった ( $^{19}\text{F}$  NMR および  $^1\text{H}$  NMR による)。

20

## 【0142】

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ) エタンスルホネート

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド (bmim-Cl、10.0 グラム、Aldrich) および脱イオン水 (15 mL) を、室温で、200 mL フラスコ中で組み合わせた。室温で、個別の 200 mL フラスコ中で、カリウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ) エタンスルホネート (TTES-K、16.4 グラム) を脱イオン水 (90 mL) 中に溶解させた。これらの 2 つの溶液を室温で組み合わせ、30 分間、正圧の窒素下で磁気攪拌させて、所望されるイオン性液体を底相として有する二相混合物を得た。これらの層を分離し、および、水性相を 2 x 50 mL 分量の塩化メチレンで抽出した。組み合わせた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧中で濃縮した。無色の油状生成物を 4 時間かけて、5 Pa および 25 で乾燥させて、15.0 グラムの生成物を得た。

30

## 【0143】

調製 20 - テトラブチルホスホニウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ) エタンスルホネート [TBPF] [TTES]

200 mL 丸底フラスコに、脱イオン水 (100 mL) および臭化テトラ - n - ブチルホスホニウム (Cytec Canada Inc., 20.2 グラム) を添加した。この混合物を、固体のすべてが溶解するまで磁気攪拌した。個別の 300 mL フラスコ中で、カリウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエチオキシ (perfluoroethoxy)) エタンスルホネート (TTES-K、20.0 グラム、調製 19 を参照のこと) を、70 に加熱した脱イオン水 (400 mL) に溶解させた。これらの溶液を組み合わせ、正圧の  $\text{N}_2$  下で、26 で、2 時間攪拌して、油状の下層を生成した。生成物油層を分離し、クロロホルム (30 mL) で希釈し、次いで、水性炭酸ナトリウム溶液 (4 mL) で一回洗浄して、酸性不純物をすべて除去し、および、減圧中で、先ずロトバップで、次いで、高真空ライン (8 Pa、24) で 2 時間減量して、無色の油として最終生成物を得た (28.1 グラム、85% 収率)。

40

## 【0144】

調製 21 - 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムアスコルベート [emim] [アスコルベート]

50

重炭酸 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム (MeOH/H<sub>2</sub>O 中に 50% を 1.02 グラム、Aldrich) を、アスコルビン酸 (0.5247 グラムの 98%、Alfa Aesar) で、攪拌しながら室温で処理した。急速なガスの発生が観察され、および、混合物を完全に均質になるまで攪拌した。溶剤を減圧下で除去したところ、得られた生成物は茶色のゲルであった。

【0145】

調製 22 - 1, 3 - ジメチルイミダゾリウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエトキシ) エタンスルホネート [mmim] [TPES]

1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエトキシ) エタンスルホン酸

100 mL 枝付き丸底フラスコにはデジタル温度計および磁気攪拌棒が備え付けられており、正圧の窒素下で氷浴に置かれる。このフラスコに、50 グラム粗 TPES - K (調製 12 を参照のこと) が、30 グラムの濃硫酸 (EM Science、95 ~ 98%) および 78 グラムのオレウム (Acros、20 重量% SO<sub>3</sub>) と一緒に、攪拌されながら添加される。この量のオレウムは、未だわずかな過剰量で存在しながら、SO<sub>3</sub> が、硫酸、および粗 TPES - K 中の水と反応して水を除去するよう選択される。混合工程では、わずかな発熱が生じ、これは氷浴により制御される。一旦発熱が終了したら、水コンデンサを有する蒸留ヘッドがフラスコ上に置かれ、安全シールドの裏で窒素下に加熱される。圧力は、PTFE メンブラン真空ポンプ (Buchi V-500) を用いて、発泡を防ぐために 100 Torr (13 kPa) ずつゆっくりと下げられる。ドライアイストラップもまた蒸留装置とポンプとの間に配置されて、過剰量の SO<sub>3</sub> が回収される。一旦ボット温度が 120 に達し、および、圧力が 20 ~ 30 Torr (2.7 ~ 4.0 kPa) で保持されたら、無色の液体の還流が開始され、その後、110 および 31 Torr (4.1 kPa) で蒸留される。28 グラムの所望の無色の酸 TPES 酸が回収される前に、より低沸点の不純物 (2.0 グラム) の前留分が得られる。

【0146】

1, 3 - ジメチルイミダゾリウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエトキシ) エタンスルホネート [mmim] [TPES]

重炭酸 mmim (MeOH/H<sub>2</sub>O 中に 50% を 1.0032 グラム、Aldrich) を、TPES 酸 (0.9432 グラム) で、攪拌しながら室温で処理した。急速なガスの発生が観察され、および、混合物を完全に均質になるまで攪拌した。溶剤を減圧下で除去したところ、得られた生成物は黄色のゲルであった。

【0147】

調製 23 - テトラメチルアンモニウムトロポネート [TMA] [トロポネート]

水酸化テトラメチルアンモニウム五水和物 (0.998 グラムの 97%、Aldrich) を脱イオン水 (2 mL) に溶解させ、これを、完全に均質になるまで室温で攪拌しながらトロポロン (0.673 グラムの 98%、Aldrich) で処理した。明るい黄色の溶液から減圧下で水を除去したところ、得られた生成物はオレンジ色 - 茶色で粘性の半固体であった。

【0148】

調製 24 - テトラメチルアンモニウムレプリネート [TMA] [lev]

水酸化テトラメチルアンモニウム (メタノール中に 25% を 0.999 グラム、Aldrich) を、完全に均質になるまで室温で攪拌しながらレプリン酸 (0.314 グラムの 98%、Aldrich) で処理した。溶剤を減圧下で除去したところ、得られた生成物はオレンジ色 - 茶色のゲルであった。

【0149】

調製 25 - 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート [emim] [TFES]

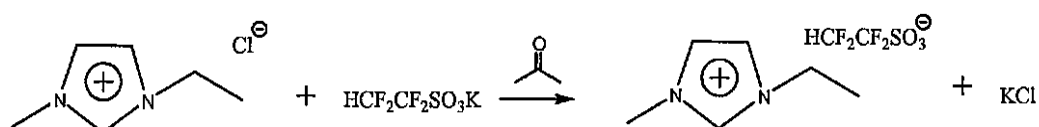
500 mL 丸底フラスコに、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド (emim - Cl、98%、61.0 グラム、Aldrich) および試薬グレードアセトン (500 mL) を添加した。ほとんどすべての emim - Cl が溶解するまで、この混合物を

穏やかに温めた（50℃）。個別の500mLフラスコに、カリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート（TFES-K、90.2グラム、調製13を参照のこと）を、試薬グレードのアセトン（350mL）と一緒に追加した。この第2の混合物を、すべてのTFES-Kが溶解するまで24℃で磁気撹拌した。これらの溶液を1リットルフラスコ中で組み合わせ、乳白色の懸濁液をもたらした。混合物を24℃で24時間撹拌した。次いで、KCl析出物を静置させて、その上に清透な緑色の溶液を残留させた。

#### 【0150】

反応混合物を、ろ過助剤パッド（World Minerals, (Santa Barbara, CA) から商品名Celite（登録商標）で市販されている珪藻土ろ過材）を通して一回ろ過し、および、フリットガラス漏斗を通して再度ろ過してKClを除去した。アセトンを、減圧中で、先ず、ロトバップで、次いで、高真空ライン（4Pa、25℃）で2時間除去した。生成物は、粘性の明るい黄色の油（76.0グラム、64%収率）であった。反応スキームが以下に示されている。

10



#### 【0151】

調製26 - ベンジルトリメチルアンモニウムホスホノアセテート

ベンジルトリメチル水酸化アンモニウム（水中に40%を1.01グラム、Aldrich）を、完全に均質になるまで室温で撹拌しながら2-ホスホノ酢酸（0.33グラムの98%、Aldrich）で処理した。水を減圧下で除去したところ、得られた生成物は白色の固体であった。

20

#### 【0152】

調製27 - 1,3-ジメチルイミダゾリウムレプリネート [mmim][lev]

重炭酸1,3-ジメチルイミダゾリウム（MeOH/H<sub>2</sub>O中に50%を1.01グラム、Aldrich）を、レプリン酸（0.37グラムの98%、Aldrich）で、撹拌しながら室温で処理した。急速なガスの発生が観察され、および、混合物を完全に均質になるまで撹拌した。溶剤を減圧下で除去したところ、得られた生成物は粘性の液体であった。

30

#### 【0153】

調製28 - 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート [bmim][TFES]

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド（60.0グラム、Aldrichから入手可能）および高純度乾燥アセトン（>99.5%、Aldrich、300mL）を1リットルフラスコ中で組み合わせ、固体が完全に溶解するまで磁気撹拌しながら還流に温めた。室温で、個別の1リットルフラスコ中で、カリウム-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート（TFES-K、75.6グラム、調製15を参照のこと）を高純度乾燥アセトン（500mL）中に溶解させた。これらの2つの溶液を室温で組み合わせ、2時間、正圧の窒素下で磁気撹拌させた。撹拌を停止し、KCl析出物を沈降させ、次いで、ろ過助剤パッド（World Minerals, (Santa Barbara, CA) から商品名Celite（登録商標）で市販されている珪藻土ろ過材）を備えるフリットガラス漏斗を通した吸引ろ過により除去した。アセトンを減圧中で除去して黄色の油を得た。この油を、高純度アセトン（100mL）で希釈し、および、脱色炭（5グラム）と共に撹拌することにより、さらに精製した。混合物を再度吸引ろ過し、アセトンを減圧中で除去して無色の油を得た。これを4Paおよび25℃で6時間さらに乾燥させて、83.6グラムの生成物をもたらした。

40

#### 【0154】

50

調製 29 - 1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート

1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド (I o L i T e c I o n i c L i q u i d s T e c h n o l o g i e s G m b H & C o . K G , ( D e n z l i n g e n , G e r m a n y ) から入手可能) および高純度乾燥アセトン (> 99.5%、A l d r i c h、300 mL) が 1 リットルフラスコ中で組み合わせられ、固体が完全に溶解するまで磁気攪拌しながら還流に温められる。室温で、個別の 1 リットルフラスコ中で、カリウム - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート (T F E S - K、75.6 グラム、調製 15 を参照のこと) が高純度乾燥アセトン (500 mL) 中に溶解される。これらの 2 つの溶液は室温で組み合わせられ、2 時間、正圧の窒素下で磁気攪拌される。攪拌が停止され、K C l 析出物が沈降させられ、次いで、ろ過助剤パッド (W o r l d M i n e r a l s , ( S a n t a B a r b a r a , C A ) から商品名 C e l i t e (登録商標) で市販されている珪藻土ろ過材) を備えるフリットガラス漏斗を通した吸引ろ過により除去される。アセトンを減圧中で除去して黄色の油を得た。油は、高純度アセトン (100 mL) で希釈され、および、脱色炭 (5 グラム) と共に攪拌されることによりさらに精製される。混合物は再度吸引ろ過され、アセトンが減圧中で除去されて無色の油が得られる。

【0155】

調製 31 - テトラデシル (トリヘキシル) ホスホニウム ノナフルオロブタンスルホネート 500 mL 丸底フラスコに、アセトン (50 mL、分光分析グレード、E M D) および テトラデシル (トリヘキシル) ホスホニウムクロリド (33.7 グラム、商品名 C y p h o s (登録商標) I C 101 で販売されているイオン性液体、C y t e c I n d u s t r i e s , I n c . , ( W e s t P a t e r s o n , N J ) ) を添加した。この混合物を、室温で 30 分間磁気攪拌した。個別の 500 mL フラスコ中で、カリウム ノナフルオロブタンスルホネート (17.3 グラム、F l u k a、> 97%) を 100 mL アセトン中に溶解させた。2 つの溶液を、磁気攪拌しながら組み合わせて、白色の析出物 (K C l) をもたらした。

【0156】

析出物を吸引ろ過により除去した。溶液を減圧中で濃縮して曇った無色の油を得た。この油にクロロホルム (100 mL) を添加した。酸性不純物を除去するために、この溶液を脱イオン水 (50 mL) で一回洗浄し、飽和水性炭酸ナトリウム (50 mL 各) で二回洗浄し、および、最後に脱イオン水 (50 mL) で洗浄した。クロロホルム溶液を硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧中で濃縮して明るい黄色の油を得た。この材料を、高真空ライン (30 ミリトール、24 ) で 8 時間かけてさらに乾燥させて 23.4 グラム (59% 収率) を得た。

【0157】

調製 32 - ヨウ化 1, 3 - ジメチルイミダゾリウム [m m i m] [ヨージド]

5 グラムの N - メチルイミダゾール (A l d r i c h から入手され得る) を、2 倍過剰モル数のヨードメタン (A l d r i c h から入手され得る) に添加した。室温で、一晩で結晶が形成された。過剰量のヨードメタンを、R o t a v a p を用いて減圧下で留去した。生成物は再結晶せずそのまま用いた。

【0158】

実施例 1 : 結晶化温度の低下

L i B r (A c r o s O r g a n i c s、無水物、99.995%、A l p h a A e s a r、無水物、99.995%、金属系、または S i g m a - A l d r i c h 99.995 + %、微量金属系) および水 (S i g m a - A l d r i c h、H P L C 用) の 65.5 ~ 66.0 重量パーセント溶液を以下のとおり形成した。L i B r はグローブボックス中で、窒素流下に計量され、適切な量の水を添加した。混合物を L i B r のすべてが溶解するまで 80 に加熱した (約 3 時間)。

【0159】

10

20

30

40

50

添加剤化合物を、約 1,000 ppm および約 10,000 ppm (LiBr に対するモル基準) の濃度で 4 グラムの LiBr 溶液に添加した。所望の量の添加剤を、一体型のトップ、PTFE - 仕上げの 14 B 白色スチレン - ブタジエンゴムでライニングされたスクリー式の栓を備える 4 mL ガラスバイアル (Wheaton # W224582) に追加し、および、約 4 グラムの加熱された LiBr 溶液を注ぎ入れた。LiBr 溶液のみを含有している 2 つの対照サンプルもまた形成した。対照サンプルを先ず注ぎ入れ、および、最後に LiBr 濃度がサンプル全体で一貫していたかを確認した。LiBr 溶液 (2 つの対照サンプル) 入りのバイアル、および、LiBr / 添加剤溶液入りのバイアルを、定温油浴にかけながら 80 で一晩加熱した (Dow Corning 200 (登録商標))。サンプルを、先ず、50 に、次いで、2 ~ 5 のインクリメントで冷却した。各温度で、バイアルを、温度が平衡化する間、約 10 分間静置させた。バイアルを振盪し、次いで、さらに 20 ~ 30 分間静置させて、温度をさらに下げる前に結晶化が生じていないことを確認した。結晶化が生じた温度を、対照サンプル (添加剤なしの LiBr)、および、LiBr / 添加剤サンプルについて、結晶化するに伴って記録した。結果が表 1 に示されている。

10

【0160】

【表 5】

表 1

添加剤	添加剤 濃度 (mol ppm wrt LiBr)	LiBr 濃度 (wt%)	結晶化 温度 (°C)	結晶化温度 の低下 (°C)
なし(対照サンプル)	NA	66 65.5	47 48	NA

20

【0161】



【表 6】

N,N-ジメチルエタノールアンモニウム アセテート	3315 9891	66.2 66.2	30 30	17 17
ビス(2-メトキシエチル)アンモニウム アセテート	5102 14517	66.2 66.2	35 30	12 17
N,N-ジメチルエタノールアンモニウム グリコレート	4685 13220	66.2 66.2	35 41	12 6
N,N-ジメチルエタノールアンモニウム プロパノエート	4120 10275	66.2 66.2	38 35	10 12
トリス-(2-ヒドロキシエチル)- メチルアンモニウム メチルスルフェート	2554 11148	65.4 65.4	43 37	5 11
コリンレプリネート	2226 11129	65.4 65.4	44 42	5 6
テトラメチルアンモニウム ホルメート	5285 19697	65.4 65.4	45 37	3 11
コリングリコレート	4206 18150	66.2 66.2	45 35	2 12
1-ブチル-3- メチルイミダゾリウムアセテート	1722 18251	66.2 66.2	45 37	2 10
1-ブチル-3- メチルイミダゾリウム ジヒドロゲンホスファイト	1314 13151	66.1 66.1	46 39	2 9

10

20

30

【 0 1 6 2 】

【表 7】

1-エチル-3- メチルイミダゾリウム ジヒドロゲンホスファイト	1063 10005	66.1 66.1	45 43	2 5
リチウムアセテートジハイドレート	1113 17422	66.1 66.1	46 43	2 4
1-ブチル-3- メチルイミダゾリウム イソブチレート	1489 13081	66.2 66.2	45 43	2 4
1-エチル-3- メチルイミダゾリウムアセテート	2238 10311	66.2 66.2	45 43	2 4
1-ブチル-3- メチルイミダゾリウム プロパノエート	5675 14154	66.2 66.2	45 43	2 4
テトラメチルアンモニウム ビルベート	775 3817	66.1 66.1	46 42	1 5
1-ブチル-3- メチルイミダゾリウム メチルスルフェート	5159 12502	66.2 66.2	46 43	1 4
1,2,4-トリメチルピラゾリウム メチルスルフェート	2457 15005	65.4 65.4	48 37	0 11
1-ブチル-1- メチルピロリジニウム トリフルオロアセテート	2095 17386	65.5 65.5	48 40	0 9
グリコール酸ナトリウム	5535 15056	65.4 65.4	49 40	0 8
テトラメチルアンモニウム ジクロロアセテート	1201 14465	65.4 65.4	49 42	0 7
テトラブチルホスホニウムスクシ ナメート	1047 11622	65.4 65.4	49 42	0 6

【 0 1 6 3 】

【表 8】

1-ブチル-3- メチルイミダゾリウムトリフルオロ アセテート	3211 8873	65.5 65.5	48 45	0 3
1-エチル-3- メチルイミダゾリウムトリフルオロ アセテート	4901 13104	65.5 65.5	48 45	0 3
ジエタノールアンモニウム トリフルオロアセテート	869 8198	65.5 65.5	48 45	0 3

【 0 1 6 4 】

結果は、本発明のイオン性化合物は、LiBr 溶液についていくらかの結晶化温度の低

10

20

30

40

50

下をもたらすことを示す。

【 0 1 6 5 】

実施例 2：結晶化温度の低下

L i B r ( A c r o s O r g a n i c s、無水物、99.995%、Alpha Aesar、無水物、99.995%、金属系、またはSigma-Aldrich 99.995+%、微量金属系)および水(Sigma-Aldrich、HPLC用)の65.5~66.0重量%溶液を以下のとおり形成した。L i B rをグローブボックス中で窒素流下に計量し、適切な量の水を添加した。混合物はL i B rのすべてが溶解するまで80 に加熱した(約3時間)。

【 0 1 6 6 】

添加剤化合物を、約1,000ppmおよび約10,000ppm(L i B rに対するモル基準)の濃度で4グラムのL i B r溶液に添加した。所望の量の添加剤が、一体型のトップ、PTFE-仕上げの14B白色スチレン-ブタジエンゴムでライニングされたスクリー式の栓を備える4mLガラスバイアル(Wheaton # W224582)に追加され、および、約4グラムの加熱されたL i B r溶液を注ぎ入れた。L i B r溶液のみを含有している2つの対照サンプルもまた形成した。まず、対照サンプルを注ぎ入れ、および、最後にL i B r濃度がサンプル全体で一貫しているか確認した。加えて、数粒の砂を、結晶化の種子として、および、過冷却の可能性低減させるためにバイアルの各々に加えた。L i B r溶液(2つの対照サンプル)入りのバイアル、および、L i B r / 添加剤溶液入りのバイアルを定温油浴にかけながら80 で一晩加熱した。サンプルを、以下の表2に示されているように冷却した。バイアルを振盪して、温度をさらに下げる前に結晶化が生じていないことを確認した。対照サンプル、および、L i B r / 添加剤サンプルについて、結晶化に伴う温度を記録した。結果が表3に示されている。

【 0 1 6 7 】

【表9】

表2

温度、℃	時間(分)
80	開始
70	5
60	5
55	5
50	10
48	5
46	5
45	5
44	5
43	5
42	5
41	5
40	5
39	5
38	5
37	5
36	5
35	5
34	5

【 0 1 6 8 】

【 表 1 0 】

表 3

添加剤	添加剤 濃度 (単位)	LiBr 濃度 (単位)	結晶化 温度 (°C)	結晶化 温度の 低下 (°C)
なし(対照サンプル)	NA	65.5 66.0	44 51	NA
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム 1,1,2-トリフルオロ-2-(パーフルオロ エトキシ)エタンスルホネート [bmim][TPES]	10000 10285 10513 10463 10346	66.0 65.5 65.5 65.5 65.5	31 29 31 29 29	20 15 13 15 15
1-(N,N,N- ジメチルプロピルアミノエチル)-5- メチルピロリドン-2-オンレプリネート [MeDMPAP][Lev]	5755	66.0	34	18
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム レプリネート [bmim][Lev]	20995	65.5	31	13
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム 1,1,2,3,3,3- ヘキサフルオロプロパンスルホネート [bmim][HFPS]	1340	66.0	38	13
コリン 1,1,2,2- テトラフルオロエタンスルホネート [コリン][TFES]	9397	65.5	33	11

10

20

30

【 0 1 6 9 】

【表 1 1】

テトラデシル(トリ-n- ブチル)ホスホニウム 1,1,2,3,3,3- ヘキサフルオロプロパンスルホネート [4,4,4,14]P[HFPS]	1107 1219 1233 1235 1180	66.0 65.5 65.5 65.5 65.5	41 36 34 35 35	10 8 10 9 9
1-ブチル-2,3- ジメチルイミダゾリウム 1,1,2,2- テトラフルオロエタンスルホネート [b2mim][TFES]	8525	66.0	41	10
テトラデシル(トリ-n- ブチル)ホスホニウム 1,1,2,2- テトラフルオロエタンスルホネート [4,4,4,14]P[TFES]	1023	65.5	35	9
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム 1,1,2- トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ) エタンスルホネート [bmim][TTES]	868 9222	66.0 66.0	42 42	9 9
テトラブチルホスホニウム 1,1,2- トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ) エタンスルホネート [TBP][TTES]	1071	65.5	37	7
1-エチル-3-メチルイミダゾリウム アスコルベート [emim][アスコルベート]	10250	65.5	38	6
1,3-ジメチルイミダゾリウム 1,1,2- トリフルオロ-2-(パーフルオロエトキシ) エタンスルホネート [mim][TPES]	9656	65.5	38	6

【 0 1 7 0 】

【表 1 2】

テトラメチルアンモニウムトロポネート [TMA][トロポネート]	995 9384	65.5 65.5	39 39	5 5
テトラメチルアンモニウム レプリネート [TMA][Lev]	10236	65.5	40	4
1-エチル-3-メチルイミダゾリウム 1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート [emim][TFES]	10781	66.0	48	3
ベンジルトリメチルアンモニウム ホスホアセテート [N111benz][ホスホアセテート]	1110 10385	65.5 65.5	42 40	2 4
1,3-ジメチルイミダゾリウムレプリネート [mmim][Lev]	1386 10478	65.5 65.5	42 42	2 2

【 0 1 7 1 】

結果は、本発明のイオン性化合物は、LiBr溶液についていくらかの結晶化温度の低下をもたらすことを示す。

【0172】

実施例3：結晶化温度の低下

LiBr (Acros Organics、無水物、99.995%、Alpha Aesar、無水物、99.995%、金属系、またはSigma-Aldrich 99.995+%、微量金属系) および水 (Sigma-Aldrich、HPLC用) の65.5~66.0重量%溶液が以下のとおり形成される。LiBrはグローブボックス中で窒素流下に計量され、適切な量の水が添加される。混合物はLiBrのすべてが溶解するまで80℃に加熱される(約3時間)。

10

【0173】

添加剤化合物が、約10,000ppm (LiBrとのモル基準) の濃度で4グラムのLiBr溶液に添加される。所望の量の添加剤が、一体型のトップ、PTFE-仕上の14B白色スチレン-ブタジエンゴムでライニングされたスクリー式の栓を備える4mLガラスバイアル (Wheaton # W224582) に追加され、および、約4グラムの加熱されたLiBr溶液が注がれる。LiBr溶液のみを含有している2つの対照サンプルもまた形成される。まず、対照サンプルが注がれ、および、最後にLiBr濃度がサンプル全体で一貫しているか確認した。加えて、数粒の砂が、結晶化の種子として、および、過冷却の可能性が低減されるようバイアルの各々に加えられる。LiBr溶液 (2つの対照サンプル) 入りのバイアル、および、LiBr/添加剤溶液入りのバイアルが定温油浴にかけながら80℃で一晩加熱される。サンプルは、実施例2の表2に示されているとおり冷却される。バイアルは、温度が下げられる前に結晶化が生じていないことを確認するために振盪される。対照サンプル、および、LiBr/添加剤サンプルについて、結晶化に伴う温度が記録される。結果が表4に示されている。

20

【0174】

【表 1 3】

表4

添加剤	添加剤濃度 (単位)	LiBr 濃度 (単位)	結晶化 温度の 低下 (°C)
なし	NA	65.8	NA
1-オクチル-3-メチルイミダゾリウム 1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート	10,000	65.8	> 1
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム 1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート	10,000	65.8	> 1
テトラ(ヒドロキシエチル)アンモニウム 1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート	10,000	65.8	> 1
テトラデシル(トリヘキシル)ホスホニウム ノナフルオロブタンスルホネート	10,000	65.8	> 1
1-エチル-3-メチルイミダゾリウム レブリネート [emim][lev]	10,000	65.8	> 1
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム レブリネート [bmim][Lev]	10,000	65.8	> 1
メチルトリオクチルアンモニウム トリフルオロアセテート	10,000	65.8	> 1
ヨウ化 1,3-ジメチルイミダゾリウム	10,000	65.8	> 1

10

20

## 【0175】

表4は、本発明のイオン性化合物は、LiBr溶液についていくらかの結晶化温度の低下をもたらすことを示す。

30

## 【0176】

本明細書における使用に好適なイオン性化合物の代表例は、室温で（およそ25℃）で液体である有機化合物であるイオン性液体を含む。これらは、きわめて低い融点を有する点、および、広い温度範囲にわたって液体である傾向である点で大部分の塩とは異なる。イオン性液体は基本的に蒸気圧を有さず、これらは、中性、酸性または塩基性のいずれかであることが可能である。イオン性液体の特性は、カチオンおよびアニオンを変更することにより調節されることが可能である。本発明のイオン性液体のカチオンまたはアニオンは、原理上は、カチオンおよびアニオンが一緒になって約100℃以下で液体である有機塩を形成するような任意のカチオンまたはアニオンであることが可能である。

40

## 【0177】

多くのイオン性液体は、好ましくは芳香族複素環といった窒素含有複素環をアルキル化剤（例えばハロゲン化アルキル）と反応させて第4級アンモニウム塩を形成することにより、および、種々のルイス酸またはその共役塩基とのイオン交換または他の好適な反応を実施してイオン性液体を形成することにより形成される。好適な芳香族複素環の例としては、置換ピリジン、イミダゾール、置換イミダゾール、ピロールおよび置換ピロールが挙げられる。これらの環は、事実上いずれかの直鎖状、分枝状または環式C<sub>1-20</sub>アルキル基でアルキル化されることが可能であるが、これらのアルキル基はC<sub>1-16</sub>基であることが好ましく、これは、これより大きな基は、イオン性液体ではなく低融点固形分をもたらす得るためである。種々のトリアリールホスフィン、チオエーテル、および、環式お

50

よび非環式第4級アンモニウム塩もまたこの目的のために用いられ得る。用いられ得る対イオンとしては、クロロアルミネート、ブromoアルミネート、塩化ガリウム、テトラフルオロボレート、テトラクロロボレート、ヘキサフルオロリン酸、硝酸塩、トリフルオロメタンスルホネート、メチルスルホネート、p-トルエンスルホネート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロヒ酸、テトラクロロアルミネート、テトラブromoアルミネート、過塩素酸、水酸化物アニオン、二塩化銅アニオン、三塩化鉄アニオン、三塩化亜鉛アニオン、および、種々のランタン、カリウム、リチウム、ニッケル、コバルト、マンガン、および、他の金属含有アニオンが挙げられる。

#### 【0178】

イオン性液体はまた、塩メタセシス、酸-塩基中和反応、または、選択された窒素含有化合物の4級化により合成され得；または、これらは、Merck (Darmstadt, Germany) または BASF (Mount Olive, NJ) などの数々の会社から市販されている場合もある。

#### 【0179】

本明細書において有用なイオン性液体の代表例としては、J. Chem. Tech. Biotechnol., 68: 351~356 ページ (1997年)；Chem. Ind., 68: 249~263 ページ (1996年)；J. Phys. Condensed Matter, 5: (追補34B): B99-B106 (1993年)；Chemical and Engineering News, 1998年3月30日, 32~37 ページ；J. Mater. Chem., 8: 2627~2636 ページ (1998年)；Chem. Rev., 99: 2071~2084 ページ (1999年)；および、国際公開第05/113,702号パンフレット（および、これらにおいて引用されている文献）などの出典に記載されているものが挙げられる。一実施形態においては、例えば、第4級アンモニウムカチオンの種々のアルキル誘導体を調製し、関連するアニオンを変更することにより、イオン性液体のライブラリ（すなわち、コンビナトリアルライブラリ）が調製されていてよい。イオン性液体の酸性度は、ルイス酸のモル当量およびタイプおよび組み合わせを変更することにより調製可能である。

#### 【0180】

この明細書においては、使用されている文脈によって、そうではないと明示的に規定されているか、または、反対に示されていない限りにおいて、本発明の主題の実施形態が、一定の機構もしくは要素を含む (comprising)、を含む (including)、を含有する、を有する、から構成されている、または、からなると規定、もしくは、記載されている場合、1つ以上の機構または要素が、明確に規定されているかもしくは記載されたものに追加して、実施形態に存在していてもよい。しかしながら、本発明の主題の代替的な実施形態は、一定の機構または要素から実質的に構成されると規定、または、記載され得、ここで、動作の原理を著しく異ならせるか、もしくは、実施形態の特徴を区別化させるであろう実施形態の機構または要素は本発明に存在していない。本発明の主題のさらなる代替的な実施形態は、一定の機構または要素から構成されると規定、または、記載され得、ここで、実施形態、もしくは、その産業的変形においては、特定の規定または記載された機構もしくは要素のみが存在している。

#### 【0181】

この明細書において、本明細書に記載または開示されている個別のカチオンのいずれかを選択することにより、および、本明細書に記載または開示されている個別のアニオンのいずれかを選択することにより形成されるイオン性化合物が、吸収温度調節システムにおいて用いられることが可能である。対応して、さらに他の実施形態においては、(i) 本明細書に記載および開示されているカチオンのすべての群から、そのすべての群の個別の構成要素の種々の異なる組み合わせのすべてで任意のサイズのカチオンのサブグループを選択することにより、および、(ii) 本明細書に記載および開示されているアニオンのすべての群から、そのすべての群の個別の構成要素の種々の異なる組み合わせのすべてで任意のサイズのアニオンのサブグループを選択することにより形成されるイオン性液体の



サブグループを、吸収温度調節システムにおいて用いることが可能である。上述のような選択を行うことによるイオン性液体、または、イオン性液体のサブグループの形成において、イオン性液体またはサブグループは、選択を行うためにすべての群から除外されたカチオンの群および/またはアニオンの群の構成要素の不在で識別および用いられることとなり；所望される場合には、それ故、この選択は、使用に包含された群の構成要素よりも、使用が除外された一方または両方のすべての群の構成要素の観点で行われてもよい。さらに他の実施形態において、上述のような選択を行うことにより形成されたイオン性液体、または、イオン性液体のサブグループを含有する吸収温度調節システムは、本明細書に記載または開示されている他の化合物のいずれかをも含有し得る。

【0182】

本明細書に示されている式の各々は、(1) 可変のラジカル、置換基または数値係数の1つに対する規定の範囲内からの、他の可変のラジカル、置換基または数値係数のすべてを一定に保持した状態での選択、および、(2) 次いで、他の可変のラジカル、置換基または数値係数の各々に対する規定の範囲内からの、他のものを一定に維持した状態での同一の選択の実施により、その式中に組み立てられることが可能である個別の独立した化合物の各々およびすべてを記載している。範囲によって記載されている群の構成要素の1つのみの可変のラジカル、置換基または数値係数のいずれかについての規定の範囲内で行われた選択に追加して、複数の化合物が、ラジカル、置換基または数値係数の群全体の構成要素の2つ以上であるがすべて未満を選択することにより記載されてもよい。可変のラジカル、置換基または数値係数のいずれかについての規定の範囲内で成される選択が、(i) 範囲によって記載される群全体の構成要素の1つのみ、または、(ii) 群全体の構成要素の2つ以上であるがすべて未満、を含有するサブグループである場合、選択された構成要素は、サブグループを形成するために選択されていない群全体の構成要素を除外することにより選択される。化合物、または、複数の化合物は、このような事例においては、その可変項に対する規定の範囲の群全体であるが、サブグループの形成から除外された構成要素が不在である群全体を参照する、可変のラジカル、置換基または数値係数の1つ以上の定義により特徴付けられ得る。

10

20



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2010/029322

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C09K5/04 F25B15/06 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K F25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2005 028451 A1 (DEGUSSA [DE]) 4 January 2007 (2007-01-04) the whole document	1-25
X	DE LUCAS A ET AL: "absorption of Water Vapor into New Working Fluids for Absorption Refrigeration Systems" INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH,, vol. 46, 1 January 2007 (2007-01-01), pages 345-350, XP002587381 table 2  -/-	1,4-7, 15-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *8* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  29 June 2010		Date of mailing of the international search report  13/07/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Puetz, Christine

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2010/029322

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE LUCAS A ET AL: "Vapor pressures, densities, and viscosities of the (Water + Lithium Bromide + Sodium Formate) System and (Water + Lithium Bromide + Potassium Formate) System" JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA,, vol. 48, 1 January 2003 (2003-01-01), pages 18-22, XP002587380 the whole document	1,4-7, 15-18
X	WO 00/61698 A1 (UNIV ARIZONA [US]; ANGELL CHARLES A [US]; VELIKOV VESSELIN [US]) 19 October 2000 (2000-10-19) claims	1,4-7, 15-18
X	US 5 653 117 A (KUJAK STEPHEN A [US]) 5 August 1997 (1997-08-05) example 1	1,4-7, 15-18
X	DATABASE WPI Week 200130 Thomson Scientific, London, GB; AN 2001-284892 XP002589277 & JP 2000 319646 A (YAZAKI CORP) 21 November 2000 (2000-11-21) * abstract	1,4-7, 15-18
X	US 6 155 057 A (ANGELL CHARLES A [US] ET AL) 5 December 2000 (2000-12-05) claims; table 1	1,4-7, 15-18
A	US 2007/144186 A1 (SHIFLETT MARK B [US] ET AL) 28 June 2007 (2007-06-28) cited in the application the whole document	1-25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2010/029322

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005028451 A1	04-01-2007	EP 1893716 A1	05-03-2008
		WO 2006134015 A1	21-12-2006
		US 2010095703 A1	22-04-2010
WO 0061698	A1	19-10-2000	NONE
US 5653117	A	05-08-1997	NONE
JP 2000319646	A	21-11-2000	NONE
US 6155057	A	05-12-2000	NONE
US 2007144186	A1	28-06-2007	NONE

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 マーク・ブランドン・シフレット

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 6 . ウィルミントン . ラバーリングアベニュー 1 3 1 0

(72)発明者 コンスタンティノス・コントマリス

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 0 7 . ホッケシン . クウェイルホロードドライブ 6 3

(72)発明者 スティーブン・アール・ルスティグ

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 3 5 0 . ランデンバーグ . セントジョージズレーン 1 0 2 9

(72)発明者 マーク・エイ・シアルドネ

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 3 9 0 . ウェストグローブ . オールスメールドライブ 7 7

(72)発明者 メガン・キグリー

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 0 1 8 . アルダン . ローレルアベニュー 4 2 1

(72)発明者 ベルリン・アール・メレイン

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 6 . ウィルミントン . ノースデュボンストリート 1 3 1 3

Fターム(参考) 3L093 CC01 LL03