

(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2019-517654
(P2019-517654A)

(43) 公表日 令和1年6月24日 (2019.6.24)

(51) Int.Cl.
F 2 5 B 15/00 (2006.01)
F 2 5 B 15/02 (2006.01)

F 1
F 2 5 B 15/00
F 2 5 B 15/02

テーマコード (参考)
3 L O 9 3

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2018-562045 (P2018-562045)	(71) 出願人	000006895 矢崎総業株式会社 東京都港区三田 1 丁目 4 番 2 8 号
(86) (22) 出願日	平成29年5月26日 (2017.5.26)	(74) 代理人	110002000 特許業務法人栄光特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成31年1月18日 (2019.1.18)	(72) 発明者	メールケシュ, アミルホセイン アメリカ合衆国 93012 カリフォル ニア州, カマリロ, カーレ テカテ 34 01
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/034829	(72) 発明者	マアート, ステファン アメリカ合衆国 93012 カリフォル ニア州, カマリロ, カーレ テカテ 34 01
(87) 国際公開番号	W02017/205828		
(87) 国際公開日	平成29年11月30日 (2017.11.30)		
(31) 優先権主張番号	62/341, 736		
(32) 優先日	平成28年5月26日 (2016.5.26)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	62/350, 968		
(32) 優先日	平成28年6月16日 (2016.6.16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	62/350, 993		
(32) 優先日	平成28年6月16日 (2016.6.16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

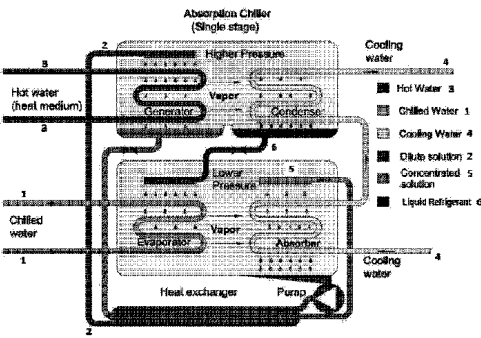
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸収式冷凍機におけるグアニジニウム系イオン液体

(57) 【要約】

本発明は、吸収式冷凍機における吸収材料としての、グアニジニウム系イオン液体の使用に関する。本発明は、冷媒と吸収剤の混合物を含む吸収式冷凍機を提供し、かかる吸収剤は、グアニジニウム系イオン液体である。好ましい冷媒は水である。本発明はまた、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサメチルグアニジニウムアセテートを合成するための方法も提供する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

冷媒と吸収剤との混合物を含む吸収式冷凍機であって、前記吸収剤がグアニジニウム系イオン液体を含む、吸収式冷凍機。

【請求項 2】

前記冷媒が水である、請求項 1 に記載の吸収式冷凍機。

【請求項 3】

前記イオン液体が、400 K 以下の融点を有する、請求項 1 に記載の吸収式冷凍機。

【請求項 4】

前記混合物が、25 センチストークス未満の粘度を有する、請求項 1 に記載の吸収式冷凍機。 10

【請求項 5】

前記イオン液体が、アセテートアニオンを有する、請求項 1 に記載の吸収式冷凍機。

【請求項 6】

前記イオン液体が、ヘキサメチルグアニジニウムカチオンを有する、請求項 1 に記載の吸収式冷凍機。

【請求項 7】

前記イオン液体が、ヘキサメチルグアニジニウムアセテートである、請求項 1 に記載の吸収式冷凍機。

【請求項 8】

前記イオン液体が、ヘキサエチルグアニジニウムカチオンを有する、請求項 1 に記載の吸収式冷凍機。 20

【請求項 9】

前記イオン液体が、ヘキサエチルグアニジニウムアセテートである、請求項 1 に記載の吸収式冷凍機。

【請求項 10】

N, N, N', N', N'', N''-ヘキサメチルグアニジニウムアセテート (6 Me G u a O A c) を調製するための方法であって、

1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素を塩化オキサリルと反応させて、N-[クロロ(ジメチルアミノ)メチレン]-N, N-ジメチルクロライド (4 Me U C l) を形成する工程と、 30

4 Me U C l を N, N-ジメチルトリメチルシリルアミンと反応させて、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサメチルグアニジニウムクロライド (6 Me G u a C l) を形成する工程と、

6 Me G u a C l を酢酸銀と反応させて、6 Me G u a O A c を形成する工程と、を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸収式冷凍機における吸収材料として有用な、グアニジニウム系イオン液体、例えば、ヘキサメチルグアニジニウムアセテートイオン液体に関する。本発明はまた、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサメチルグアニジニウムアセテートの合成方法も提供する。 40

【背景技術】

【0002】

吸収式冷凍機は、空気流（例えば、空調システムにおける）から熱を抽出するために使用されることができる冷凍水を発生させることによって、冷却（冷凍）効果を生み出すように設計されている。吸収式冷凍機は、完全な吸収冷凍サイクルを経ることによって冷凍効果を作り出す。冷媒と、吸収剤と冷媒との混合物との間での同時的な熱伝達および物質移動は、吸収式冷凍機における冷凍効果を生じさせる主な機構である。システム内の吸収 50

剤は、システムの運転条件の下で冷媒を容易に溶解させることによって、冷媒に対して大きな傾向を有するべきである。吸収プロセスにより、システムは、通常の沸点よりはるかに低い温度で冷媒の蒸発をもたらす準大気圧（水に基づく吸収式冷凍機の場合は0.01～0.1気圧）で動作することが可能になる。

【0003】

吸収式冷凍機では、冷媒の気圧を一定に保つための電力消費部（すなわち、圧縮機）の必要性は、適切な吸収剤の使用によって対処される。冷媒の蒸発のために潜熱が消費され、冷凍手段が提供される。蒸発器における低い圧力は、冷媒の蒸発を容易にする（すなわち、液体がより低い圧力でより容易に蒸発する）という利点を提供し、それにより、システムは、低温で冷凍効果を生み出すことができる。しかしながら、蒸発器の非常に低い圧力は、（サイクルが継続されるための）気相の凝縮プロセスをより困難にする。このため、（潜熱を冷却水流に解放することによって予め冷却された）冷媒蒸気を完全に吸収し、それを液相に戻すために、効率的な吸収剤が必要とされる。

10

【0004】

任意の他の化学的／物理的システムと同様に、吸収式冷凍機は、それ自体の欠点と限界を有する。システム内の吸収剤の結晶化、またはシステムの異なる区画からの熱損失などの特定の要因は、システムを、熱力学に基づくモデルによって予測される理想的な性能から逸脱させる可能性がある。従来の吸収式冷凍機の利点および欠点を以下に記載する。

【0005】

吸収式冷凍機の利点：

20

- ・ 低い電気代－システム内の唯一の電力消費部は、システム内の吸収剤－冷媒混合物を循環させるために使用される比較的小さなポンプである。この事実により、吸収式冷凍機は、発電のために十分に発達したインフラを持たない国々にとって、理想的な選択となる。

- ・ 冷媒（一般に水）が殆ど無駄にならない閉鎖系であること。

- ・ 乾燥気候および湿潤気候の両方で作動する能力。

【0006】

欠点：

水－臭化リチウム（LiBr）塩が、吸収式冷凍機で一般的に使用される冷媒－吸収剤（作用）対である。LiBrは、その高い吸湿性のために、水冷媒のための非常に効率的な吸収剤である。純粋な塩として552℃の融解温度を有するLiBrは、それが吸収した水に完全に溶解する程度に十分な量の水を吸収することができる。[1]

30

【0007】

しかしながら、LiBr吸収剤を用いて作動する吸収式冷凍機は、比較的狭い範囲内の水中LiBr濃度でしか作動することができない。LiBrの水中溶液が過度に濃縮されているか、または過度に希釈されていると、プロセスは損なわれる。一方、非常に少量の水は、LiBrの高い融点（552℃）に起因して、液相中にLiBrを保持するには不十分であり、吸収剤が液体の作用対から結晶化する原因となる[2]。一方、非常に高容量の水（過度に希釈された溶液）は、Li⁺カチオンおよびBr⁻アニオンの表面を完全に包み込み、溶媒和させ、システムが連続的かつ効率的に作動するのを妨害する。水中のLiBr濃度のわずかな（約5%）変化（希釈流中、約57%のLiBr／43%の水～濃縮流中、約62%のLiBr／38%の水）は、典型的には、溶液が過度に濃縮または過度に希釈をされるのを防ぎながら、許容される量の冷却ロードを生成するために必要とされる。

40

【0008】

吸収剤としてのLiBr塩のもう一つの欠点は、高価な腐食防止剤および銅配管の使用を必要とする、腐食性である。LiBrの腐食性、およびそのシステム内での結晶化を避けるために必要とされる複雑な制御手順のために、LiBrと比較して問題の少ない吸収材料を有する吸収式冷凍機が必要とされている。

【図面の簡単な説明】

50

【0009】

【図1】吸収式冷凍機を示す。

【図2】1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素 (4 Me U r e a) および塩化オキサリル (O x a l y l C l) からの、N- [クロロ (ジメチルアミノ) メチレン] -N, N-ジメチルクロライド (4 Me U C l) の合成のための反応スキームを示す。

【図3】溶媒として過乾燥 T H F を使用する、1 : 2 の過剰な N, N-ジメチルトリメチルシリルアミン (T M S N 2 M e) の存在下での、4 Me U C l からの N, N, N', N', N'', N''-ヘキサメチルグアニジニウムクロライド (6 Me G u a C l) の合成のための反応スキームを示す。

【図4】等モル量の酢酸銀存在下での、メタセシス反応による、6 Me G u a C l からの N, N, N', N', N'', N''-ヘキサメチルグアニジニウムアセテート (6 Me G u a O A c) の合成のための反応スキームを示す。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明は、冷媒とグアニジニウム系イオン液体との混合物、および吸収式冷凍機におけるかかる混合物の使用に関する。本発明は、吸収器区画と発電機区画とを含む吸収式冷凍機を提供し、両方の区画は、吸収剤としてのグアニジニウム系イオン液体および冷媒としての水を含む。本発明は、一般的な L i B r 吸収剤を非腐食性吸湿性イオン液体 (I L) で置き換えることによって、効率的な吸収式冷凍機を提供する。

【0011】

20

図1は、吸収式冷凍機の概略図である。吸収式冷凍機は、冷却プロセスを駆動するために熱源 (例えば、直火、熱水、蒸気、太陽エネルギー、廃熱など) を利用する機械である。冷媒と吸収剤との混合物が、システムの吸収器区画および発電機区画に存在する。

【0012】

本発明の吸収式冷凍機では、作用対は、液体冷媒と対になる (溶解する) 吸収剤を含む。冷媒は、吸収式冷凍機の蒸発器区画内で蒸発して冷却効果を生じるために使用される液体化合物である。冷媒は、一般に、低融点、低~中程度の沸点、低毒性、低可燃性、低腐食性、低粘度、高熱伝導率、高水和性、および高い蒸発熱などの、かかるシステムでの使用に適切な特性を有する。吸収剤は、吸収器区画内の冷媒蒸気を吸収し、気相から液相へ冷媒を移送する役割を有する。発電機区画は、冷媒の一部を液相 (吸収剤を含む溶液中) から気相 (部分蒸発) に移送させて、気液分離処理を行うという唯一の役割を果たす。純粋な冷媒は、蒸発器区画内での冷凍目的のために必要であり、したがって、吸収剤を含む液体溶液から蒸発させる必要がある。吸収材料は、一般に、冷媒の蒸気圧を低下させ蒸発を妨げるので、発電機区画において負の役割を果たす。しかしながら、発電機区画における吸収剤の存在は、それが吸収器区画から流入する冷媒流 (作用対溶液) に溶解するという事実のために、避けられない。吸収冷却サイクルは、基礎熱力学を用いて正確にモデル化することができる。

30

【0013】

水は、安価で容易に入手できるので、好ましい冷媒である。水は、非毒性、非可燃性、非爆発性であり、比較的広域な液体範囲を有する。水はまた、非常に高い気化エンタルピーおよび比熱容量を有する。この性質の組み合わせにより、水は、熱交換目的のための良好な熱伝達媒体である。

40

【0014】

しかしながら、商業的吸収式冷凍機における冷媒としての水の一般的な適合性にもかかわらず、これらのシステムの運転圧力および温度は、好ましくは、大気圧条件に近いまたは大気条件まで低下させることが依然として望ましい。この場合、代わりに上述の特性を有する有機化合物を使用してもよい。エタノールは、水よりも高い揮発性を有する、本発明で使用するができる冷媒の別の例であり、大気圧および温度により近いシステム動作を可能にすることができる。

【0015】

50

イオン液体（*I L*）は、有機または無機カチオンおよびアニオンを有する多原子の塩であり、通常は、 100°C 以下の融解温度を有するものとして定義される。多くのイオン液体（*I L*）は、それらのカチオンの有機性の性質と、それらのカチオンおよびアニオンの両方の大きさが水分子と比較してより大きいことと、それらの比較的大きい分子量に起因してイオン液体中の水の質量に基づく溶解度の量に制限があることと、に起因して、強親水性ではない。これにより、大部分の *I L* は、吸収式冷凍機における冷媒としての水を伴う吸収剤として使用するのに不適切となり、この目的のための好適な *I L* の同定は簡単な作業ではない。

【0016】

例えば、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス〔（トリフルオロメチル）スルホニル〕イミド（ $[\text{Bmim}]^+ [\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ）は、 419.4 g/mol の分子量を有する、よく知られたイオン液体である。このイオン液体の高いモル質量は、1モルのイオン液体が1モルの水に溶解されている、水との等モル（1：1）溶液が、わずか4.11質量%の水を有する溶液と等価であることを意味する。この場合、*Bmim Tf₂N*（吸収剤）と水（冷媒）の「作用対」には、吸収式冷凍機での実用に供するには不十分な量の冷媒（水）が含まれている。

【0017】

本発明に好適なイオン液体は、*LiBr* に匹敵する高い吸湿効果を有する。それは、水で希釈すると適度に低粘度であり、*LiBr* に比べて、非腐食性や、結晶化の危険性が低い、などの所望の特性を示す。本発明のための好適なイオン液体には、 400 K 未満、好ましくは、 350 K 未満の融点（ T_m ）を有し、かつ、水で溶解した場合に、 25 センチストークス未満、好ましくは、 15 センチストークス未満の動粘度を有する、非腐食性イオン液体が含まれる。

【0018】

吸収式冷凍機では、吸収剤-冷媒混合物中の冷媒（例えば、水）の質量に基づく濃度は、適度に高くする必要がある。これは、作用対が適切に低い粘度を有することができ、システムが十分に高い成績係数（*COP*）を達成できることを確実にするために重要である。したがって、本発明に好適なイオン液体は、一般に、低い分子量を有し、好ましくは、 350 g/mol 未満の、より好ましくは、 250 g/mol 未満の、低い分子量を有する。また、比較的高い吸湿性を有する（水への親和性がより大きい）イオン液体吸収剤を用いることが、より好ましい。

【0019】

本発明者らは、グアニジニウム系イオン液体のような低分子量の吸湿性イオン液体が、吸収式冷凍機において吸収剤として使用するのに適していることを見出した。本発明の一実施形態において、グアニジニウムカチオンは、1つ以上のアルキル基（例えば、1～6個のメチル、エチル、プロピル、またはそれらの任意の組み合わせ）で官能基化される。好ましくは、グアニジニウムカチオンは、1～6個のメチル基もしくはエチル基、またはそれらの組み合わせ、またはより好ましくは、1～6個のメチル基で官能基化される。本発明の一実施形態では、イオン液体は、ヘキサメチルグアニジニウムカチオンを有する。別の実施形態において、イオン液体は、ヘキサエチルグアニジニウムカチオンを有する。さらに別の実施形態では、イオン液体は、アセテートアニオンなどの、水に対して高い傾向を有するアニオンを有する。本発明に好ましいイオン液体は、ヘキサメチルグアニジニウムアセテートである。

【0020】

本発明者らは、グアニジニウム系カチオンを有するイオン液体が、水吸収についてより高い潜在性を示すことを見出した。グアニジニウム系イオン液体などの純粋なイオン液体の融点および粘度は、典型的には、純粋な *LiBr* 塩のものよりも低い。したがって、*LiBr*-水対とは異なり、グアニジニウム系イオン液体を組み込んだものを含む作動可能なイオン液体-水作用対を生成するためには、（*LiBr*-水作用対の場合のように） 40% または 50% 質量の水を有するイオン液体と水の溶液中混合物は必要ではない。少な

くとも10%（重量による）の水が濃縮溶液中に存在し、少なくとも15%（重量による）が希釈溶液中に存在する、水を伴うイオン液体の溶液は、吸収式冷凍機において使用するための粘度および融点の要件を満たすのに十分であり得る。（i）グアニジニウム系ILは、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス〔（トリフルオロメチル）スルホニル〕イミド（Bmim Tf₂N）、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート（Bmim BF₄）、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート（Bmim PF₆）、または1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート（Emim BF₄）などの一般的なイオン液体と比較して、水に対して高い親和性を有すること、（ii）かかる作用対が、システム内の吸収剤-冷媒混合物の循環がシステム構成要素に不当な引張りを生じさせないように十分に低い粘度を有すること、（iii）冷媒におけるグアニジニウム系ILの結晶化温度が、システム内のイオン液体の結晶化を避けるために低いこと、という理由から、グアニジニウム系イオン液体作用対は、吸収式冷凍機における使用のために特に好ましい。

10

【0021】

本出願はまた、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサメチルグアニジニウムアセテート（6MeGuAOAc）を合成するための方法も提供する。この方法は、（a）1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素を塩化オキサリルと反応させて、N-〔クロロ（ジメチルアミノ）メチレン〕-N, N-ジメチルクロライド（4MeUCl）を形成する工程と、（b）4MeUClをN, N-ジメチルトリメチルシリルアミンと反応させて、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサメチルグアニジニウムクロライド（6MeGuACl）を形成する工程と、（c）6MeGuAClを酢酸銀と反応させて、6MeGuAOAcを形成する工程と、を含む。

20

【0022】

工程（a）では、第1の有機溶媒中で、1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素を塩化オキサリルと、室温で12～36時間（例えば、24時間）反応させて、N-〔クロロ（ジメチルアミノ）メチレン〕-N, N-ジメチルクロライド（4MeUCl）を形成する。第1の有機溶媒は、トルエン、キシレン、ベンゼン、またはそれらの任意の組み合わせを含むが、これらに限定されない。反応後、過剰量の塩化オキサリルが除去される。

【0023】

工程（b）では、第2の有機溶媒中で、4MeUClをモル過剰のN, N-ジメチルトリメチルシリルアミンと、20～40℃で2～6時間反応させて、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサメチルグアニジニウムクロライド（6MeGuACl）を形成する。第2の有機溶媒は、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、1, 4-ジオキサン、またはそれらの任意の組み合わせを含むが、これらに限定されない。

30

【0024】

工程（c）では、第3の有機溶媒中で、6MeGuAClをほぼ等モル量の酢酸銀と、40～60℃で16～30時間反応させる。第3の有機溶媒は、アセトニトリル、メタノール、アセトン、またはそれらの任意の組み合わせを含むが、これらに限定されない。反応後、塩化銀を沈殿物として分離し、最終生成物を乾燥させる。

【0025】

以下の実施例は、本発明をさらに説明するものである。これらの実施例は、単に本発明を説明するためのものであり、本発明を限定するものではない。

40

【実施例】

【0026】

吸収式冷凍機の熱力学的COP（成績係数）は、蒸発器で発生する冷却ロード量Q_E（キロワット[kW]単位）を、冷媒蒸気を放出するために発電機内の希薄溶液を加熱するのに使用される熱的（thermal）／熱（heat）エネルギー量Q_G（キロワット[kW]単位）で割ったものとして定義される。高いCOPが望ましく、これは、支払われた所定の費用（使用された熱エネルギー）に対して、より多くの仕事（冷却ロード）が供給されることを意味する。しかしながら、COPは、使用される熱的／熱エネルギーQ

50

G の品質またはコストを考慮していない。

【0027】

熱力学的 ECOP（エクセルギー的 COP）は、使用される熱の質を考慮したものである。

【0028】

【数1】

$$ECOP = COP \frac{\left(\frac{T_0}{T_E} - 1\right)}{\left(1 - \frac{T_0}{T_h}\right)}$$

10

【0029】

式中、 $T_0 = 298 \text{ K}$ は、室温であり、 T_E は、蒸発器内の温度であり、 $T_h = T_G + (5 \sim 10 \text{ K})$ は、熱源温度であり、 T_G は、発電機区画内の温度である。〔2〕低温（すなわち、より低い T_G ）の廃熱または熱流の使用は、結果として、より経済的なプロセスを指向する ECOP を増加させる。

【0030】

実施例1：吸収式冷凍機における吸収剤としてのグアニジニウム系イオン液体と LiBr の性能比較

20

以下の実施例では、ヘキサアルキルグアニジニウム系 IL および LiBr の特定の熱物理学的特性が示されている。水中のグアニジニウム系 IL は、水中の LiBr よりも腐食性の低い作用対である。

【0031】

ヘキサメチルグアニジニウム系 IL およびヘキサメチルグアニジニウム系 IL の共融混合物の溶解度値、融点、および粘度を予測するために、誘電定数の概念に基づく連続体溶媒和モデル（Continuum Solvation Model）（CSM）を使用した〔3～7〕。密度汎関数理論（DFT）を用いた非経験的計算を利用して、CSM 計算への入力として電荷密度と共に分子構造／幾何学を計算した。この計算結果を、LiBr についての実験結果と共に表2に示す。

30

【0032】

表1は、COP および ECOP の理論値と、異なるグアニジニウム系イオン塩を伴う吸収式冷凍機における希釈混合物および濃縮混合物の両方における吸収剤の濃度（質量%のイオン液体または LiBr）とを列挙する。表1に示されるように、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（Tf₂n）のような大きくて高度に疎水性であるアニオンを有する場合、アニオンはプロセスを支配し、最終イオン液体の特性を望ましくないものとする。

【0033】

【表 1】

表 1. グアニジニウム系イオン液体、および L i B r - 水の吸収式冷凍機の性能比較。蒸発器、吸収器、および凝縮器の温度は、それぞれ 5℃、35℃、40℃である。

吸収剤	COP 予測	ECOP 予測	質量% 吸収剤 (希釈)	質量% 吸収剤 (濃縮)	T _m (K) 予測	60℃での濃 縮溶液の動 粘度 (cst) 予測
ヘキサメチルグアニジニウムアセテート	0.768	0.314	82.2	87.2	335.3	10.84
ヘキサエチルグアニジニウムアセテート	0.769	0.304	85.9	90.9	312.75	20.88
ヘキサプロピルグアニジニウムアセテート	0.766	0.289	89.2	94.2	290	43.13
ヘキサメチルグアニジニウム DMP	0.782	0.305	88.97	93.97	377.8	31.80
ヘキサメチルグアニジニウム Tf ₂ n	<<0.7 (N/O)	<<0.3 (N/O)	98	98+5 (N/O)	----	----
LiBr ¹ (比較)	0.775 ^{exp}	0.291 ^{exp}	57 ^{exp}	62 ^{exp}	825 ^{exp}	2.04 ^{exp}

e x p : 実験データ、N/O : 動作不能

【0034】

表 1 は、ヘキサメチルグアニジニウムアセテートイオン液体が、列挙された他のイオン液体と比較して、より多量の水を吸収することを示している（より良好な吸湿性）。ヘキサメチルグアニジニウムアセテートイオン液体は、溶液中に約 18%（重量%）の水を有する程度まで希釈することができる。この余分な量の水は、最終的なイオン液体－水混合物の粘度を低下させる。

【0035】

また、表 1 に示されるように、ヘキサメチルグアニジニウムアセテートイオン液体は、335.3 K の予測融点を有し、これは、L i B r の融点（825 K）よりも有意に低い。より低い融点のイオン液体は、系内の吸収剤の結晶化が生じる危険性を低減するので望ましい。ヘキサメチルグアニジニウムアセテートイオン液体－水混合物を 13 質量%の水まで濃縮すると、60℃で 10.84 cst の動粘度が達成される。この粘度値は、表 1 に記載されている他の濃縮イオン液体－水対の粘度よりも低い。これは主に、ヘキサメチルグアニジニウムアセテートイオン液体の高い吸湿特性に起因し、混合物の粘度を低下させるのに役立ち得るより多くの水を吸収する（より希釈される）ことができることを意味する。吸収剤－冷媒混合物の粘度を低下させることは、吸収式冷凍機の効率を実質的に改善する。

【0036】

実施例 2：ヘキサメチルグアニジニウムアセテートの合成

N, N, N', N', N'', N''－ヘキサメチルグアニジニウムアセテート（6 Me G

u a O A c) の合成は、3 段階プロトコルによって達成された。

【0037】

I. 第1の工程では、1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素 (4 Me U r e a) は、N-[クロロ(ジメチルアミノ)メチレン]-N, N-ジメチルクロライド (4 Me U C l) に変換された。この反応は、必要に応じて完全に湿気のない条件下で行われた。UHP アルゴンを用いて不活性雰囲気を提供した。図2に示されるように、1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素は、1:5の過剰量の塩化オキサリルの存在下、0℃で滴下して加えられ、4 Me U C l を生成した。

【0038】

6. 44 mL の 1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素 (99%、 $d = 0.969 \text{ g/mL}$) および 40 mL のトルエンを3つ口丸底 (3 r b) フラスコに添加し、攪拌しながら 15 分間放置して、氷浴温度に到達させた。

10

【0039】

23. 18 mL の塩化オキサリルを 0.01 mL/分 の速度で自動注射器を用いて3つ口フラスコにゆっくりと添加した。添加終了後、氷浴を外し、混合物を室温で 24 時間攪拌した。

【0040】

わずかに黄色の固体生成物が形成された。次いで、フラスコを凝縮器から取り出し、溶媒 (すなわち、トルエン) および過剰量の塩化オキサリルを、55℃および 25 m b a r に設定したロータリーエバポレーターを用いて真空中で除去した。中間体を高真空下に放置して、48 時間完全に乾燥させた。

20

【0041】

II. 第2の工程では、4 Me U C l は、図3に示されるように、溶媒として過乾燥 THF を使用する、1:2の過剰な N, N-ジメチルトリメチルシリルアミン (T M S N 2 M e) の存在下で、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサメチルグアニジニウムクロライド (6 Me G u a C l) へ変換された。

【0042】

4. 81 g の 4 Me U C l (99%)、および 80 mL のテトラヒドロフラン (T H F) を3つ口丸底 (3 r b) フラスコに添加し、攪拌しながら 15 分間放置して、氷浴温度に到達させた。

30

【0043】

9. 30 mL (97%、 $d = 0.723 \text{ g/cm}^3$) の N, N-ジメチルトリメチルシリルアミン (T M S N 2 M e) を 0.2 mL/分 の速度で自動注射器を用いて3つ口フラスコにゆっくりと添加した。添加終了後、氷浴を外し、混合物を室温で 1 時間、および 35℃でさらに 2 時間攪拌した。

【0044】

次いで、淡黄色の液体である粗生成物を、ロータリーエバポレーターで 55℃および 25 m b a r で 1 時間処理し、次いで、高真空下でさらに 24 時間保持して、任意の微量の溶媒を完全に除去した。57℃の沸点を有する副生物、T M S - C l は、この手順の間に除去され、クロマトグラフィー精製はさらに必要とされなかった。

40

【0045】

III. 第3の工程では、6 Me G u a O A c は、図4に示されるように、等モル量の酢酸銀の存在下でのメタセシス反応を介して 6 Me G u a C l から合成された。

【0046】

9. 24 g の 6 Me G u a C l (99%) および 8. 58 g の A g O A c (99%、感光性) を丸底 (r b) フラスコに入れた。その r b フラスコに、150 mL のアセトニトリル (A C S グレード) を添加し、次いで、装置をシュレンクラインに接続し、アルミニウムオイルで包んだ。混合物を放置し、45℃で 24 時間攪拌した。攪拌後、電熱器をオフにし、相分離のために 15 分間放置した。A g C l は、r b フラスコの底部に灰色の沈殿物として分離した。スラリーを2枚の濾紙を通して重力濾過した。ロータリーエバポレ

50

ーターを55℃および25mbarに設定して、溶媒を真空中で除去した。アセトン100mLをrbに添加し、フラスコを低温で保存し、さらにAgCl副生物の沈殿を許容し、次いで、真空濾過した。AgClが検出されなくなるまで、このサイクルを複数回繰り返した。6MeGuAOAcを含む最終生成物を高真空下に放置して、48時間完全に乾燥させた。

【0047】

この3工程の合成手順による6MeGuAOAcの収率は87%であり、生成物の純度は97%であった。

【0048】

この合成生成物のNMRデータは次の通りであった：¹H NMR (500MHz、DMSO-d₆) δ: 2.87 (s、18H)、1.67 (s、3H)。

【0049】

前述は本発明の好ましい実施形態を説明していること、また、特許請求の範囲に記載された本発明の範囲から逸脱することなく変更がなされてもよいことが、理解されるべきである。

【0050】

参考文献

[1] Zhang, X., & Hu, D. (2011). Performance simulation of the absorption chiller using water and ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate as the working pair. *Applied Thermal Engineering*, 31 (16), 3316-3321.

[2] Al-Tahaine, H., Frihat, M., and Al-Rashdan, M. (2013). Exergy Analysis of a Single-Effect Water-Lithium Bromide Absorption Chiller Powered by Waste Energy Source for Different Cooling Capacities. *Energy and Power* 3 (6), 106-118.

[3] Klamt, A., & Schuurmann, G. J. G. J. (1993). COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (5), 799-805.

[4] Klamt, A. (1995). Conductor-like screening model for real solvents: a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *The Journal of Physical Chemistry*, 99 (7), 2224-2235.

[5] Eckert, F., & Klamt, A. (2002). Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach. *AIChE Journal*, 48 (2), 369-385.

[6] Tomasi, J., Mennucci, B., & Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical reviews*, 105 (8), 2999-3094.

[7] Klamt, A., Eckert, F., Hornig, M., Beck, M. E., & Burger, T. (2002). Prediction of aqueou

10

20

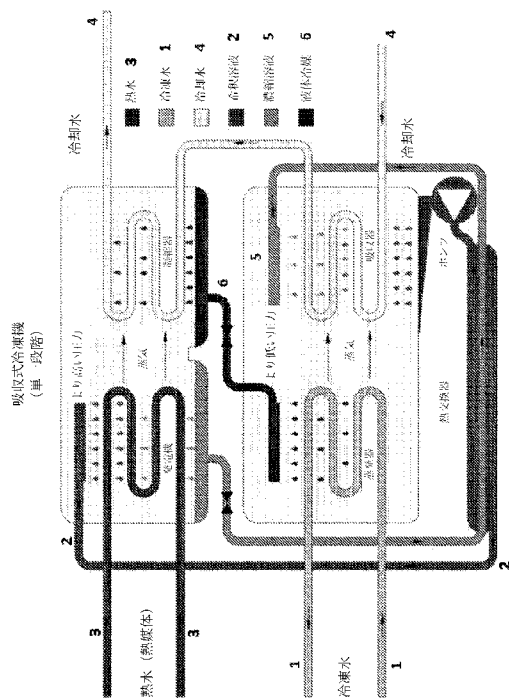
30

40

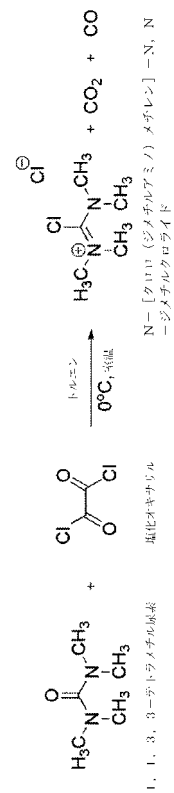
50

s solubility of drugs and pesticides with COSMO-RS. Journal of computational chemistry, 23 (2), 275-281.

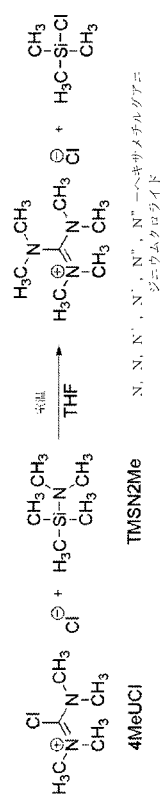
【図 1】



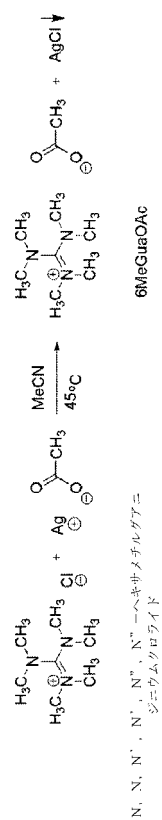
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 2017/034829
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>F25B 15/00 (2006.01)</i> <i>C09K 5/00 (2006.01)</i> <i>C07C 279/02 (2006.01)</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
F25B 15/00, C09K 5/00, C07C 279/02		
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 practicable, search terms used)		
Esp@cenet, PatSearch (RUPTO internal), RUPAT, RUPAT-OLD		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2010/117836 A1 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY et al.) 14.10.2010, claims, 5, 6, 8, drawings	1, 2, 5 3, 4, 6-10
Y	US 2008/0028777 A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 07.02.2008, claims, paragraphs [0084] - [0262]	1, 2, 5
Y	RU 2502067 C2 (MSA AUER GMBH) 20.12.2013, claims	1, 2, 5
A	US 5082968 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 21.01.1992	1-10
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 03 July 2017 (03.07.2017)		Date of mailing of the international search report 07 September 2017 (07.09.2017)
Name and mailing address of the ISA/RU: Federal Institute of Industrial Property, Berezhkovskaya nab., 30-1, Moscow, G-59, GSP-3, Russia, 125993 Facsimile No: (8-495) 531-63-18, (8-499) 243-33-37		Authorized officer E. Volmer Telephone No. (495)531-64-81

フロントページの続き

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

(72)発明者 タマス, ジョージ ジー.

アメリカ合衆国 9 3 0 1 2 カリフォルニア州, カマリロ, カーレ テカテ 3 4 0 1

Fターム(参考) 3L093 BB01 LL01