

(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2012-528926

(P2012-528926A)

(43) 公表日 平成24年11月15日(2012.11.15)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09K	5/04	(2006.01)	C09K 5/04	
F25B	1/00	(2006.01)	F25B 1/00	396A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2012-514112 (P2012-514112)
 (86) (22) 出願日 平成22年6月3日 (2010.6.3)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年1月6日 (2012.1.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2010/037185
 (87) 国際公開番号 W02010/141669
 (87) 国際公開日 平成22年12月9日 (2010.12.9)
 (31) 優先権主張番号 61/183,671
 (32) 優先日 平成21年6月3日 (2009.6.3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(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لم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人 100140132
 弁理士 竹林 則幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 cis-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを含有するチラーおよびその装置で冷却を生じさせる方法

(57) 【要約】

cis-HFO-1336mzzを含有するチラーが本明細書で開示される。これらのチラーは、遠心チラーまたは容積式（たとえば、スクリュウ）チラーであってもよく、満液蒸発器型または直接膨張式蒸発器を含んでもよい。冷却される本体の近くでcis-HFO-1336mzzを蒸発させる工程を含む冷却を行う方法もまた本明細書で開示される。

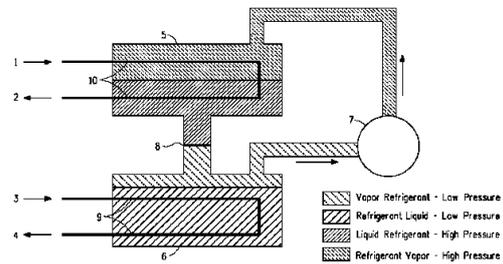


FIG. 1

- 【特許請求の範囲】
- 【請求項 1】
cis-HFO-1336mzz を含有するチラー。
- 【請求項 2】
前記チラーが満液蒸発器型チラーである請求項 1 に記載の装置。
- 【請求項 3】
前記チラーが直接膨張式チラーである請求項 1 に記載の装置。
- 【請求項 4】
請求項 1 に記載のチラーで冷却を生じさせる方法であって、該チラーが蒸発器を含んで
なり、
冷却媒体を蒸発器に通す工程と；
cis-HFO-1336mzz を該蒸発器で蒸発させて蒸気を形成し、それによって
冷却媒体を冷却する工程と；
冷却媒体を蒸発器から冷却すべき本体に通す工程と
を含む、上記方法。
- 【請求項 5】
チラーが約 1000 RT の冷却能力を有する遠心チラーである請求項 4 に記載の方法。
- 【請求項 6】
冷却すべき本体の近くで cis-HFO-1336mzz を蒸発させる工程と；
その後該 cis-HFO-1336mzz を凝縮させる工程と；
を含む、冷却を生じさせる方法。
- 【請求項 7】
液体 cis-HFO-1336mzz を冷却すべき本体の近くで蒸発させて cis-HFO-1336mzz 蒸気を生成させ；蒸発によって生成させた cis-HFO-1336mzz 蒸気を、遠心または容積式圧縮機を使用して圧縮してより高い圧力を有する蒸気を生成させ；そして該より高い圧力の cis-HFO-1336mzz 蒸気を凝縮させて cis-HFO-1336mzz 液体を生成させる、請求項 6 に記載の方法。
- 【請求項 8】
チラー中の CFC-11 および HCFC-123 からなる群から選択される冷媒を置き換える方法であって、該チラーが容積式圧縮機または遠心圧縮機を含んでなり、
cis-HFO-1336mzz を上記冷媒の代わりに該チラーに供する工程
を含む、上記方法。
- 【請求項 9】
前記冷媒が HCFC-123 である、請求項 8 に記載の方法。
- 【請求項 10】
前記チラーが満液蒸発器型チラーである、請求項 8 に記載の方法。
- 【請求項 11】
前記チラーが直接膨張式チラーである、請求項 8 に記載の方法。
- 【請求項 12】
チラーにおける cis-HFO-1336mzz の使用。
- 【請求項 13】
前記チラーが遠心圧縮機を含んでなる、請求項 12 に記載の使用。
- 【請求項 14】
前記チラーが容積式圧縮機を含んでなる、請求項 12 に記載の使用。
- 【請求項 15】
前記容積式圧縮機がスクルー圧縮機である、請求項 14 に記載の使用。
- 【発明の詳細な説明】
- 【技術分野】
- 【0001】
本発明は、エアコンまたは冷凍設備に使用するための冷媒の分野に係る。特に、本

10

20

30

40

50

開示は、満液蒸発器型 (flooded evaporator) チラーまたは直接膨張式チラーシステムを含むチラーに使用するための冷媒に関する。

【背景技術】

【0002】

たとえあったとしても環境影響の極めて小さい、様々な用途向けの作動流体が探し求められている。クロロフルオロカーボン (CFC) 作動流体の代替品として採用されるハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC) およびハイドロフルオロカーボン (HFC) 作動流体は、オゾン層破壊係数 (ODP) がより低いかまたはゼロであるが、地球温暖化に寄与することが分かっている。さらに、HCFCは、ODPのためにモントリオール議定書によって設定された段階的廃止期限に最終的には達するであろう。規制が地球温暖化係数に基づいて間もなく施行される、ODPゼロのHFCでさえも、環境上許容される作動流体ではなくなるであろう。

10

【0003】

それ故、冷媒、伝熱流体、クリーニング溶剤、エアゾール噴射剤、発泡剤および消火剤または火炎抑制剤として現在使用中のCFC、HCFC、およびHFCの代替品が探し求められている。

【0004】

既存機器で一時的に代替品として役立つために、代替品は、それ用に機器がデザインされた元の作動流体の特性に近いまたはそれに合致しなければならない。既存冷媒の代替と、類似の用途向けにデザインされた新規機器で冷媒としてもまた役立つことを可能にする特性のバランスを提供する組成物を特定することが望ましいであろう。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特にチラー用途での2, 2 - ジクロロ - 1, 1, 1 - トリフルオロエタン (HCFC - 123) の代替品の探求において、不飽和フルオロカーボンを検討することが望ましいであろう。不飽和フルオロカーボンはODPがゼロであり、現在使用されている既存の冷媒より著しくGWPが低い。

【課題を解決するための手段】

【0006】

c i s - 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテンは、所要のパラメータ (良好なエネルギー効率および妥当な冷却能力を意味する) 内の冷却性能を提供すること、およびGWPが低く、ODPがゼロで、かつ、不燃性であることが分かっている。

30

【0007】

それ故、本発明の一実施形態に従って、c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z を含有するチラーが本明細書に開示される。

【0008】

別の実施形態では、冷却される本体の近くでc i s - H F O - 1 3 3 6 m z z を蒸発させる工程と、その後前記c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z を凝縮させる工程とを含む冷却を生じさせる方法が開示される。

40

【0009】

別の実施形態では、冷却媒体を蒸発器に通す工程と、c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z を蒸発器で蒸発させて蒸気を形成する工程と、それによって冷却媒体を冷却する工程と、冷却媒体を蒸発器から冷却される本体へ送る工程とを含む、チラーで冷却を生じさせる方法が開示される。

【0010】

別の実施形態では、冷却される本体の近くでc i s - H F O - 1 3 3 6 m z z を蒸発させてc i s - H F O - 1 3 3 6 m z z 蒸気を形成する工程と；前記c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z 蒸気を圧縮してより高い圧力のc i s - H F O - 1 3 3 6 m z z 蒸気を生成する工程と；その後前記より高い圧力のc i s - H F O - 1 3 3 6 m z z 蒸気を凝縮させて

50

c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z 液体を生成する工程とを含む冷却を生じさせる方法であって、前記圧縮工程が、遠心およびスクリー圧縮機からなる群から選択される圧縮機で完遂される方法が開示される。

【 0 0 1 1 】

別の実施形態では、チラーで H C F C - 1 2 3 を置き換える方法であって、前記チラーが容積式圧縮機または遠心圧縮機を含み、前記方法が H C F C - 1 2 3 の代わりに c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z を前記満液蒸発器型チラーまたは直接膨張式チラーに提供する工程を含む方法が開示される。

【 0 0 1 2 】

別の実施形態では、チラーで C F C - 1 1 を置き換える方法であって、前記チラーが容積式圧縮機または遠心圧縮機を含み、前記方法が C F C - 1 1 の代わりに c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z を前記満液蒸発器型チラー、直接膨張式チラーまたは閉ループ式伝熱システムに提供する工程を含む方法が開示される。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 3 】

【 図 1 】 c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z を利用する満液蒸発器型チラーの一実施形態の略図である。

【 図 2 】 c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z を利用する直接膨張式蒸発器チラーの一実施形態の略図である。

【 発明を実施するための形態 】

20

【 0 0 1 4 】

以下に説明される実施形態の詳細を述べる前に、幾つかの用語が定義されるかまたは明確にされる。

【 0 0 1 5 】

地球温暖化係数 (G W P) は、二酸化炭素の 1 キログラムの排出と比較して特定の温室効果ガスの 1 キログラムの大気排出による相対的な地球温暖化寄与を推定するための指数である。 G W P は、所与のガスに関する大気寿命の影響を示して異なる期間について計算することができる。 1 0 0 年期間についての G W P は一般に参考値である。

【 0 0 1 6 】

オゾン層破壊係数 (O D P) は、「 The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project」、1.1.4 節、頁 1.28 - 1.31 (この節の第 1 段落を参照されたい) に定義されている。 O D P は、フルオロトリクロロメタン (C F C - 1 1) と比べて質量ベースでみたときの、ある化合物から予期される成層圏でのオゾン層破壊の程度を表す。

30

【 0 0 1 7 】

冷凍能力 (冷却能力と言われる場合もある) は、循環される冷媒の 1 ポンド当たりの蒸発器における冷媒のエンタルピーの変化、すなわち、単位体積 (容積) 当たり蒸発器で冷媒によって除去される熱を定義するための用語である。冷凍能力は、冷媒または伝熱組成物が冷却を生じさせる能力の尺度である。それ故、この能力が高ければ高いほど、行う冷却は大きい。冷却速度は、単位時間当たりに蒸発器で冷媒によって除去される熱を意味する。

40

【 0 0 1 8 】

性能係数 (C O P) は、サイクルを運転するために入力される必要エネルギーで割った除熱量である。 C O P が高ければ高いほど、エネルギー効率は高い。 C O P は、エネルギー効率比 (E E R)、すなわち、内温および外温の特有のセットでの冷凍またはエアコン機器についての効率格付けに直接関係する。

【 0 0 1 9 】

本明細書で用いるところでは、伝熱システムは、伝熱組成物を利用する任意の冷凍シス

50

テム、冷蔵庫、エアコンシステム、エアコン、ヒートポンプ、チラーなどであってもよい。

【0020】

本明細書で用いるところでは、伝熱組成物、伝熱流体または冷却媒体は、熱を熱源からヒートシンクに運ぶためにまたは冷却をチラーから冷却される本体に移すために使用される組成物を含む。

【0021】

本明細書で用いるところでは、冷媒は、繰り返しサイクルの中で液体から気体へおよび気体から液体への相変化を受ける伝熱組成物として、サイクルで機能する化合物または化合物の混合物を含む。

10

【0022】

可燃性は、着火するおよび/または火炎を伝播する組成物の能力を意味するために用いられる用語である。冷媒および他の伝熱組成物について、可燃性下限(「LFL」)は、ASTM(米国材料試験協会(American Society of Testing and Materials))E681-2001に明記されている試験条件下に組成物と空気との均質な混合物を通して火炎を伝播することができる空気中の伝熱組成物の最低濃度である。試験データは、組成物が(ASHRAE(米国暖房冷凍空調学会(American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers))によってASHRAE基準(Standard)34-2007に指定されているような)規定温度で、液相でまたは液体上方の密閉容器中に存在する気相で可燃性であるかどうかを示す。ASHRAEによって不燃性と分類されるためには、冷媒は、漏洩シナリオ中だけでなく液相および気相の両方で配合してASTM E681-2001の条件下に不燃性でなければならない。単一成分冷媒については、漏洩シナリオは組成を変えることができず、それ故可燃性を決定する要因ではない。多くの冷凍およびエアコン用途向けに、冷媒または作動流体は不燃性であることが要求される。

20

【0023】

本明細書で用いるところでは、用語「含んでなる(comprises)」、「含んでなる(comprising)」、「含む(includes)」、「を含む(including)」、「含む(containing)」、「有する(has)」、「有する(having)」またはそれらの任意の他の変形は、非排他的な包含を網羅することを意図される。例えば、要素のリストを含むプロセス、方法、物品、もしくは装置は、それらの要素のみに必ずしも限定されず、明確にリストされないか、またはかかるプロセス、方法、物品、もしくは装置に固有である他の要素を含んでもよい。さらに、相反する記載がない限り、「または」は、包含的なまたはを意味し、排他的なまたはを意味しない。例えば、条件AまたはBは、次のいずれか1つで満たされる：Aは真であり(または存在し)かつBは偽である(または存在しない)、Aは偽であり(または存在せず)かつBは真である(または存在する)、ならびにAおよびBの両方とも真である(または存在する)。

30

【0024】

本明細書で用いるところでは、語句「から本質的になる」は、部分的に排他的な包含を対象とすることを意図される。例えば、要素から本質的になる組成物、方法、プロセスまたは装置は、それらの要素のみに限定されず、組成物、方法、プロセスまたは装置の意図される有利な特性を実質的に変えない他の要素を含んでもよい。

40

【0025】

同様に、「a」または「an」の使用は、本明細書に記載される要素および成分を記載するために用いられる。これは、便宜上および本発明の範囲の一般的な意味を与えるために行われるにすぎない。この記載は、1つまたは少なくとも1つを包含すると読まれるべきであり、そして単数はまた、それが複数ではないことを意味することが明確でない限り複数を包含する。

【0026】

50

特に明確にされない限り、本明細書に用いられるすべての技術的および科学的用語は、本発明が属する技術の当業者によって一般に理解されるものと同じ意味を有する。本明細書に記載されるものに類似のまたは均等の方法および材料を本発明の実施形態の実施または試験に用いることができるが、好適な方法および材料は以下に記載される。本明細書に言及されるすべての刊行物、特許出願、特許、および他の参考文献は、特に節が言及されない限り、全体が参照により援用される。矛盾が生じた場合には、定義をはじめとして、本明細書が優先される。加えて、材料、方法、および実施例は例示的であるにすぎず、限定的であることを意図されない。

【0027】

本開示は、cis-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを含有する
チラーを提供する。 10

【0028】

本開示は、cis-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを冷媒として利用する、チラーシステムで冷却を生じさせる方法をさらに提供する。cis-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテンは、所要のパラメータ（良好なエネルギー効率および妥当な冷却能力を意味する）内の冷却性能をチラーで提供すること、およびGWPが低く、ODPがゼロ、かつ、不燃性であることが分かった。

【0029】

cis-HFO-1336mzzとしても知られる、cis-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテンは、米国特許出願公開第2009/0012335 A1
号明細書に記載されているなどの、当該技術で公知の方法によって、2,3-ジクロロ-
1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテンの水素化脱塩素によって製造されてもよい。 20

【0030】

HFO-1336mzzは、2つの立体配置異性体、cis-およびトランス-の1つとして存在する。どちらかの「純」異性体の試料中には、あるレベルの他の異性体が存在するであろう。本明細書で用いるところでは、cis-HFO-1336mzzは、純cis-異性体と、主としてcis-HFO-1336mzzで、組成物の残りの大部分がトランス-HFO-1336mzzを含む、2つの立体配置異性体の任意の混合物とを意味することを意図される。主としてcis-HFO-1336mzzである混合物とは、
cis-HFO-1336mzzが組成物の少なくとも50重量パーセントを占めて存在する、cis-HFO-1336mzzとトランス-HFO-1336mzzとの混合物を意味する。 30

【0031】

さらに、チラーに使用されるようなcis-HFO-1336mzzは、潤滑油、トレーサー、安定剤、相溶化剤、染料、可溶化剤、パーフルオロポリエーテルなどの、非冷媒添加剤、または前記非冷媒添加剤の混合物をさらに含有してもよい。従って、本質的にcis-HFO-1336mzzからなる冷媒を含有するチラーで冷却を生じさせる方法が提供される。

【0032】

cis-HFO-1336mzzについてのGWPは、100年期間で10未満であると大気寿命から推定されている。従って、cis-HFO-1336mzzは、冷却機器でのHCFC-123またはCFC-11の代替品としての低GWP冷媒を提供する（比較例を参照されたい）。 40

【0033】

一実施形態では、本明細書に開示されるようなcis-HFO-1336mzzは、冷凍、エアコン、またはヒートポンプシステムで、湿気の除去に役立つための乾燥剤と組み合わせ使用されてもよい。乾燥剤は、活性アルミナ、シリカゲル、またはゼオライトベースのモレキュラーシーブからなってもよい。代表的なモレキュラーシーブには、MOLSIV XH-7、XH-6、XH-9およびXH-11（UOP LLC（Des 50

Plaines, IL))が含まれる。

【0034】

一実施形態では、本明細書に開示されるようなcis-HFO-1336mzzは、ポリアルキレングリコール、ポリオールエステル、ポリビニルエーテル、鉱油、アルキルベンゼン、合成パラフィン、合成ナフテン、およびポリ(アルファ)オレフィンからなる群から選択される少なくとも1つの潤滑油と組み合わせて使用されてもよい。

【0035】

一実施形態では、潤滑油は冷凍またはエアコン装置での使用に好適なものを含む。これらの潤滑油の中には、クロロフルオロカーボン冷媒を利用する蒸気圧縮冷凍装置に通常使用されるものがある。一実施形態では、潤滑油は、圧縮冷凍潤滑の分野で「鉱油」として一般に知られるものを含む。鉱油はパラフィン(すなわち、直鎖および分岐鎖炭素鎖、飽和炭化水素)、ナフテン(すなわち、環式パラフィン)ならびに芳香族化合物(すなわち、交互二重結合によって特徴づけられる1つまたは複数の環を含有する不飽和の環式炭化水素)を含む。一実施形態では、潤滑油は圧縮冷凍潤滑の分野で「合成油」として一般に知られるものを含む。合成油はアルキルアール(すなわち線状および分枝状アルキルのアルキルベンゼン)、合成パラフィンおよびナフテン、ならびにポリ(アルファオレフィン)を含む。代表的な従来型潤滑油は、商業的に入手可能なBVM 100N(BVA Oilsによって販売されるパラフィン系鉱油)、商標Suniso(登録商標)3GSおよびSuniso(登録商標)5GSでCrompton Co.から商業的に入手可能なナフテン系鉱油、商標Sontex(登録商標)372LTでPennzoilから商業的に入手可能なナフテン系鉱油、商標Calumet(登録商標)RO-30でCalumet Lubricantsから商業的に入手可能なナフテン系鉱油、商標Zerol(登録商標)75、Zerol(登録商標)150およびZerol(登録商標)500でShrieve Chemicalsから商業的に入手可能な線状アルキルベンゼン、ならびにHAB22(新日本石油株式会社によって販売される分枝状アルキルベンゼン)である。

【0036】

別の実施形態では、潤滑油はハイドロフルオロカーボン冷媒と一緒に使用をデザインされたものをまた含んでもよく、圧縮冷凍およびエアコン装置の運転条件下で本発明の冷媒と混和性である。かかる潤滑油には、Castrol(登録商標)100(Castrol, United Kingdom)などのポリオールエステル(POE)、Dow(Dow Chemical, Midland, Michigan)製のRL-488Aなどのポリアルキレングリコール(PAG)、ポリビニルエーテル(PVE)ならびにポリカーボネート(PC)が含まれるが、それらに限定されない。

【0037】

cis-HFO-1336mzzと共に用いられる潤滑油は、所与の圧縮機の要件および潤滑油が曝されるであろう環境を考慮することによって選択される。

【0038】

本明細書に開示されるようなcis-HFO-1336mzzは、相溶化剤、UV染料、可溶化剤、トレーサー、安定剤、パーフルオロポリエーテル(PFPE)、および官能化パーフルオロポリエーテルからなる群から選択された添加剤をさらに含んでもよい。

【0039】

一実施形態では、cis-HFO-1336mzzは、約0.01重量パーセント~約5重量パーセントの安定剤、フリーラジカル捕捉剤または酸化防止剤とともに使用してもよい。かかる他の添加剤には、ニトロメタン、ヒンダードフェノール、ヒドロキシルアミン、チオール、ホスファイト、またはラクトンが含まれるが、それらに限定されない。単一の添加剤または組み合わせが使用されてもよい。

【0040】

場合により、別の実施形態では、ある種の冷凍またはエアコンシステム添加剤が、性能およびシステム安定性を高めるためにcis-HFO-1336mzzに、要望通り、添

10

20

30

40

50

加されてもよい。これらの添加剤は、冷凍およびエアコンの分野で公知であり、摩耗防止剤、極圧潤滑油、腐食および酸化防止剤、金属表面不活性化剤、フリーラジカル捕捉剤、および泡制御剤を含むが、それらに限定されない。一般に、これらの添加剤は、全体組成物に対して少量で本発明組成物中に存在してもよい。典型的には、約0.1重量パーセント未満から約3重量パーセントほどに多い濃度の各添加剤が使用される。これらの添加剤は、個々のシステム要件に基づいて選択される。これらの添加剤には、トリアリールホスフェートの系統、ブチル化トリフェニルホスフェート(BTTPP)、または他のアルキル化トリアリールホスフェートエステル、例えば、Akzo Chemicals製のSyn-0-Ad 8478、トリクレジルホスフェートおよび関連化合物などの、EP(極圧)潤滑性添加剤の系統が含まれる。さらに、金属ジアルキルジチオホスフェート(例えばジチオリン酸ジアルキル亜鉛またはZDDP、Lubrizol 1375およびこの族の化学薬品の他のメンバーが本発明の組成物に使用されてもよい。他の耐摩耗性添加剤には、天然物油、およびSynergol TMS(International Lubricants)などの非対称ポリヒドロキシル潤滑添加剤が含まれる。同様に、酸化防止剤、フリーラジカル捕捉剤、および水捕捉剤などの安定剤が用いられてもよい。このカテゴリーの化合物には、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)、エポキシドおよびそれらの混合物が含まれ得るが、それらに限定されない。腐食防止剤には、ドデシルコハク酸(DDSA)、アミンホスフェート(AP)、オレイルサルコシン、イミダゾン誘導体および置換スルホネートが含まれる。金属表面不活性化剤には、アレオキサリル(areoxaly1)ビス(ベンジリデン)ヒドラジド(CAS登録番号6629-10-3)、N,N'-ビス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナモイルヒドラジン(CAS登録番号32687-78-8)、2,2'-オキサミドビス-エチル-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート(CAS登録番号70331-94-1)、N,N'-(ジサリリデン)-1,2-ジアミノプロパン(CAS登録番号94-91-7)ならびにエチレンジアミン四酢酸(CAS登録番号60-00-4)およびその塩、ならびにその混合物が含まれる。

【0041】

追加の添加剤には、ヒンダードフェノール、チオホスフェート、ブチル化トリフェニルホスホロチオネート、オルガノホスフェート、またはホスファイト、アリアルアルキルエーテル、テルペン、テルペノイド、エポキシド、フッ素化エポキシド、オキセタン、アスコルビン酸、チオール、ラクトン、チオエーテル、アミン、ニトロメタン、アルキルシラン、ベンゾフェノン誘導体、アリアルスルフィド、ジビニルテレフタル酸、ジフェニルテレフタル酸、イオン液体、およびそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1つの化合物を含む安定剤が含まれる。代表的な安定剤化合物には、トコフェロール；ヒドロキノン；t-ブチルヒドロキノン；モノチオホスフェート；および、商標Irgalube(登録商標)63でCiba Specialty Chemicals(Basel, Switzerland)、本明細書では以下「Ciba」から商業的に入手可能な、ジチオホスフェート；それぞれ、商標Irgalube(登録商標)353およびIrgalube(登録商標)350でCibaから商業的に入手可能な、ジアルキルチオホスフェートエステル；商標Irgalube(登録商標)232でCibaから商業的に入手可能な、ブチル化トリフェニルホスホロチオネート；商標Irgalube(登録商標)349(Ciba)でCibaから商業的に入手可能な、アミンホスフェート；Irgafos(登録商標)168としてCibaから商業的に入手可能な、ヒンダードホスファイト；商標Irgafos(登録商標)OPHでCibaから商業的に入手可能な、トリス-(ジ-第三ブチルフェニル)などのホスフェート；(ジ-n-オクチルホスファイト)；および商標Irgafos(登録商標)DDPPでCibaから商業的に入手可能な、イソ-デシルジフェニルホスファイト；アニソール；1,4-dジメトキシベンゼン；1,4-ジエトキシベンゼン；1,3,5-トリメトキシベンゼン；d-リモネン；レチナール；ピネン；メントール；ビタミンA；テルピネン；ジペンテン；リコピン；ベータカロテン；ボルナン；1,2-プロピレンオキシド；1,2-ブチレンオキシド；n

10

20

30

40

50

- ブチルグリシジルエーテル；トリフルオロメチルオキシラン；1, 1 - ビス(トリフルオロメチル)オキシラン；OXT - 101 (東亜合成株式会社)などの、3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチル - オキセタン；OXT - 211 (東亜合成株式会社)などの、3 - エチル - 3 - ((フェノキシ)メチル) - オキセタン；OXT - 212 (東亜合成株式会社)などの、3 - エチル - 3 - ((2 - エチル - ヘキシルオキシ)メチル) - オキセタン；アスコルビン酸；メタンチオール(メチルメルカプタン)；エタンチオール(エチルメルカプタン)；補酵素A；ジメルカプトコハク酸(DMSA)；グレープフルーツメルカプタン((R) - 2 - (4 - メチル - 3 - シクロヘキセニル)プロパン - 2 - チオール)；システイン((R) - 2 - アミノ - 3 - スルファニル - プロパン酸)；リポアミド(1, 2 - ジチオラン - 3 - ペンタンアミド)；商標Irganox(登録商標)HP - 136でCibaから商業的に入手可能な、5, 7 - ビス(1, 1 - ジメチルエチル) - 3 - [2, 3 (または3, 4) - ジメチルフェニル] - 2 (3H) - ベンゾフラノン；ベンジルフェニルスルフィド；ジフェニルスルフィド；ジイソプロピルアミン；商標Irganox(登録商標)PS 802(Ciba)でCibaから商業的に入手可能な、ジオクタデシル3, 3' - チオジプロピオネート；商標Irganox(登録商標)PS 800でCibaから商業的に入手可能な、ジドデシル3, 3' - チオジプロピオネート；商標Tinuvin(登録商標)770でCibaから商業的に入手可能な、ジ - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート；商標Tinuvin(登録商標)622LD(Ciba)でCibaから商業的に入手可能な、ポリ(N - ヒドロキシエチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシ - ピペリジルスクシネート；メチルピスタローアミン；ピスタローアミン；フェノール - アルファ - ナフチルアミン；ビス(ジメチルアミノ)メチルシラン(DMAMS)；トリス(トリメチルシリル)シラン(TTMS)；ビニルトリエトキシシラン；ビニルトリメトキシシラン；2, 5 - ジフルオロベンゾフェノン；2', 5' - ジヒドロキシアセトフェノン；2 - アミノベンゾフェノン；2 - クロロベンゾフェノン；ベンジルフェニルスルフィド；ジフェニルスルフィド；ジベンジルスルフィド；イオン液体などが含まれるが、それらに限定されない。

【0042】

イオン液体安定剤は、少なくとも1つのイオン液体を含む。イオン液体は、室温(およそ25℃)で液体である有機塩である。別の実施形態では、イオン液体安定剤は、ピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウムおよびトリアゾリウムからなる群から選択された陽イオンと； $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、および F^- からなる群から選択された陰イオンとを含む。代表的なイオン液体安定剤には、それらのすべてがFluka(Sigma-Aldrich)から入手可能である、emim BF_4 (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)；bmim BF_4 (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)；emim PF_6 (1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート)；およびbmim PF_6 (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)が含まれる。

【0043】

一実施態様では、本明細書に開示されるようなcis - HFO - 1336mzzは、パーフルオロポリエーテル添加剤と共に使われてもよい。パーフルオロポリエーテルの共通の特性は、パーフルオロアルキルエーテル部分の存在である。パーフルオロポリエーテルは、パーフルオロポリアルキルエーテルと同義語である。頻繁に用いられる他の同義語には、「PFPE」、「PFAE」、「PFPEオイル」、「PFPE流体」、および「PFAE」が含まれる。例えば、 $CF_3 - (CF_2)_2 - O - [CF(CF_3) - CF_2 - O]_j - R'f$ の式を有するパーフルオロポリエーテルは、商標Krytox(登録商標)でDuPontから商業的に入手可能である。この式中、j'は、2 ~ 100(両

10

20

30

40

50

端を含む)であり、R_{1f}はCF₂CF₃、C₃~C₆パーフルオロアルキル基であるか、またはそれらの組み合わせである。

【0044】

商標Fomblin(登録商標)およびGalden(登録商標)でAusimont(Milan, Italy)から商業的に入手可能な、パーフルオロオレフィン光酸化によって製造された、他のPFPEもまた使用することができる。商標Fomblin(登録商標)-Yで商業的に入手可能なPFPEは、CF₃O(CF₂CF(CF₃)-O)_m・(CF₂-O)_n・R_{1f}の式を有することができる。CF₃O[CF₂CF(CF₃)O]_m・(CF₂CF₂O)_o・(CF₂O)_n・R_{1f}もまた好適である。この式中、R_{1f}はCF₃、C₂F₅、C₃F₇、またはそれらの2つ以上の組み合わせであり; (m'+n')は、8~45(両端を含む)であり; m/nは、20~1000(両端を含む)であり; o'は1であり; (m'+n'+o')は、8~45(両端を含む)であり; m'/n'は、20~1000(両端を含む)である。

10

【0045】

商標Fomblin(登録商標)-Zで商業的に入手可能なPFPEは、CF₃O(CF₂CF₂-O)_p・(CF₂-O)_q・CF₃(式中、(p'+q')は40~180であり、p'/q'は0.5~2である(両端を含む))の式を有することができる。

【0046】

ダイキン工業株式会社(日本)から商標DemnumTMで商業的に入手可能な、別の系統のPFPEもまた使用することができる。それは、2, 2, 3, 3-テトラフルオロオキシタンの順次オリゴマー化およびフッ素化によって製造することができ、F-[(CF₂)₃-O]_t・R_{2f}(式中、R_{2f}はCF₃、C₂F₅、またはそれらの組み合わせであり、t'は、2~200(両端を含む)である)の式をもたらす。

20

【0047】

パーフルオロポリエーテルの2つの末端基は、独立して、官能化されているかまたは官能化されていないものであることができる。官能化されていないパーフルオロポリエーテルでは、末端基は、分岐鎖かまたは直鎖のパーフルオロアルキルラジカル末端基であることができる。かかるパーフルオロポリエーテルの例は、C_r・F_(2r'+1)-A-C_r・F_(2r'+1)(式中、各r'は独立して3~6であり; Aは、O-(CF(CF₃)CF₂-O)_w・、O-(CF₂-O)_x・(CF₂CF₂-O)_y・、O-(C₂F₄-O)_w・、O-(C₂F₄-O)_x・(C₃F₆-O)_y・、O-(CF(CF₃)CF₂-O)_x・(CF₂-O)_y・、O-(CF₂CF₂CF₂-O)_w・、O-(CF(CF₃)CF₂-O)_x・(CF₂CF₂-O)_y・、(CF₂-O)_z・、またはそれらの2つ以上の組み合わせであることができ; 好ましくはAはO-(CF(CF₃)CF₂-O)_w・、O-(C₂F₄-O)_w・、O-(C₂F₄-O)_x・(C₃F₆-O)_y・、O-(CF₂CF₂CF₂-O)_w・、またはそれらの2つ以上の組み合わせであり; w'は4~100であり; x'およびy'はそれぞれ独立して1~100である)の式を有することができる。具体的な例には、F(CF(CF₃)-CF₂-O)₉-CF₂CF₃、F(CF(CF₃)-CF₂-O)₉-CF(CF₃)₂、およびそれらの組み合わせが含まれるが、それらに限定されない。かかるPFPEでは、30%以下のハロゲン原子は、例えば、塩素原子などの、フッ素以外のハロゲンであることができる。

30

40

【0048】

パーフルオロポリエーテルの2つの末端基はまた、独立して、官能化されていることができる。典型的な官能化末端基は、エステル、ヒドロキシル、アミン、アミド、シアノ、カルボン酸およびスルホン酸からなる群から選択することができる。

【0049】

代表的なエステル末端基には、-COOCH₃、-COOCH₂CH₃、-CF₂COOCH₃、-CF₂COOCH₂CH₃、-CF₂CF₂COOCH₃、-CF₂CF₂COOCH₂CH₃、-CF₂CH₂COOCH₃、-CF₂CF₂CH₂COOCH₃

50

、 $-CF_2CH_2CH_2COOCH_3$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2COOCH_3$ が含まれる。

【0050】

代表的なヒドロキシル末端基には、 $-CF_2OH$ 、 $-CF_2CF_2OH$ 、 $-CF_2CH_2OH$ 、 $-CF_2CF_2CH_2OH$ 、 $-CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2OH$ が含まれる。

【0051】

代表的なアミン末端基には、 $-CF_2NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2NR^1R^2$ 、 $-CF_2CH_2NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2CH_2NR^1R^2$ 、 $-CF_2CH_2CH_2NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2NR^1R^2$ （式中、 R^1 および R^2 は独立して、 H 、 CH_3 、または CH_2CH_3 である）が含まれる。

10

【0052】

代表的なアミド末端基には、 $-CF_2C(O)NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2C(O)NR^1R^2$ 、 $-CF_2CH_2C(O)NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2CH_2C(O)NR^1R^2$ 、 $-CF_2CH_2CH_2C(O)NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2C(O)NR^1R^2$ （式中、 R^1 および R^2 は独立して、 H 、 CH_3 、または CH_2CH_3 である）が含まれる。

【0053】

代表的なシアノ末端基には、 $-CF_2CN$ 、 $-CF_2CF_2CN$ 、 $-CF_2CH_2CN$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CN$ 、 $-CF_2CH_2CH_2CN$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2CN$ が含まれる。

20

【0054】

代表的なカルボン酸末端基には、 $-CF_2COOH$ 、 $-CF_2CF_2COOH$ 、 $-CF_2CH_2COOH$ 、 $-CF_2CF_2CH_2COOH$ 、 $-CF_2CH_2CH_2COOH$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2COOH$ が含まれる。

【0055】

代表的なスルホン酸末端基には、 $-S(O)(O)OR^3$ 、 $-S(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2OS(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CF_2OS(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CH_2OS(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CF_2CH_2OS(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CH_2CH_2OS(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2OS(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2S(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CF_2S(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CH_2S(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CF_2CH_2S(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CH_2CH_2S(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2OS(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2CF_2OS(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2CH_2OS(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2CF_2CH_2OS(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2CH_2CH_2OS(O)(O)R^4$ （式中、 R^3 は H 、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 CH_2CF_3 、 CF_3 、または CF_2CF_3 であり、 R^4 は CH_3 、 CH_2CH_3 、 CH_2CF_3 、 CF_3 である）が含まれる。

30

【0056】

チラー

40

一実施形態では、*cis*-HFO-1336mzzを含有するチラーが提供される。一実施形態では、チラーは、満液蒸発器型チラーである。一実施形態では、チラーは直接膨張式チラーである。

【0057】

一実施形態では、*cis*-HFO-1336mzzがチラーで冷媒として使用されてもよい。チラーは、エアコン/冷凍装置のタイプである。本開示は、蒸気圧縮チラーに関する。かかる蒸気圧縮チラーは、図1に示される満液蒸発器型チラー、または図2に示される直接膨張式チラーのどちらかであってもよい。満液蒸発器型チラーおよび直接膨張式チラーの両方とも、空冷式かまたは水冷式であってもよい。チラーが水冷式である実施形態では、かかるチラーは、システムからの放熱のための冷却塔と一般に関係がある。チラー

50

が空冷式である実施形態では、チラーは、システムから熱を放出するための冷媒/エロフィンチューブ (refrigerant-to-air finned-tube) 凝縮器コイルおよびファンを備え付けている。空冷式チラーシステムは一般に、冷却塔と水ポンプとを含む等価能力の水冷式チラーシステムよりコストがかからない。しかしながら、水冷システムは、凝縮温度がより低いために、多くの運転条件下でより効率的であり得る。

【0058】

満液蒸発器型チラーおよび直接膨張式チラーの両方を含むチラーは、ホテル、オフィスビル、病院、大学などを含む大きな商業ビルに快適な空調（空気の冷却および除湿）を提供するために、空気処理および分配システムと結合されてもよい。別の実施形態では、チラー、最も可能性が高い空冷式の直接膨張式チラーは、海軍潜水艦および水上艦で追加の実用性を見いだしてきた。

10

【0059】

チラーの運転方法を例示するために、図を参照する。水冷式満液蒸発器型チラーが図1に例示される。このチラーでは、水、および、幾つかの実施形態では、グリコール（例えば、エチレングリコールまたはプロピレングリコール）などの、添加物を含む、暖かい液体である第1冷却媒体は、入口および出口を有する蒸発器6のコイルまたは管束9を通過して、矢印3で入るように示されるビルチラーシステムなどのチラーシステムからチラーに入る。暖かい第1冷却媒体は蒸発器に配送され、そこで蒸発器の下方部分に示される液体冷媒によって冷却される。液体冷媒は、コイルまたは管束9を通過して流れる暖かい第1冷却媒体よりも低い温度で蒸発する。冷却された第1冷却媒体は、コイラー管束9のリターン部分を経て矢印4で示されるように、ビルチラーシステムへ逆再循環する。図1の蒸発器6の下方部分に示される液体冷媒は蒸発し、圧縮機7に吸い込まれ、圧縮機は冷媒蒸気の圧力および温度を高める。圧縮機は、冷媒蒸気が、蒸発器から出るときの冷媒蒸気の圧力および温度よりも高い圧力および温度で、凝縮器5中で凝縮できるようにこの蒸気を圧縮する。水冷式チラーの場合には液体である、第2冷却媒体は、冷却塔から凝縮器5のコイル（または管束）10を経て図1の矢印1で凝縮器に入る。第2冷却媒体はこのプロセスで暖められ、コイル（または管束）10のリターンループおよび矢印2を経て冷却塔にまたは環境に戻される。この第2冷却媒体は、凝縮器で蒸気を冷却し、蒸気を液体冷媒に凝縮させ、その結果図1に示されるように凝縮器の下方部分には液体媒体がある。凝縮器中の凝縮した液体冷媒は、オリフィス、毛細管または膨張弁であってもよい、膨張デバイス8を通過して蒸発器へ逆流する。膨張デバイス8は液体冷媒の圧力を低下させ、液体冷媒を部分的に蒸気に変換する、すなわち、液体冷媒は、圧力が凝縮器と蒸発器との間で降下するにつれてフラッシュする。フラッシングは冷媒、すなわち、液体冷媒および冷媒蒸気の両方を蒸発器圧力での飽和温度に冷却し、その結果、液体冷媒および冷媒蒸気の両方が蒸発器中に存在する。

20

30

【0060】

cis-HFO-1336mzzのような単一成分冷媒組成物については、蒸発器での蒸気冷媒の組成は、蒸発器での液体冷媒の組成と同じものであることが指摘されるべきである。この場合には、蒸発は一定温度で起こるのであろう。しかしながら、非共沸冷媒ブレンドが使用される場合、蒸発器での（または凝縮器での）液体冷媒および冷媒蒸気は異なる組成を有するかもしれない。これは、機器を運転するのに不十分なシステムおよび困難をもたらす可能性があり、従って単一成分冷媒が非共沸冷媒ブレンドよりも望ましい。

40

【0061】

700kWを超える冷却能力のチラーは一般に、蒸発器および凝縮器中の冷媒が冷却媒体用のコイルまたは他の導管を取り囲む（すなわち、冷媒がシェル側にある）満液蒸発器型を用いる。満液蒸発器型は、冷媒をより多く装填する必要があるが、より近いアプローチ温度およびより高い効率を可能にする。700kW未満の能力のチラーは普通、冷媒がチューブの内側を流れる蒸発器と、チューブを取り囲む、すなわち、冷却媒体がシェル側にある、蒸発器および凝縮器中の冷却媒体とを用いる。かかるチラーは直接膨張式（DX

50

）チラーと呼ばれる。水冷式の直接膨張式チラーが図2に例示される。図2に例示されるようなチラーでは、暖水などの、暖かい液体である第1液体冷却媒体が入口14で蒸発器6'に入る。（少量の冷媒蒸気と共に）ほとんど液体冷媒が矢印3'で蒸発器のコイル（または管束）9'に入り、蒸発し、蒸気になる。結果として、第1液体冷却媒体は蒸発器で冷却され、冷却された第1液体冷却媒体は出口16で蒸発器を出て、ビルなどの、冷却される本体に送られる。図2のこの実施形態では、ビルまたは他の冷却される本体を冷却するのは、この冷却された第1液体冷却媒体である。冷媒蒸気は、矢印4'で蒸発器を出て、圧縮機7'に送られ、そこで圧縮され、高温、高圧冷媒蒸気となる。この冷媒蒸気は1'で凝縮器コイル10'を通して凝縮器5'に入る。冷媒蒸気は、凝縮器で、水などの第2液体冷却媒体によって冷却され、液体になる。第2液体冷却媒体は、凝縮器冷却媒体入口20を通して凝縮器に入る。第2液体冷却媒体は、凝縮する冷媒蒸気から熱を抽出し、冷媒蒸気は液体冷媒になり、これは第2液体冷却媒体を凝縮器で暖める。第2液体冷却媒体は凝縮器を通して凝縮器冷却媒体出口18を通して出る。凝縮した冷媒液体は、図2に示されるように下方コイル（または管束）10'を通して凝縮器を出て、オリフィス、毛細管または膨張弁であってもよい、膨張デバイス12を通して流れる。膨張デバイス12は液体冷媒の圧力を低下させる。膨張の結果生成した、少量の蒸気は、コイル9'を通して液体冷媒と共に蒸発器に入り、このサイクルが繰り返される。直接膨張式チラーはまた空冷されてもよい。

10

【0062】

蒸気-圧縮チラーは、それらが用いる圧縮機のタイプによって特定されてもよい。一実施形態様では、cis-HFO-1336mzzは、以下に記載されるような、遠心圧縮機を利用する、遠心チラーで有用である。別の実施形態では、cis-HFO-1336mzzは、往復式圧縮機、スクリュウ圧縮機、またはスクロール圧縮機のいずれかの容積式圧縮機を利用する、容積式チラーで有用である。

20

【0063】

一実施形態では、cis-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを含有する遠心チラーが提供される。別の実施形態では、cis-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを含有する容積式チラーが提供される。別の実施形態では、cis-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを含有するスクリュウチラーが提供される。

30

【0064】

遠心圧縮機は、冷媒蒸気を放射状に加速するための回転要素を用い、典型的にはケーシングに格納された羽根車および拡散器を含む。遠心圧縮機は通常、流体を羽根車アイカ、または回転羽根車の中心入口で取り込み、それを外側へ放射状に加速させる。幾らかの静圧上昇が羽根車部分で起こるが、圧力上昇のほとんどは、運動量が静圧に変換されるケーシングの拡散器部分で起こる。各羽根車-拡散器一式は圧縮機の1段階である。遠心圧縮機は、所望の最終圧力および処理されるべき冷媒の容積に依存して、1~12以上の段階で構築される。

【0065】

圧縮機の圧力比、または圧縮比は、絶対吐出圧力対絶対入口圧力の比である。遠心圧縮機によって供給される圧力は、比較的広範囲の能力にわたって実質的に一定である。遠心圧縮機が生み出すことができる圧力は、羽根車の先端速度に依存する。先端速度は、その先端で測定される羽根車の速度であり、羽根車の直径およびその回転数毎分に関係する。遠心圧縮機の能力は、羽根車部分の通過のサイズによって決定される。これは、圧縮機のサイズを能力よりも所要圧力に依存するようにする。大きい遠心チラー、すなわち、約100冷凍トン(RT)以上の冷却能力を有する遠心チラーでのcis-HFO-1336mzzの使用に注目すべきである。例には、約500~3000RT（例えば、1000RT）の冷却能力を有する遠心チラーが含まれる。

40

【0066】

容積式圧縮機は、蒸気をチャンバーへ吸い込み、チャンバーは容積が減少して蒸気を圧

50

縮する。圧縮された後、蒸気は、チャンバーの容積をゼロまたはほぼゼロにさらに減少させることによってチャンバーから押し進められる。

【0067】

往復式圧縮機は、クランクシャフトによって駆動されるピストンを使用する。それらは、固定式または携帯式のどちらかであることができ、単段式または多段式であることができ、電気モーターまたは内燃エンジンによって駆動されることができる。5～30馬力の小さい往復式圧縮機は、自動車用途に見られ、典型的には断続使用向けである。100馬力以下のより大きい往復式圧縮機は、大工業用途に見いだされる。吐出圧力は、低い圧力から非常に高い圧力(5000 psiまたは35 MPa超)までに及ぶことができる。

【0068】

スクリー圧縮機は、ガスをより小さい空間へ押し進めるために2つのかみ合わせた回転容積式らせんスクリーを使用する。スクリー圧縮機は通常、商業および工業用途で連続運転向けであり、固定式または携帯式のどちらかであってもよい。それらの用途は、5馬力(3.7 kW)～500馬力(375 kW)超および低い圧力から非常に高い圧力(1200 psiまたは8.3 MPa超)までであることができる。

【0069】

スクロール圧縮機はスクリー圧縮機に似ており、ガスを圧縮するための2つの交互渦巻き形状のスクロールを含む。出力は、回転スクリー圧縮機のそれよりも脈動する。

【0070】

スクロール圧縮機または往復式圧縮機を使用するチラーについては、150 kWより下の能力のろう付けプレート熱交換器が普通は、より大きいチラーで用いられるシェルアンドチューブ熱交換器の代わりに蒸発器のために使用される。ろう付けプレート熱交換器は、システム容積および冷媒装填を減少させる。

【0071】

方法

一実施形態では、冷却を生じさせる方法は、冷却される本体の近くでcis-HFO-1336 mzzを蒸発させる工程と、その後前記cis-HFO-1336 mzzを凝縮させる工程とを含む。

【0072】

一実施形態では、冷却を生じさせる方法は、冷却媒体の近くでcis-HFO-1336 mzzを蒸発させる工程と；前記cis-HFO-1336 mzzを圧縮する工程と；その後前記cis-HFO-1336 mzzを凝縮させる工程とを含む。

【0073】

一実施形態では、冷却を生じさせる方法は、冷却される本体の近くでcis-HFO-1336 mzzを蒸発させてcis-HFO-1336 mzz蒸気を生成する工程と；前記cis-HFO-1336 mzz蒸気を圧縮してより高い圧力のcis-HFO-1336 mzz蒸気を生成する工程と；その後前記より高い圧力のcis-HFO-1336 mzz蒸気を凝縮させてcis-HFO-1336 mzz液体を生成する工程とを含み、ここで、前記圧縮工程は、遠心圧縮機および容積式圧縮機からなる群から選択される圧縮機で完遂される。別の実施形態では、圧縮工程は、遠心、往復式、スクリー、およびスクロール圧縮機からなる群から選択される圧縮機で完遂される。別の実施形態では、圧縮工程は、遠心圧縮機およびスクリー圧縮機からなる群から選択される圧縮機で完遂される。さらに別の実施形態では、圧縮工程は遠心圧縮機で完遂される。別の実施形態では、圧縮工程はスクリー圧縮機で完遂される。

【0074】

一実施形態では、冷却される本体は、冷却されてもよい任意の空間、物体または流体であってもよい。一実施形態では、冷却される本体は、部屋、ビル、自動車の客室、冷蔵庫、冷凍庫、またはスーパーマーケットもしくはコンビニエンス・ストアの陳列ケースであってもよい。あるいはまた、別の実施形態では、冷却される本体は、冷却媒体または伝熱流体であってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

一実施形態では、冷却を生じさせる方法は、図 1 に関連して上に記載されたような満液蒸発器型チラーで冷却を生じさせることを含む。この方法では、*c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z* は、第 1 冷却媒体の近くで蒸発させられて冷媒蒸気を形成する。冷却媒体は水などの暖かい液体であり、それはチラーシステムからパイプを経て蒸発器へ運ばれる。暖かい液体は冷却され、ビルなどの、冷却される本体に通される。冷媒蒸気は次に、例えば冷却塔から取り込まれる、冷却された液体である第 2 冷却媒体の近くで凝縮させられる。第 2 冷却媒体は、冷媒蒸気が凝縮して液体冷媒を形成するように冷媒蒸気を冷却する。この方法で、満液蒸発器型チラーはまた、ホテル、オフィスビル、病院および大学を冷却するために使用されてもよい。

10

【 0 0 7 6 】

別の実施形態では、冷却を生じさせる方法は、図 2 に関連して上に記載されたような直接膨張式チラーで冷却を生じさせることを含む。この方法では、*c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z* は、蒸発器に通され、蒸発して冷媒蒸気を生成する。第 1 液体冷却媒体は、蒸発する冷媒によって冷却される。第 1 液体冷却媒体は、蒸発器から冷却される本体に通される。この方法で、直接膨張式チラーはまた、ホテル、オフィスビル、病院、大学、ならびに海軍潜水艦または海軍水上艦を冷却するために使用されてもよい。

【 0 0 7 7 】

気候変動に関する政府間パネル (*I n t e r g o v e r n m e n t a l P a n e l o n C l i m a t e C h a n g e*) (*I P C C*) によって公表された GWP 計算に基づき、代替を必要としている冷媒および伝熱流体には、*H C F C - 1 2 3* が含まれるが、それに限定されない。それ故、本発明に従って、満液蒸発器型チラーまたは直接膨張式チラーで *H C F C - 1 2 3* を置き換える方法が提供される。本方法は、*H C F C - 1 2 3* の代わりに、*c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z* を満液蒸発器型チラーまたは直接膨張式チラーに提供する工程を含む。

20

【 0 0 7 8 】

H C F C - 1 2 3 を置き換えるこの方法で、*c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z* は、当初は *H C F C - 1 2 3* で運転するためにデザインされかつ製造されたであろう遠心チラーで有用である。別の実施形態では、*c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z* は、当初は *H C F C - 1 2 3* で運転するためにデザインされかつ製造されたであろう容積式 (例えば、スクリュウ) チラーで有用である。別の実施形態では、*c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z* は、当初は *H C F C - 1 2 3* で運転するためにデザインされかつ製造されたであろう容積式チラーで有用である。ODP (*O D P = 1*) および GWP (*G W P = 4 7 5 0*) のために代替を必要としている別の冷媒は *C F C - 1 1* である。*H C F C - 1 2 3* は、当初は *C F C - 1 1* の代替品としてチラーで使用されていた。しかし *C F C - 1 1* は、世界の特定の地域では依然として使用されている可能性がある。それ故、本発明に従って、満液蒸発器型チラーまたは直接膨張式チラーで *C F C - 1 1* を置き換える方法が提供される。この方法は、*C F C - 1 1* の代わりに、*c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z* を満液蒸発器型チラーまたは直接膨張式チラーに提供する工程を含む。

30

【 0 0 7 9 】

C F C - 1 1 を置き換えるこの方法で、*c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z* は、当初は *C F C - 1 1* で運転するためにデザインされかつ製造されたであろう遠心チラーで有用である。別の実施形態では、*c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z* は、当初は *C F C - 1 1* で運転するためにデザインされかつ製造されたであろう容積式チラーで有用である。別の実施形態では、*c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z* は、当初は *C F C - 1 1* で運転するためにデザインされかつ製造されたであろうスクリュウチラーで有用である。

40

【 0 0 8 0 】

あるいはまた、*H C F C - 1 2 3* または *C F C - 1 1* を置き換えるこの方法で、本明細書に開示される *c i s - H F O - 1 3 3 6 m z z* は、新しい満液蒸発器型チラーまたは新しい直接膨張式チラーなどの、新しい機器で有用であるかもしれない。かかる新しい機器

50

では、遠心圧縮機か、スクリー圧縮機などの容積式圧縮機かのどちらか、およびこれと共に使用される熱交換器が使用されてもよい。

【0081】

一実施形態では、本発明に従って、エアコン装置での cis-HFO-1336mzz の使用が提供される。別の実施形態では、チラーでの cis-HFO-1336mzz の使用が提供される。幾つかの実施形態では、チラーは遠心圧縮機を含む。他の実施形態では、チラーは容積式圧縮機を含み、さらに他の実施形態では、チラーはスクリー圧縮機を含む。チラーでの cis-HFO-1336mzz の使用は、ホテル、オフィスビル、病院、大学などを含む大きな商業ビル、ならびに潜水艦および海軍水上艦に快適な空調（空気の冷却および除湿）を提供することができる。

10

【実施例】

【0082】

実施例 1

遠心チラーでの cis-HFO-1336mzz についての冷却性能

遠心チラーでの cis-HFO-1336mzz の性能を測定し、 HCFC-123 についての性能と比較する。データを表 1 に示す。

【0083】

本実施例は、エアコン用途が公称 $3,517 \text{ kJ/秒}$ ($1,000 \text{ RT}$) の冷却を必要とすると仮定する。蒸発器温度は、ビル冷却水に対する要件を満たすために 4.44 (40°F) の平均値に保たれるべきである。凝縮器への利用可能な冷却水は、 37.78 (100°F) の平均凝縮器温度を維持するべきである。

20

【0084】

上記用途の要件は、冷媒として HCFC-123 を使って操作する遠心チラーで満たされる。液過冷度も蒸気過熱度も、かかるチラーによって全く使用されない場合、チラー性能は、表 1 の列「 HCFC-123 」にまとめられる性能に近い。 7.36 の性能の等エントロピー係数が達成される。 0.70 の妥当な圧縮機等エントロピー係数のためには、圧縮機は、 393.74 kJ/m^3 の容積キャパシティ ($\text{volumetric capacity}$) に相当する $8.93 \text{ m}^3/\text{秒}$ の冷媒容積流量（圧縮機入口で支配的な条件で測定される）を循環させる能力を持たなければならない。 0.55 の作業係数 (2008 ASHRAE ハンドブック - HVAC システムおよび機器頁 37.31 によって推奨されるような) の妥当な圧縮機デザインは、冷媒蒸気を蒸発器条件から凝縮器条件へリフトさせるために必要とされる圧縮仕事を冷媒蒸気に提供するために 190.28 m/秒 の羽根車先端速度を必要とする。次に、 0.25 の羽根車流量係数が仮定される場合、羽根車は、所要のリフトおよび所要の冷媒容積流量の両方を提供するために 0.762 m (2.5 フィート) の直径を持ち、そして 79.49 回転毎秒 ($4,769.67$ 回転毎分) で回転しなければならない。

30

【0085】

上記の用途での、提案される冷媒、 cis-HFO-1336mzz の性能をまた表 1 にまとめる。本新規冷媒は、わずかにより低い (1.35%) 性能係数 (COP またはエネルギー効率) で、用途の冷却能力を満たすことができる。 HCFC-123 と比べて cis-HFO-1336mzz の容積冷却能力が低いために、新規冷媒で動作するようにデザインされる新規圧縮機は、 HCFC-123 圧縮機より約 13.4% (同じ作業係数および流量係数を仮定して) 大きい羽根車直径を有する。

40

【0086】

【表 1】

表 1

	HCFC-123	シス-HFO-1336mzz	HCFC-123 に対する シス- HFO-1336mz (%)
冷却速度 (kJ/秒)	3,517	3,517	100
COP	7.36	7.26	98.6
容積キャパシティ (kJ/m ³)	394	311	78.9
圧縮機羽根車 先端速度 (m/秒)	190	187	98.4
羽根車直径 (m)	0.762	0.864	113.4
GWP*	77	< 10	
ODP**	0.02	0	

* IPCC 第四次評価報告書(2007)に報告されているような 100 年対象期間での HCFC-123 についての GWP 値。大気寿命予測値から推定されたシス-HFO-1336mzz についての GWP 値。

** HCFC-123 についての ODP 値は、最新寿命で決定されたとして「オゾン層破壊の科学的評価、2002、世界気象協会のグローバルオゾン研究および監視プロジェクトの報告」、頁 1.30、表 1~5 に報告されている(脚注 b を参照されたい)。

【 0 0 8 7 】

表 1 のデータは、cis - H F O - 1 3 3 6 m z z が H C F C - 1 2 3 と類似のエネルギー効率 (C O P) を提供することを示す。羽根車のサイズおよび cis - H F O - 1 3 3 6 m z z 循環速度を増やすことによって、所要の公称冷却速度は、H C F C - 1 2 3 と比べて cis - H F O - 1 3 3 6 m z z のより容積冷却能力が低いにもかかわらず達成される。場合によっては、H C F C - 1 2 3 用にデザインされた既存の遠心チラーの改造は、羽根車をより大きい直径のものと置き換えるだけによって、cis - H F O - 1 3 3 6 m z z を使用して、可能であるかもしれない。他の場合には、冷媒を蒸発器条件から凝縮器条件へリフトさせるために必要とされる羽根車先端速度および所要の冷却速度を達成するために必要とされる冷媒循環速度の両方を満たすように、吸込ペーンまたは羽根車回転速度の調整など、追加の変更が必要とされるだろう。

【 0 0 8 8 】

実施例 2

H C F C - 1 2 3 を使用するチラーの改造

本実施例は、cis - H F O - 1 3 3 6 m z z が当初は H C F C - 1 2 3 用にデザインされたチラーで H C F C - 1 2 3 に置き換わる、改造シナリオ (表 2) を記載する。本実施例では、羽根車回転速度は、H C F C - 1 2 3 の代わりに H F O - 1 3 3 6 m z z を使用するとき、新規冷媒を蒸発器条件から凝縮器条件にリフトさせるために必要とされる 1 8 7 . 4 6 m / 秒の羽根車先端速度を達成するために、7 9 . 4 9 r p s から 7 8 . 3 2 r p s に、1 . 4 8 % 下げられる。羽根車回転速度の所要の低減は、羽根車駆動ボックスでギアを調整することによってか、またはモーター動作周波数を調整することによって達成される。改造条件下での羽根車流量係数は当初の H C F C - 1 2 3 デザインについてのその値にほぼ等しいままであると仮定することは妥当である。次に、毎秒 7 8 . 3 2 回転 (r p s) の新速度で回転する、直径 0 . 7 6 2 m の、既存の羽根車は、8 . 8 0 m³ / 秒の冷媒蒸気容積流量を提供する。この冷媒流量は、2 , 7 3 5 . 3 7 k J / 秒 (7 7 7 . 7 6 R T) のまたは公称上必要とされる冷却速度より 2 2 . 2 2 % 低い冷却速度を提供する。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 9 】

【 表 2 】

表 2

	HCFC-123	シス-HFO-1336mzz	HCFC-123 に対する (%)
冷却速度 (kJ/秒)	3,517	2,735	77.8
COP	7.36	7.26	98.6
容積キャパシティ (kJ/m ³)	394	311	78.9
圧縮機羽根車先端速度 (m/秒)	190	187	98.4
羽根車直径 (m)	0.762	0.762	100
羽根車回転速度 (rps)	79.5	78.3	98.5

10

【 0 0 9 0 】

表 2 のデータは、HCFC-123 用にデザインされた既存の遠心チラーの改造が、cis-HFO-1336mzz を使用して、そして所要の蒸発器および凝縮器温度を満たすために羽根車回転速度をわずかに調整して可能であることを示す。達成可能な冷却速度は HCFC-123 についての冷却速度と合致するには及ばないが、これは、エネルギー効率、GWP、ODP および可燃性の欠如などの cis-HFO-1336mzz の他の望ましい特性を踏まえて比較検討されなければならない。幾つか用途では、冷却速度の損失は、(例えば、公称チラー冷却速度が実際に必要とされるものより高いときに)許容される可能性があるか他の手段(例えば、他のチラーからの追加の冷却水)によって追加の冷却速度を供給することによってもしくは冷却負荷を下げることによって補われる可能性がある。

20

【 0 0 9 1 】

実施例 3

不燃性試験

cis-HFO-1336mzz の可燃性の欠如は、ASHRAE 基準 34-2007 で要求され、そして ASHRAE 基準 34-2007 の補遺 p に記載されているように ASTM E681-2001 試験手順に従って測定する。試験条件は、23 で調製して 50% 相対湿度で、60 および 100 であった。

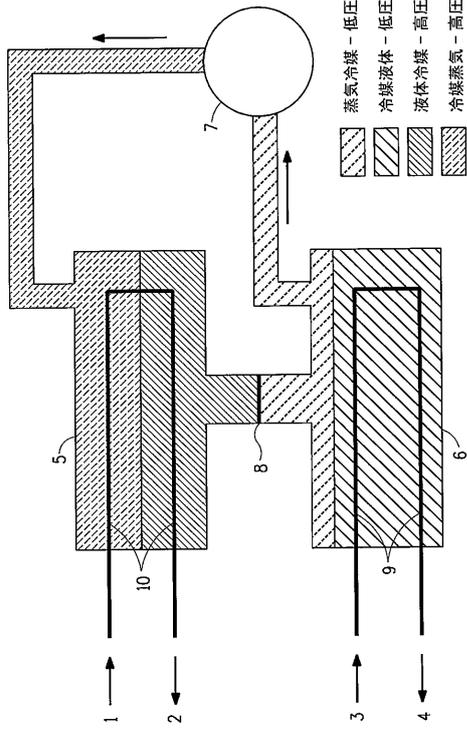
30

【 0 0 9 2 】

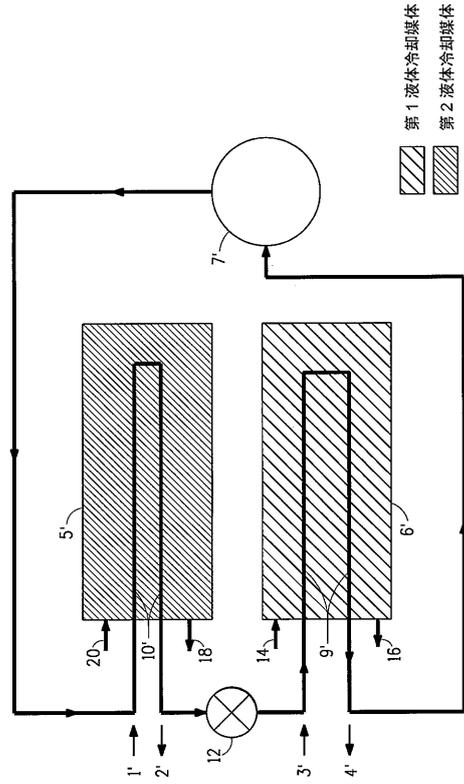
cis-HFO-1336mzz は 60 および 100 で不燃性であることが分かった。これは、エアコンおよび冷凍産業にとって重要な別の特性を示す。不燃性冷媒は、多くの用途で要求されている。従って、cis-HFO-1336mzz の不燃性格付けは、cis-HFO-1336mzz の幅広い使用を可能にするであろう。

40

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2010/037185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K5/04 ADD. 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) C09K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/108403 A1 (SIEVERT ALLEN C [US] ET AL SIEVERT ALLEN CAPRON [US] ET AL) 17 May 2007 (2007-05-17) paragraphs [0003], [0019] - [0023], [0055], [0171] - [0181], [0223] - [0224]; claims 30-33; example 2; tables 1,8	1-15
X	WO 2008/134061 A2 (DU PONT [US]; ROBIN MARK L [US]) 6 November 2008 (2008-11-06) page 1, line 15 - page 2, line 5; claim 15 -/-	1-7, 12-15
<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. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
17 August 2010		25/08/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Martinez Marcos, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2010/037185

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>HAAF S ET AL: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, passage" 15 July 2000 (2000-07-15), ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, JOHN WILEY & SONS, INC, WEINHEIM LNKD-DOI:10.1002/14356007.B03_19, PAGE(S) 1 - 43 , XP002572156 points 1.1.2, 1.1.4</p>	1-15
X,P	<p>WO 2009/114398 A1 (ARKEMA INC [US]; VAN HORN BRETT L [US]; BONNET PHILIPPE [US]) 17 September 2009 (2009-09-17) page 1, lines 4-11 page 2, line 27 - page 4, line 14 page 7, lines 5-21; claims 1,3-7,9,15,21,26,36</p>	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2010/037185

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2007108403	A1	17-05-2007	US 2010127208 A1 US 2010132387 A1	27-05-2010 03-06-2010
WO 2008134061	A2	06-11-2008	AU 2008246132 A1 CA 2680166 A1 CN 101668566 A EP 2139568 A2 KR 20100017378 A US 2010078585 A1	06-11-2008 06-11-2008 10-03-2010 06-01-2010 16-02-2010 01-04-2010
WO 2009114398	A1	17-09-2009	CN 101688107 A CN 101687738 A EP 2164917 A1 KR 20100017979 A KR 20100017985 A KR 20100017988 A WO 2009151669 A1	31-03-2010 31-03-2010 24-03-2010 16-02-2010 16-02-2010 16-02-2010 17-12-2009

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(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, 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 バーバラ・ハヴィランド・マイナー
アメリカ合衆国メリーランド州 2 1 9 2 1 . エルクトン . グリーンヘイヴンドライヴ 2 3 3
- (72)発明者 コンスタンチノス・コントマリス
アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 8 . ウィルミントン . アビーロード 7 0 2
- (72)発明者 トマス・ジェイ・レック
アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 0 7 . ホケシン . リージェンシーヒルドライヴ 7 0 3