

(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2004-529309  
(P2004-529309A)

(43) 公表日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>**F25D 9/00****F25B 17/08**

F 1

F 2 5 D 9/00

F 2 5 D 9/00

F 2 5 B 17/08

テーマコード(参考)

3 L 0 4 4

3 L 0 9 3

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 180 頁)

(21) 出願番号	特願2003-502426 (P2003-502426)
(86) (22) 出願日	平成14年6月6日 (2002.6.6)
(85) 翻訳文提出日	平成15年12月8日 (2003.12.8)
(86) 國際出願番号	PCT/US2002/018103
(87) 國際公開番号	W02002/099345
(87) 國際公開日	平成14年12月12日 (2002.12.12)
(31) 優先権主張番号	09/876,841
(32) 優先日	平成13年6月6日 (2001.6.6)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	09/970,094
(32) 優先日	平成13年10月2日 (2001.10.2)
(33) 優先権主張国	米国(US)

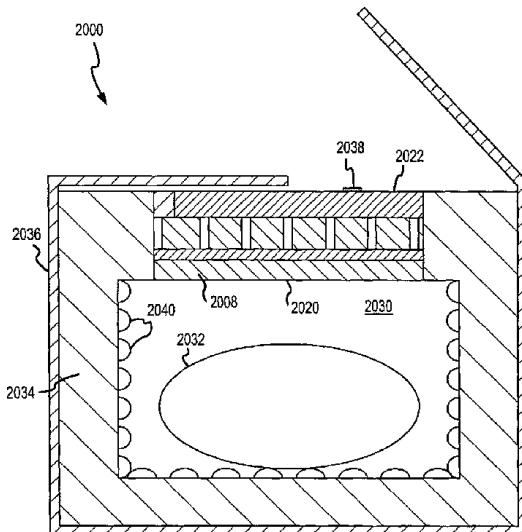
(71) 出願人	502066395 ナノポア インコーポレイテッド Nanopore Inc. アメリカ合衆国 87106 ニューメキシコ州 アルバカーキー エスイー アラモ アベニュー 2501 2501 Alamo Avenue, SE, Albuquerque, New Mexico 87106 U.S.A.
(74) 代理人	100068755 弁理士 恩田 博宣
(74) 代理人	100105957 弁理士 恩田 誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】吸着式冷却装置と吸着式冷却装置を組み込む温度制御輸送容器

## (57) 【要約】

長期間にわたって冷却を提供可能な新規の吸着式冷却装置を開示する。吸着式冷却装置(2008、2022、2020)は、容器とその内容物の配達を完了するのに十分な時間、周囲温度より低い温度を維持しなければならない温度制御輸送容器(2000)に特に有用である。その輸送容器を利用して、温度に敏感な製品を優れた費用効率で輸送することができる。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

- a ) 硬質筐体と、
- b ) 前記硬質筐体内に設けられ、高蒸気圧物質を封入する第1の可撓性小袋と、
- c ) 前記第1の可撓性小袋に隣接して前記硬質筐体内に設けられ、液体を封入する第2の可撓性小袋と、
- d ) 前記第2の可撓性小袋と蒸発器との間を液体連通させる液体コンジットとからなり、前記高蒸気圧物質によって、前記第1の可撓性小袋が前記第2の可撓性小袋に圧力を加え、それによって、前記第2の可撓性小袋から前記液体コンジットへ液体の流動を促進する吸着式冷却装置で用いる液体供給貯蔵器。

10

**【請求項 2】**

前記高蒸気圧物質が約30 の温度だけ前記液体の蒸気圧よりも高い蒸気圧を有する請求項1に記載の液体供給貯蔵器。

**【請求項 3】**

前記高蒸気圧物質の蒸気圧が約20 ~ 約55 の温度変化で少なくとも約600 %増加する請求項1に記載の液体供給貯蔵器。

**【請求項 4】**

前記高蒸気圧物質はアルコール類、アルカン類、及びフルオロカーボン類からなる群から選択される請求項1に記載の液体供給貯蔵器。

20

**【請求項 5】**

前記高蒸気圧物質は、エタノール、メタノール、イソプロパノール、n - ブタン、イソブタン、n - ペンタン、n - ヘキサン、及びフルオロカーボン類からなる群から選択される請求項1に記載の液体供給貯蔵器。

**【請求項 6】**

前記高蒸気圧物質はほぼ不燃性である請求項1に記載の液体供給貯蔵器。

**【請求項 7】**

前記液体が水を含む請求項1に記載の液体供給貯蔵器。

**【請求項 8】**

前記液体供給貯蔵器がさらに、流動制限装置を有する請求項1に記載の液体供給貯蔵器。

30

**【請求項 9】**

周囲温度の変化によって前記高蒸気圧物質の蒸気圧が変化するように、前記貯蔵器を吸着式冷却装置の外面に配置する請求項1に記載の液体供給貯蔵器。

**【請求項 10】**

前記第2の可撓性小袋内の圧力が、前記硬質筐体内の圧力よりも大きい請求項1に記載の液体供給貯蔵器。

**【請求項 11】**

前記第2の可撓性小袋内の圧力が約37.5 mmHg (約50 mbar) から約225 mmHg (約300 mbar) である請求項1に記載の液体供給貯蔵器。

**【請求項 12】**

前記硬質筐体内の圧力が約525 mmHg (約700 mbar) 以下である請求項1に記載の液体供給貯蔵器。

40

**【請求項 13】**

前記硬質筐体内の圧力が約75 mmHg (約100 mbar) 以下である請求項1に記載の液体供給貯蔵器。

**【請求項 14】**

前記第1の可撓性小袋中の圧力が前記硬質筐体中の圧力よりも少なくとも約75 mmHg だけ (約100 mbar) 大きい請求項1に記載の液体供給貯蔵器。

**【請求項 15】**

- a ) 冷却をもたらすための蒸発器と、
- b ) 前記蒸発器からの蒸気の吸収に適した吸収器と、

50

c ) 前記蒸発器と前記吸収器との間に設けられ、前記蒸発器から前記吸収器への蒸気の案内に適した蒸気通路と、

d ) 前記蒸発器への冷却液の供給に適した貯蔵器とからなり、前記貯蔵器は、

i ) 硬質筐体と、

ii ) 前記硬質筐体内に設けられ、高蒸気圧物質を封入する第1の可撓性小袋と、

iii ) 前記第1の可撓性小袋と隣接して前記硬質筐体内に設けられ、冷却液を封入する第2の可撓性小袋と、

iv ) 前記第2の可撓性小袋と前記蒸発器との間を液体連通させる液体コンジットとを有し、前記高蒸気圧物質によって前記第1の可撓性小袋が前記第2の可撓性小袋に圧力を加え、それにより、前記第2の可撓性小袋から前記液体コンジットへ冷却液の流動が促進される、吸着式冷却装置。 10

#### 【請求項16】

前記高蒸気圧物質は、約30の温度だけ前記冷却液の蒸気圧より高い蒸気圧を有する請求項15に記載の吸着式冷却装置。

#### 【請求項17】

前記高蒸気圧物質の蒸気圧は、約20～約55の温度変化で約600%増加する請求項15に記載の吸着式冷却装置。

#### 【請求項18】

前記高蒸気圧物質はアルコール類、アルカン類、及びフルオロカーボン類からなる群から選択される請求項15に記載の吸着式冷却装置。 20

#### 【請求項19】

前記高蒸気圧物質は、エタノール、メタノール、イソプロパノール、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、及びフルオロカーボン類からなる群から選択される請求項15に記載の吸着式冷却装置。

#### 【請求項20】

前記高蒸気圧物質は、ほぼ不燃性である請求項15に記載の吸着式冷却装置。

#### 【請求項21】

前記冷却液が水を含む請求項15に記載の吸着式冷却装置。

#### 【請求項22】

前記液体コンジットがさらに流動制限装置を有する請求項15に記載の吸着式冷却装置。 30

#### 【請求項23】

前記貯蔵器は、周囲温度の変化によって前記高蒸気圧物質の蒸気圧が変化するように、周囲温度と熱伝達する請求項15に記載の吸着式冷却装置。

#### 【請求項24】

前記第2の可撓性小袋内の圧力が前記硬質筐体内の圧力よりも大きい請求項15に記載の吸着式冷却装置。

#### 【請求項25】

前記第2の可撓性小袋内の圧力が約37.5mmHg(約50mbar)から約225mmHg(約300mbar)である請求項15に記載の吸着式冷却装置。

#### 【請求項26】

前記硬質筐体内の圧力が約525mmHg(約700mbar)以下である請求項15に記載の吸着式冷却装置。 40

#### 【請求項27】

前記第1の可撓性小袋内の圧力が、前記硬質筐体中の圧力よりも少なくとも約75mmHg(約100mbar)大きい請求項15に記載の吸着式冷却装置。

#### 【請求項28】

請求項15に記載の吸着式冷却装置を組み込む温度制御輸送容器。

#### 【請求項29】

a ) 冷却面を有する蒸発器と、  
b ) 前記冷却装置の作動と同時に、前記蒸発器中に発生する蒸気を吸収することに適した 50

吸收器と、

c ) 前記蒸発器と前記吸收器との間に設けられ、前記蒸発器から前記吸收器への蒸気の案内に適した蒸気通路と、

d ) 周囲圧が前記硬質筐体内に含まれる冷却液に圧力を及ぼさないためのほぼ硬質の筐体を備えた貯蔵器と、

e ) 前記貯蔵器と前記蒸発器との間に設けた液体コンジットとからなり、前記吸着式冷却装置の作動と同時に、冷却液が前記貯蔵器から前記蒸発器へ流れる吸着式冷却装置。

**【請求項 3 0】**

前記硬質筐体は、前記冷却装置の外部面と熱伝達する状態にあるとともに、冷却面からは断熱されている請求項 2 9 に記載の吸着式冷却装置。 10

**【請求項 3 1】**

前記蒸発器が約 1 5 m m H g ( 約 2 0 m b a r ) 以下の圧力を有する請求項 2 9 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 3 2】**

前記蒸発器が約 7 . 5 m m H g ( 約 1 0 m b a r ) 以下の圧力を有する請求項 2 9 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 3 3】**

前記硬質筐体が、約 5 2 5 m m H g ( 約 7 0 0 m b a r ) 以下の圧力を有する請求項 2 9 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 3 4】**

前記貯蔵器が、前記硬質筐体内の冷却液の移動を制限する手段を備える請求項 2 9 に記載の吸着式冷却装置。 20

**【請求項 3 5】**

前記貯蔵器は、前記硬質筐体内に設けられた、前記冷却液を収容するための可撓性ポーチを有する請求項 2 9 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 3 6】**

前記貯蔵器は、前記硬質筐体内の冷却液の移動を制限するために前記硬質筐体内に設けられたウィッキング材を有する請求項 2 9 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 3 7】**

a ) 冷却をもたらすための蒸発器と、 b ) 前記蒸発器からの蒸気の吸収に適した吸收器と 30

、

c ) 第 1 の冷却液の収容に適した第 1 の貯蔵器と、

d ) 第 2 の冷却液の収容に適した第 2 の貯蔵器と、

e ) 第 1 の液流速で前記第 1 の貯蔵器から前記蒸発器へ液体を供給するための手段と、

f ) 第 2 の液流速で前記第 2 の貯蔵器から前記蒸発器へ液体を供給するための手段とからなり、前記第 1 の液流速は前記第 2 の液流速よりも速い、吸着式冷却装置。 40

**【請求項 3 8】**

前記蒸発器への前記第 2 の液体の流動を制限するため、前記第 2 の液体と前記蒸発器との間に設けられた流動制限装置をさらに有する請求項 3 7 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 3 9】**

前記第 1 の貯蔵器は前記第 2 の貯蔵器より小さい収容容量を有する請求項 3 7 に記載の吸着式冷却装置。 40

**【請求項 4 0】**

前記装置は、前記第 1 の貯蔵器と第 2 の貯蔵器とのうちの少なくとも 1 つから液体を放出するためのアクチュエータ手段をさらに有する請求項 3 7 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 4 1】**

前記装置は、前記第 1 の貯蔵器と第 2 の貯蔵器の両方から液体を放出するためのアクチュエータ手段をさらに有する請求項 3 7 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 4 2】**

前記第 1 の液体は、前記第 2 の液体と異なる組成を有する請求項 3 7 に記載の吸着式冷却 50

装置。

【請求項 4 3】

前記第1の液体は凝固点降下剤を含有する請求項37に記載の吸着式冷却装置。

【請求項 4 4】

前記蒸発器はウィッキング材を含み、該ウィッキング材に凝固点降下剤を含浸させた請求項37に記載の吸着式冷却装置。

【請求項 4 5】

請求項37に記載の吸着式冷却装置を組み込む温度制御輸送容器。

【請求項 4 6】

第1の液体供給速度で蒸発器へ第1の液体部分を提供する工程と、前記第1の液体供給速度よりも低い第2の液体供給速度で前記蒸発器へ第2の液体部分を提供する工程とからなる、冷却をもたらすべく前記蒸発器と前記蒸発器との間で形成される蒸気を吸収する前記吸収器を設けた吸着式冷却装置の運転方法。 10

【請求項 4 7】

前記第1の液体部分は前記第2の液体部分よりも小さい請求項46に記載の方法。

【請求項 4 8】

前記第2の部分を前記蒸発器に供給する前に、前記第1の部分を前記蒸発器へ供給する請求項46に記載の方法。

【請求項 4 9】

前記第1の部分と第2の部分を前記蒸発器へほぼ同時に供給する請求項46に記載の方法 20。  
。

【請求項 5 0】

前記第1の液体部分は前記第2の液体部分の組成と異なる組成を有する請求項46に記載の方法。

【請求項 5 1】

前記第1の液体部分は凝固点降下剤を含有する請求項50に記載の方法。

【請求項 5 2】

- a ) 冷却をもたらすための蒸発器と、
- b ) 前記蒸発器中で形成される蒸気の吸収に適した吸収器と、
- c ) 冷却液の収容に適切であり、及び前記蒸発器への前記冷却液の供給に適した少なくとも一つの第1の貯蔵器と、
- d ) 前記第1の貯蔵器中に配置した冷却液と、
- e ) 前記蒸発器への前記冷却液の流動を制限するために、前記冷却液と前記蒸発器との間に配置された流動制限手段とからなる吸着式冷却装置。 30

【請求項 5 3】

前記流動制限手段が多孔性膜を含む請求項52に記載の吸着式冷却装置。

【請求項 5 4】

前記流動制限手段が前記第1の貯蔵器内に配置された多孔性膜を含む請求項52に記載の吸着式冷却装置。

【請求項 5 5】

前記流動制限手段が、前記第1の貯蔵器をほぼ包囲する多孔性膜を含む請求項52に記載の吸着式冷却装置。 40

【請求項 5 6】

前記冷却液が水を含む請求項52に記載の吸着式冷却装置。

【請求項 5 7】

前記流動制限手段が、約0.05μmから約20μmの平均孔サイズを有した多孔性膜を含む請求項52に記載の吸着式冷却装置。

【請求項 5 8】

前記流動制限手段が、約1μmから約1000μmの直径を有する少なくとも1つの第1の毛管を含む請求項52に記載の吸着式冷却装置。 50

**【請求項 5 9】**

前記貯蔵器から前記蒸発器への液体の供給に適した液体コンジットをさらに有する請求項 5 2 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 6 0】**

前記貯蔵器から前記蒸発器への液体の供給に適した液体コンジットをさらに有し、前記流動制限手段を前記液体コンジット内に配置した請求項 5 2 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 6 1】**

前記流動制限手段は、毛管を備える請求項 6 0 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 6 2】**

前記流動制限手段は、多孔性プラグを備える請求項 6 0 に記載の吸着式冷却装置。 10

**【請求項 6 3】**

請求項 5 2 に記載の吸着式冷却装置を組み込む温度制御輸送容器。

**【請求項 6 4】**

前記流動制限手段が、前記冷却液の粘度を増加させるために前記冷却液に加えられるゲル化剤を備える請求項 5 2 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 6 5】**

前記ゲル化剤が、シリカ、ポリマー類又はデンプン類を含む請求項 6 4 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 6 6】**

- a ) 冷却をもたらすための蒸発器と、
- b ) 前記蒸発器中で生成された蒸気の吸収に適した吸收器と、
- c ) 冷却液の収容、及び前記蒸発器への前記冷却液の供給に適した液体貯蔵器と、
- d ) 前記冷却液が前記蒸発器に供給されるときに前記冷却液の凝固点を下げるに適した、前記蒸発器内に分散させた凝固点降下剤とからなる吸着式冷却装置。

**【請求項 6 7】**

前記凝固点降下剤が塩を含む請求項 6 6 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 6 8】**

前記凝固点降下剤は、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{ZnCl}_2$  及びその混合物からなる群から選択された塩を含む請求項 6 6 に記載の吸着式冷却装置。 30

**【請求項 6 9】**

前記凝固点降下剤は有機溶媒を含む請求項 6 6 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 7 0】**

前記蒸発器が、ウィッキング材を備え、前記凝固抑制剤を前記ウィッキング材上に分散させてある請求項 6 6 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 7 1】**

- a ) 冷却をもたらすための蒸発器と、
- b ) 前記蒸発器中で生成された蒸気の吸収に適した吸收器と、
- c ) 前記蒸発器から前記吸收器への蒸気の流動に適した蒸気通路とからなり、前記蒸気通路が約  $3 \text{ mmHg}$  (約  $4 \text{ mbarr}$ ) の圧力で少なくとも約  $2.8 \text{ K} \cdot \text{m}^2 / \text{W}$  の熱抵抗を有する断熱材を含む、吸着式冷却装置。 40

**【請求項 7 2】**

前記断熱材が連通気泡フォーム材を含む請求項 7 1 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 7 3】**

前記断熱材がポリウレタン連通気泡フォームを含む請求項 7 1 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 7 4】**

前記断熱材がポリスチレン連通気泡フォームを含む請求項 7 1 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 7 5】**

前記断熱材は纖維ガラスと多孔性シリカからなる群から選択された材料を含む請求項 7 1 に記載の吸着式冷却装置。 50

**【請求項 7 6】**

前記蒸気通路は前記蒸発器と前記吸収器との間を蒸気連通させる複数の開口を設けた前記断熱材を含む請求項 7 1 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 7 7】**

前記開口はいずれも前記液体入口に直接隣接しない請求項 7 6 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 7 8】**

前記液体入口と前記開口間の距離が増加すると、前記断熱材中の前記開口数が増加し、開口が前記液体入口に直接隣接しない請求項 7 6 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 7 9】**

前記開口はほぼ円筒状をなす請求項 7 6 に記載の吸着式冷却装置。

10

**【請求項 8 0】**

前記開口はほぼ円筒状をなし、前記円筒状開口の直径が約 0 . 8 mm から約 6 . 4 mm である請求項 7 6 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 8 1】**

前記開口はほぼ円筒状をなし、前記開口の長さと前記開口の円筒状直径の比が、約 50 : 1 から約 4 : 1 である請求項 7 6 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 8 2】**

前記断熱材は約 3 mm Hg ( 約 4 mbar ) の圧力で少なくとも約  $4 \text{ K} \cdot \text{m}^2 / \text{W}$  の熱抵抗を有する請求項 7 1 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 8 3】**

前記断熱材は、少なくとも約  $6 . 5 \text{ K} \cdot \text{m}^2 / \text{W}$  の熱抵抗を有する請求項 7 1 に記載の吸着式冷却装置。

20

**【請求項 8 4】**

前記蒸発器は平板状気化面を有し、前記平板状気化面の周辺に配置した液体入口をさらに含む請求項 7 1 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 8 5】**

前記断熱材は複数の開口を有し、前記断熱材中の前記開口の密度はほぼ一様でない請求項 7 1 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 8 6】**

前記断熱材中の開口の密度は、前記液体入口からの距離の増加に従って増加する請求項 8 5 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 8 7】**

前記断熱材は複数の開口を有し、前記断熱材中の開口の直径が、前記液体入口からの距離の増加に従って増加する請求項 7 1 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 8 8】**

請求項 7 1 に記載の吸着式冷却装置を組み込む温度制御輸送容器。

**【請求項 8 9】**

- a ) 冷却面を設けた蒸発器と、
- b ) 前記蒸発器中で生成された蒸気の吸収に適した吸収器と、
- c ) 前記蒸発器から前記吸収器への蒸気の案内に適し、前記蒸発器と前記吸収器間に設けられた蒸気通路とからなり、前記吸収器は、吸収材と、該吸収材に亘って配置した熱伝導材とを有し、前記熱伝導材が前記吸収材よりも高い熱伝導度を有する、吸着式冷却装置。

40

**【請求項 9 0】**

前記熱伝導材は少なくとも約  $1 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$  の熱伝導度を有する請求項 8 9 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 9 1】**

前記熱伝導材は粒子状物質を含む請求項 8 9 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 9 2】**

前記熱伝導材は黒鉛、纖維性炭素、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、銅、窒化ホウ素、アルミニウムとその混合物からなる群から選択された粒子状材を含む請求項 8 9 に記載の吸着式冷却装置。

50

**【請求項 9 3】**

前記熱伝導材は、纖維性材を含む請求項 8 9 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 9 4】**

前記熱伝導材は、金属性纖維材を含む請求項 8 9 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 9 5】**

前記熱伝導材は、銅、低炭素鋼、ステンレス鋼、青銅、黄銅、アルミニウム、その合金とその混合物からなる群から選択された纖維性材を含む請求項 8 9 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 9 6】**

前記吸收材は乾燥剤を含む請求項 8 9 に記載の吸着式冷却装置。

10

**【請求項 9 7】**

前記乾燥剤としては、ゼオライト類、酸化バリウム、活性アルミナ、シリカゲル、グリセリン、過塩素酸マグネシウム、硫酸カルシウム、酸化カルシウム、活性炭素、塩化カルシウム、アルミナゲル、水素化カルシウム、無水リン酸、リン酸、水酸化カリウム、硫酸ナトリウム及びベントナイト粘度が含まれる請求項 9 6 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 9 8】**

前記乾燥剤は、多孔性支持材と、前記多孔性支持材上に含浸させた塩化カルシウム、塩化リチウム、臭化リチウム、塩化マグネシウム、硝酸カルシウム及びフッ化カリウムとその混合物からなる族から選択される吸収剤とを有する複合乾燥剤である請求項 9 6 に記載の吸着式冷却装置。

20

**【請求項 9 9】**

前記吸收器中の乾燥剤と熱伝導材の容量比が約 100 : 1 から 10 : 1 である請求項 9 6 に記載の吸着式冷却装置。

**【請求項 100】**

a ) 冷却面をもつ蒸発器と、  
 b ) 前記蒸発器中で生成された蒸気の吸収に適した吸収器と、  
 c ) 前記蒸発器と前記吸収器との間に設けられ、前記蒸発器から前記吸収器への蒸気の案内に適した蒸気通路とからなり、前記吸収器は乾燥剤と該乾燥剤に亘って配置した熱伝導材とを備え、前記熱伝導材が少なくとも約 1 W / m · K の熱伝導度を有し、前記吸収器中の乾燥剤と熱伝導材の容量比が約 100 : 1 から約 10 : 1 である吸着式冷却装置。

30

**【請求項 101】**

a ) 内部への製品の収容に適した空洞を画定する底部壁と少なくとも 1 つの第 1 の側壁とを備えた底部容器部分と、  
 b ) 上面及び底面を有し、前記底部容器部分と組み合わせて製品用空洞を画定することに適する、前記容器の上部壁を形成する上部容器部分と、  
 c ) 前記上部部分に設けられ、前記製品用空洞へ冷却をもたらすための冷却面を有した蒸発器と、前記蒸発器中で生成された蒸気を吸収するための吸収器とを備える少なくとも 1 つの第 1 の吸着式冷却装置を含む温度制御容器。

**【請求項 102】**

前記吸収器を前記製品用空洞の外側に前記吸収器中に発生した熱を放散するために設けられる請求項 101 に記載の温度制御容器。

40

**【請求項 103】**

前記吸収器が前記上部容器部分の前記上面と一体である請求項 101 に記載の温度制御容器。

**【請求項 104】**

前記上部部分が複数の吸着式冷却装置を有する請求項 101 に記載の温度制御容器。

**【請求項 105】**

前記底部容器部分は、その内部に組み込まれて前記製品用空洞の冷却に適した、少なくとも 1 つの第 2 の吸着式冷却装置を有する請求項 101 に記載の温度制御容器。

**【請求項 106】**

50

前記吸着式冷却装置は前記上部容器部分から除去可能である、請求項 101 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 107】**

前記容器は 4 つの側壁を有する、ほぼ長方形の箱の形状である請求項 101 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 108】**

前記容器は 1 つの連続した側壁を有する円筒状容器の形状である請求項 101 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 109】**

少なくとも前記第 1 の側壁は、約  $0.05 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{k}$  以下の熱伝導度を有した材料を含む  
10 請求項 101 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 110】**

前記第 1 の吸着式冷却装置は多段式吸着式冷却装置である請求項 101 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 111】**

a ) その内部に製品を収容するための空洞を画定する少なくとも 1 つの側壁と、上部壁及び底部壁とを有する容器と、

b ) i ) 前記空洞と熱伝達する状態にあるとともに、前記空洞の冷却に適した冷却面を有する蒸発器、

i ii ) 前記蒸発器中で生成された蒸気の吸収に適した吸收器、  
20

i iii ) 前記吸收器と前記蒸発器との間で蒸気を連通させるため、前記吸收器と前記蒸発器との間に配置した蒸気通路、

i iv ) 前記蒸発器への冷却液の供給に適した貯蔵器、及び

v ) 前記貯蔵器と前記蒸発器との間を液体連通させる液体コンジットを有する吸着式冷却装置とからなり、前記貯蔵器が前記容器の外部と熱伝達し、前記貯蔵器内の蒸気圧によって前記蒸発器への冷却液の流速が周囲温度の増加と共に増加する、温度制御輸送容器。

**【請求項 112】**

前記貯蔵器は硬質筐体と、該硬質筐体内に配置されてその中に高蒸気圧物質を封入する第 1 の可撓性小袋と、該第 1 の可撓性小袋と隣接して前記硬質筐体内に配置されてその中に冷却液を封入する第 2 の可撓性小袋とからなり、前記高蒸気圧物質によって前記第 1 の可撓性小袋が前記第 2 の可撓性小袋に圧力を及ぼし、それによって、前記第 2 の可撓性小袋から前記液体コンジットへ冷却液の流動を促進する、請求項 111 に記載の温度制御輸送容器。  
30

**【請求項 113】**

前記高蒸気圧物質は前記液体の蒸気圧よりも高い蒸気圧を有する請求項 112 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 114】**

前記高蒸気圧物質の蒸気圧は、約 20 ~ 約 55 の温度変化で約 600 % 増加する請求項 112 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 115】**

前記高蒸気圧物質は、エタノール、メタノール、イソプロパノール、n - ブタン、イソブタン、n - ペンタン、n - ヘキサン及びフルオロカーボン類からなる群から選択される物質を含む請求項 112 に記載の温度制御輸送容器。  
40

**【請求項 116】**

前記第 2 の小袋内の圧力は前記液体供給装置の作動直前の前記蒸発器内の圧力よりも大きい請求項 112 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 117】**

前記液体供給装置の作動直前の前記第 2 の小袋内の圧力は、約  $37.5 \text{ mmHg}$  ( 約 50 mbar ) から約  $225 \text{ mmHg}$  ( 約 300 mbar ) である請求項 112 に記載の温度制御輸送容器。  
50

**【請求項 118】**

前記冷却液が水を含む請求項 111 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 119】**

前記液体コンジットは、前記貯蔵器から前記蒸発器への液体の流動を制限する流動制限手段をさらに有する請求項 111 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 120】**

前記液体供給装置の作動直前の前記蒸発器内の圧力が約 15 mmHg ( 約 20 mbar ) 以下である請求項 111 に記載の温度制御輸送容器。 10

**【請求項 121】**

前記容器内への挿入に適した挿入体をさらに有し、前記吸着式冷却装置が前記挿入体に組み込まれる請求項 111 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 122】**

前記貯蔵器を前記空洞の外側に配置する請求項 111 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 123】**

前記容器が、ほぼ長方形の箱の形状である請求項 111 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 124】**

a ) その内部への製品の収容に適した空洞を画定する、少なくとも一つの側壁と、上部壁及び底部壁とを設けた容器と、

b ) 蒸発器、吸収器、及び前記蒸発器と前記吸収器との間に配置された蒸気通路を有し、前記蒸発器が前記空洞と熱伝達するように配置されるとともに前記空洞を冷却する、吸着式冷却装置と、 20

c ) 液体貯蔵器とからなり、前記貯蔵器中に収容された液体を前記吸着式冷却装置の作動と同時に前記蒸発器に提供できる温度制御輸送容器。

**【請求項 125】**

前記上部壁、底部壁及び側壁の少なくとも 1 つがダンボールを含む請求項 124 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 126】**

前記上部壁、底部壁、及び側壁の少なくとも 1 つが、約 0.05 W / m · K 以下の熱伝導度を有する材料を含む請求項 124 に記載の温度制御輸送容器。 30

**【請求項 127】**

前記上部壁、底部壁、及び側壁の少なくとも 1 つが発泡ポリスチレンを含む請求項 124 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 128】**

前記上部壁、底部壁、及び側壁の少なくとも 1 つが、真空断熱パネルを含む請求項 124 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 129】**

前記蒸気通路が、前記蒸気通路を通る蒸気の通過を制御する手段を有する請求項 124 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 130】**

前記蒸気通路が、前記蒸発器から前記吸収器へ蒸気を流動させる開口を設けた断熱材を含む請求項 124 に記載の温度制御輸送容器。 40

**【請求項 131】**

前記吸着式冷却装置は少なくとも約 100 W · hr / kg の質量エネルギー密度を有する請求項 124 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 132】**

前記吸着式冷却装置は少なくとも約 80 kW · hr / m<sup>3</sup> の容量エネルギー密度を有する請求項 124 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 133】**

前記液体が水を含む請求項 124 に記載の温度制御輸送容器。

**【請求項 134】**

前記蒸発器と前記吸収器との間に配置された蒸気透過性膜をさらに有する請求項124に記載の温度制御輸送容器。

【請求項135】

前記吸収器が乾燥剤を含む請求項124に記載の温度制御輸送容器。

【請求項136】

前記吸収器が約7.5mmHg(約10mbar)の蒸気圧で少なくとも液体約0.2g/g乾燥剤を吸収できる乾燥剤を含む請求項124に記載の温度制御輸送容器。

【請求項137】

前記吸収器を、前記上部壁、底部壁及び側壁によって規定される外面上に少なくとも部分的に配置し、それによって、前記吸収器内で発生した熱の少なくとも一部分を前記容器の外部に放散する請求項124に記載の温度制御輸送容器。 10

【請求項138】

前記容器が、4つの側壁を有する、ほぼ長方形の箱の形状である請求項124に記載の温度制御輸送容器。

【請求項139】

a) 前記挿入体内に空洞を画定する上部壁、底部壁、及び側壁を有し、及び該上部壁、底部壁、及び側壁の少なくとも1つが、少なくとも約 $1\text{K}\cdot\text{m}^2/\text{W}$ の熱抵抗を有する挿入体と、

b) 前記空洞を冷却するように前記空洞と隣接して、又は空洞内に設置された蒸発器を有し、さらに吸収器を前記挿入体に組み込む吸着式冷却ユニットと、 20

c) 実質的に前記挿入体を入れる容器とからなる温度制御輸送容器。

【請求項140】

前記挿入体が発泡ポリスチレンを含む請求項139に記載の温度制御輸送容器。

【請求項141】

前記挿入体が、少なくとも1つの第1の真空断熱パネルを含む請求項139に記載の温度制御輸送容器。

【請求項142】

前記容器をダンボールから組立てる請求項139に記載の温度制御輸送容器。

【請求項143】

前記吸着式冷却装置は少なくとも約 $100\text{W}\cdot\text{hr/kg}$ の質量エネルギー密度を有する請求項139に記載の温度制御輸送容器。 30

【請求項144】

前記吸着式冷却装置は、少なくとも約 $8\text{kW}\cdot\text{hr/m}^3$ の容量エネルギー密度を有する請求項139に記載の温度制御輸送容器。

【請求項145】

前記吸収器を前記挿入体の外面上に少なくとも部分的に配置し、それによって、前記吸収器中に発生した熱を前記挿入体の外部に放散する請求項139に記載の温度制御輸送容器。

【請求項146】

前記吸収器を前記挿入体の外面上に少なくとも部分的に配置し、それによって、前記吸収器中に発生した熱を前記挿入体の外部に放散し、前記輸送容器が前記吸収器により生成された熱を放散する換気手段を含む請求項139に記載の温度制御輸送容器。 40

【請求項147】

前記容器がほぼ長方形の箱の形状である請求項139に記載の温度制御輸送容器。

【請求項148】

a) その内部への製品の収容に適した空洞を画定する少なくとも1つの側壁と、上部壁及び底部壁とを有する容器と、

b) i) 液体の収容に適した液体貯蔵器、

i i) 前記空洞を冷却させるため、前記空洞と熱伝達して配置した蒸発器、

i i i) 前記空洞から断熱した吸収器、及び

i v ) 前記装置の作動と同時に、前記液体貯蔵器から前記蒸発器へ液体を供給する手段を有する吸着式冷却装置とからなる、温度制御輸送容器。

【請求項 149】

前記吸收器が乾燥剤を含む請求項 148 に記載の温度制御輸送容器。

【請求項 150】

液体を供給する前記手段が弁機構を含む請求項 148 に記載の温度制御輸送容器。

【請求項 151】

前記上部壁、底部壁、及び側壁の少なくとも 1 つが、ダンボールを含む請求項 148 に記載の温度制御輸送容器。

【請求項 152】

前記上部壁、底部壁、及び側壁の少なくとも 1 つが、少なくとも約  $1 \text{ K} \cdot \text{m}^2 / \text{W}$  の熱抵抗をもつ材料を含む請求項 148 に記載の温度制御輸送容器。 10

【請求項 153】

前記上部壁、底部壁、及び側壁の少なくとも 1 つが約  $0.05 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{k}$  以下の熱伝導度をもつ請求項 148 に記載の温度制御輸送容器。

【請求項 154】

前記上部壁、底部壁、及び側壁の少なくとも 1 つが、発泡ポリスチレンを含む請求項 148 に記載の温度制御輸送容器。

【請求項 155】

前記貯蔵器が液体を収容し、前記液体が水を収容する請求項 148 に記載の温度制御輸送容器。 20

【請求項 156】

前記吸收器が乾燥剤を含む請求項 148 に記載の温度制御輸送容器。

【請求項 157】

前記吸收器が前記容器の外部と熱伝達する請求項 148 に記載の温度制御輸送容器。

【請求項 158】

a ) 輸送容器の少なくとも上部壁及び底部壁によって画定される製品用空洞中に前記製品を設置する工程と、

b ) 作動と同時に前記吸着式冷却装置が前記空洞を冷却するようにするために、前記空洞と熱伝達して吸着式冷却装置を配置する工程と、 30

c ) 前記吸着式冷却器を作動して前記空洞の冷却を開始する工程と、

d ) 第 1 の場所から第 2 の場所へ前記空洞中に収容された前記製品を輸送する工程と、

e ) 前記空洞から前記製品を除去する工程とを有する冷却を必要とする製品の輸送方法。

【請求項 159】

前記製品が医薬品製品である請求項 158 に記載の方法。

【請求項 160】

前記製品が生物製品である請求項 158 に記載の方法。

【請求項 161】

前記製品を前記輸送段階中、約 8 以下の温度で維持する請求項 158 に記載の方法。

【請求項 162】

前記製品を前記輸送段階中、少なくとも約 24 時間、約 8 以下の温度で維持する請求項 158 に記載の方法。 40

【請求項 163】

前記製品を前記輸送段階中、少なくとも約 48 時間、約 8 以下の温度で維持する請求項 158 に記載の方法。

【請求項 164】

前記製品を前記輸送段階中、少なくとも約 72 時間、約 8 以下の温度で維持する請求項 158 に記載の方法。

【請求項 165】

前記輸送容器が輸送封筒の形状である請求項 158 に記載の方法。 50

**【請求項 166】**

前記輸送容器が、4つの側壁を有した、ほぼ長方形の箱の形状である請求項158に記載の方法。

**【請求項 167】**

前記輸送容器は1つの連続した側壁を有する円筒状容器の形状である請求項158に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

この発明は、改良吸着式冷却装置と吸着式冷却装置を用いる方法に関する。より詳細には  
10  
、この発明は、閉蓋された容器内で、長期間低温を維持するようにした吸着式冷却装置に関する。この冷却装置は、1時間～約120時間、或いはそれ以上の長期間、周囲温度より低い温度を維持する必要がある温度制御輸送容器に特に有用である。

**【背景技術】****【0002】**

その温度を周囲より低い特定の範囲内に維持させなければならない製品の輸送は、最新輸送業界で最も急速に成長しつつある市場区分の一つである。この成長は、低温食品販売チェーンで安全性に関して広く行き渡った関心、特定の範囲内に温度を維持させなければならない医薬品及び生物性製品数の増加、半導体業界で使用されるなどの高価な特別化学薬品における急速な成長、外部検査室に患者検体を輸送しなければならない高度な医学検査数の増加、新医薬品の開発に関連する臨床試験数の増加及びインターネット注文システムの結果として消費者へ直接配送する製品の増加などの幾つかの因子により推進される。  
20

**【0003】**

この分野は、通常、制御温度包装(CTP)と呼ぶ。CTPは、標的温度範囲により、区分され得る。即ち、冷凍(0より下)、2～8、及び周囲温度未満(例えば、30未満)である。さらに、CTPは、容器サイズによって区分してもよい。即ち、パレットより大きいもの、0.028m<sup>3</sup>(1立方フィート)～パレット、及び0.028m<sup>3</sup>(1立方フィート)未満である。パレットより大きなサイズの容器は、通常、機械冷却により冷却し、輸送時間は、通常、数日～数週に及ぶ。0.028m<sup>3</sup>(1立方フィート)からパレットのサイズ区分では、冷却材として、氷(例えば、ゲルパック)及び/又はドライアイスを用いるシステムが大部分を占める。その際の容器は、発泡ポリスチレン(EPS)を用いて断熱される。サイズが0.028m<sup>3</sup>(1立方フィート)未満の容器の市場区分は、小型の軽量冷却機構の必要性を満たしていないため、非常に制限される。  
30

**【0004】**

多くの基本的な氷/EPSシステムが用いられているが、製品の価値及び温度変動に対する製品の感受性に依存する包装の品質及び性能にかなりのばらつきがある。比較的簡素なシステムとしては、内部にEPSシートを切断して配置してある段ボール箱が含まれる。次にその容器にドライアイスを満たし、その容器で、例えば、冷凍魚を輸送する。さらに高性能な方法は、冷凍及び加温ゲルパックの両方を含む硬質箱中の注文成形したEPS型からなる検証済みのシステムである。その組み合わせは、指定の熱特性について一定範囲の温度サイクルによって試験してきた。このような検証済みシステムは、医薬品の輸送に使用することができる。例えば、ワクチン類及び抗体類などの多くの医薬製品は、2～8の範囲内に維持しなければならない。  
40

**【0005】**

現存の氷/EPS冷却システムは、大量のESPとゲルパックの処分に関する増加している環境への关心、高い輸送費、及び冷凍パックを維持する輸送供給源の点で冷凍機の必要性などの様々な理由のため、不十分である。高い輸送費は、ESPと関連する高容積及びゲルパックと関連する高容積と質量に直接関係がある。2～8で寿命が60時間の0.028m<sup>3</sup>(1立方フィート)箱では、その90%を超える容積をESPとゲルパックが消費する。真空断熱パネル(VIP)を用いることにより、容積と輸送費用を幾らか減  
50

少させ得るが、VIP費用が高いため、有意に市場に浸透させ得なかった。

#### 【0006】

前述のシステムの例は、1999年7月20日発行のデリフィールドによる米国特許第5,924,302号に示されている。この特許は、輸送すべき品目を収容するようにした空洞を包囲する冷却剤（例えば、ゲルパック）を収容するための複数の空洞を有した輸送容器を例示する。

#### 【0007】

電気的に冷却する輸送容器は、2001年2月27日発行のサリヤーらによる米国特許第6,192,703号に示されている。この特許は、真空断熱パネルと相変化材を用いる携帯冷却装置ユニットと貯蔵容器を開示する。相変化材は、物理的形態（例えば、固体から液体）の変化を受け、それによって、周囲環境から熱を吸収する。電池駆動式冷蔵システムは、輸送容器の冷却を提供する。

#### 【0008】

反応器充電式携帯冷却器は、1993年2月16日発行のロッケンフェラーによる米国特許第5,186,020号に示されている。この特許は、チャンバーの冷却を行うため、気体-液体-気体相変化を利用する携帯用冷却器を開示する。しかし、ロッケンフェラーにより開示された反応器式装置は、最初の気体-液体相変化を行う電源を必要とする。結果として、その装置は、さらにスペースを占め、重量がさらに重くなるため、コスト効率が低く、単回使用方式又は輸送容器の有用性をひどく損ねることになる。

#### 【0009】

吸着式冷却器は、サビンらによる米国特許第5,048,301号に示されている。この特許は、吸着プロセスの前に冷却液を蒸発器中に保持する吸着式冷却ユニットを開示する。この装置の短所は、吸着ユニットの作動と同時に冷却液を蒸発器中で冷却させる必要があることにより、消費されるエネルギーが多すぎることである。蒸発器は、効率的な気化工程を可能にするのに比較的大きな容積を必要とする点でもまたスペースが浪費される。何故なら、液体と気化容積の両方が同じ全体スペースに位置するからである。さらに、スペースの制約により、蒸発器中に保持し得る冷却液の量が制限される。

#### 【0010】

従って、大容積を占めない軽量の冷却装置を設けた、輸送容器などの温度制御容器に対する需要がある。容器温度を一定範囲の温度にわたって制御し得るなら、同様に好都合であろう。冷却装置に長期間、低温を維持する能力があり、同様に好都合であろう。冷却装置を単回使用方式で優れたコスト効率で使用できれば、同様に好都合であろう。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0011】

この発明は、吸着式冷却装置と吸着式冷却装置を組み込む温度制御容器に関する。より詳細には、温度に敏感な製品を輸送する温度制御輸送容器に関する。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

この発明による吸着式冷却装置は、従来技術で利用される吸着式冷却装置を超える多数の利点を提供する。一実施形態による吸着式冷却装置は、周囲温度の変化に応答する液体供給装置を有する。その装置は、硬質筐体と、この硬質筐体内に設けられ高蒸気圧物質を収容する第1の可撓性小袋と、第1の可撓性小袋と隣接して硬質筐体内に設けられ、供給液を封入する第2の可撓性小袋と、この第2の小袋と蒸発器との間を液体連通させる液体コンジットとを有する。高蒸気圧物質により、第1の可撓性小袋が第2の可撓性小袋に圧力を伝え、第2の可撓性小袋から液体コンジットへの液体の流出を促進する。温度上昇は、第1の可撓性小袋内の蒸気圧を上昇させ、それによって、液体の流速と冷却速度が増加する。

#### 【0013】

別の実施形態によると、吸収器と蒸発器を有し、蒸発器から吸収器へ蒸気を案内するため

10

20

30

40

50

に蒸発器と吸収器との間に配置した蒸気通路が設けられ、及び蒸発器への冷却液の供給に適した貯蔵器を備える吸着式冷却装置を提供する。貯蔵器は、硬質筐体と、硬質筐体内に配置されて高蒸気圧物質を封入する第1の可撓性小袋と、第1の可撓性小袋と隣接して硬質筐体内に配置され、冷却液を封入する第2の可撓性小袋と、第2の可撓性小袋と蒸発器との間を液体連通させる液体コンジットとを有する。高蒸気圧物質により、第1の可撓性小袋が第2の可撓性小袋に圧力を及ぼし、第2の可撓性小袋から液体コンジットへの冷却液の流出を促進する。

#### 【0014】

本発明のさらに別の実施形態によると、蒸発器と、蒸発器からの蒸気の吸収に適した吸収器と、第1の冷却液の収容に適した第1の貯蔵器と、第2の冷却液の収容に適した第2の貯蔵器と、第1の貯蔵器から蒸発器へ第1の流速で液体を供給する手段と、その第1の流速は第2の流速よりも速い第2の流速で第2貯蔵器から蒸発器へ液体を供給する手段とを有する、吸着式冷却装置を提供する。第1の貯蔵器が蒸発器に冷却液を迅速に提供して冷却を開始する一方で、第2の貯蔵器が長期間にわたって冷却を維持する。

10

#### 【0015】

本発明のさらに別の実施形態によると、吸着式冷却装置の操作方法が提供される。吸着式冷却装置は、蒸発器及び吸収器を備える。液体の第1部分を蒸発器へ第1の供給速度で提供し、液体の第2部分を第1の供給速度より低い第2の供給速度で蒸発器へ提供する。これにより、吸着式冷却装置は、初期段階中に急速冷却し、長期間にわたって冷却を維持可能となる。

20

#### 【0016】

本発明のさらに別の実施形態によると、冷却をもたらすための蒸発器と、蒸発器内で生成された蒸気の吸収に適した吸収器と、冷却液を収容し蒸発器へ冷却液を供給するようにした少なくとも第1の貯蔵器と、第1の貯蔵器中に収容した冷却液と、蒸発器への冷却液の流出を制限するために冷却液と蒸発器間に設けられた流出制限装置とを有する吸着式冷却装置を提供する。蒸発器への液体の流出を制限することにより、吸着式冷却装置により提供される冷却を長期間にわたって延長させることができる。

#### 【0017】

この発明のさらに別の実施形態によると、冷却をもたらすための蒸発器と、蒸発器内で生成された蒸気を吸収するための吸収器と、冷却液の収容及び、同液体の蒸発器への供給に適した液体貯蔵器と、冷却液が蒸発器へ供給されたときの冷却液の凝固点を降下させるための蒸発器内の凝固点降下剤とを備えた、吸着式冷却装置を提供する。有用な凝固点降下剤の例としては、塩化ナトリウム塩、塩化カルシウム及び類似の塩類が含まれる。

30

#### 【0018】

本発明のさらに別の実施形態によると、冷却をもたらすための蒸発器と、蒸発器内で生成された蒸気を吸収するための吸収器と、蒸発器から吸収器への蒸気の流動に適した蒸気通路とを備えた吸着式冷却装置を提供する。蒸気通路は、少なくとも約 $2.8\text{ K}\cdot\text{m}^2/\text{W}$ の熱抵抗を超える断熱材を有する。従って、吸収器中で生じた熱は、蒸発器から断熱されるため、吸着式冷却装置の冷却能力が増大する。

40

#### 【0019】

この発明のさらに別の実施形態によると、冷却表面を設けた蒸発器と、蒸発器内で生成された蒸気を吸収するようにした吸収器と、蒸発器及び吸収器の間に配置した蒸気通路とを備えた、吸着式冷却装置を提供する。吸収器は、乾燥剤と乾燥剤内に配置された熱伝導材とを備え、熱伝導材は、乾燥剤よりも高い熱伝導度を有する。高い熱伝導度の材料は、蒸発器から外へ熱を移動させる吸収器の能力を増強し、それによって、吸着式冷却装置の冷却能力が高まる。

#### 【0020】

この発明はまた、温度制御輸送容器などの、吸着式冷却装置を組み込んだ温度制御輸送容器に関する。一実施形態によると、その内部への製品の収容に適した空洞を画定する、少なくとも1つの第1の側壁に底部壁を有した底部容器部分を有する温度制御容器を提供す

50

る。上部容器部分は、上面と底面を有し、製品用空洞を画定するため、底部容器部分と適切に組み合わされ、上部容器部分は、容器の上部壁を形成する。吸着式冷却装置は、その上部部分に設けられる。その場合、蒸発器の冷却面は、製品用空洞の冷却に適切である。

#### 【0021】

本発明の別の実施形態によると、空洞内への製品の収容に適した空洞を画定する少なくとも一つの側壁、及び上部壁及び底部壁を有する温度制御輸送容器を提供する。吸着式冷却装置は、その容器に組み込まれ、空洞を冷却するようにしてある。吸着式冷却装置は、空洞と熱伝達している蒸発器と、蒸発器中に生成された蒸気の吸収に適した吸収器と、吸収器及び蒸発器の間に設けられた蒸気通路と、蒸発器への冷却液の供給に適した貯蔵器とを備える。その貯蔵器内の蒸気圧により、冷却液の流速が周囲温度の上昇に応じて増加する。貯蔵器は、硬質筐体と、硬質筐体内に設けられて内部に高蒸気圧物質を封入する第1の可撓性小袋と、硬質筐体内に第1の可撓性小袋と隣接して設けられ、冷却液を封入する第2の可撓性小袋とを備える。第2の可撓性小袋と蒸発器との間を液体連通させるために、液体コンジットが設けられる。高蒸気圧物質により第1の可撓性小袋が第2の可撓性小袋に圧力を印加して、液体コンジットへの冷却液の流出を促進する。

10

#### 【0022】

さらに別の実施形態によると、その内部への製品の収容に適した空洞を画定する、少なくとも一つの側壁並びに上部壁及び底部壁を備えた容器を有する温度制御輸送容器を提供する。その吸着式冷却装置は、蒸発器と、吸収器と、その蒸発器及び吸収器の間に設けられた蒸気通路とを備える。蒸発器は、空洞と熱伝達するように設けられて空洞を冷却し、液体貯蔵器は、吸着式冷却装置の作動と同時に、蒸発器への液体の供給に適切である。

20

#### 【0023】

さらに別の実施形態によると、内部に空洞を画定する上部壁、底部壁、及び側壁を有する挿入体と、この挿入体に組み込まれた吸着式冷却ユニットとを備える温度制御輸送容器を提供する。その吸着式冷却ユニットは、空洞を冷却するために、空洞と隣接して設置した蒸発器を有する。容器は、事実上、挿入体を包囲する。

20

#### 【0024】

この発明のさらに別の実施形態によると、内部への製品の収容に適した空洞を画定する、少なくとも一つの側壁、上部壁、及び底部壁を有する容器を備えた温度制御輸送容器を提供する。吸着式冷却装置は、温度制御輸送容器内に組み込まれ、液体貯蔵器と、空洞を冷却するために空洞と熱伝達させている蒸発器と、空洞と断熱した吸収器と、装置の作動と同時に蒸発器へ貯蔵器から液体を供給するための手段とを備える。

30

#### 【0025】

この発明は、また、冷却を必要とする製品の輸送方法を提供する。その方法は、少なくとも上部壁と底部壁により画定される製品用空洞内に製品を配置する工程と、空洞と熱伝達する状態で吸着式冷却装置を配置することによって、装置の作動と同時に、吸着式冷却装置が適切に空洞を冷却する工程と、吸着式冷却装置を作動して空洞の冷却を開始させる工程と、空洞中に収容した製品を第1の場所から第2の場所へ運搬する工程と、空洞から製品を取り出す工程とを備える。

40

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0026】

この発明は、吸着式冷却装置一般に関する。好適実施形態では、容器の内部空洞を低温に維持することを可能とさせる、一つ以上の吸着式冷却装置を組み込んだ温度制御容器に関する。このような容器は、周囲温度条件に敏感な様々な商品を運搬する輸送容器として特に有用である。

#### 【0027】

吸着式冷却装置を輸送容器に組み込むと、運搬すべき商品を輸送容器により規定される製品用空洞内に配置することができる。輸送容器は、従来の箱型、円筒管、輸送封筒、及び実際に商品の運搬に有用な他の任意な形状とし得る。この発明の吸着式冷却装置は、非常に小さなサイズ（例えば、数十cm<sup>3</sup>（数立方インチ）までの）から最大パレットサイズ

50

(例えば、 $2.83\text{ m}^3$  (100立方フィート) を超える)までの広範囲のサイズの容器を使用可能とする。吸着式冷却装置を製品用空洞と熱伝達するように配置し、空洞内に収容された商品を冷却させる。装置は、製品用空洞付近に配置する前、或いは配置後しばらくしてから、作動させ得る。商品を好適な最高温度を超える温度にさらすことなく目的に到着させるために、約24~72時間など、約120時間まで、又はそれ以上の長期間、所望の温度(例えば、約8以下)を維持するために、冷却は十分に制御された方式で継続される。

#### 【0028】

吸着式冷却装置の基本的動作は公知である。液体の沸点は、液体を真空中に置くなど、液体の上の圧力を低下させることにより、降下させ得る。実質的に減圧下にある水などの液体は、沸騰し、周囲環境から熱を吸収することになる。この熱吸収が、所望の冷却作用を起こす。沸騰液の上に、液体の沸騰を停止し得る高い蒸気圧が広がらないようにするために、発生する蒸気を連続的に除去する必要がある。蒸気の除去は、外部空気を導入することなく、行わなければならない。従って、乾燥剤などの吸収材を利用して蒸気を吸収し、液体が沸騰を継続し、環境から熱を吸収することを可能とさせる。吸着式冷却装置の例は、ジーゲルによる米国特許第4,250,720号に記載され、参照により全体を本明細書に組み込むものとする。

#### 【0029】

本発明による温度制御輸送容器に利用する吸着式冷却装置は、様々な形態にすることができる。好適な吸着式冷却装置は、比較的軽量で、冷却密度を高くさせる大容積を必要としない。図1,2は、本発明の実施形態に好適な上記吸着式冷却装置の断面図を示し、図3は、同じ冷却装置の組立て分解図を示す。図に示される種々の要素の物理学的寸法は、一定の縮尺で図示されたものではない。吸着式冷却装置100は、乾燥剤118などの吸収材を有する吸収器102と、冷却面120を有する蒸発器108とを備える。蒸気通路104は、蒸発器108と吸収器102との間に配置しており、蒸発器108と吸収器102との間で蒸気を連通させる。蒸気通路104は、蒸発器108と吸収器102との間に配置した断熱材122、及び蒸気連通のため断熱材を貫通する複数の開口114を備える。蒸気透過性膜106は、蒸発器108と蒸気通路104との間に配置してある。冷却液116を収容する液体貯蔵器110は、液体コンジット112によって蒸発器108と連結されている。液体コンジット112中など、液体116と蒸発器108の間に流動制限器124が設けられてもよい。

#### 【0030】

図2を参照すると、装置100の作動と同時に、冷却液116の少なくとも一部分が液体貯蔵器110を出て、液体コンジット112を用いて蒸発器108へ通過する。液体116が蒸発器108に入ると、低圧のために気化し、それによって、蒸発器が冷却面120にてその周囲から熱を取り込むことになる。蒸発器108中で生成された蒸気は、蒸気透過性膜106を通過し、開口114を通過し、吸収器102内に吸収される。その蒸気は、吸収器102中の乾燥剤118により吸収されることによって、蒸発器108によって取り込まれた量よりも大量の熱が発生する。断熱材122は、吸収器102から蒸発器108へ逆移動する熱量を減少させる。

#### 【0031】

液体を蒸発器108中で沸騰させるため、吸着式冷却装置100を低内圧で密閉封入体(例示なし)に収容し、好適にはほぼ真空下に維持する。より詳細には、冷却装置(つまり、蒸発器と吸収器)を包囲する封入体内の圧力は、好適には、約15mmHg(20mbar)以下、より好適には、約7.5mmHg(10mbar)以下、さらに好適には、約3mmHg(4mbar)以下である。以下でさらに詳細に検討するように、液体貯蔵器110は、吸着式冷却装置の残りの部分よりも高圧に維持し得る。低圧に維持し、及び装置に適切な貯蔵寿命を提供するため、吸着式冷却装置100は、金属化ポリエステルフィルムなどの非透過性ケーシング材をもって封入して、装置内への気体の漏入を防止することが好ましい。一実施形態において、吸着式冷却装置100を半硬質加熱形成プラスチ

ックトレイ中に配置し、金属化フィルムをプラスチックトレイの上面に接着し、トレイ内の冷却装置を封入し、排気して低圧にする。

#### 【0032】

使用時には、液体貯蔵器110を作動して、液体116を蒸発器108に放出させる。液体を蒸発器108に供給するために、液体貯蔵器は、冷却装置の残りの部分よりも高圧にされ得る。例えば、液体貯蔵器110は周囲圧にさらされた簡素なポリマー製小袋であってもよく、液体116を放出させるために穿孔してある。代替手段として、弁機構を用いて、液体116を蒸発器108中で低圧にさらすことが可能である。どちらにしても、液体を蒸発器108に曝露することによって、実質的な圧力低下にさらされ、液体が蒸発器108へ流動し、気化する。

10

#### 【0033】

本発明による温度制御輸送容器は、1~120時間など、長期間、製品を冷却し、製品が目的地に到着するのに十分な時間を提供する必要がある。長期間にわたって適切な冷却を提供するため、大量の冷却液が最初に蒸発器中に存在するか、又はさらに液体を一定期間にわたって蒸発器に添加する必要がある。液体全てが蒸発器中に貯蔵されるなら（例えば、別の貯蔵器を使用せずに）、装置が外部冷却を提供し得る前に、液体の全量を冷却する必要がある。さらに、蒸発器中に貯蔵し得る液体量に実際上、制限がある。本発明でのこれらの及び他の理由のため、遠隔位置（例えば、貯蔵器110）に液体を保持し、制御された方式で液体を蒸発器に配給して、吸着式冷却装置が長期間冷却を提供可能とすることが好適である。

20

#### 【0034】

液体貯蔵器から蒸発器への液体供給速度は、貯蔵器中の全圧（即ち、水蒸気圧と残余空気圧の和）と、蒸発器中の圧力（即ち、その蒸発器温度での水蒸気圧と排気後の残余空気圧の和）との間の圧力差に比例する。吸着式冷却装置の初期作動時に、より高速の液体供給速度を開始させるため、少量の残余圧を貯蔵器中に組み込むことができる。例えば、貯蔵器筐体中の初期圧は、約3mmHg(4mbar)から約525mmHg(700mbar)にすることができ、約525mmHg(700mbar)以下が好ましい。残余圧を使用するとき、貯蔵器中の全圧は、液体が貯蔵器から蒸発器へ流れるとき、急速に低下することになり、供給速度を減少させ、それによって、冷却速度が低下する。この残余圧は、最初に製品用空洞の内容物を所望の温度まで短時間で下げるのに有用である。

30

#### 【0035】

液体連通が貯蔵器110から蒸発器108に提供される限り、液体貯蔵器110を残りの吸着式冷却装置に対して事実上、どの位置にも配置できることがわかる。本発明の一実施形態によると、貯蔵器は、断熱材122によって蒸発器108から分離され、液体貯蔵器110を吸収器102と隣接して配置する。例えば、液体貯蔵器110は、図1,2に示すように、液体貯蔵器110の上部と吸収器102の上部が、ほぼ平坦となり、事実上、冷却装置に平坦な上面を画成するように、吸収器102と隣接して配置することができる。この形態により、平坦な外面をもつ容器内へ装置を簡単に組み込むことができる。場合によっては、液体全てを蒸発器へ直ちに供給するか、あるいは非制御方式で供給することは、望ましくないか、必要ではない。蒸発器108と液体貯蔵器110間の液体流動を制限するため、以下でさらに詳細に検討するように、流動制限装置124を液体116と蒸発器108間に組み込んでもよい。

40

#### 【0036】

本発明の一実施形態に従い、貯蔵器から蒸発器への液体供給速度が周囲温度の変化に応じて自動的に変動するように、液体貯蔵器を形成する。結果として、吸着式冷却装置の冷却速度もまた、周囲温度の変化に応じて変動する。この実施形態によると、冷却液を硬質筐体内に収容し、硬質筐体内の蒸気圧が、液体供給速度を操作、及び制御する。貯蔵器が周囲条件に曝露されると、周囲温度の小さな差が、蒸気圧に差を生じさせ得る。これによって、液体供給速度が有意に変化することになるので、冷却速度が変化する。本明細書に使用する、「周囲」との用語は、冷却装置を包囲する、又は冷却装置を組み込む容器を包囲

50

する条件（例えば、温度又は圧力）をいう。

#### 【0037】

この実施形態に従い、硬質筐体内の周囲圧条件から隔離された蒸気圧は、周囲圧と対照的に、液体の推進力として用いる。好適には、貯蔵器の少なくとも一部分は、周囲環境と熱を伝達しているので、硬質筐体内の蒸気圧は、周囲温度の変動により上昇し、低下する。さらに、貯蔵器は、蒸発器から断熱すべきである。周囲圧が供給速度に影響を及ぼさないようにするため、貯蔵筐体を十分硬くし、筐体の内部と外部間の圧力差を維持する。例えば、筐体の内部空洞で自由に移動可能とさせるために、硬質ハウジング内に液体を直接収容することができる。周囲温度が上昇すると、貯蔵器の温度が上昇し、液体上の蒸気圧が増加することになり、それによって、液体の静水頭圧が上昇する。

10

#### 【0038】

図4Aは、本発明によるこの実施形態の例を示す。液体供給貯蔵器400aは、硬質筐体402aと硬質筐体402a内に配置した冷却液404aを収容している。出口406aは、液体貯蔵器400aを、流動制限装置410aを有した液体コンジット408aと連結させる。冷却液404aは、液体に圧力412aを及ぼし、貯蔵器400aから流出する液体の流速に作用する蒸気圧を有する。

#### 【0039】

貯蔵器の温度変化に関連する蒸気圧の変化は、相当に有意となり得る。例えば、図5は、最高約30までの温度を関数として水蒸気圧の変化を示す。図5から明らかなように、水蒸気圧は、0～30の範囲の温度で増加と共に有意に変化する（約800%）。従って、硬質筐体が周囲温度の変動に曝露されると、蒸気圧が上昇し、液体の供給速度が増加することになるので、冷却速度が増加する。

20

#### 【0040】

しかし、図4Aに示されるようなデザインにおいて、貯蔵器を特定の方向に向けることにより、液体が液体コンジットから分離されるようになり、一時的に液体の流動を保留することが可能である。この制約を克服するため、筐体内に配置したウィッキング材内に液体を含浸させて、幾つかの液体を貯蔵器の方向に関係なく、出口と接触させた状態で維持することが可能である。別の実施形態では、液体を透過させない可撓性小袋に液体を収容し、液体コンジットと液体連通を維持する。

30

#### 【0041】

図4Bを参照すると、液体非透過性小袋414bが冷却液404bを封入する実施形態を示す。残余蒸気圧412bは、液体小袋414bに作用を及ぼす。この小袋は好適には、蒸気圧を小袋内に含まれる液体へ伝達可能とする弾性小袋である。硬質筐体内の残余蒸気圧を、冷却液よりも高い蒸気圧をもつ物質など、冷却液404bと異なる物質により供給できることは明らかであろう。図4Cは、ウィッキング材416cを硬質筐体402c内に設けた実施形態を示す。冷却液404cは、ウィッキング材416c内に吸収され、結果として貯蔵器400cの方向にかかわりなく、液体出口406cと接触を維持する。この目的に有用なウィッキング材の例に、天然繊維（例えば、セルロース）、ポリマー類、ガラス（例えば、シリカ）、天然海綿及び合成海綿のような繊維性織布及び不織布材が含まれる。

40

#### 【0042】

好適な一実施形態において、別の高蒸気圧物質の蒸気圧を用いて、出口へ液体の供給速度を促進する。この実施形態において、高蒸気圧物質を収容する第1の可撓性小袋を、液体を収容している第2の可撓性小袋の隣に配置する。周囲温度が増加すると、第一小袋内の蒸気圧も増加することになり、それによって、第1の小袋が膨張する。第1の小袋が膨張すると、第2の小袋に及ぼす圧力が増加し、それによって、液体出口上の液体圧が増加する。図6、7は、この発明のこの実施形態による液体供給貯蔵器の断面図を示し、図8は、この液体供給貯蔵器の斜視図を示す。詳細には、図6は、装置を作動する前の貯蔵器の断面を示し、図7は、図6に示される貯蔵器の断面を示す。その装置は、作動しており、幾らかの液体が第2の小袋から放出されている。

50

## 【0043】

液体供給貯蔵器 600 は、高蒸気圧物質 606 を収容している第 1 の可撓性小袋 602 と、冷却液などの供給液 608 を収容する第 2 の可撓性小袋 604 と、液体コンジット 612 と連結した液体出口 610 とを有する。第 1 の小袋 602 と第 2 の小袋 604 は隣接し、第 1 の小袋 602 が、事実上、第 2 の小袋 604 へ向かう方向以外へは膨張できないよう、硬質筐体 614 により全体に覆われる。作動と同時に、液体 608 は、第 1 の小袋 602 によって及ぼされる圧力のため、少なくとも部分的に液体出口 610 へ流れる。高蒸気圧物質 606 は、有利にも周囲温度付近（例えば、約 30 ℃）で液体 608 の蒸気圧よりも高い蒸気圧をもつことができる。このように、周囲温度が増加すると、高蒸気圧物質 606 の蒸気圧が増加することになり、それによって、第 1 の小袋 602 が膨張する。10

第 1 の小袋 602 が膨張すると、第 2 の小袋 604 が収縮することになり、それによって、第 2 の小袋から液体コンジット 612 へ液体 608 の流動を促進する。可撓性ポーチは、ポリプロピレン類、ポリエステル類、ナイロン類又は他のプラスチック類のような低コストのヒートシールフィルムなど、多くの可撓性の液体非透過性材から製造することができる。流動制限装置 616 は、液体コンジット 612 中に組み込み、液体流速を適当なレベルに制限してもよい。

## 【0044】

装置を作動する直前の第 2 の小袋 604 中の圧力は好適には、硬質筐体 614 内の圧力よりも大きい。これによって、硬質筐体 614 内の圧力が、作動と同時に第 2 の小袋に及ぼさないようになり、液体が高速で液体コンジットを出て行く。例えば、装置の作動直前の第 2 の小袋内の圧力は、約 37.5 mmHg (50 mbar) から約 225 mmHg (300 mbar) にすることができ、硬質筐体内の圧力は、約 75 mmHg (100 mbar) 以下及び約 7.5 mmHg (10 mbar) 以下のように、約 525 mmHg (70 mbar) 以下が好ましい。20

## 【0045】

さらに、硬質筐体内の圧力は、周囲温度で第 1 の小袋内の圧力以下にすべきであり、通常、冷却装置と同じ圧力、つまり、最適には約 3 mmHg (4 mbar) 以下になる。これにより、第 1 の小袋が、周囲圧の影響により制限されることなく、硬質筐体内で膨張できるようになる。硬質筐体内の圧力が第 1 の小袋内の圧力より大きければ、第 1 の小袋は、膨張できなくなり、第 2 の小袋に圧力を及ぼせなくなる。結果として、第 1 の小袋内の圧力が硬質筐体内の圧力よりも大きいことが好ましい。より好適には、第 1 の小袋内の圧力は、硬質筐体内の圧力よりも少なくとも約 75 mmHg (100 mbar)、より好適には、少なくとも約 375 mmHg (500 mbar) 高い。30

## 【0046】

本発明による硬質筐体は、筐体に及ぼす周囲圧が実質的に第 2 の小袋中の液体に伝達されないように、十分硬く、気体非透過性である。例えば、硬質筐体は、金属又は、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ポリビニル又は類似の材料などのプラスチックから形成し得る。さらに、周囲温度の変化が、確実に硬質筐体内の温度と蒸気圧を迅速に変化させるため、硬質筐体は、周囲温度と少なくとも部分的に熱伝達し、少なくとも約 0.2 W/m·K の熱伝導度をもつことが好ましい。貯蔵器は、また、蒸発器の冷却面から断熱し、蒸発器が高蒸気圧物質の温度に影響しないようにすべきである。また、第 1 の小袋と隣接する硬質筐体の壁の一つは、より高い熱伝導度の材料から構築し、第 1 の小袋の内部温度をより迅速に上昇させることができる。従って、周囲温度の増加によって、高蒸気圧物質の温度が上昇するため、蒸気圧が上昇し、液体コンジットへの液体の流速が増加する。40

## 【0047】

高蒸気圧物質は、約 20 ~ 約 55 の温度範囲にかけて蒸気圧の比較的大きな変化を経験する任意の適切な液体又は気体相にすることができる。高蒸気圧物質の蒸気圧は好適には、20 ~ 55 の温度変化で少なくとも約 600 % (つまり、6 倍) 増加することになる。このような高い蒸気圧物質としては、エタノール、メタノール及びイソプロパノールなどのアルコール類と n - ブタン、イソブタン、n - ペンタン及び n - ヘキサンなどの

アルカン類が含まれる。フルオロカーボン類のような他の高蒸気圧化合物類もまた、使用可能である。フルオロカーボン化合物類に、フロン(登録商標)(FREON、E.I.デュポン・ドゥ・ヌムール(Dupont de Nemours)、Wilmington、DE)、フロン(登録商標)C318、フロン(登録商標)114、フロン(登録商標)21、フロン(登録商標)11、フロン(登録商標)114B2、フロン(登録商標)113及びフロン(登録商標)112などの一連のフルオロカーボン製品のようなクロロフルオロカーボン類(CFC)か、或いはハイドロクロロフルオロカーボン類(HCFC)が含まれる。他の有用なフルオロカーボン液には、HCFC-134a、HCFC-141b及びHCFC-245faが含まれる。一好適実施形態において、高蒸気圧物質は、実際上、非可燃性の材料を含むので、運搬の形態を制限することなく、装置が輸送容器で利用できるようになる。このような高蒸気圧物質としては水が含まれる。高蒸気圧物質を含む第1の可撓性小袋は、使用後容易に再生利用することができる。何故なら、装置の運転中、ポーチからの物質の損失が事実上ないからである。

10

## 【0048】

この発明による吸着式冷却装置は、特に、温度制御輸送容器において有用である。この発明のこの実施形態をさらに示すため、周囲温度の関数として水供給速度の変化を示し、内部温度5の容器に対して熱負荷の変化と比較するモデルを開発した。

20

## 【0049】

容器の熱負荷は、容器の表面積、容器の内部と外部間の温度差及び総体的熱伝達率( $U_0$ )に依存する。その熱伝達率は、内部と外部の熱伝達定数及び容器断熱体の厚さと熱伝導度に依存する。ワットで示す総熱負荷( $Q_{heat}$ )は、数式1のように表示することができる。

## 【0050】

$$Q_{heat} (W) = U_0 (W/m^2 K) A (m^2) [T_{ambient} - T_{box}] (K) \quad (1)$$

所与の容器に対して、 $U_0$ とAを固定すると、熱負荷は、周囲と内部空洞間の温度差に直接比例する。一定値に内部温度を維持するため、水供給速度は、同等量の冷却( $Q_{heat} = Q_{cool}$ )を提供するのに十分でなければならない。

## 【0051】

水の気化熱は、25で約694W·hr/gである。従って、g/minで示す質量流速をmで表示すると、冷却速度は、数式2で表される。

30

## 【0052】

$$Q_{cool} (W) = 694 W \cdot hr / gm (g/min) 60 min / hr \quad (2)$$

mの大きさは、液体貯蔵器と蒸発器間の圧力低下に直接比例する。

## 【0053】

図9は、20で1の値に正規化した容器内部空洞温度5の $Q_{heat}$ の変動を示す。本発明の供給速度が可変性の実施形態に対する正規化冷却速度、及び凝固することで水の流動を断つまで温度による変化を受けない液体供給システムに対する正規化冷却速度もまた示されている。図9に示されるように、容器付近の周囲温度の増加による供給速度の劇的な変化がこの発明に従って得られる。水供給貯蔵器と蒸発器の両方中の残余空気圧がゼロなら、冷却速度は、周囲温度と蒸発器温度間の蒸気圧差に比例する。貯蔵器中の残余空気圧を変化させることにより、温度依存性を有意に変化させることができる。

40

## 【0054】

本発明のさらに別の実施形態によると、多段式液体供給システムを用いて液体の流動も制御可能である。この実施形態において、二つ以上の液体供給源を同時に作動するか、個別に作動して、液体を蒸発器に提供することができる。この発明のこの実施形態は、異なる流速で液体供給、種々の時間での液体供給及び異なる化学組成の液体供給に有用である。

## 【0055】

一実施形態では、第1の開始時容量の液体をまず速い流速で放出させて、蒸発器を飽和させる一方、より大きな第2の容量の液体を低い流速で放出させて、液体を長期にわたって

50

気化させ、吸着式冷却装置の使用寿命を延ばすことができる。第1の容量の液体は、蒸発器のすみずみに分散することになるので、蒸発器の全冷却面中に初期冷却が即座に開始することができる。次ぎに、第2の液体を制御速度で蒸発器へ供給し、装置の使用寿命の間、蒸発器中の必要な冷却度を維持することができる。貯蔵器は、個別に作動される全く個別の貯蔵器でもよく、あるいは單一アクチュエータにより作動できる単一ユニットに組み込んでも良い。

#### 【0056】

個別の貯蔵器の場合において、開始貯蔵器は、液体非透過性小袋内に含まれる容量の液体を収容していてもよい。この小袋は、直接機械的圧力によるか、又は、小袋の外側に固定するか、小袋内に一体化した機械的レバーか先鋒化アクチュエータを用いることによる間接的か援助機械的圧力のいずれかにより、破壊し得る。この小袋は、直接蒸発器表面に配置するか、又は遠隔に配置することができる。このとき、液体コンジットは、液体を蒸発器へ流出させる。ポーチを遠隔に配置するなら、液体コンジットは、液体小袋全体と、この小袋を穿孔するアクチュエータとを被包する液体非透過性材を有して、液体を蒸発器へ送達するようにしてあってもよい。

#### 【0057】

本発明のこの実施形態の一実施例を図10に示す。貯蔵器1000は、硬質筐体1004中に配置した第1の液体小袋1002を含む。第1の液体小袋1002は、第1の冷却液1006を収容している。アクチュエータ1008は、第1の液体小袋1002を穿孔し、第1の冷却液1006を放出するようにしてある。次に、第1の冷却液1006は、液体コンジット1010へ、そして蒸発器へ自由に流動し、蒸発器中に配置したウィッキング材を速やかに飽和させ得る。

#### 【0058】

第2の液ポーチ1012もまた、硬質筐体1004内に設けられ、第2の冷却液1014を収容する。一実施形態において、第2の冷却液1014の容量は、第1の冷却液1006の容量よりも大きい。アクチュエータ1008が第1の液駆動子1002を穿孔すると、第2の冷却液1014もまた低圧に曝される。アクチュエータ1008と同時か、或いは第1の冷却液1006の放出後しばらくしたときに、第2の液体小袋1012を穿孔し、第2冷却液1014を放出するため、任意に第2のアクチュエータを提供してもよい。図10に示す実施形態において、第2の冷却液1014は、第1の液体小袋1002を通じて液体コンジット1010へ流れ、流動制限装置1016を第1の液体小袋1002と第2の液体小袋1012間に配置して、第2の冷却液1014の流速を減らす。従って、第2の冷却液1014は、低流速で長期間にわたって蒸発器へ供給されることになる。

#### 【0059】

圧力低下により、高い蒸気生成速度が生じる得るように、本発明により使用される冷却液は、周囲温度で高い蒸気圧を有する必要がある。大部分の用途では、液体は、同様に、単位質量又は容量当り、高い気化熱を有する必要があり、非毒性及び非可燃性であるべきであり、そして比較的低コストであるべきである。適切な液体としては、アンモニア、メチルアルコール若しくはエチルアルコールなどの様々なアルコール類、ケトン類（例えば、アセトン）、又はアルデヒド類（例えば、アセトアルデヒド）が含まれる。他の有用な液体に、フロン（登録商標）、フロン（登録商標）C318、フロン（登録商標）114、フロン（登録商標）21、フロン（登録商標）11、フロン（登録商標）114B2、フロン（登録商標）113及びフロン（登録商標）112などの一連のフルオロカーボン製品などのクロロフルオロカーボン類（CFC）、或いはハイドロクロロフルオロカーボン類（HCFc）が含まれる。他の有用なフルオロカーボン液に、HCFc-134a、HCFc-141b及びHCFc-245faがある。

#### 【0060】

好適には液体は水を含有し（つまり、水性液体）、一実施形態において、液体は本質的に水からなる。水は、その高い気化熱、低コスト及び低毒性のために有利である。しかし、液体の気化性を制御するため、液体中に微小量の他の成分を含めることが望ましい場合も

10

20

30

40

50

ある。例えば、液体を低蒸気圧の成分と混合するか、又は二酸化炭素のような気体と混合することができる。

#### 【0061】

さらに、水の凝固点を下げる添加剤を用いることができる。より詳細には、液体が蒸発器内で凝固し始めるような程度で冷却が蒸発器内で生じ得る。これにより、一様でない温度分布及び一様でない液体分布など、多くの問題が生じる可能性がある。液体が、長期間かけて蒸発器へ供給されると、同様に、凝固が、蒸発器へさらに液体が流れることを阻害する可能性がある。このような問題を軽減するため、液体の凝固点を低下させるのが有利になり得る。

#### 【0062】

凝固点低下は、凝固点降下剤を液体と混合して凝固点を下げることによって達成し得る。これらの物質の多くは、同様に、添加量に比例して液体上方の蒸気圧を抑制することになるので、適切に液体の凝固を抑制するのに必要な量だけを使用することが望ましい。他の高蒸気圧溶媒を使用して、凝固点を低下させてもよいが、これらは、蒸発器と吸収器間により高い相対圧力を生成することにより、蒸発器から吸収器への蒸気流動を緩衝し得る。従って、これらは、適度に使用すべきである。

#### 【0063】

本発明による好適凝固点降下剤としては、金属塩化物、金属臭化物、金属硝酸物、金属硫酸物及び金属酢酸物などの塩類が含まれる。好適金属塩の例に、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 及びその混合物からなる部類から選択した金属塩が含まれる。他の有用な凝固点降下剤に、 $\text{EtOH}$ 、 $\text{MeOH}$ 、IPA、エチレングリコール、プロピレングリコール及びグリセロールのような有機溶媒が含まれる。

#### 【0064】

液体が長期間にわたって蒸発器へ供給される場合、これらの凝固点降下剤を大量の液体と混合することにより、蒸発器中にこれらの化合物が蓄積する可能性がある。液体が気化すると、付加量の化合物を流入液と共に導入する限り、化合物は、蒸発器中に残存することになる。

#### 【0065】

この問題を最小限に抑えるため、蒸発器を予め含浸させることにより、蒸発器に適切な容量の凝固点降下剤を導入してもよい。このようにして、新しい冷却液を蒸発器内へ供給すると、蒸発器中の凝固を減らす正確な割合で薬剤と混合することになる。例えば、蒸発器中に配置したウィッキング材（下述）は、制御された分量の凝固抑制剤を含浸させることができる。また、この問題は、上記に述べるように、抑制剤を開始液のみに添加することにより、最小限に抑えることができる。これに関して、開始液は、一定量（例えば、最大約30重量%）の、 $\text{NaCl}$ 若しくは $\text{CaCl}_2$ などの塩、又はエチレングリコールなどの有機化合物を含有し得る。

#### 【0066】

本発明の一実施形態によると、貯蔵器から蒸発器への冷却液（例えば、水）の流速を慎重に制御して、吸着式冷却装置の総体的冷却速度を調節する。温度制御輸送容器などの用途には、比較的低冷却力が必要とされるが、冷却は、長期間（48時間、或いは72時間より長いことが多い）継続しなければならない。本発明では長期間の冷却を提供するため、蒸発器内への制御液体流速を維持し、長期間にわたって定常レベルの冷却を維持する。適切に制御されなければ、貯蔵器からの放出と同時に、貯蔵器中の実質上、全液体が、直ちに蒸発器へ流れるだろう。この発明による液体流動制限を用いて、液体流速を適当なレベルに制限することができる。

#### 【0067】

次に、図11を参照して、本発明による有用な流動制限装置の断面図を示す。供給貯蔵器1102は、供給液1104と液体出口1106を有する。液体出口1106は、液体コンジット1108に連結し、その液体コンジットは、貯蔵器からの供給液1104の流出

10

20

30

40

50

を制限するための流動制限装置 1110 を有する。流動制限装置 1110 は、液体を蒸発器へ流動させるが、液体の流速を減らす任意の型の部分バリヤにすることができる。一つの有用な流動制限方法は、液体に毛管を通過させるように、液体コンジット 1108 内に予め選択した直径の一つ以上の長さの毛管を埋めることである。圧力  $7.50 \times 10^2$  m m Hg (1 bar) での水の液体流速と長さ 1 cm、直径が 20 μm から 100 μm の様々な毛管サンプルの推定冷却速度を表 1 に列挙する。

【0068】

【表 1】

(表 1) 毛管特性

直径 (μm)	水供給速度 (ml/hr)	冷却速度 (W)
20	0.17	0.11
40	2.7	1.7
60	13.7	8.6
100	106	66.8

表 1 から明らかなように、流速及び冷却速度は、毛管を適切に選択することにより制御し得る。毛管の直径は、約 1 μm から最大約 1000 μm まで多様である。

【0069】

流速を制限する別の手段は、液体の粘度を増加させることである。これは、シリカ類、ポリマー類及びデンプン類のようなゲル化剤を液体に添加することにより達成し得る。流動制限のさらに別の手段は、適切な流速を維持するため、1つ以上の制限手段を通過することにより、流速を下げる粘性液体を用いることである。例えば、液体は、一つ以上の小開口か孔を流動させることができる。それによって、流速は、液体粘度、開口の直径と長さ及び装置の両側面間の圧力低下の一つ以上により、制御される。従って、予め選択した孔容量と孔サイズをもつ多孔性膜かプラグを液体コンジット内へ組み込むことができる。孔サイズなど、選択された孔の特性は、プラグ長、駆動圧、疎水性 / 親水性特性その他に依存することになる。

【0070】

代替手段として、多孔性膜を液体小袋に組み込むことができる。作動と同時に、液体は液体小袋を出るため、多孔性膜を通って流れることになる。膜の孔サイズと厚さを選択して、用途に必要な冷却速度に基づき所望液体流速を提供することができる。一実施形態によると、膜の平均孔サイズは、約 0.05 μm ~ 約 20 μm である。この発明のこの実施形態の例を図 12 に示す。液体小袋 1200 は、液体非透過性外ケーシング 1202 を有する。ケーシング 1202 の内部は、液体 1206 がケーシング 1202 を出る前に、膜 1204 を通過する必要があるように設けた多孔性膜 1204 を有する。液体小袋 1200 を作動し、ケーシング 1202 を穿孔することにより、外側方向に液体を放出させることができる。例えば、先細末端を備えたアクチュエータ (図示せず) を先細末端が膜 1204 を穿孔せずに、ケーシング 1202 を穿孔するように、ケーシング 1202 と膜 1204 間に配置することができる。同様に、膜をケーシングの外部に配置できることは明確である。この場合、アクチュエータの先細末端は、内側へ向き、膜を穿孔せずに、ケーシングを穿孔する。

【0071】

液体流速を制御するさらに別の方法は、内部ポーチから蒸発器への液体の流動を制限する出口を設けた外部小袋内に配置した内部小袋に 1 つ以上の極めて小さな開口を形成することである。このような開口は、例えば、レーザー、又は微粒子ビームを用いることにより、内部小袋に形成することができる。さらに別の方法は、適切なサイズと長さを有した小さな流路をプラスチックなどの材料片に成形、又は組み込み、液体を収容する小袋内に封入することである。さらに別の方法は、蒸発器と液体貯蔵器間の液体連絡通路に弁を組み

10

20

30

40

50

込むことである。

【0072】

図1～3に戻って参照すると、直ちに気化しない冷却液116は、蒸発器108中に配置したウィッキング材の隙間に集まることが可能である。ウィッキング材は、所望量の気化用液体を引き寄せ、維持するように構成してある。従って、ウィッキング材の孔サイズは、液体を孔内へ引き寄せる毛管作用を可能にするように十分大きくする必要がある。さらに、ウィッキング材は、再凝縮する気化液をすべて吸収する構成にすべきである。好適ウィッキング材に、微孔性金属、ポリエチレンとポリプロピレンのような多孔性プラスチック、セルロース製品（例えば、ティッシュペーパー）及び他の吸湿性材のような親水性材料が含まれる。

10

【0073】

液体から気体への相変化で、液体は、液体の潜在性気化熱と等しい熱を冷却面120を介してその周囲から除去する。表面積を増加し、装置の冷却効率を増大可能とするために、冷却面120がフィン又は類似構造体を有することもある。

【0074】

次ぎに、気化液は、蒸気通路104を通過し、吸収器102に吸収される。任意の蒸気透過性膜106を提供し、液体が吸収器102へ移動しないようにすることができる。適切な蒸気透過性膜材の例に、TYVEKポリエチレンフィルム（デラウェア州 ウィルミントン、デュポン・ド・ヌムール社）、ゴアテックス（登録商標）フィルム（デラウェア州 ネワーカー、ゴア・アンド・アソシエーツ（Gore and Associates））、親水性高密度ポリウレタンフィルム及びポールベア（Porvair）（英国 ノーフォーク、ポールベア社）により供給されるような多孔性疎水性ポリウレタンフィルムのような種々の多孔性フィルムが含まれる。膜は、また、スコッチガード（登録商標）（スリーエムカンパニー）などの親水性被膜を施すことができる。

20

【0075】

吸着式冷却装置が、適切な期間、確実に働くために、蒸発器中の気化速度を制御することが重要である。液体があまりにも速く気化しすぎると、装置は、長期間にわたって冷却する能力を失うことになる。気化速度を制御する一つの方法は、蒸気通路を通る蒸気の流動を制限することである。例えば、蒸気通路に蒸気通路を通る蒸気の流動を制限するようにした微細流路を設け得る。さらに、上記に記載のような特殊な孔サイズか透過性をもつ蒸気透過性膜を蒸気通路に提供し得る。

30

【0076】

この発明の一実施形態において、蒸気通路には、蒸発器から吸収器へ蒸気を流動させるようにする間に、吸収器から蒸発器へ戻る熱流を減少させるために、材料が多孔性である、又は材料に開口を形成した断熱材を含む。吸着式冷却装置を包装する真空条件は、好都合にも、クヌーセン（Knudsen）作用のため、断熱の効率を高く増強する。つまり、気体の平均自由行程が、断熱体の孔サイズ以上である場合に熱伝導度の低下が生じる。断熱材は、好適には約 $3\text{ mmHg}$  ( $4\text{ mbar}$ ) の圧力で少なくとも約 $2.8\text{ K}\cdot\text{m}^2/\text{W}$ 、より好適には少なくとも約 $4\text{ K}\cdot\text{m}^2/\text{W}$ 、さらに好適には少なくとも約 $6.5\text{ K}\cdot\text{m}^2/\text{W}$ の熱耐性を有する。さらに、断熱材は、1大気圧で少なくとも約 $50\text{ g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ の蒸気輸送速度を有することが好適である。蒸気通路を規定する断熱材の断熱値が高いため、蒸発器と吸収器は、蒸気通路で分離するだけで、ごく接近して配置し、蒸気輸送距離を短くすることができる。

40

【0077】

この発明に従って有用で蒸気通路104（図1～3）に相当する蒸気通路の例を図13, 14に示す。蒸気通路1300は、断熱材1302から組立て、その断熱材1302を通って伸びる開口1304を有する。開口1304は、蒸発器からの蒸気が吸収器へ通過できる手段を提供する。開口1304は、加熱釘配列で穿孔することによるなど、ドリル又は穿孔を含む任意の通常技術により、断熱材に形成することができる。

【0078】

50

図3に示すように、蒸発器は、液体入口を含み、その入口は、液体が液体コンジットを出、蒸発器へ入る点である。液体入口と隣接する領域が凝固し易く、それによって、液体が蒸発器と液体貯蔵器間をさらに流れないようにすることがわかっている。このことは、液体入口が断熱材1302中の任意の開口1304と接近しすぎて配置されると、特に然りである。これは、開口1304によって、気化液が吸收器へ通過し、そのため、残りの蒸気通路1300よりも温度低下を受け易くするからである。結果として、液体入口1306は好適には、図13に示すように、蒸発器(図示せず)と蒸気通路の境界線(外縁)付近に設けられる。これは、液体コンジット内で凝固が生じる確率が増加し得る蒸発器と蒸気通路の表面にそって液体コンジットを渡す必要性を排除する。液体コンジットが蒸発器の表面上を通過する場合には、不織布ガラス纖維か類似の断熱材の層によるなど、液体コンジットを冷却面から断熱することが好みしい。

10

#### 【0079】

断熱材中の開口1304の密度、及び/又はサイズは、好適には液体入口1306からの距離が長くなるに従って増加する。これは、液体入口1306から遠ざかる方向へ蒸気が移動することを促進するためである。従って、断熱材1302中の開口1304の濃度は、蒸気通路の表面にわたって一様でなくてもよい。また、上記に示すように、液体入口のすぐ隣に開口1304を設置しないことも重要である。

20

#### 【0080】

蒸気通路のさらに別の実施形態の例を図14に示す。この実施形態において、蒸気通路1400には、断熱材中に組み込まれた開口1404と、気化液を開口1404へ案内する目的で個々の開口1404を連結する蒸気流路1408とが含まれる。これは、蒸気がより効率的に蒸発器から出ることを可能にし、蒸発器の効率が増加する。流路1408は、蒸気通路1400の縁と垂直又は平行方向に開口1404と連結するように示されているが、流路が開口1404への上記の移動を推進する限り、流路1408がどの方向にも開口1404と連結してもよいものである。しかも、流路1408は、まさしくその深さと形状が蒸気の移動を推進する限り、どんな深さ又は形状にしてもよい。先の実施形態に関するように、流路1408は、液体入口のすぐ隣に配置しないことが好みしい。

30

#### 【0081】

本発明による蒸気通路に有用な断熱材には、ポリウレタン類、ポリスチレン類などの連通気泡フォーム類又は他のフォーム類及びガラス纖維か多孔性シリカなどの多孔性断熱体が含まれる。連通気泡材は、冷却装置を排気するとき、独立気泡材で生じ得るような気体放出を防止するのに好みしい。上記に記載のように、微細流路を材料内に形成し、蒸発器から吸收器への蒸気の流動を制限又は調節することもできる。図13, 14に関して述べた蒸気通路要素と蒸気非透過性膜に加えて、蒸気通路は、不織布ガラス纖維層、例えば、MANNIGLAS(ライドゥル(Lyda 11)、Inc., Manchester, CT)のような他の層を含め、蒸気分配を増強することができる。

30

#### 【0082】

蒸気通路の厚さもまた、吸着式冷却装置の特性に影響を及ぼす重要な因子である。蒸気通路が厚すぎると、装置のコスト、サイズ及び重量を必要に高めることになる。しかし、蒸気通路が薄すぎると、吸收器と蒸発器間の熱伝達を防止する機能を果たさなくなる。従って、蒸気通路の厚さは、蒸発器と吸收器間の熱伝達を実質的に防止するために十分であることが好適である。蒸気通路の厚さは、装置で使用される断熱材の特性に依存することになる。押出成形連通気泡ポリスチレンフォーム(例えば、ミシガン州ミッドランドダウケミカル社から入手可能なINSTILL)などの材料を使用するとき、例え約2.5cm~5.0cmなど、約0.5cm~5.0cmの厚さが好みしいことがわかっている。

40

#### 【0083】

断熱材中の開口の直径は、吸着式冷却装置のさらに別の重要な因子である。小さすぎる開口は、蒸気が十分な速度で蒸発器を出ることを可能とさせない。大きすぎる開口は、吸收器と蒸発器間の熱伝達を増加させることになり、それによって、冷却ユニットの熱効率が

50

減少する。従って、開口の直径は、吸収器と蒸発器間の最小熱伝達を可能にしながら、蒸気が十分な高速度で蒸発器から吸収器へ流動できるようにすることが好適である。開口の好適な直径は、使用する断熱材の種類に依存することになるが、インスタイル(INSITI)などの材料と冷却液として水を使用するとき、約1.6mm(1/16インチ)～約4.8mm(3/16インチ)など、約0.8mm(1/32インチ)～約6.4mm(1/4インチ)であることがわかっている。好適には、開口の長さと開口の直径の比は、特に、断熱材としてインスタイルを、冷却剤として水を用いるとき、約50:1から約4:1、より好適には約25:1から4:1である。任意に、開口の平均直径は、液体入口からの距離が長くなると、増加するかもしれない。また、開放面積(つまり、開口が占める面積)は好適には、断熱材の全表面積の約5%から約15%のように、少なくとも約1%である。

10

#### 【0084】

温度変化に反応するバイメタル片など、蒸気通路を通る蒸気流を制限する他の手段を使用してもよい。蒸気通路を通る蒸気流を制限する他の手段を利用できる。

#### 【0085】

吸収器は、冷却液から蒸気を吸収し、保持するようにした吸収材を有する。つまり、吸収材は、液体から形成される蒸気を吸収及び/又は吸着できなければならない。例えば、蒸気透過性ポーチ中に吸収材を含めることができる。吸収材が機能する機構は、吸着と吸収の組み合わせにしてもよく、本明細書に使用されるように、用語、吸収する、吸収性、吸収その他は、液体が保持される実際の機構に関わりなく、液体の保持をいう。吸収材は、気化液の全てを吸収するような性質及び量が好ましい。

20

#### 【0086】

冷却液が水を含むとき、吸収材は、乾燥剤を含有してもよい。吸収速度を高めるため、乾燥剤は、吸収器中へ導入する前に作動することができる。作動方法は、乾燥剤を加熱して水分及び/又は任意の非凝縮性気体を除去するような技術を含むことができる。液体が水のとき、乾燥剤は、好適には3.8mmHg(10mbar)の圧力でその液体重量の少なくとも約20%、より好適には3.8mmHg(10mbar)の圧力で少なくとも約50重量%、さらに好適には3.8mmHg(10mbar)の圧力で少なくとも約75重量%を吸収する。

30

#### 【0087】

また、好適乾燥剤は、10%の相対湿度でその水重量の少なくとも約20%を吸収し、50%の相対湿度と周囲温度でその水重量の少なくとも約40%を吸収することになる。さらに好適には、乾燥剤は、10%の相対湿度でその重量の少なくとも40%を吸収し、50%の相対湿度でその重量の60%を吸収することになる。さらに好適には、乾燥剤は、10%の相対湿度でその重量の少なくとも約50%を吸収し、50%の相対湿度でその重量の少なくとも約80%を吸収することになる。

30

#### 【0088】

適切な乾燥剤としては、ゼオライト類、酸化バリウム、活性アルミナ、シリカゲル、グリセリン、過塩素酸マグネシウム、硫酸カルシウム、酸化カルシウム、活性炭素、塩化カルシウム、アルミナゲル、水素化カルシウム、無水リン酸、リン酸、水酸化カリウム、硫酸ナトリウム及びベントナイト粘土が含まれる。

40

#### 【0089】

本発明による特に好適な乾燥剤は、表面修飾多孔性材である。多孔性材は、活性炭素又はシリカのような材料とすることができます。多孔性材は、好適には少なくとも約0.8cc/gの孔体積、及び約1nm～約100nmの平均孔サイズを有する。表面修飾は、塩化カルシウム、塩化リチウム、臭化リチウム、塩化マグネシウム、硝酸カルシウム、フッ化カリウムその他からなる部類から選択した金属塩のような一種以上の吸収剤による多孔性材の含浸を含めることができる。好適には、塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)などの金属塩は、環境に適合する塩である。多孔性支持材は、金属塩の約20～約80重量%で負荷することが好適であり、より好適には金属塩の約40～約60重量%で取り込まれ、好適に

50

はペレット型にし、乾燥剤粒子間に蒸気通路を提供する。そのような乾燥剤組成物は、米国特許出願第09/691,371号に詳細に記載されており、これらは、この出願と同じ人の所有であり、参照により全体を本明細書に組み込むものとする。

#### 【0090】

図15は、種々の蒸気圧でシリカゲルと比較して、24で水を吸収するこの発明に従う好適乾燥剤の最大容量を示す。図15に示す表面修飾乾燥剤は、表面修飾炭素である。その乾燥剤は、活性炭素に1:1の質量比(つまり、50重量%塩化リチウム)で含浸させた塩化リチウムを含む活性炭素から形成する。乾燥剤を組立てるため、塩化リチウム塩を水に溶解し、乾燥活性炭素を溶液に加える。溶液を活性炭素中に吸収させた後、乾燥し、塩化リチウムを含浸させた活性炭素を残す。必要であれば、処理を繰り返し、塩化リチウムの負荷を増やすことができる。10

#### 【0091】

この乾燥剤は、シリカゲルと比較して、実質的に高い水吸収能力をもつことがわかる。このような高い吸収能力をもつ乾燥剤組成物を使用することにより、吸着式冷却装置に高い冷却密度を提供できるようにし、それによって、ゲルパック及び類似の冷却容器と比較して容器に関連する輸送費用を下げることができる。

#### 【0092】

また、吸収器は、乾燥剤粒子中に蒸気経路を提供するモノリス、又は構造体を含むことができる。例えば、乾燥剤粒子のサイズの少なくとも5倍~10倍のサイズを有する大きな不活性粒子を乾燥剤中に分散させて、そのような蒸気経路を提供することができる。また、金属スクリーン、ガラス纖維メッシュ(例えば、コネチカット州 マンチェスター、ライドール(Lyda11)社のマニグラス(MANNIGLASS))又はプラスチック格子などの格子様構造体を吸収器中に配置して蒸気経路を提供することができる。吸収器中に蒸気経路を提供することにより、乾燥剤の吸収速度を増加させることができる。20

#### 【0093】

この発明による有用なさらに別の実施形態は、吸収器内に分散させる高熱伝導度材の使用である。蒸発器から蒸気を吸収する目的で、乾燥剤の使用が好適であるが、通常、このような乾燥剤もまた、比較的低い熱伝導度を有する。結果として、乾燥剤は、より高い熱伝導度材よりも低い速度で発生した熱を放散する。吸収器中の熱放散速度を減らすため、高熱伝導度材を吸収器に付加することができる。これにより、吸収器の熱放散効率が増加することになり、従って、吸着式冷却装置の効率が増加する。30

#### 【0094】

この実施形態に従って、高熱伝導度材は、ある意味では、乾燥剤と接触する表面積を最大にし、同時に蒸気が乾燥剤に到達できるように、吸収器のすみずみに分散させることができる。結果として、好適な高熱伝導度材に、粒子材か金属ウールのような纖維性材が含まれる。乾燥剤と高熱伝導度材の容量比もまた、重要な考慮すべき事柄であり、吸収器(乾燥剤+高熱伝導度材)の約95容量%から65容量%を乾燥剤が占めるべきであり、吸収器容量の約5容量%から35容量%を高熱伝導度材が占めるべきであることがわかっている。乾燥剤と高熱伝導度材の1好適容量比は、約100:1から約10:1である。40

#### 【0095】

図16は、本発明による有用な吸収器の一実施形態の断面を示す。吸収器1600は、蒸気透過性バッグ1606内に閉じ込めた乾燥剤1602と高熱伝導度粒子材1604を有する。蒸気透過性バッグ1606を通って吸収器1600に入る蒸気は、乾燥剤1602により吸収され、それによって熱が発生する。発生した熱は、熱伝導を介して粒子材1604へ通過し、粒子材は、次に、熱を吸収器1600の外部へ移し、それにより、吸収器の熱効率が増加する。

#### 【0096】

図17は、本発明による有用な吸収器のさらに別の実施形態の断面を示す。吸収器1700は、蒸気透過性バッグ1706中に封入された乾燥剤1702及び金属ウール1704などの纖維性材を有する。蒸気透過性バッグ1706から吸収器1700に入る蒸気は、50

乾燥剤 1702 により吸収されることによって熱が発生する。発生した熱は、熱伝導を介して、金属ウール 1704 へ通過することになり、次に、金属ウールは、熱を吸収器 1700 の外部へ渡し、それによって、吸収器の熱効率が増加する。この構造体は、金属ウールを引き伸ばし、乾燥剤をウール中に注ぐことにより形成し得る。

#### 【0097】

好適には、高熱伝導度材は、少なくとも約  $1 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{k}$  の熱伝導度を有し、 $20 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{k}$  以上になることがある。この発明のこの実施形態による高熱伝導度材として有用な粒子材としては、黒鉛、纖維性炭素、窒化ホウ素 (BN)、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、銅、アルミニウム及びその混合物が含まれる。この実施形態に従って有用な金属ウールに、銅、低炭素鋼、ステンレス鋼、青銅、黄銅、アルミニウムとその合金及びその混合物から製造したもののが含まれる。10

#### 【0098】

また、吸収器に熱放散フィンか類似の構造体を吸収器の上面上に提供し、吸収器からの熱放散を高めることも可能である。

#### 【0099】

この発明の一実施形態による多段式吸着式冷却装置を提供し、高い冷却能力を提供する。多段式吸着式冷却装置は、0 以下のような非常に低温で維持しなければならない容器中で使用する場合、特に有用である。

#### 【0100】

液体の水が気化するとき、水の温度の関数である水の平衡蒸気圧が存在する。輸送容器の異なる用途では、容器内を所望の温度に維持するため、異なる液温が必要になる。例えば、水温は、2 ~ 8 の容器には 10 未満が望まれ、冷凍製品には 0 未満が望まれる。これらの異なる温度の平衡水蒸気圧を図 5 に示す。温度が増加すると、平衡蒸気圧もまた増加する。20

#### 【0101】

乾燥剤の最大容量もまた、水蒸気圧に依存する。詳細には、蒸気圧が増加すると（例えば、温度の増加と共に）、水を吸収する乾燥剤の最大容量もまた増加する。このように、乾燥剤の最大容量もまた、水温に依存する。これは、三つの異なる温度について図 18 に示す。蒸発器と乾燥剤間に大きな温度差が必要とされるなら（例えば、非常に低い蒸発器温度が必要とされる）、乾燥剤の吸収容量は比較的低くなることが、実際の結果である。30

#### 【0102】

本発明の一実施形態による、多段式吸着式冷却装置を利用して、この問題を検討する。多段式吸着式冷却装置において、二つの蒸発器を用いる。その第一蒸発器は、製品用空洞を冷却し、第二蒸発器は、第一蒸発器と関連する乾燥剤床を冷却する。従って、第一蒸発器と最高温乾燥剤床間の温度差を二倍にするのが効果的である。

#### 【0103】

この発明に従う多段式吸着式冷却装置の略図を図 19 に示す。第一蒸発器 1900 を利用し、冷却面により冷却を提供する。蒸気通路 1902 は、乾燥剤を含む第一吸収器 1904 に蒸気を提供する。第一吸収器 1904 が、蒸気の吸収により熱を発生すると、蒸発器 1906 を含む第二冷却器が作動され、第一吸収器 1904 中の乾燥剤を冷却する。これにより、第一吸収器 1904 が第一蒸発器 1900 からより多くの蒸気を捕獲できるようになる。第二蒸気通路 1908 は、第二蒸発器 1906 を第二吸収器 1910 と連結する。40

#### 【0104】

多段式冷却装置の効率の増加を示すため、1 kg の水が約  $630 \text{ W} \cdot \text{hr}$  の冷却を提供すると仮定する。乾燥剤が乾燥剤 kg 当り、1 kg の水を吸収し、気化熱の 120 % の吸着熱をもつなら、10 W の冷却用に設計された単段式吸着式冷却器は、63 時間の冷却を提供し、2 kg の重さになり、12 W の熱を防ぐ必要がある。同じ冷却器容量をもつが、高温側と低温側間の温度差の二倍で運転する二段式冷却器では、総計  $2.2 \text{ kg}$  の水と  $2.2 \text{ kg}$  の乾燥剤が必要となり、冷却器は、14.4 W の熱を防ぐ必要がある。このように50

、液体と乾燥剤の質量を許容可能な程度に小さく増加させることにより、冷却容量を大きく増加させることができ、長期間、非常に低温（例えば、0℃より下）を維持するのに有用になるだろう。

#### 【0105】

図19に示す二段式冷却器を三段以上に簡単に延長できることはわかるであろう。それぞれの延長段階で、所与量の冷却に発生する熱量が減少し、冷却剤と吸収剤の両方の質量と容量が増加する。

#### 【0106】

また、この発明は、温度制御輸送容器を形成するため、輸送容器内への吸着式冷却装置の組み込みに関する。前述の説明は、吸着式冷却装置の特定の好適なデザインを示すが、この発明の輸送容器は、これに限定するものではない。以下の説明は、この発明に従う種々の温度制御輸送容器の例を示す。この発明は、これらの例証実施形態を参照にして説明するが、この発明は、これらの特定の実施形態に限定するものではないことはわかるであろう。

#### 【0107】

通常、この発明に従う冷却輸送容器は、製品用空洞と吸着式冷却装置を含む。その吸着式冷却装置の蒸発器は、製品用空洞を冷却するようにしてある。好適には、吸収器中で発生する熱を製品用空洞の外側に放散し、利用可能な冷却時間を最大にする。

#### 【0108】

例えば、本発明による輸送容器内に組み込んだ吸着式冷却装置を図20に示す。事実上、長方形型の箱として示すが、円筒状容器などのような他の形態の容器もまた、利用できることはわかるであろう。事実上、図1, 2に関して記載のような吸着式冷却装置を含む温度制御輸送容器2000を図20に示す。蒸発器2008の冷却面2020は、製品用空洞2030と熱伝達する。製品2032は、断熱挿入体2034の上部、底部及び側面の壁により規定される空洞2030内に配置してある。好適実施形態において、製品用空洞を規定する断熱壁は、好適には、少なくとも約 $1\text{K}\cdot\text{m}^2/\text{W}$ 、より好適には少なくとも約 $2\text{K}\cdot\text{m}^2/\text{W}$ の熱抵抗を有する。しかし、このような高断熱壁は本発明の全ての用途に必要なわけではない。

#### 【0109】

適宜、断熱挿入体2034を段ボール箱などの外部容器2036内に配置してもよい。液体を吸収すると発熱する吸収器2022は、熱が外部環境に放散されるように、外部容器2036の外部と熱伝達して配置することができる。代替手段として、吸収器は、断熱挿入体2034の外側及び外部容器2036内に配置し得る。吸収器2022を外部容器2036内に配置するなら、スロット又は穿孔のような換気手段を外部容器2036に提供し、熱の放散を促進し得る。さらに、吸収器2022は外部容器2036の上部と直接接触していないことが好適である。何故なら、接触により、吸収器からの熱放散が制限され得るからである。外部容器は、吸収器と隣接する側面上に二つだけ上部フラップ（四つのフラップと対照的に）を設け、厚さを減らし、熱放散を高めることができる。とにかく、吸収器2022で発生した熱を製品用空洞2030から断熱し、製品用空洞2030が、十分な期間、十分な低温を維持できるようにすることが好適である。また、流路か突出物2040を製品用空洞内に提供し、冷却空気の循環を高めることができる。

#### 【0110】

また、冷却器の作動を操作可能である旨を使用者に表示するための機構が設けられてもよい。例えば、示温インキ片2038を吸収器か蒸発器上に設けることによって、インキは、温度変化に応じて変色し得る。さらに、硬質板（例えば、ガラス繊維、プラスチック、ダンボール、チップ板か金属板）を吸収器上に配置し、輸送容器の使用前か使用中の冷却装置の偶発的穿孔を防止することができる。

#### 【0111】

断熱壁の好適材料は、輸送される製品の相対的価値及び製品に関連した冷却必要条件など、輸送容器の用途に依存することになる。一実施形態において、断熱壁材は、約0.04

10

20

30

40

50

W / m · k 以下など、約 0 . 0 5 W / m · k 以下の熱伝導度を有する。表 2 に利用可能な四つの材料、即ちダンボール、発泡ポリスチレン（E P S）、ポリウレタン、及び真空断熱パネル（V I P）の特性を要約する。

## 【 0 1 1 2 】

## 【 表 2 】

(表 2) 断熱材の例

材料	熱伝導度 (W/m · K)	再生性	成形性	相対コスト
ダンボール	~0. 0 5	高	あり	低
E P S	0. 0 3 5	中	あり	低
ポリウレタン	0. 0 2 5	困難	あり	中
V I P	<0. 0 0 6	一様でない	なし	非常に高い

10

例えば、断熱容器及び／又は挿入体 2 0 3 4 は、側壁材として E S P を含んでいてもよい。その製品 2 0 3 2 は、コストの増加に敏感な比較的低価値の商品である。E S P は、低成本で種々の形状に容易く形成できる利点を有する。しかし、十分な断熱を保証するため、通常、比較的厚い E P S 量を使用する。さらに、E P S の使用に関する環境上の懸念がある。

20

## 【 0 1 1 3 】

V I P は、非常に低い熱伝導度をもつので、例えば、E P S より薄い断面で利用することができる。しかし、V I P は、比較的コストが高く、通常、医薬品及び医学検体のような高価値商品に使用されるだろう。

20

## 【 0 1 1 4 】

さらに、発泡ポリエチレン、発泡ポリプロピレン、繊維板及び非ダンボールなどの他の断熱材を使用し得る。ガス充填断熱性材も使用することができる。その場合、気体非透過性ポーチに不活性気体を充填し、断熱を提供し、製品を隔離する。このような気体充填断熱材の例は、ウェーダー（W e d e r）による米国特許第 6 , 3 4 1 , 4 7 5 号及び第 6 , 2 5 0 , 4 6 7 号、及びファロ（P h a r o）による米国特許第 5 , 2 7 2 , 8 5 6 号に示される。これらは、参照により、本明細書にその全体を組み込むものとする。

30

## 【 0 1 1 5 】

二つ以上の断熱材を組み合わせて利用できることもわかるであろう。例えば、V I P を貨物領域の薄い領域に利用し、反対側に E S P を用いることができるであろう。図 2 1 は、この発明の実施形態による断熱輸送容器挿入体の断面図を示す。断熱輸送容器挿入体 2 1 0 0 は、挿入体の向かい側に真空断熱パネル 2 1 0 2 , 2 1 0 4 を有することによって、製品用空洞 2 1 1 2 内のスペース容積を最大にする。底部断熱体 2 1 0 6 は、発泡ポリスチレンから組立てる。上部断熱体 2 1 0 8 もまた、発泡ポリスチレンから組立て、製品用空洞 2 1 1 2 内を低温に維持する吸着式冷却装置 2 1 1 0 を有する。

40

## 【 0 1 1 6 】

この発明の一実施形態による吸着式冷却装置は使い捨て式である。つまり、吸着式冷却装置は、使用後、廃棄可能である。代替手段として、吸着式冷却装置は、部分的又は完全に可能とし得る。吸着式冷却装置を再生利用するため、吸収器中の乾燥剤を再生、又は交換しなければならない。乾燥剤の再生は、乾燥剤を乾燥するか、乾燥剤を真空にさらすか、その両方により、乾燥剤から液体を除去する必要がある。さらに、別の冷却液を次回に使用するため、吸着式冷却装置に提供しなければならない。

## 【 0 1 1 7 】

乾燥剤は、装置から乾燥剤を除去するか、乾燥剤をその場で再生することにより、再生可能である。例えば、吸着式冷却装置全体を製造業者に戻すことができ、そこで、装置を分

50

解し、乾燥剤を除去し、新しい冷却装置で使用するため、再生する。代替手段として、吸収器は、着脱自在な吸着装置部品として設計することができる。上記に記載のように、次にこの部品を戻し、乾燥剤を除去し、再生し得る。次ぎに、再生した乾燥剤を新しい乾燥剤パックに入れ、包装し、現存の装置内に配置することができる。さらに別の実施形態に従って、吸収器は、硬質容器内などに包装でき、そして吸収器中の弁を開き、吸収器全体をオープンか真空下に置くことにより、その場で再生することができる。また、一体型加熱ユニットに吸収器を設けることができるであろう。それによって、加熱ユニットを作動し、乾燥剤をその場で再生し得る。

#### 【0118】

図22は、この発明のさらに別の実施形態を示す。その冷却装置の冷却容量は、二つの吸収器を利用することにより高められる。具体的には、図22は、蒸発器2202及び吸収器2204と2206を含む吸着式冷却装置を含む輸送容器2200を示す。吸収器2204, 2206は、蒸気通路2208, 2210により、蒸発器2202と連結する。

#### 【0119】

蒸発器は、断熱挿入体2212により規定される空洞内に配置する。吸収器2204, 2206は、断熱挿入体2212の外部部分に配置する。挿入体全体は、輸送のため、ダンボール箱のような外部容器2214に任意に配置することができる。上記に記載のように、外部箱に換気手段を設け、吸収器2204, 2206から熱を放散し易くする。

#### 【0120】

図23は、この発明による吸着式冷却装置及び輸送容器のさらに別の実施形態を示す。吸着式冷却装置2300は、高いアスペクト比を有した、小包の冷却に有用な平形デザインである。液体貯蔵器2310は、液体コンジット2316から蒸発器2308へ水を提供する。次ぎに、水蒸気は、蒸気通路2304から吸収器2302へ通過する。組立て体全体を金属化ポリエステルフィルムのような蒸気非透過性フィルム内に密封することができる。使用時、吸収器2302は、蒸発器2308から断熱し、冷却すべき品目を蒸発器2308の大きな冷却面と隣接して配置する。蒸発器2308の対向面を断熱し、冷却作用を最大にすることができる。次ぎに、冷却装置2300を製品が蒸発器2308と隣接し、断熱部品(例示なし)によるなど、吸収器2302から断熱されるように、輸送容器2312内に配置する。

#### 【0121】

図24は、図20に示す容器と類似した温度制御輸送容器2400を示す。二つの吸着式冷却容器2402, 2404を利用して、総冷却容量を増加させる。複合冷却装置を利用して、さらに製品用空洞内の温度を低下させ得、及び/又は複合冷却装置を用いて、製品用空洞に冷却を提供し得る時間を増加させ得る。冷却装置を同時に作動し、空洞内の温度を下げることができ、あるいは装置を逐次的に作動し、冷却時間を増加させることができる。

#### 【0122】

図25は、この発明のさらに別の実施形態の斜視図を示す。その輸送容器2500は、空洞を画定し、空洞内への製品の収容に適した底部容器部分2502を有する。容器は、底部部分2502と組み合わさって、容器2500の上部壁を形成する上部部分2504を有する。上部部分は、底部部分2502から自在に脱着可能、又は底部部分2502に蝶番で取り付け得る。吸着式冷却装置2506は、上部部分2504に配置し、容器2500の内部を冷却するようにしてある。好適には、吸着式冷却装置2506は、吸収器部分が上部部分2504の上面とほぼ平面となるように配置する。吸着式冷却装置2506は、容器から離れた使用者に提供することができる。その冷却装置は、使用の直前に容器内に挿入する。

#### 【0123】

類似の実施形態を図26に示す。この実施形態において、上部部分2604は、複数の穿孔切抜き、例えば、切抜き2608, 2610を有する。切抜きは、容器の上部部分に、冷却装置2612, 2614などの吸着式冷却装置を収容し、支持することに適する。こ

10

20

30

40

50

のように、任意の数の冷却装置（例えば、1から4）を様々な形態をもつ容器に関連するコストを付加することなく、容器の予想冷却要求量に依存して選択することができる。使用者は、簡単に冷却要求量を計算し、それに応じて冷却装置の数を選択することができる。

【0124】

図27は、この発明の実施形態を示す。平形で弾性の冷却装置を一つの連続性側壁を有した円筒状輸送容器中に配置してある。冷却装置は、容器の外部と面して配置した吸収器部分2704及び容器の中央部分（その中に配置した製品を冷却する）と隣接して配置した気化部分2702（つまり、冷却面）を含む。

【0125】

また、この発明による吸着式冷却装置を平形の郵便封筒内など、他の容器に配置できることも可能である。例えば、吸着装置は、温度感受性製品を運搬するようにした封筒内に配置することができる。次ぎに、製品を消費者に輸送できるか、又は消費者は、その製品を購入し、温度制御封筒に入れて製品を家に持ち帰ることができる。

【0126】

表3は、従来技術と比較した、本発明の吸着式冷却装置の冷却性能を示す。

【0127】

【表3】

（表3）冷却選択肢

冷却機構	公称温度（°C）	エネルギー／質量 (W・hr/kg)	エネルギー／容量 (kW・hr/m³)
氷／ゲルパック*	0	92	92
ドライアイス*	-78	208	175
液体窒素*	-196	55	44
相変化材料*	一様でない	30~70	30~60
吸着冷却	-20~+20	180~315	145~250

\*従来技術

10

20

30

最適冷却性能については、低輸送コストの合理的な質量と容積を維持しながら、エネルギー密度値（エネルギー／質量とエネルギー／容積）を可能な限り高くすることが望ましい。表3に示すように、氷／ゲルパックは、比較的低コストだが、エネルギー密度値は、比較的低い。従って、輸送容器を冷却するのに大きな質量と容量の氷／ゲルパックが必要になる。

【0128】

同様に、液体窒素と相変化材料もまた、非常に低いエネルギー密度をもつ。ドライアイスは、より高いエネルギー密度をもつが、ドライアイスは、危険であると考えられ、航空貨物便に許容される材料ではない。

【0129】

この発明による吸着冷却は、-20から+20の有用な冷却範囲を提供し、高エネルギー密度をもつ。吸着式冷却器に列挙されたエネルギー密度値は、50重量%~200重量%の乾燥剤吸収容量及び液体と乾燥剤の総量に基づく総質量か容量に基づく。実際値は、乾燥剤力と包装形態に依存することになる。好適には、質量エネルギー密度は、少なくとも約100W・hr/kg、より好適には少なくとも約180W・hr/kgである。さらに、容量エネルギー密度は、少なくとも約80kW・hr/m³、より好ましくは少なくとも約150kW・hr/m³である。場合によっては、冷却装置を、例えば、高い冷却能力を提供するため、利用前に冷蔵庫中で冷却装置を冷却することが望ましくなるかもしれない。

【0130】

40

50

本発明の温度制御輸送容器を利用して、指定の温度より下又は範囲内に製品の温度を維持しながら、幾つかの数の製品を輸送することができる。この発明に従って好都合に輸送し得る製品としては、タンパク質性医薬品や、ワクチン及びインシュリンなどの医薬品や、菓子製品などの食品及び飲料製品や、花製品や、血液、組織、臓器、卵子及び精子などの生体試料や、半導体化学薬品や、塗料や、電子機器や、写真用フィルムや、接着剤や、化粧品など、熱に敏感な製品を含むが、これらに限定するものではない。

### 【0131】

この発明の温度制御輸送容器は、長期間、製品用空洞内を低温に維持することができる。一実施形態において、製品用空洞は、少なくとも約24時間、より好ましくは少なくとも約48時間、さらに好適には少なくとも約72時間、約8以下10の温度で維持することができる。輸送容器は、必要であれば、最大100時間か、それ以上長い期間、実際に任意の冷却要求量に適合するように組立てることができる。10

### 【0132】

#### (実施例)

#### (輸送容器)

この発明の原型温度制御輸送容器を組立てた。温度制御輸送容器は、サイズにより制限されないと考えられるが、二つの異なるサイズの吸着式冷却装置を試験した。“Aサイズ”的寸法は、178mm × 203mm × 38mm (7" × 8" × 1.5")で、“Bサイズ”的寸法は、127mm × 152mm × 32mm (5" × 6" × 1.25")であった。20

### 【0133】

吸着式冷却装置は、互いに積層した、異なる材料の層を含む。これらの層は、冷却装置の外部表面(つまり、吸収器)から容器の内部空洞と面する内部面(つまり、蒸発器の冷却面)へ順に説明する。

### 【0134】

#### A. 吸収器

吸収器を形成するため、ACCUS-SEAL 50(カリフォルニア州サンディエゴ、アキュシール社)によって密閉される多孔性バッグに乾燥剤を収容する。多孔性バッグは、スパンボンドポリエチレン材(リーメイ(ReeMay)、オールドヒッコリ、TN)から構築される。仕上がり乾燥剤バッグの寸法は、一方のシールの内部から反対側のシールの内部までを測定したとき、Aサイズの冷却器では、178mm × 203mm (7" × 8")で、“Bサイズ”的冷却器の寸法は、127mm × 152mm (5" × 6")である。バッグを平らに載置するとき、乾燥剤は、バッグ内で均質に分布する。Aサイズは、80gの乾燥剤を利用したが、Bサイズは、25gの乾燥剤を利用した。乾燥剤は、1:1の質量比で活性炭素支持体上に分散させた塩化リチウムから構成される表面修飾乾燥剤であった。乾燥剤を製造するため、塩化リチウム塩を水に溶かし、乾燥活性炭素をその溶液に加えた。溶液を乾燥し、50重量%の塩化リチウムを含浸させた活性炭素の複合乾燥剤を残す。30

### 【0135】

#### B. 断熱材(蒸気通路)

吸着式冷却装置の蒸気通路は、三つの個別の層：二層のマニグラス(MANNIGLAS S)60(コネチカット州マンチェスターライドール(Lydale)社から入手可能な不織布ガラス纖維)間に挟んだ厚さ25.4mm (1")のインスタイル板(ミシガン州ミッドランドダウケミカル社から入手可能な押し出し成形連通気泡ポリスチレン材)を有する。Aサイズの冷却器では、第一マニグラス層とインスタイル層を178mm × 203mm (7" × 8")のサイズに切断し、第二層のマニグラスを127mm × 152mm (5" × 6")のサイズに切断する。インスタイル層の中央に中心部を置く127mm × 152mm (5" × 6")領域に3.2mm (1/8")ドリルビットを用いて約1ホール/cm<sup>2</sup>(約7ホール/平方インチ)のホール密度でインスタイルを穿孔する。Bサイズの冷却器では、三つ全ての断熱板を127mm × 152mm (5" × 6")のサイズに切断する。インスタイル片を127mm × 152mm (5" × 6")の全領域上に40

10

20

30

40

50

、 $3.2\text{ mm}$  ( $1/8"$ ) ドリルビットで穿孔し、約  $1\text{ ホール}/\text{cm}^2$  (約  $7\text{ ホール}/\text{平方インチ}$ ) のホール密度になるようにする。

### 【0136】

#### C . 蒸発器

スパンボンドポリエチレン材上に積層化した発泡テトラフルオロエチレン (E T F E) フルオロカーボンポリマー (テフロン (登録商標) ) 、デュポン・ド・ヌムール社 (デラウェア州 ウィルミントン) ) からなる複合材をテトラテックス ((T e t r a t e x) 、フィースタヴィル、ペンシルバニア州) から得た。複合材は、 $1\text{ }\mu\text{m}$  の平均孔サイズをもち、バッグの形状であった。A サイズの冷却装置では、バッグの幅は  $203\text{ mm}$  ( $8"$ ) で、長さは、少なくとも  $406\text{ mm}$  ( $16"$ ) である。B サイズの冷却装置では、バッグの幅は  $127\text{ mm}$  ( $5"$ ) で、長さは、 $152\text{ mm}$  ( $6"$ ) である。バッグは、ACCUS E A L 50 を用いてシールし、バッグの内部は、ウイッキング材を含む。ウイッキング材は、キムワイプ (登録商標) EX - L (キンベリー - クラーク社、ロスウェル、ジョージア州) で、 $100\%$  処女木纖維から製造したティッシュペーパーである。ティッシュペーパーの寸法は、A サイズの装置では  $178\text{ mm} \times 203\text{ mm}$  ( $7" \times 8"$ ) 、B サイズ装置では  $127\text{ mm} \times 152\text{ mm}$  ( $5" \times 6"$ ) である。10

### 【0137】

#### D . 水貯蔵器システム

B サイズの装置では、水貯蔵器システムは、ウイッキング材の中央にテープで貼った小さな水貯蔵器を有していた。A サイズの装置では、水貯蔵器システムは、第 1 の小袋中に小さな開始水貯蔵器と大きな第 2 の小袋中に大きな水貯蔵器を有していた。これらを個別に説明する。20

### 【0138】

#### 1 . 大水貯蔵器とポーチ

##### a . 水貯蔵器

水貯蔵器バッグは、 $102\text{ mm} \times 76\text{ mm}$  ( $4" \times 3"$ ) のサイズを有する長方形の形状に切断し、シールしたプラスチック材から組立てた。そのプラスチックは、イリノイ州アディソン ロールプリント・パッケージング・プロダクトから入手可能なポリエステル - ポリエチレン材である。プラスチックバッグは、四方全てを密封し、シールバッグ中にほとんど空気をなくす。 $18\text{ ゲージ}$ 針の付いた目盛り付きシリنجを使用してバッグを充填する。一方のプラスチックから針でバッグの隅を穿孔し、シリنجからバッグに水を充填する。A サイズのバッグには  $40\text{ ml}$  の水を充填する。バッグ内にお針がある空シリنجのプランジャーを徐々に引張り、バッグ中にトラップされた空気を引き抜く。バッグ内にお針を残して、バッグ中の穿孔を ACCU - S E A L 50 上に置き、機械がバッグをシールして閉じるようにする。針は、水が穿孔から漏れないように、機械がバッグのシール中になるまで、針をバッグから除去しない。いったんバッグを完全にシールすると、バッグは非常に弾性になるので、バッグ全体をそれ以上小さなサイズにシールできなくなるまで、繰り返し再シールし、漸次的に小さなバッグを形成しなければならない。シール処理により形成された過剰の縁はどれも、トリミングして  $6.4\text{ mm}$  ( $1/4"$ ) の縁を残し、これらの縁をピンと張ったバッグに平らにテープで貼る。 $25.4\text{ mm} \times 19.1\text{ mm}$  ( $1" \times 3/4"$ ) 穿孔装置 (以下に記載) は、全貯蔵器の一方の面にテープで貼り、テープが確実に穿孔装置の先端を覆わないようにする。この装置を以下でさらに十分説明する。30

### 【0139】

#### b . フィルターを設けた大ポーチ

大水貯蔵器を一方の末端に  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  のフィルターを設けた大きな三角形ポーチ内に含めた。フィルターは、大きな  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  フィルター材片 (ミクロン・セパレーションズ インコーポレイテッド、ウェストボロ、マサチューセッツ州) から切断した。三角形のポーチの寸法は、底辺が  $178\text{ mm}$  ( $7"$ ) で両側が等しく  $152\text{ cm}$  ( $6"$ ) である。フィルターは、ACCUS E A L 50 で三角形ポーチの細い先端の一方内にシールし4050

た。大水貯蔵器をポーチの底辺付近に置いた。水を穿孔した貯蔵器からフィルターへ運ぶ流路を形成するため、長さが 203 mm (約 8") のプラスチックコードを用いた。流路を形成するため、コードを二重にし、コードの一方の末端をフィルターの下に配置した。二重コードは、貯蔵器に達し、穿孔装置の先端と接触する。最後に、大ポーチを ACCU - SEAL 50 で底辺にかけてシールすることにより仕上げた。

#### 【0140】

##### 2. 開始水貯蔵器とポーチ

###### a. 開始水貯蔵器

開始バッグを同じプラスチック材から、上記に記載の大貯蔵器と同じ方法で構築した。しかし、プラスチックバッグの初期寸法は、38 mm × 51 mm (11/2" × 2") である。この開始バッグは、10重量%のNaClと90重量%の水を含有する溶液 5 ml を含む。先に記載のように、バッグは、隙間のないようにシールした。穿孔装置を貯蔵器の一方の面にテープで接着した。

#### 【0141】

###### b. 開始水貯蔵器ポーチ

開始水貯蔵器ポーチを上記に記載の貯蔵器とポーチと同じプラスチック材から構築した。しかし、開始ポーチの形状は、ほぼ T型である。T型の上方棒は、幅が約 51 mm (約 2")、長さが 102 mm (4") であり、一方、T型の脚部は幅が約 13 mm (約 1/2")、長さが 203 mm (8") である。開始ポーチは、T型の底部から約 6.4 mm (約 1/4") にプラスチックの一方の側面から穿孔した 1 mm のホールをもつ。長さが 356 mm (14") のコードを二重にし、ポーチの底のホールを取り囲むように一方の末端を置いた。二重コードは、開始貯蔵器に達し、穿孔装置の先端と接触する。

#### 【0142】

##### 3. 穿孔装置

穿孔装置は、厚さが 0.86 mm (0.034") のアルミニウムシートから製造する。大水貯蔵器には約 25.4 mm × 19.1 mm (1" × 3/4")、小貯水蔵器には約 12.7 mm × 6.4 mm (約 1/2" × 1/4") の涙滴形で切断する。涙滴の先端は鋭く、装置を貯蔵器にテープで貼るとき、先端が貯蔵器内を押し付けるように僅かに曲がっている。

##### 4. 蒸発器への水貯蔵器システムの取り付け (A サイズのみ)

開始ポーチは、穿孔したホールのある末端がウィッキング材の中心にくるように取り付ける。開始ポーチは、最小限のテープで接着する。大きい方のポーチのフィルター末端は、縁から約 12.7 mm (約 1/2") のウィッキング材の側面 203 mm (8") に接着する。開始ポーチと大ポーチの両方は、ウィッキング材の同じ縁上を同じ方向に伸びる。ポーチと接着ウィックは、ETFE複合バッグの内部に配置する。ウィックは、複合 ETFE バッグ内に平らに置き、すべての皺を除去する。ポーチとウィッキング材を複合 ETFE バッグ内に配置してしまえば、バッグをシールする。

#### 【0143】

###### E. 冷却装置の組立て体

###### 1. B サイズの冷却装置

底部から上部へ、乾燥剤バッグの上にマニグラスを積層し、次いで INSTILL 層と残りのマニグラス層を積層することにより、冷却装置を組立てる。

#### 【0144】

複合 ETFE バッグは、水貯蔵器が外を向くように上に置く。積層成分を上記に記載のように、ポリエステル - ポリエチレン積層材から製造したプラスチックバッグ内に配置する。このバッグは、積層成分全体を含めるのに十分なサイズである。次に、バッグを 1.73 mm Hg (2.3 mbar) の圧力まで排気する。

#### 【0145】

###### 2. A サイズの冷却装置

底部から上部へ、まず、乾燥剤バッグで冷却装置を形成する。次ぎに、乾燥剤バッグの上

10

20

30

40

50

にマニグラス層、次いでインスタイル、次いで残りのマニグラス層を置く。

【0146】

複合E T F E バッグを水貯蔵器が外側を向くようにその上に置き、複合E T F E バッグ内部のウィッキング材が直接断熱体上にくるように、複合E T F E バッグを配置する。複合E T F E バッグは、断熱体の一方の末端を超えて伸びるべきである。

【0147】

積層成分を上記に記載のように、ポリエステル - ポリエチレン積層材から製造したプラスチックバッグ内に配置する。このバッグは、積層成分を含めるのに十分なサイズをもつ。次ぎに、バッグを1.73mmHg(2.3mbar)の圧力に排気する。

【0148】

F . 輸送容器

容器は、四つの側面と底部を形成するため、合わせてテープで貼った断熱材から構築した。試験すべき冷却装置を容器の上部に置き、それによって、輸送空洞を閉じ込める。

【0149】

1 . V I P 容器

例証を目的として、容器を厚さ25.4mm(1")の真空断熱パネル(VIP)から組立てた。その5片の寸法は、2片が152mm×152mm(6"×6")、2片が178mm×152mm(7"×6")及び1片が178mm×203mm(7"×8")であった。スミス(Smith)らによる米国特許第5,877,100号は、個々のVIPの組立て方に関する詳細を提供し、この特許は、参照により、本明細書に全体を組み込むものとする。

【0150】

容器の四つの側面は、二片の152mm×152mm(6"×6")と二片の178mm×152mm(7"×6")からなり、178mm×203mm(7"×8")片が箱の底部を形成する。これらの片は、四つの側面が底部と垂直になり、側面が底部の縁を超えて垂れ下がらないように合わせて取り付ける。テープを用いて、全ての片を互いに固定し、片間の継ぎ目もすべて覆うようにする。仕上がり容器の内部空洞は、幅127mm×長さ152mm×深さ152mm(5"×6"×6")である。

【0151】

2 . E P S 容器

厚さ25.4mm(1")のEPS(発泡ポリスチレン)材から構成される容器をVIP容器と同様の方法で組立てた。ただし、片の寸法は、以下の通りである。二片が152mm×152mm(6"×6")、二片が178mm×152mm(7"×6")、二片が229mm×254mm(9"×10")、二片が203mm×152mm(8"×6")及び二片が229mm×152mm(9"×6")。容器を組立てる前に、EPSの全切斷側面をテープで貼り、フォームの縁が砕けないようにする。EPS容器は、側面と底部を二重壁にする。二片の229mm×254mm(9"×10")片を積層し、箱の底部を形成し、内部壁は、合わせて取り付けた二片の152mm×152mm(6"×6")と二片の178mm×152mm(7"×6")から構成する。箱の外部壁は、内部壁の周囲に合わせて取り付けた二片の203mm×152mm(8"×6")及び二片の229mm×152mm(9"×6")から構成する。テープを用いて、全ての片を互いに固定し、片間の継ぎ目をすべて覆う。仕上がり箱の内部空洞は、幅127mm×長さ152mm×深さ152mm(5"×6"×6")である。

【0152】

冷却を開始するため、水貯蔵器を穿孔し、冷却装置を直ちに容器の上へ置く。Aサイズの冷却装置は、乾燥剤を外側に向けて、容器の上部開口上へ置く。Bサイズの冷却装置は、乾燥剤が容器の側面上部と同じ平面になるまで、容器空洞内に押し込む。両サイズに対して、冷却装置を容器に固定し、冷却装置と容器間の継ぎ目全てがテープで覆われるようにする。

【0153】

10

30

40

50

蒸発器付近の容器の内部空洞、乾燥剤の外表面及び部屋について時間の関数として温度をモニターすることにより、冷却装置の性能を試験した。それぞれの実験の前に、オメガ( Omega ) K型の熱電対( オメガ・エンジニアリング、スタンフォード、コネチカット州 )を乾燥剤の外部表面と容器の内部に取り付け、容器内の空洞の中心温度を測定するようとする。第三熱電対は、実験を実施する部屋の周囲温度を記録した。データ測定値は、B サイズの冷却装置では、30 秒ごとに、A サイズの冷却装置では、5 分ごとに記録し、水貯蔵器を穿孔する約 10 秒前に開始した。測定は、内部箱温度と乾燥剤温度がほぼ等しくなるまで続けた。

## 【 0154 】

( 実施例 1 長期冷却期間を有する冷却装置 )

10

実施例 1 は、400 g の乾燥剤と低供給水貯蔵器内に 200 ml の水を含む A サイズの冷却装置であった。この冷却装置も、1 層の変わりに二層のウッキング材を有した。冷却装置を V I P 容器中で試験し、結果を図 28 に示す。図 28 は、時間の関数として、周囲温度、乾燥剤温度及び内部基部温度を示す。

## 【 0155 】

図 28 に示すように、空洞の温度は、約 26 から約 6 に低下し、その温度は、少なくとも 48 時間は、10 を超えて上がらなかった。

## 【 0156 】

( 実施例 2 性能に及ぼす開始貯蔵器の効果 )

20

互いに同じ二つの A サイズ冷却装置( 実施例 2 A と 2 B )を組立てたが、実施例 2 A には開始液体貯蔵器がなく、実施例 2 B は開始貯蔵器を利用した。両方を V I P 容器中で試験した。実施例 2 A の結果を図 29 に示し、実施例 2 B の結果を図 30 に示す。実施例 2 B の内部空洞が、5 未満に急速な低下を示したのに対して、実施例 2 A の内部空洞は、10 より僅か下に低下したことから、開始液体貯蔵器を利用する有効性を示すことができる。

## 【 0157 】

( 実施例 3 E P S 容器対 V I P 容器 )

二つの同じ A サイズ冷却装置を組立てた。一つ( 実施例 3 A )を E P S 容器中で試験し、他方( 実施例 3 B )を V I P 容器中で試験した。実施例 3 B の結果を図 31 に示し、実施例 3 A の結果を図 32 に示す。

30

## 【 0158 】

予測通り、V I P 容器は、V I P の断熱性の改良により、より長期間にわたって低い内部空洞温度が得られた。

## 【 0159 】

( 実施例 4 異なるサイズの容器の作用 )

二つの同じ B サイズの冷却装置を組立てた。しかし、一つは、寸法が 127 mm × 152 mm × 152 mm ( 5 " × 6 " × 6 " ) の上記に記載の V I P 容器( 実施例 4 A )中で試験し、他方の冷却装置をサイズの小さな V I P 容器( 実施例 4 B )で試験した。小さい方の容器の寸法は、深さ 25.4 mm × 幅 127 mm × 長さ 152 mm ( 1 " × 5 " × 6 " ) で、厚さ 6.4 mm ( 1 / 4 " ) の V I P パネルを用いて組立てた。

40

## 【 0160 】

実施例 4 A の結果を図 33 に示し、実施例 4 B の結果を図 34 に示す。低アスペクト比をもつ容器( 実施例 4 B )は、より長期間、低温を維持した。

## 【 0161 】

( 実施例 5 異なる種類の乾燥剤 )

二つの同じ B サイズの冷却装置を組立てたが、実施例 5 A は、25 g の 1.58 mm ( 1 / 16 " ) の 13 X モレキュラーシーブ( E M サイエンス カンパニー、ギブスタウン、ニュージャージー州 )を含み、実施例 5 B ( 実施例 4 B と同じ ) は上記に記載の複合乾燥剤を含んだ。実施例 5 A の結果を図 35 に示し、実施例 5 B の結果を図 34 に示す。複合乾燥剤は、より長期間、低温を維持した。

50

## 【0162】

(実施例6 冷却装置性能に及ぼす乾燥剤型の作用)

二つの実質的に同じ温度制御輸送容器を組立てたが、実施例6Aは、ゼオライト乾燥剤(アルドリッヂ、モレキュラーシープ13X)を含み、実施例6Bは上記に記載の複合乾燥剤を含んだ。結果を図36(実施例6B)と図37(実施例6A)に示す。両乾燥剤材料は、適当な冷却を提供したが、複合乾燥剤は、幾らかより良好な結果を提供した。

## 【0163】

(実施例7 冷却装置の多様な内圧)

さらに別の組の実施例において、三つの実質的に同じ冷却装置を組立てた。ただし、各冷却装置を異なる内圧、つまり、1.7mmHg、10mmHg及び40mmHgに排気した。三つの全冷却装置は、実質的に前述の説明に従って組立て、事実的に同じ輸送容器中に置いた。結果を図38(1.7mmHg)と図39(10mmHg)及び図40(40mmHg)に示す。長期間にわたる最良の結果は、最低圧で得られた。

## 【0164】

(実施例8 多様な乾燥剤粒子サイズ)

二つの実質的に同じ温度制御輸送容器を組立てたが、実施例8Aの冷却装置は、LiCl-炭素から形成した5×10メッシュの乾燥剤ペレット(ミードウェストバコ(Mead Westvaco)NUCHAR BAX 1500)を含み、実施例8Bは、150μmから850μmの粒子サイズに挽いたLiCl-炭素から形成した10×25メッシュの乾燥剤ペレット(ミードウェストバコ NUCHAR WVA 1500)から製造した乾燥剤を含んだ。結果を図41(実施例8A)と図42(実施例8B)に示す。最良の結果は、より大きな粒子サイズをもつ乾燥剤で得られた。

## 【0165】

(実施例9 乾燥剤中の金属塩の增量)

二つの実質的に同じ温度制御輸送容器を組立てたが、実施例9Aは、60容量%の塩化リチウムを含む複合乾燥剤を備えた吸収器からなり、実施例9Bは、50容量%の塩化リチウムを含む複合乾燥剤を備えた吸収器からなった。容器を試験し、結果を図43(実施例9A)と図44(実施例9B)に示す。60容量%の塩化リチウム乾燥剤を含む温度制御輸送容器(実施例9A)は、少なくとも50時間は15より下を維持したが、他方の温度制御輸送容器は、約42時間、15より下に留まった。塩化リチウムの量を増量すると、輸送容器の寿命が増加した。

## 【0166】

(実施例10 乾燥剤への黒鉛の添加)

二つの実質的に同じ温度制御輸送容器を組立てたが、実施例10Aは、80重量%の乾燥剤と熱伝導性剤として20重量%のアスパリー グラファイト(アスパリー カーボンズインコーポレイテッド、アスパリー、ニュージャージー州)を備えた吸収器からなり、実施例10Bは、同じ乾燥剤だが、黒鉛を含まない乾燥剤を備えた吸収器からなった。結果を図45(実施例10B)と図46(実施例10A)に示す。吸収器中に黒鉛を含む冷却器は、熱伝導材を含まない冷却器よりも有用な冷却寿命が長かった。

## 【0167】

(実施例11 断熱材の多様な厚さ)

三つの実質的に同じ温度制御輸送容器を組立てた。実施例11Aは、厚さ25.4mm(1") (インスタイル)の蒸気通路を有し、実施例11Bは、厚さ38.1mmの(11/2") (インスタイル)の蒸気通路を有し、実施例11Cは、厚さ51mmの(2") (インスタイル)の蒸気通路を有していた。結果を図47(実施例11A)、図48(実施例11B)及び図49(実施例11C)に示す。最良の結果は、厚さの太い蒸気通路で得られた。

## 【0168】

この発明の種々の実施形態を詳細に述べてきたが、当業者にとって、それらの実施形態の変更及び適合化が起こり得ることは明らかである。しかし、このような変更及び適合化は

10

20

30

40

50

、この発明の精神と範囲内にあることは明らかに理解されよう。

【図面の簡単な説明】

【0169】

【図1】本発明の一実施形態による吸着式冷却装置の断面図。

【図2】本発明の一実施形態による吸着式冷却装置の断面図。

【図3】本発明の一実施形態による吸着式冷却装置の組立て分解図。

【図4a】本発明の一実施形態による吸着式冷却装置の液体貯蔵器システムの断面図。

【図4b】本発明の一実施形態による吸着式冷却装置の液体貯蔵器システムの断面図。

【図4c】本発明の一実施形態による吸着式冷却装置の液体貯蔵器システムの断面図。

【図5】温度の関数として水蒸気圧を示すグラフ。

10

【図6】本発明の一実施形態による吸着式冷却装置の液体貯蔵器システムを示す断面図。

【図7】本発明の一実施形態による吸着式冷却装置の液体貯蔵器システムを示す断面図。

【図8】本発明の一実施形態による吸着式冷却装置の液体貯蔵器システムの斜視図。

【図9】周囲温度の関数として熱負荷及び液体供給速度の変動を示すグラフ。

【図10】本発明の一実施形態による吸着式冷却装置で有用な多段式液体供給システムを示す断面図。

【図11】本発明の一実施形態による吸着式冷却装置で有用な流動制限装置を示す断面図。

。

【図12】本発明の一実施形態による吸着式冷却装置で有用な流動制限装置を示す断面図。

。

【図13】本発明の一実施形態による吸着式冷却装置で有用な蒸気通路要素の斜視図。

【図14】本発明の一実施形態による吸着式冷却装置で有用な蒸気通路要素の斜視図。

【図15】本発明において有用な二つの異なる乾燥剤の吸収容量を示すグラフ。

【図16】本発明の一実施形態による乾燥剤及び高熱伝導材を有した吸収器の断面図。

【図17】本発明の一実施形態による乾燥剤及び高熱伝導材を有した吸収器の断面図。

【図18】三つの異なる温度で蒸気圧の関数として乾燥剤の吸収容量を示すグラフ。

【図19】本発明の一実施形態による多段式吸着式冷却装置の断面図。

【図20】本発明の一実施形態による温度制御輸送容器の断面図。

【図21】本発明の一実施形態による温度制御輸送容器の断面図。

【図22】本発明の一実施形態による温度制御輸送容器の斜視図。

30

【図23】本発明の一実施形態による吸着式冷却装置の斜視図。

【図24】複数の冷却装置を利用する本発明の一実施形態による温度制御輸送容器の断面図。

【図25】本発明の一実施形態による温度制御輸送容器の斜視図。

【図26】複数の冷却装置を利用する本発明の一実施形態による温度制御輸送容器の斜視図。

【図27】円筒状輸送容器中に配置した本発明の一実施形態による吸着式冷却装置の斜視図。

【図28】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

【図29】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

【図30】本発明の一実施形態に従って時間の関数として温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を示すグラフ。

【図31】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

【図32】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

【図33】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

40

50

【図34】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

【図35】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

【図36】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

【図37】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

【図38】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

10

【図39】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

【図40】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

【図41】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

【図42】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

【図43】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

20

【図44】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

【図45】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

【図46】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

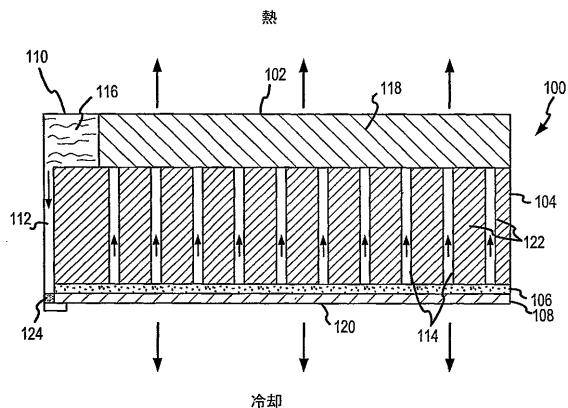
【図47】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

【図48】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

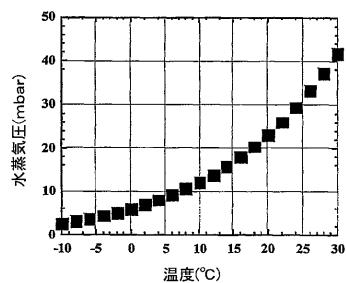
30

【図49】本発明の一実施形態による、温度制御輸送容器の乾燥剤と内部空洞の温度を時間の関数として示すグラフ。

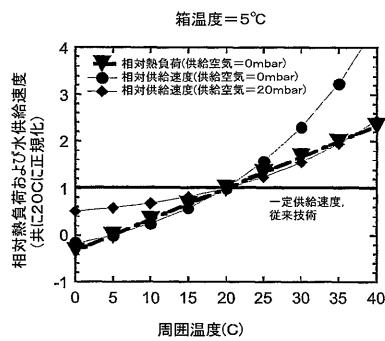
【図2】



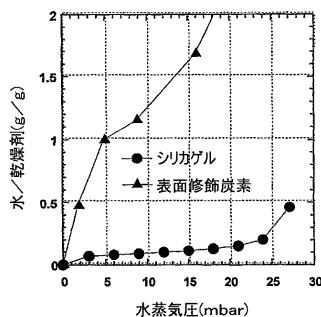
【図5】



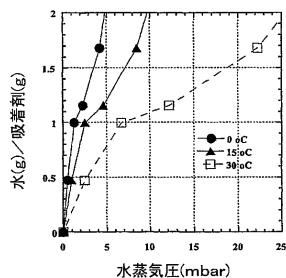
【図9】



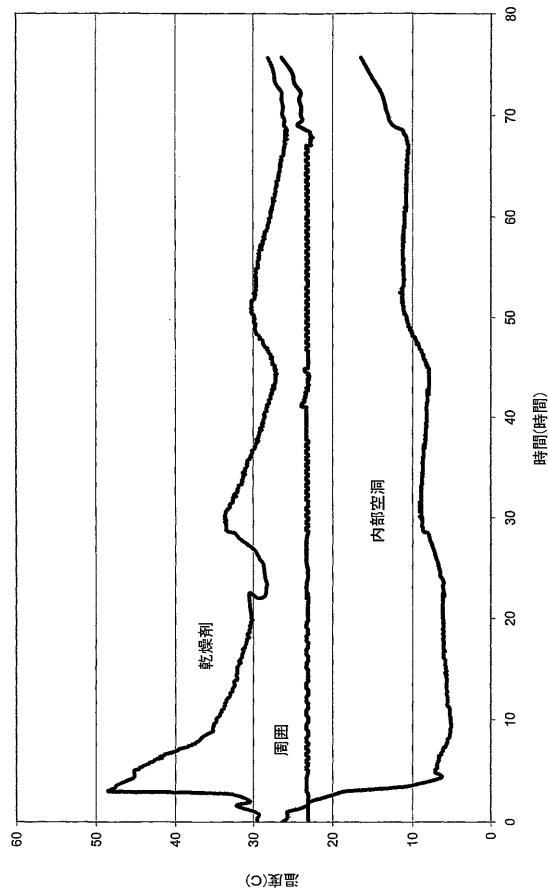
【図15】



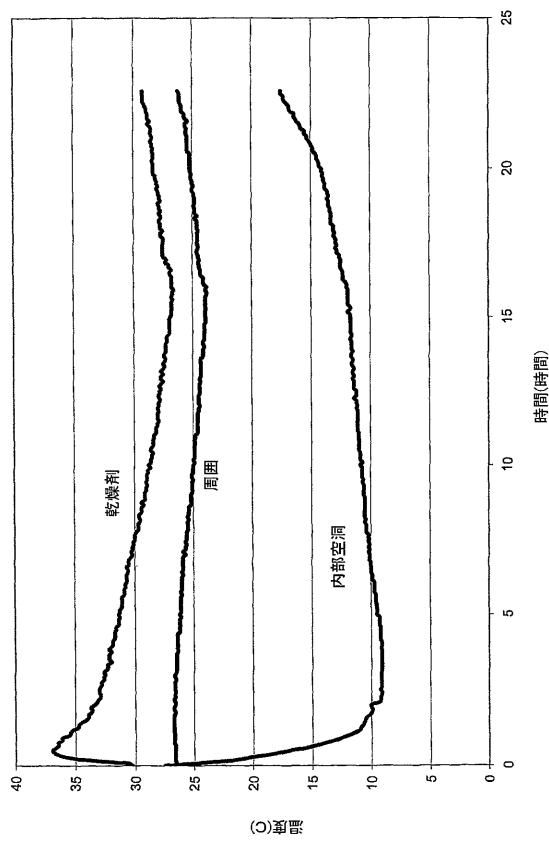
【図18】



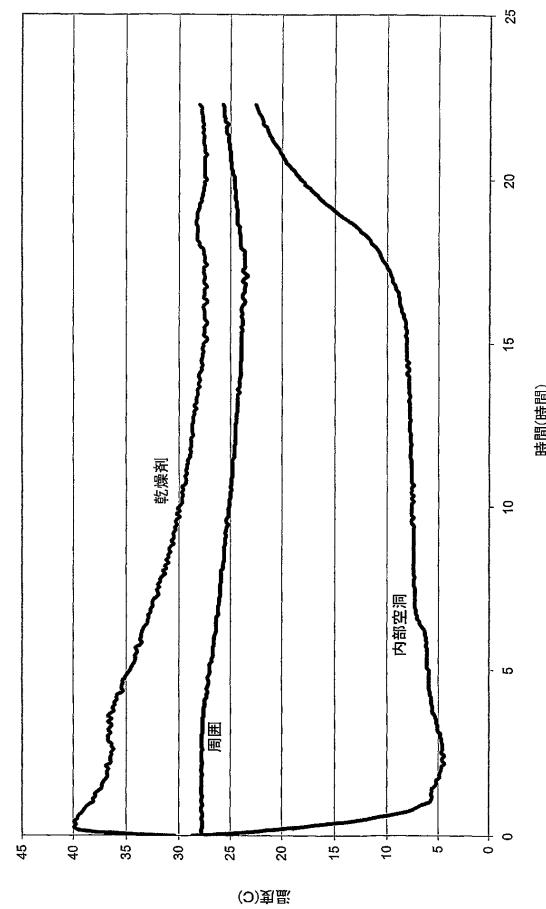
【図28】



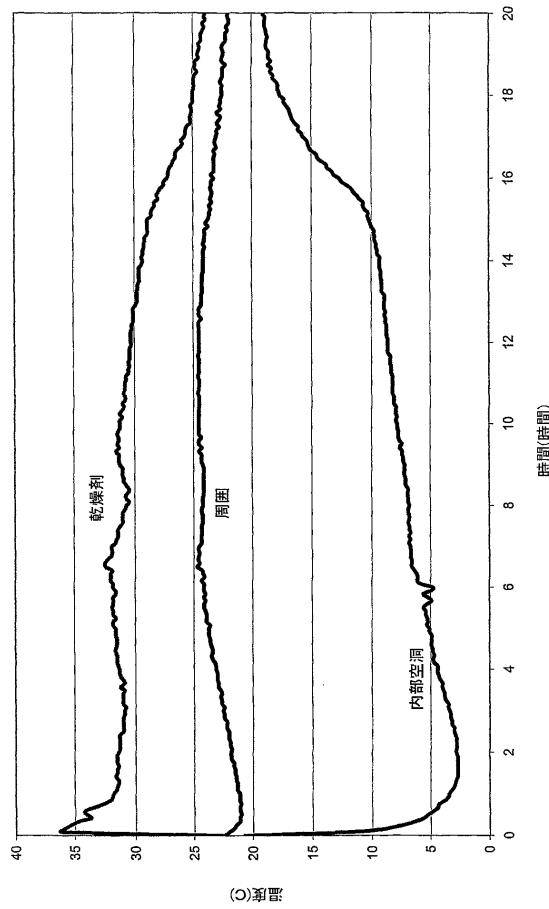
【図29】



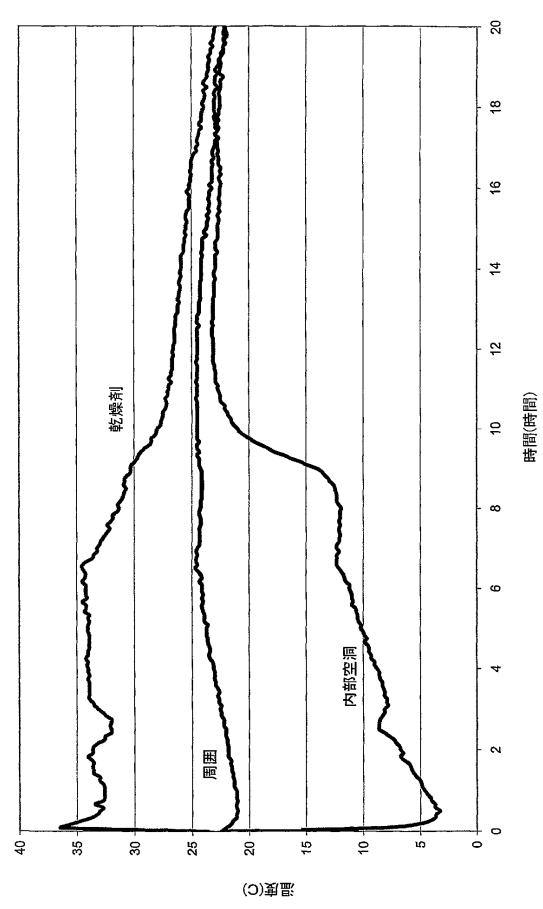
【図30】



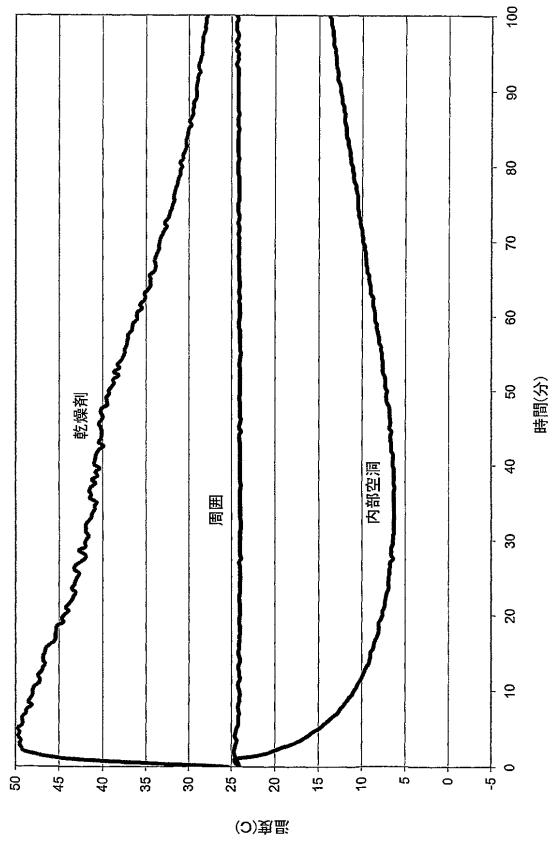
【図31】



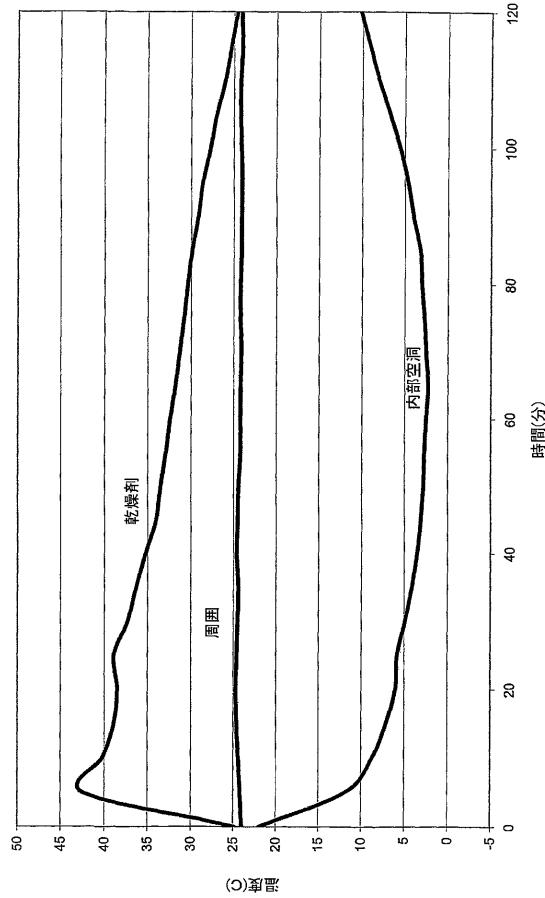
【図32】



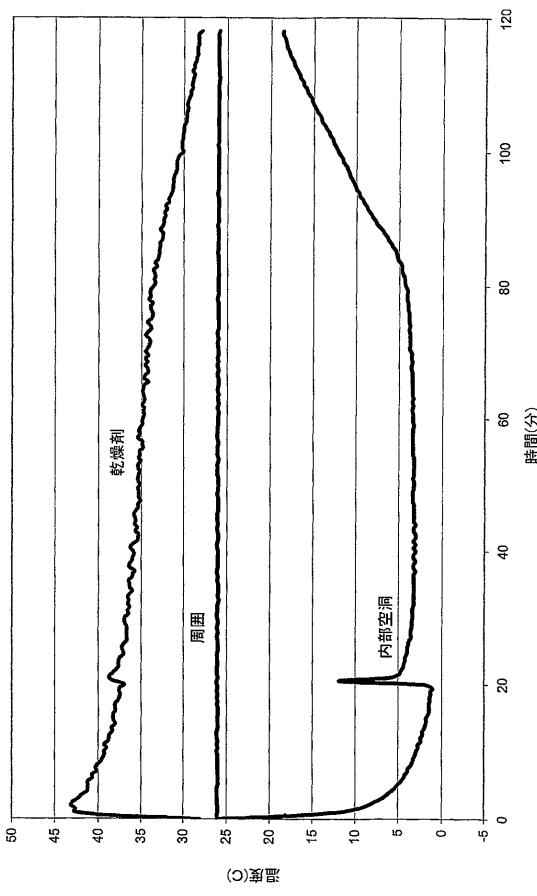
【図33】



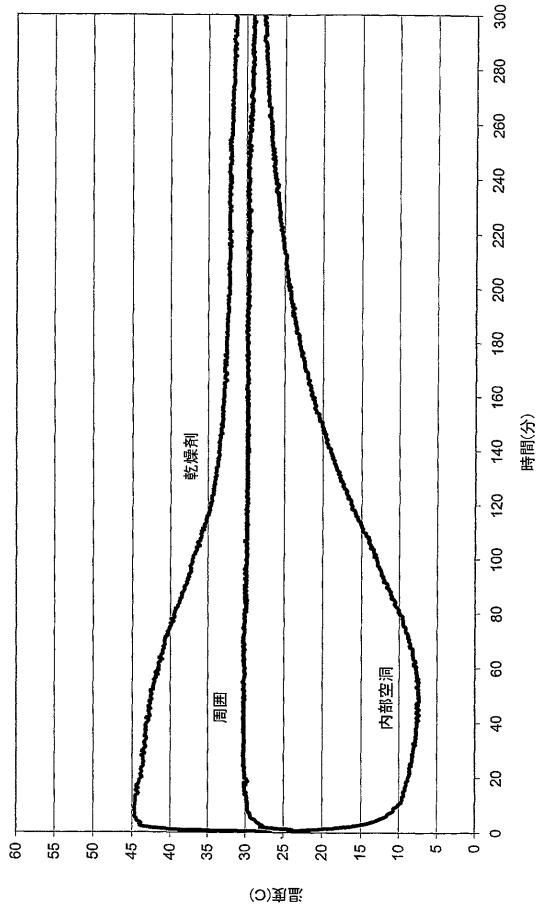
【図34】



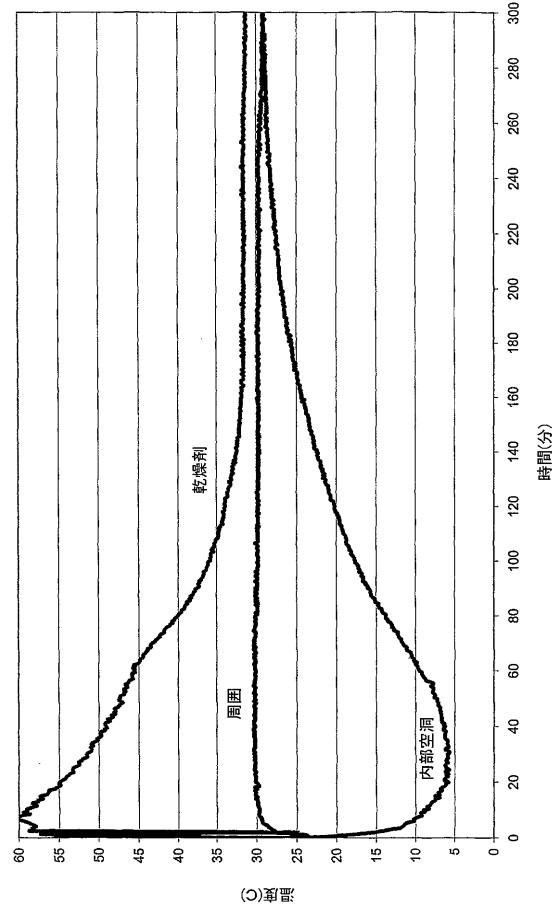
【図35】



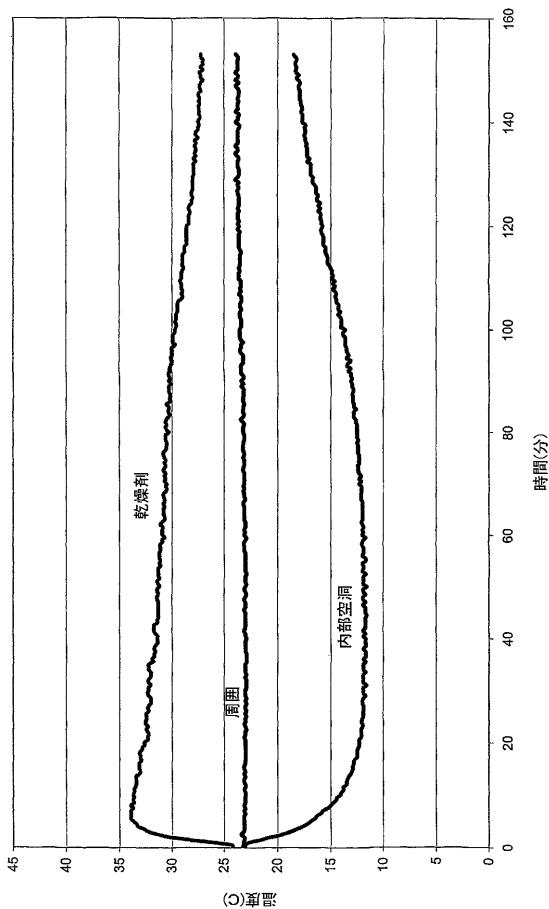
【図36】



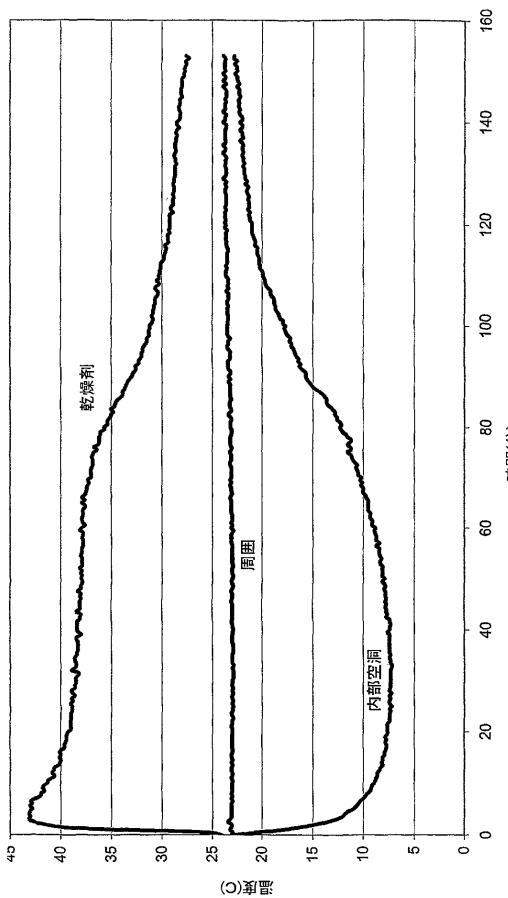
【図37】



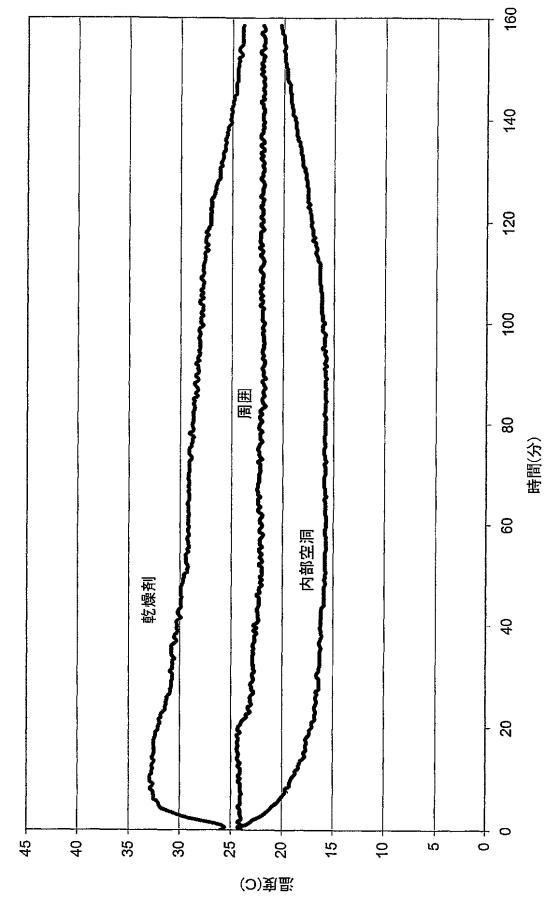
【図38】



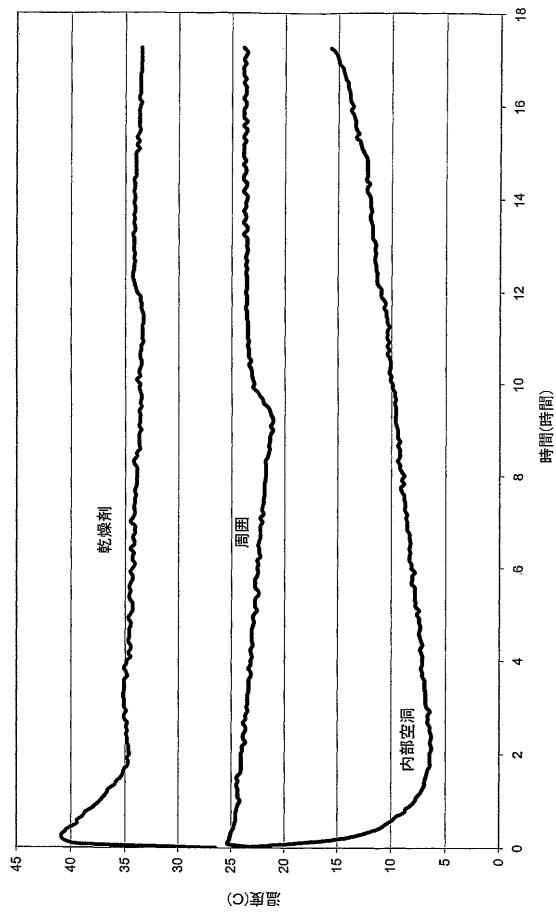
【図39】



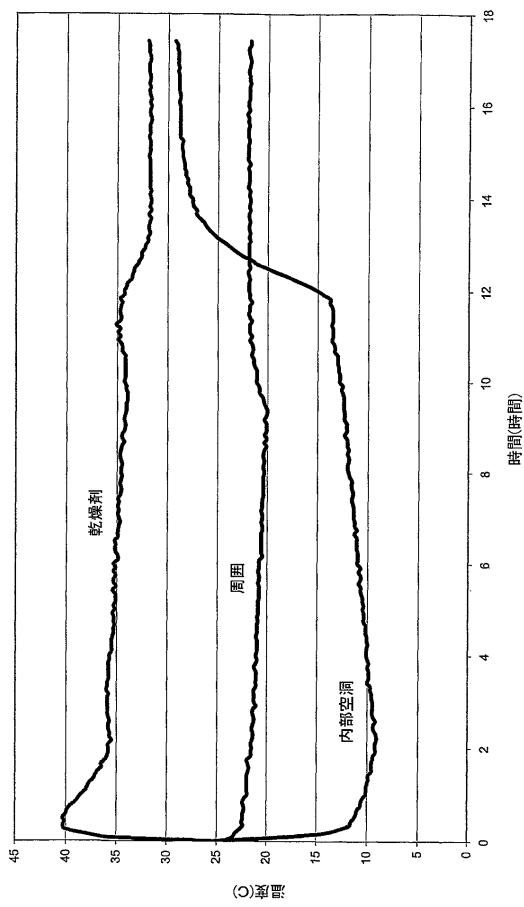
【図40】



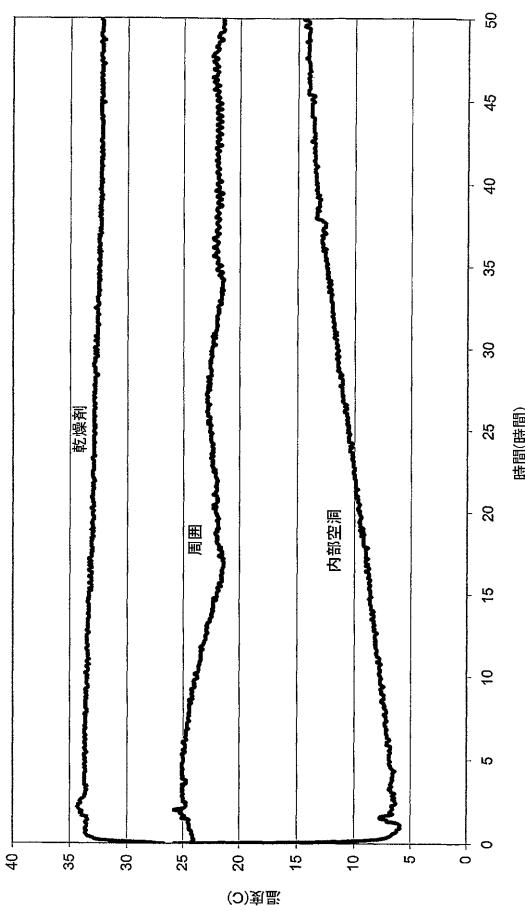
【図41】



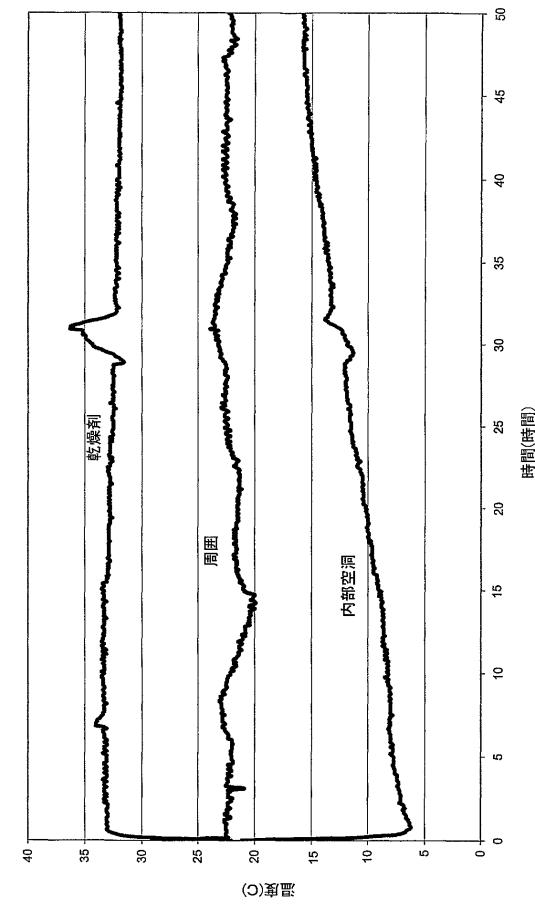
【図42】



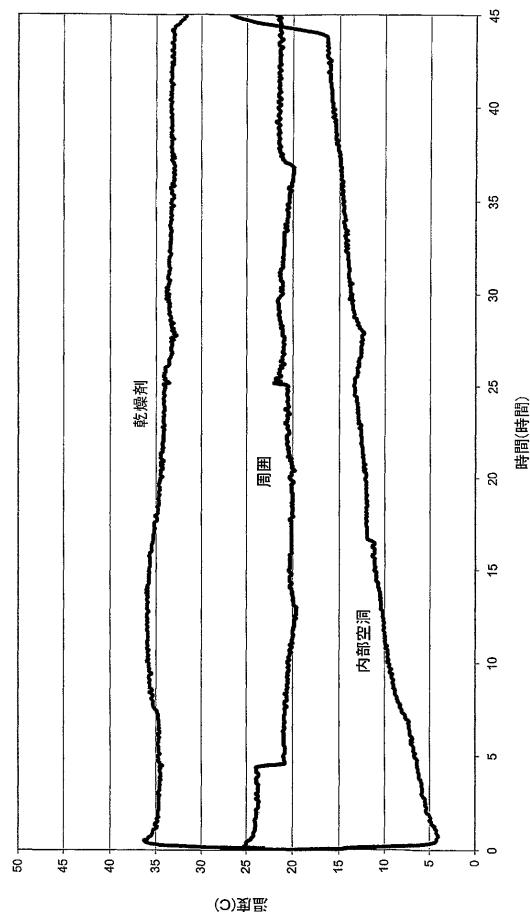
【図43】



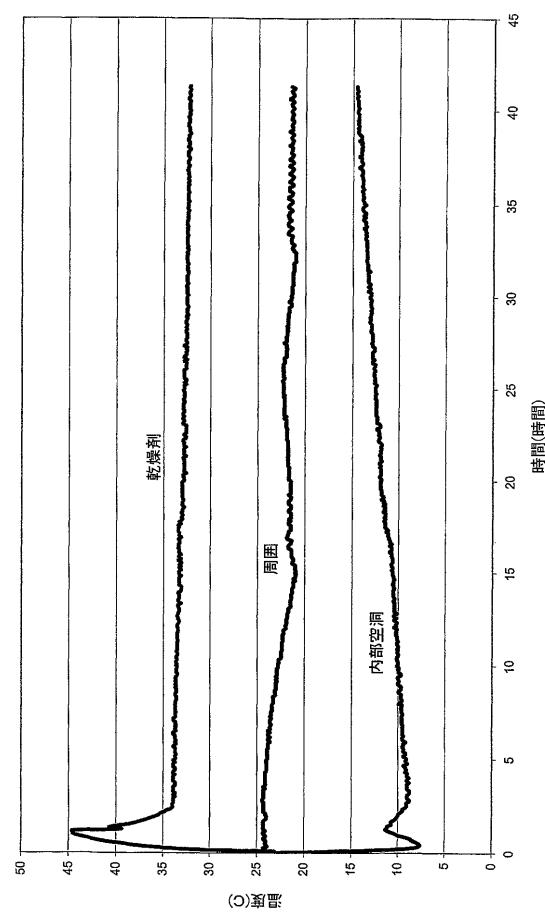
【図44】



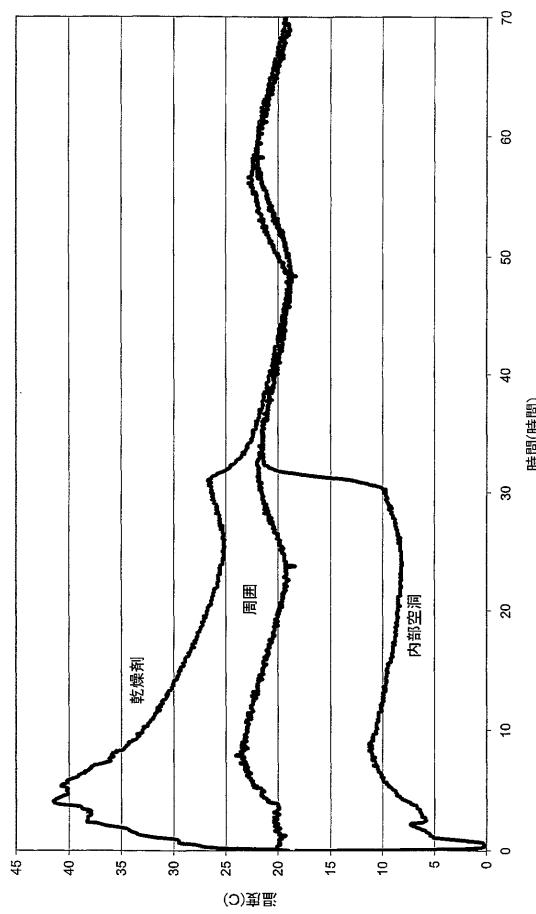
【図45】



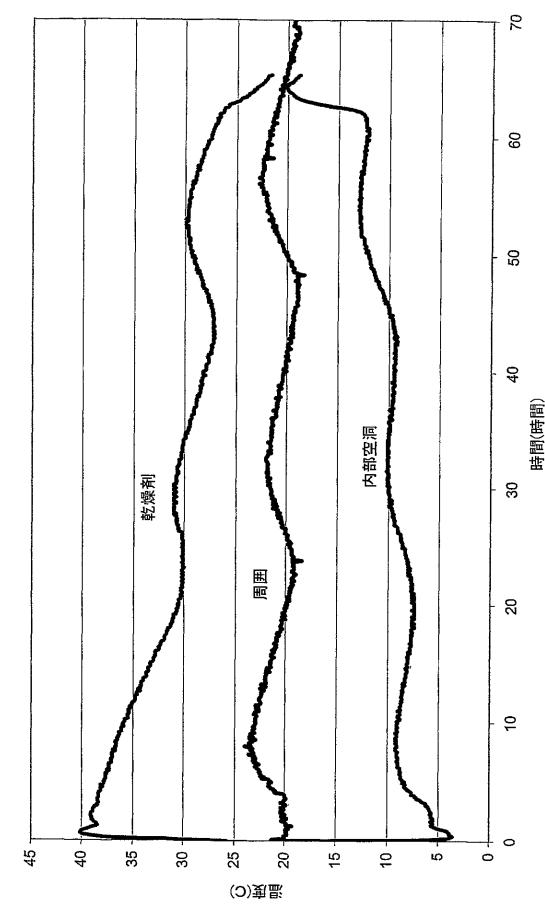
【図46】



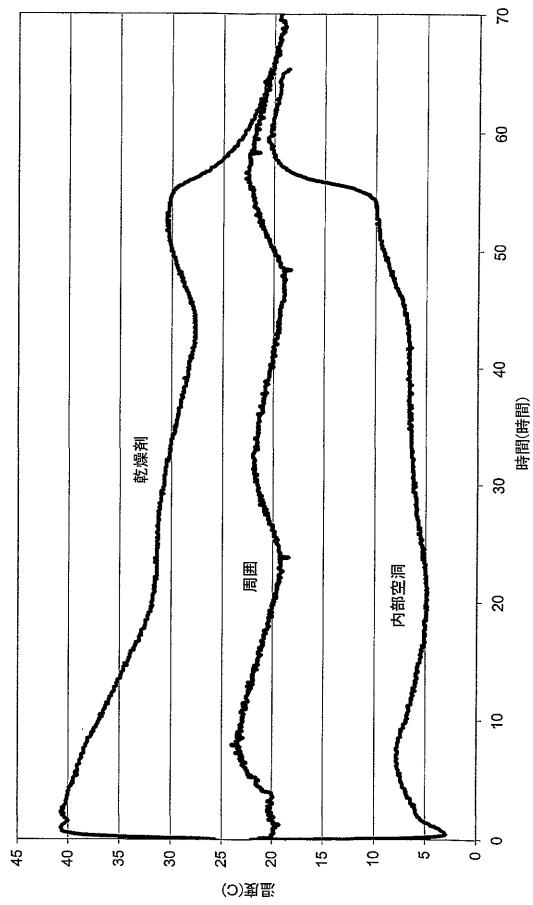
【図47】



【図48】



【図49】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
12 December 2002 (12.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/099345 A1(51) International Patent Classification<sup>1</sup>: F25D 17/047415 Painted Pony Trail, NW, Albuquerque, NM 87120  
(US). O'BRIEN, Tamara, L., 1401 Dr. Martin Luther King Avenue A, Albuquerque, NM 87106 (US). RODERICK, Kevin, H., 1438 Adams NE, Albuquerque, NM 87110 (US). WARREN, Lois, X., 531 Sandia Street, Bernalillo, NM 87004 (US). PERKES, Richard, G., 181 High Street North, Stowkley, Buckinghamshire LU7 0EX (GB). SINCLAIR, Vanessa, 5 Horribus Close, Leighton Buzzard, Bedfordshire LU7 8UX (GB). SHRIMPTON, Quentin, Little Hobarris, Chapel Lawn, Bucknell, Shropshire SY7 0BX (GB).

(21) International Application Number: PCT/US02/18103

(22) International Filing Date: 6 June 2002 (06.06.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

09/876,841 6 June 2001 (06.06.2001) US  
09/970,094 2 October 2001 (02.10.2001) US

(71) Applicant: NANOPORE, INC. (US/US); 2501 Alamo Avenue, SE, Albuquerque, NM 87106 (US).

(72) Inventors: SMITH, Douglas, M.; 215 Richmond SF, Albuquerque, NM 87196 (US). NATIVIDAD, Veronica;

(74) Agent: DOCKERY, David E; Marsh Fischmann &amp; Breyfogle, LLP, 3151 South Vaughn Way, Suite 411, Aurora, CO 80014 (US).

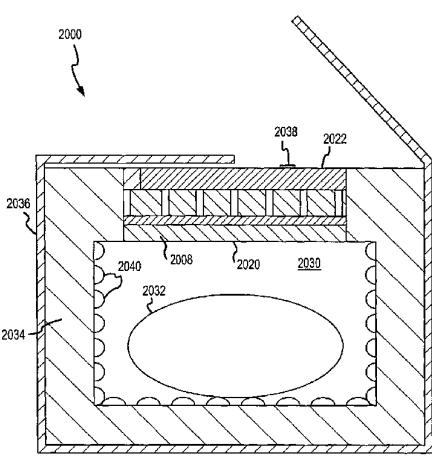
(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI,

*[Continued on next page]*

(54) Title: SORPTION COOLING DEVICES AND TEMPERATURE-CONTROLLED SHIPPING CONTAINERS INCORPORATING SORPTION COOLING DEVICES



WO 02/099345 A1



(57) Abstract: Novel sorption devices capable of providing cooling over an extended period of time are disclosed. The sorption cooling devices (2008, 2022, 2020) are particularly useful for temperature-controlled shipping containers (2000) that are required to maintain a temperature below ambient for a time sufficient to complete delivery of the container and its contents. The shipping containers can be utilized to cost-effectively transport temperature-sensitive products.

**WO 02/099345 A1**

GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SI, SG,  
SI, SK, SI, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

**(84) Designated States (regional):** ARIPO patent (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI, TM),  
European patent (AT, BI, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent  
(BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).

**Published:**

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

WO 02/099345

PCT/US02/18103

**SORPTION COOLING DEVICES AND TEMPERATURE-CONTROLLED  
SHIPPING CONTAINERS INCORPORATING SORPTION COOLING  
DEVICES**

**BACKGROUND OF THE INVENTION**

5    1.    **Field of the Invention**

The present invention is directed to improved sorption cooling devices and methods for using sorption cooling devices. In particular, the present invention is directed to sorption cooling devices that are particularly adapted to maintain a reduced temperature within an enclosed container for an 10 extended period of time. The cooling devices are particularly useful for temperature-controlled shipping containers that must maintain a temperature below ambient for extended time periods, such as from 1 hour to about 120 hours, or more.

2.    **Description of Related Art**

15      The shipment of products that must have their temperature maintained within a specific range below ambient is one of the fastest growing market segments in the modern shipping industry. This growth is driven by a number of factors including widespread concerns about safety in the cold food distribution chain, increasing numbers of pharmaceutical and life sciences 20 products which must have their temperature maintained within certain limits, the rapid growth in high-value specialty chemicals such as those used in the semiconductor industry, the increasing number of sophisticated medical tests which require the shipment of patient specimens to an external laboratory, the increased number of clinical trials associated with new pharmaceutical 25 discovery and the increased delivery of products directly to the customer as a result of Internet ordering.

This field is generally referred to as controlled temperature packaging (CTP). CTP can be segmented by the target temperature range, namely: frozen (below 0°C); 2° to 8°C; and less than ambient (e.g., less than 30°C). In 30 addition, CTP may be segmented by container size, namely: greater than pallet; one cubic foot to pallet; and less than one cubic foot. Containers

WO 02/099345

PCT/US02/18103

having a size greater than pallet are typically cooled by mechanical refrigeration and the shipment times are typically from days to many weeks. The one cubic foot to pallet size segment is dominated by systems using ice (e.g., gel packs) and/or dry ice as a coolant wherein the containers are 5 insulated using expanded polystyrene (EPS). The market segment for containers less than one cubic foot in size is very limited due to an unmet need for a small, lightweight cooling mechanism.

Although many basic ice/EPS systems are in use, there is a wide variation in quality and performance of the packaging depending on the value 10 of the product and the sensitivity of the product to temperature fluctuation. A relatively simple system includes a cardboard box into which EPS sheets have been cut and placed. The container is then filled with dry ice in which, for example, frozen fish is shipped. A more sophisticated approach is a validated system consisting of custom molded EPS forms in a rigid box with 15 both frozen and warm gel packs, the combination of which has been tested through a range of temperature cycles for specified thermal properties. Such a validated system can be used for shipping pharmaceuticals. For example, many pharmaceutical products such as vaccines and antibodies must be maintained within a range of 2°C to 8°C.

20 The existing ice/EPS cooling system is unsatisfactory for various reasons including: increased environmental concerns associated with the disposal of large quantities of EPS and gel packs; the high cost of shipping; and the required freezers at the shipping source to maintain the frozen packs. The high cost of shipping is directly related to the high volume associated with 25 the EPS and the high volume and mass associated with the gel packs. For a one cubic foot box with a 60 hour lifetime at 2°C to 8°C, over 90 percent of the volume is consumed by EPS and gel packs. Some reduction in volume and shipping costs may be obtained by using vacuum insulation panels (VIPs), but the high cost of VIPs has precluded significant market penetration.

30 An example of the foregoing system is illustrated in U.S. Patent No. 5,924,302 by Derifield issued on July 20, 1999. This patent illustrates a shipping container that includes a plurality of cavities adapted to receive a

WO 02/099345

PCT/US02/18103

coolant (e.g., gel packs) that surround a cavity adapted to receive an item to be shipped.

Electrically cooled shipping containers are illustrated in U.S. Patent Number 6,192,703 by Salyer et al., issued on February 27, 2001. This patent 5 discloses a portable refrigerator unit and storage container employing vacuum insulation panels and a phase change material. Phase change materials undergo a change in physical form (e.g., solid to liquid) thereby absorbing heat from the surrounding environment. A battery driven refrigeration system provides cooling of the shipping container.

10 The use of reactor-based rechargeable portable coolers are illustrated in U.S. Patent No. 5,186,020 by Rockenfeller et al., issued on February 16, 1993. This patent discloses a portable cooler utilizing a gas-liquid-gas phase change to effect cooling of chamber. However, the reactor-based apparatus disclosed by Rockenfeller et al. requires a source of electricity to effect the 15 initial gas-liquid phase change. As a result, the apparatus occupies additional space and has additional weight, making it cost-ineffective and severely impairing its utility either for a single-use basis or for a shipping container.

A sorption cooler is illustrated in U.S. Patent 5,048,301 by Sabin et al. 20 This patent discloses a sorption cooling unit where the cooling liquid is maintained in the evaporator prior to the sorption process. A disadvantage of this device is that too much energy is consumed by having to cool the cooling liquid in the evaporator upon activation of the sorption unit. Space is also wasted in that the evaporator will require a relatively large volume to enable an efficient evaporation process because both the liquid and evaporation 25 volume are located in the same general space. Furthermore, space limitations restrict the amount of cooling liquid that may be maintained in the evaporator.

Thus, there is a need for a temperature-controlled container, such as a 30 shipping container, having a lightweight cooling device that does not occupy a large volume. It would also be advantageous if the temperature of the container was controllable over a range of temperatures. It would also be

WO 02/099345

PCT/US02/18103

advantageous if the cooling device had the ability to maintain the reduced temperature for an extended period of time. It would also be advantageous if the cooling device could be used cost effectively on a single-use basis.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

5 The present invention is directed to sorption cooling devices and temperature-controlled containers incorporating sorption cooling devices, particularly temperature-controlled shipping containers for the transportation of temperature sensitive products.

The sorption cooling devices according to the present invention provide  
10 numerous advantages over sorption cooling devices utilized in the prior art. According to one embodiment, a sorption cooling device includes a liquid supply apparatus that is responsive to changes in the ambient temperature. The apparatus includes a rigid housing, a first flexible pouch disposed within the rigid housing that contains a high vapor pressure substance, a second  
15 flexible pouch enclosing a supply liquid and disposed within the rigid housing adjacent to the first flexible pouch and a liquid conduit for providing liquid communication between the second pouch and an evaporator. The high vapor pressure substance causes the first flexible pouch to exert pressure on the second flexible pouch and assist in the flow of liquid from second flexible  
20 pouch to the liquid conduit. Increases in temperature increase the vapor pressure within the first flexible pouch, thereby increasing the flow rate of the liquid and the cooling rate.

According to another embodiment, a sorption cooling device is provided that includes absorber, and evaporator, a vapor passageway  
25 disposed between the evaporator and absorber to direct vapor from the evaporator to the absorber and a reservoir adapted to supply refrigerant liquid to the evaporator. The reservoir includes a rigid housing, a first flexible pouch disposed within the rigid housing and enclosing a high vapor pressure substance, a second flexible pouch disposed within the rigid housing and  
30 adjacent to the first flexible pouch that encloses a refrigerant liquid and a liquid conduit for providing liquid communication between the second flexible

WO 02/099345

PCT/US02/18103

pouch and the evaporator. The high vapor pressure substance causes the first flexible pouch to exert pressure on the second flexible pouch to assist in the flow of refrigerant liquid from the second flexible pouch to the liquid conduit.

5 According to another embodiment of the present invention, a sorption cooling device is provided including an evaporator, an absorber adapted to absorb vapor from the evaporator, a first reservoir adapted to contain a first refrigerant liquid, a second reservoir adapted to contain a second refrigerant liquid, means for supplying liquid from the first reservoir to the evaporator at a  
10 first liquid flow rate and means for supplying liquid from the second reservoir to the evaporator at a second liquid flow rate, wherein the first liquid flow rate is faster than the second liquid flow rate. The first reservoir can quickly provide the evaporator with refrigerant liquid to initiate cooling while the second reservoir maintains the cooling over an extended period of time.

15 According to yet another embodiment of the present invention, a method for operating a sorption cooling device is provided. The sorption cooling device includes an evaporator and absorber. A first portion of liquid is provided to the evaporator and a first liquid supply rate and a second portion of liquid is provided to the evaporator at a second liquid supply rate that is  
20 lower than the first liquid supply rate. This enables the sorption cooling device to rapidly cool during an initial stage and maintain cooling over an extended period of time.

According to another embodiment of the present invention, a sorption cooling device is provided that includes an evaporator for providing cooling,  
25 absorber adapted to absorb vapor formed in the evaporator, at least first reservoir adapted to contain a refrigerant liquid and supply the refrigerant liquid to the evaporator, a refrigerant liquid disposed in the first reservoir and a flow restriction device disposed between the refrigerant liquid and the evaporator to restrict flow of refrigerant liquid to the evaporator. By restricting  
30 the flow of liquid to the evaporator, the cooling provided by the sorption cooling device can be extended over a long period of time.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

According to another embodiment of the present invention, a sorption cooling device is provided that includes an evaporator for providing cooling, absorber adapted to absorb vapor formed in the evaporator, a liquid reservoir adapted to contain a refrigerant liquid and supply the liquid to the evaporator 5 and a freezing point suppression agent within the evaporator that is adapted to lower the freezing point of the refrigerant liquid when the refrigerant liquid is fed to the evaporator. Examples of useful freezing point suppression agents include salts sodium chloride, calcium chloride and similar salts.

According to another embodiment of the present invention, a sorption 10 cooling device is provided that includes an evaporator for providing cooling, an absorber adapted to absorb vapor formed in the evaporator and vapor passageway adapted to permit vapor flow from the evaporator to the absorber. The vapor passageway includes a thermally insulating material heading a thermal resistance of at least about 2.8 K·m<sup>2</sup>/W. Accordingly, heat 15 generated in the absorber is thermally isolated from the evaporator, enhancing the cooling capability of the sorption cooling device.

According to another embodiment of the present invention, a sorption cooling device is provided including an evaporator having a cooling surface, an absorber adapted to absorb vapor formed in the evaporator and a vapor 20 passageway disposed between the evaporator and absorber. The absorber includes a desiccant and a thermally conductive material disposed within the desiccant, wherein the thermally conductive material has a higher thermal conductivity than the desiccant. The higher thermal conductivity material enhances the ability of the absorber to transfer heat away from the 25 evaporator, thereby enhancing the cooling ability of the sorption cooling device.

The present invention is also directed to temperature-controlled containers incorporating sorption cooling devices, such as temperature-controlled shipping containers. According to one embodiment, a temperature 30 controlled container is provided that includes a bottom container portion having a bottom wall in at least a first sidewall defining a cavity adapted to contain a product therein. A top container portion includes a top surface and

WO 02/099345

PCT/US02/18103

a bottom surface and is adapted to combine with a bottom container portion to define a product cavity, the top container portion forming the top wall of the container. A sorption cooling device is disposed in the top portion wherein the cooling surface of the evaporator is adapted to provide cooling to the product  
5 cavity.

According to another embodiment of the present invention, a temperature-controlled shipping container is provided that includes at least a sidewall and top and bottom walls defining a cavity adapted to contain a product within the cavity. A sorption cooling device is incorporated in the  
10 container that is adapted to cool the cavity. The sorption cooling device includes an evaporator in thermal communication with the cavity, an absorber adapted to absorb vapor formed in the evaporator, a vapor passageway disposed between the absorber and evaporator and a reservoir adapted to supply refrigerant liquid to the evaporator wherein a vapor pressure within the  
15 reservoir causes the flow rate of refrigerant liquid to increase in response to an increase in ambient temperature. The reservoir can include a rigid housing, a first flexible pouch disposed within the rigid housing and enclosing high vapor pressure substance within the first flexible pouch and a second flexible pouch disposed within the rigid housing adjacent to the first flexible  
20 pouch and enclosing a refrigerant liquid. A liquid conduit is provided for liquid communication between second flexible pouch and the evaporator. The high vapor pressure substance causes the first flexible pouch to exert pressure on the second flexible pouch to assist the flow of refrigerant liquid to the liquid conduit.

25 According to another embodiment, a temperature controlled container is provided that includes a container having at least a sidewall and top and bottom walls defining a cavity adapted to contain a product therein, the sorption cooling device having an evaporator, an absorber and a vapor passageway disposed between the evaporator and the absorber wherein the  
30 evaporator is disposed in thermal communication with the cavity to provide cooling to the cavity and a liquid reservoir adapted to provide liquid to the evaporator upon activation of the sorption cooling device.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

According to another embodiment, a temperature-controlled shipping container is provided that includes an insert having top, bottom and sidewalls defining a cavity within the insert and a sorption cooling unit incorporated in the insert wherein the sorption cooling unit includes an evaporator positioned adjacent to the cavity to provide cooling to cavity. A container substantially encloses the insert.

According to another embodiment of the present invention, a temperature controlled shipping container is provided that includes a container having at least sidewall and top and bottom walls defining a cavity that is adapted to contain a product therein. A sorption cooling device is incorporated in the temperature-controlled shipping container that includes a liquid reservoir, an evaporator in thermal communication with the cavity to provide cooling to the cavity, an absorber which is thermally isolated from the cavity and means for supplying liquid from the reservoir to the evaporator upon activation of the device.

The present invention also provides a method for transporting a product that requires cooling. The method includes the steps of placing the product within a product cavity defined by at least top and bottom walls, placing a sorption cooling device in thermal communication with the cavity whereby the sorption cooling device is adapted to cool the cavity upon activation of the device, activating the sorption cooling device to initiate cooling of the cavity, transporting the product contained in the cavity from a first location to second location and removing the product from the cavity.

25                   **BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS**

Figs. 1 and 2 illustrate a cross-sectional view of a sorption cooling device in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 3 illustrates an exploded view of a sorption cooling device in accordance with an embodiment of the present invention.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

Figs. 4a-4c illustrate various cross-sectional views of liquid reservoir systems for a sorption cooling device in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 5 illustrates the vapor pressure of water as a function of 5 temperature.

Figs. 6 and 7 illustrate cross-sectional views of a liquid reservoir system for a sorption cooling device in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 8 illustrates a perspective view of a liquid reservoir system for a 10 sorption cooling device in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 9 illustrates the variation in heat load and liquid feed rate as a function of ambient temperature.

Fig. 10 illustrates a multi-stage liquid delivery system that is useful in a 15 sorption cooling device in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 11 illustrates a flow restriction device that is useful in a sorption cooling device in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 12 illustrates a flow restriction device that is useful in a sorption 20 cooling device in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 13 illustrates a perspective view of a vapor passageway element that is useful in a sorption cooling device in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 14 illustrates a perspective view of a vapor passageway element 25 that is useful in a sorption cooling device in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 15 illustrates the absorption capacity of two different desiccants that are useful in accordance with the present invention.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

Fig. 16 illustrates a cross-sectional view of an absorber including a desiccant and a high thermal conductivity material according to an embodiment of the present invention.

Fig. 17 illustrates a cross-sectional view of an absorber including a  
5 desiccant and a high thermal conductivity material according to an embodiment of the present invention.

Fig. 18 illustrates the absorption capacity of a desiccant as a function of vapor pressure at three different temperatures.

Fig. 19 illustrates a cross-sectional view of a multiple-stage sorption  
10 cooling device according to an embodiment of the present invention.

Fig. 20 illustrates a cross-sectional view of a temperature-controlled shipping container in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 21 illustrates a cross-sectional view of a temperature-controlled  
15 shipping container in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 22 illustrates a perspective view of a temperature-controlled shipping container in accordance with an embodiment of the present invention.

20 Fig. 23 illustrates a perspective view of a sorption cooling device in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 24 illustrates a cross-sectional view of a temperature-controlled shipping container in accordance with an embodiment of the present invention utilizing multiple cooling devices.

25 Fig. 25 illustrates a perspective view of a temperature-controlled shipping container in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 26 illustrates a perspective view of a temperature-controlled  
30 shipping container in accordance with an embodiment of the present invention utilizing multiple cooling devices.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

Fig. 27 illustrates a perspective view of a sorption cooling device in accordance with an embodiment of the present invention disposed in a cylindrical shipping container.

Fig. 28 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity 5 of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 29 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

10 Fig. 30 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 31 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in 15 accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 32 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

20 Fig. 33 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 34 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

25 Fig. 35 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 36 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity 30 of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

Fig. 37 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 38 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 39 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 40 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 41 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 42 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 43 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 44 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 45 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 46 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

Fig. 47 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 48 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 49 illustrates the temperature of the desiccant and internal cavity of a temperature-controlled shipping container as a function of time in accordance with an embodiment of the present invention.

10

#### DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention is generally directed to sorption cooling devices and, in a particularly preferred embodiment, is directed to temperature-controlled containers incorporating one or more sorption cooling devices that enable the internal cavity of the container to be maintained at a reduced temperature. Such containers are particularly useful as shipping containers for the transport of a variety of goods that are sensitive to ambient temperature conditions.

When the sorption cooling device is incorporated into a shipping container, the goods to be transported can be placed within a product cavity that is defined by the shipping container. The shipping container can be in the form of a traditional box, a cylindrical tube, a shipping envelope or virtually any other form that is useful for transporting goods. The sorption cooling devices of the present invention enable a wide range of container sizes to be used from very small (e.g., down to several cubic inches) up to pallet size (e.g., to over 100 cubic feet). The sorption cooling device is then placed in thermal communication with the product cavity to provide cooling to the goods contained within the cavity. The device can be activated prior to placement near the product cavity or at some time after placement. Cooling can continue in a well-controlled manner to maintain the desired temperature (e.g., not greater than about 8°C) for an extended time period of up to about

WO 02/099345

PCT/US02/18103

120 hours or more, such as from about 24 to about 72 hours, to enable the goods to arrive at their destination without being subjected to temperatures in excess of a desired maximum temperature.

- The fundamental operation of a sorption cooling device is well known.
- 5 The boiling point of a liquid can be lowered by reducing the pressure over the liquid, such as by placing the liquid in a vacuum. A liquid, for example water, that is under a substantially reduced pressure will boil and absorb heat from the surrounding environment. This absorption of heat creates the desired cooling effect. To prevent the development of high vapor pressure over the 10 boiling liquid, which would stop the boiling of the liquid, the vapor that is generated must be continuously removed and the removal of the vapor must be done without the introduction of outside air. Thus, an absorptive material, such as a desiccant, can be utilized to absorb the vapor and permit the liquid to continue boiling and absorbing heat from the environment. An example of 15 a sorption cooling device is described in U.S. Patent No. 4,250,720 by Siegel, which is incorporated herein by reference in its entirety.

The sorption cooling device that is utilized for the temperature-controlled shipping container according to the present invention can have a variety of configurations. Preferred sorption cooling devices are relatively 20 lightweight and do not occupy a large volume, leading to high cooling densities. Figs. 1 and 2 illustrate a cross-sectional view of one such sorption cooling device that is preferred in accordance with an embodiment of the present invention and Fig. 3 illustrates an exploded view of the same cooling device. It will be appreciated that the physical dimensions of the various 25 components illustrated in the Figures are not drawn to scale. The sorption cooling device 100 includes an absorber 102 containing an absorptive material such as desiccant 118 and an evaporator 108 that includes a cooling surface 120. A vapor passageway 104 is disposed between the evaporator 108 and absorber 102 to provide vapor communication between the 30 evaporator 108 and absorber 102. The vapor passageway 104 includes a thermally insulative material 122 disposed between the evaporator 108 and absorber 102 and a plurality of apertures 114 through the thermally insulative

WO 02/099345

PCT/US02/18103

material for vapor communication. A vapor permeable membrane **106** is disposed between the evaporator **108** and the vapor passageway **104**. A liquid reservoir **110** containing a refrigerant liquid **116** is connected to the evaporator **108** by a liquid conduit **112**. A flow restriction **124** can be 5 disposed between the liquid **116** and the evaporator **108**, such as in the liquid conduit **112**.

Referring to Fig. 2, upon activation of the device **100**, at least a portion of the refrigerant liquid **116** exits the liquid reservoir **110** and passes to the evaporator **108** by means of the liquid conduit **112**. As the liquid **116** enters 10 the evaporator **108**, it will evaporate due to reduced pressure thereby causing the evaporator to take in heat from its surroundings at the cooling surface **120**. The vapor formed in the evaporator **108** passes through the vapor permeable membrane **106**, through the apertures **114** and is absorbed into the absorber **102**. The vapor is absorbed by the desiccant **118** in the 15 absorber **102** thereby causing heat to be generated in an amount greater than that taken in by the evaporator **108**. The thermally insulative material **122** reduces the amount of heat that is transferred back to the evaporator **108** from the absorber **102**.

In order for the liquid to boil in the evaporator **108**, the sorption cooling 20 device **100** is enclosed in an airtight enclosure (not illustrated) at a reduced internal pressure and preferably is maintained under a substantial vacuum. More particularly, the pressure within the enclosure surrounding the cooling device (i.e., the evaporator and absorber) is preferably not greater than about 20 mbar (15 torr), more preferably not greater than about 10 mbar (7.5 torr) 25 and even more preferably not greater than about 4 mbar (3 torr). As is discussed in more detail below, the liquid reservoir **110** can be maintained at a higher pressure than the remainder of the sorption cooling device. To maintain the reduced pressure and to provide an adequate shelf life for the device, the sorption cooling device **100** is preferably enclosed in an 30 impermeable casing material such as a metallized polyester film to prevent the leakage of gases into the device. In one embodiment, the sorption cooling device **100** is disposed in a semi-rigid, thermally-formed plastic tray and a

WO 02/099345

PCT/US02/18103

metallized film is adhered to the top surface of the plastic tray to enclose the cooling device within the tray which is evacuated to a reduced pressure.

In operation, the liquid reservoir **110** is activated to release the liquid **116** to the evaporator **108**. The liquid reservoir can have a higher pressure than the remainder of the cooling device to feed the liquid to the evaporator **108**. For example, the liquid reservoir **110** can be a simple polymeric pouch exposed to ambient pressure that is punctured to release the liquid **116**. Alternatively, a valving mechanism can be used to expose the liquid **116** to reduced pressure in the evaporator **108**. In either case, the liquid is exposed to the evaporator **108** and is thereby exposed to a substantial drop in pressure causing the liquid to flow to the evaporator **108** and vaporize.

The temperature-controlled shipping containers in accordance with the present invention require that the product be cooled for an extended period of time, such as from 1 hour to 120 hours, to provide a sufficient amount of time for the product to reach its destination. To provide adequate cooling over a long period of time, there must either be a large quantity of refrigerant liquid initially present in the evaporator or additional liquid must be added to the evaporator over a period of time. If all of the liquid is stored in the evaporator (e.g., without a separate reservoir), then the entire volume of liquid must be cooled before the device can provide external cooling. Furthermore, there is a practical limit to the amount of liquid that can be stored in the evaporator. It is preferable for these and other reasons according to the present invention to maintain the liquid in a remote location (e.g., reservoir **110**) and distribute the liquid to the evaporator in a controlled fashion and enable the sorption cooling device to provide cooling for an extended period of time.

The liquid feed rate from the liquid reservoir to the evaporator will be proportional to the pressure difference between the total pressure in the reservoir (i.e., the water vapor pressure plus the residual air pressure) and the pressure in the evaporator (i.e., water vapor pressure at the evaporator temperature and the residual air pressure after evacuation). To initiate a faster liquid feed rate when the sorption cooling device is first activated, a small amount of residual pressure can be incorporated in the reservoir. For

WO 02/099345

PCT/US02/18103

example, the initial pressure in the reservoir housing can be from about 4 mbar (3 torr) to about 700 mbar (525 torr) and preferably is not greater than about 700 mbar (525 torr). When residual pressure is used, the total pressure in the reservoir will rapidly decrease as the liquid flows from the reservoir to 5 the evaporator, decreasing the feed rate and thereby decreasing the cooling rate. This residual pressure is useful to initially bring the contents of a product cavity down to the desired temperature in a short period of time.

It will be appreciated that the liquid reservoir 110 can be located at virtually any position in relation to the remainder of the sorption cooling 10 device, as long as fluid communication is provided from the reservoir 110 to the evaporator 108. According to one embodiment of the present invention, the reservoir is separated from the evaporator 108 by the thermally insulative material 122 and that the liquid reservoir 110 is disposed adjacent to the absorber 102. For example, the liquid reservoir 110 can be disposed adjacent 15 to the absorber 102 in such a manner that the top of the liquid reservoir 110 and the top of the absorber 102 are substantially planar, creating a substantially flat top surface for the cooling device, as is illustrated in Figs. 1 and 2. This configuration can simplify the incorporation of the device into a container having a flat external surface. In some instances it is not desired or 20 required that all the liquid be supplied immediately or in an uncontrolled fashion to the evaporator. To restrict liquid flow between the evaporator 108 and liquid reservoir 110, a flow restriction device 124, as is discussed in more detail below, may be incorporated between the liquid 116 and the evaporator 108.

25 According to one embodiment of the present invention, the liquid reservoir is constructed such that the liquid feed rate from the reservoir to the evaporator varies automatically in response to changes in the ambient temperature. As a result, the cooling rate of the sorption cooling device also varies in response to changes in the ambient temperature. According to this 30 embodiment, the refrigerant liquid is contained in a rigid housing and vapor pressure within the rigid housing drives and controls the liquid feed rate. When the reservoir is exposed to ambient conditions, small changes in the

WO 02/099345

PCT/US02/18103

ambient temperature can produce a change in the vapor pressure, leading to a significant change in the liquid feed rate and therefore a change in the cooling rate. As used herein, the term ambient refers to the conditions (e.g., the temperature or pressure) surrounding the cooling device or surrounding 5 the container into which the cooling device is incorporated.

According to this embodiment, a vapor pressure within a rigid housing and isolated from the ambient pressure conditions is used as a driving force for the liquid, as opposed to ambient pressure. Preferably, at least a portion of the reservoir is in thermal communication with the ambient environment so 10 that the vapor pressure within the rigid housing will rise and fall with fluctuations in the ambient temperature. Further, the reservoir should be thermally isolated from the evaporator. To prevent ambient pressure from influencing the feed rate, the reservoir housing is sufficiently rigid to maintain the pressure difference between the interior and exterior of the housing. For 15 example, the liquid can be contained directly within the rigid housing such that it is free to move about the internal cavity of the housing. As the ambient temperature increases, the temperature of the reservoir will increase and the vapor pressure over the liquid will increase, thereby causing the hydrostatic head pressure of the liquid to increase.

20 Figure 4a illustrates an example of this embodiment according to the present invention. The liquid supply reservoir 400a includes a rigid housing 402a with a refrigerant liquid 404a disposed within the rigid housing 402a. An outlet 406a connects the liquid reservoir 400a to a liquid conduit 408a which includes a flow restriction device 410a. The refrigerant liquid 404a has a 25 vapor pressure that exerts pressure 412a on the liquid to influence the liquid flow rate out of the reservoir 400a.

The change in vapor pressure associated with a change in the temperature of the reservoir can be quite significant. For example, Fig. 5 illustrates the change in water vapor pressure as a function of temperature up 30 to about 30°C. As is evident from Fig. 5, the water vapor pressure changes significantly (about 800%) with an increase in temperature in the range of 0°C to 30°C. Therefore, if the rigid housing is exposed to fluctuations in the

WO 02/099345

PCT/US02/18103

ambient temperature, the vapor pressure will increase and the feed rate of the liquid will increase, thereby increasing the cooling rate.

However, in a design such as that illustrated by Fig. 4a, it is possible that certain orientations of the reservoir will cause the liquid to become separated from the liquid conduit, temporarily suspending the flow of liquid. To overcome this limitation, the liquid can be contained within a wicking material disposed in the housing that maintains some of the liquid in contact with the outlet irrespective of the orientation of the reservoir. In another embodiment, the liquid is contained in a flexible, liquid impermeable pouch to maintain liquid communication with the liquid conduit.

Referring to Fig. 4b, an embodiment is illustrated wherein a liquid impermeable pouch 414b encloses the refrigerant liquid 404b. The residual vapor pressure 412b acts upon the liquid pouch 414b, which is preferably a flexible pouch to enable the vapor pressure to be transmitted to the liquid contained within the pouch. It will be appreciated that the residual vapor pressure within the rigid housing can be supplied by a substance that is different than the refrigerant liquid 404b, such as a substance having a higher vapor pressure than the refrigerant liquid. Fig. 4c illustrates an embodiment wherein a wicking material 416c is disposed within the rigid housing 402c. The refrigerant liquid 404c is absorbed into the wicking material 416c and as a result maintains contact with the liquid outlet 406c irrespective of the orientation of the reservoir 400c. Examples of a wicking material useful for this purpose include fibrous woven and nonwoven materials such as those comprising natural fibers (e.g. cellulose), polymers, glass (e.g. silica), natural sponges and synthetic sponges.

In one preferred embodiment, the vapor pressure of a separate, high vapor pressure substance is used to drive the feed rate of the liquid to the outlet. In this embodiment, a first flexible pouch containing a high vapor pressure substance is located adjacent to a second flexible pouch containing a liquid. As the ambient temperature increase, the vapor pressure within the first pouch will also increase thereby causing the first pouch to expand. As the first pouch expands, it exerts increased pressure on the second pouch

WO 02/099345

PCT/US02/18103

thereby increasing the pressure of the liquid over the liquid outlet. Figures 6 and 7 illustrate cross-sectional views of a liquid supply reservoir in accordance with this embodiment of the invention and Fig. 8 illustrates a perspective view of this liquid supply reservoir. Specifically, Fig. 6 illustrates 5 a cross-section of the reservoir prior to activation of the device and Fig. 7 illustrates a cross-section of the reservoir illustrated in Fig. 6, wherein the device has been activated and some liquid has been released from the second pouch.

The liquid supply reservoir 600 includes a first flexible pouch 602 10 containing a high vapor pressure substance 606, a second flexible pouch 604 containing a supply liquid 608 such as a refrigerant liquid, and a liquid outlet 610 connected to a liquid conduit 612. The first pouch 602 and second pouch 604 are adjacent and generally encased by a rigid housing 614 such that the first pouch 602 may not expand in any direction other than a direction 15 that is substantially toward the second pouch 604. Upon activation, the liquid 608 flows to the liquid outlet 610, at least partially due to the pressure exerted by the first pouch 602. The high vapor pressure substance 606 can advantageously have a higher vapor pressure than that of the liquid 608 at near ambient temperatures (e.g., about 30°C). As such, as the ambient 20 temperature increases so will the vapor pressure of the high vapor pressure substance 606 thereby causing the first pouch 602 to expand. As the first pouch 602 expands it will cause the second pouch 604 to contract thereby assisting the flow of the liquid 608 from the second pouch to the liquid conduit 612. The flexible pouches can be made from any number of flexible, liquid 25 impermeable materials, including low-cost, heat-sealed films such as polypropylenes, polyesters, nylons or other plastics. A flow restriction device 616, may be incorporated in the liquid conduit 612 to restrict the liquid flow rate to an appropriate level.

Preferably, the pressure in the second pouch 604 immediately prior to 30 activation of the device is greater than the pressure within the rigid housing 614. This will prevent the pressure within the rigid housing 614 from exerting itself on the second pouch upon activation, which would thereby cause the

WO 02/099345

PCT/US02/18103

liquid to exit the liquid conduit at an increased rate. For example, the pressure within the second pouch immediately prior to activating the device can be from about 50 mbar (37.5 torr) to about 300 mbar (225 torr) and the pressure within the rigid housing is preferably not greater than about 700  
5 mbar (525 torr), such as not greater than about 100 mbar (75 torr) and not greater than about 10 mbar (7.5 torr).

Moreover, the pressure within the rigid housing should not be greater than the pressure within the first pouch at ambient temperatures and will typically be at the same pressure as the cooling device, i.e., most preferably  
10 not greater than about 4 mbar (3 torr). This will allow the first pouch to expand within the rigid housing without being restricted by the influence of surrounding pressure. If the pressure within the rigid housing is greater than the pressure within the first pouch, the first pouch will not be able to expand and exert pressure on the second pouch. As a result, it is preferred that the  
15 pressure within the first pouch be greater than the pressure within the rigid housing. More preferably, the pressure within the first pouch is at least about 100 mbar (75 torr), and more preferably is at least about 500 mbar (375 torr) higher than the pressure within the rigid housing.

According to the present invention, the rigid housing is sufficiently rigid  
20 and gas impermeable such that the ambient pressure exerted on the housing is not substantially transferred to the liquid in the second pouch. For example, the rigid housing can be fabricated from a metal or a plastic such as polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride, or similar materials. Furthermore, to ensure that changes in the ambient temperature rapidly  
25 change the temperature and the vapor pressure within the rigid housing, the rigid housing is at least partially in thermal communication with ambient temperature and preferably has a thermal conductivity of at least about 0.2 W/m·K. The reservoir should also be thermally isolated from the cooling surface of the evaporator so that the evaporator does not influence the  
30 temperature of the high vapor pressure substance. One of the walls of the rigid housing adjacent to the first pouch can also be constructed of a higher thermal conductivity material to increase the internal temperature of the first

WO 02/099345

PCT/US02/18103

pouch more rapidly. Accordingly, an increase in the ambient temperature will cause the high vapor pressure substance to increase in temperature, increasing the vapor pressure and increasing the flow rate of the liquid to the liquid conduit.

5        The high vapor pressure substance can be any suitable liquid or gas phase material that experiences a relatively high change in its vapor pressure over a temperature range of from about 20°C to about 55°C. Preferably, the vapor pressure of the high vapor pressure substance will increase by at least about 600 percent (i.e., 6 times) with a temperature change of from 20°C to  
10 55°C. Such high vapor pressure substances can include alcohols such as ethanol, methanol and isopropanol, and alkanes such as n-butane, isobutane, n-pentane and n-hexane. Other high vapor pressure compounds such as fluorocarbons, can also be used. Fluorocarbon compounds can include chlorofluorocarbons (CFC) or hydrochlorofluorocarbons (HCFC) such as  
15 FREON (E.I. DuPont de Nemours, Wilmington, DE), a series of fluorocarbon products such as FREON C318, FREON 114, FREON 21, FREON 11, FREON 114B2, FREON 113 and FREON 112. Other useful fluorocarbons liquids include HCFC-134a, HCFC-141b and HCFC-245fa. In one preferred embodiment, the high vapor pressure substance comprises a material that is  
20 substantially nonflammable, enabling the device to be utilized in shipping containers without restrictions on the mode of transportation. Such high vapor pressure substances include water. The first flexible pouch containing the high vapor pressure substance can be readily recycled after use since there is substantially no loss of the substance out of the pouch during operation of the  
25 device.

The sorption cooling device in accordance with the present invention is particularly useful in temperature-controlled shipping containers. To further illustrate this embodiment of the present invention, a model has been developed that shows the change in water feed rate as a function of ambient  
30 temperature and compares it to the change in heat load for a container with an internal temperature of 5°C.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

The heat load for a container depends on the surface area of the container, the temperature difference between the interior and exterior of the container, and the overall heat transfer coefficient ( $U_o$ ), which depends on the internal and external heat transfer constants as well as the thickness and thermal conductivity of the container insulation. The total heat load ( $Q_{heat}$ ) in watts can be expressed as:

$$Q_{heat} (W) = U_o (W/m^2K) A (m^2) [ T_{ambient} - T_{box} ] (K) \quad (1)$$

For a given container,  $U_o$  and  $A$  are fixed and the heat load is directly proportional to the temperature difference between ambient and the internal cavity. To maintain the internal temperature at a constant value, the water feed rate must be sufficient to provide an equivalent amount of cooling ( $Q_{heat}=Q_{cool}$ ).

The heat of vaporization of water is about 694 W · hr/g at 25°C. Thus, if the mass flow rate in g/min is expressed as  $m$ , then the cooling rate is:

$$Q_{cool} (W) = 694 W \cdot hr/g m (g/min) 60 min/hr \quad (2)$$

The magnitude of  $m$  is directly proportional to the pressure drop between the liquid reservoir and the evaporator.

Figure 9 illustrates the variation in  $Q_{heat}$  for a container internal cavity temperature of 5°C that has been normalized to a value of 1 at 20°C. Also illustrated are normalized cooling rates for the variable feed rate embodiment of the present invention and for a liquid feed system that does not change with temperature until freezing occurs, which terminates water flow. As is illustrated by Fig. 9, a dramatic change in feed rate with increased ambient temperature around the container is obtained according to the present invention. If the residual air pressure in both the water feed reservoir and evaporator is zero, the cooling rate is proportional to the vapor pressure difference between ambient temperature and the evaporator temperature. By changing the residual air pressure in the reservoir, the temperature dependence can be changed significantly.

According to another embodiment of the present invention, the flow of liquid can also be controlled using a multi-stage liquid delivery system. In this

WO 02/099345

PCT/US02/18103

embodiment, two or more sources of liquid can be activated simultaneously or can be activated separately to provide liquid to the evaporator. This embodiment of the present invention is useful for supplying liquids at different flow rates, supplying liquids at different times and supplying liquids of differing 5 chemical composition.

In one embodiment, a first starter volume of liquid can be initially released at a rapid flow rate to saturate the evaporator while a larger second volume of liquid is released at a reduced flow rate in order to provide prolonged evaporation of the liquid and extend the useful lifetime of the 10 sorption cooling device. The first volume of liquid will disperse throughout the evaporator so that initial cooling can begin quickly across the entire cooling surface of the evaporator. The second liquid can then be fed to the evaporator at a controlled rate to maintain the required degree of cooling in the evaporator during the useful lifetime of the device. The reservoirs may be 15 entirely separate reservoirs that are activated separately or they may be incorporated into a single unit that can be activated by a single actuator.

In the case of separate reservoirs, a starter reservoir can include a volume of liquid that is contained within a liquid impermeable pouch. This pouch can be ruptured either by direct mechanical pressure or by indirect or 20 assisted mechanical pressure by means of a mechanical lever or sharpened actuator which is either affixed to the outside of the pouch or integrated within the pouch. This pouch can be located either directly on the evaporator surface or can be located remotely wherein a liquid conduit directs the flow of liquid to the evaporator. If the pouch is located remotely, the liquid conduit 25 may include a liquid impermeable material that encapsulates the entire liquid pouch and an actuator and is adapted to puncture the pouch and deliver liquid to the evaporator.

One example of this embodiment of the present invention is illustrated in Fig. 10. A reservoir 1000 includes a first liquid pouch 1002 disposed in a 30 rigid housing 1004. The first liquid pouch 1002 includes a first refrigerant liquid 1006. An actuator 1008 is adapted to puncture the first liquid pouch 1002 and release the first refrigerant liquid 1006. The first refrigerant liquid

WO 02/099345

PCT/US02/18103

1006 can then flow freely to the liquid conduit 1010, and to the evaporator to quickly saturate a wicking material disposed in the evaporator.

A second liquid pouch 1012 is also provided within the rigid housing 1004 and includes a second refrigerant liquid 1014. In one embodiment, the volume of the second refrigerant liquid 1014 is greater than the volume of the first refrigerant liquid 1006. When the actuator 1008 punctures the first liquid pouch 1002, the second refrigerant liquid 1014 is also exposed to a reduced pressure. Optionally, a second actuator could be provided to puncture the second liquid pouch 1012 and release the second refrigerant liquid 1014, either simultaneously with the actuator 1008 or at some time after the release of the first refrigerant liquid 1006. In the embodiment illustrated in Fig. 10, the second refrigerant liquid 1014 flows through the first liquid pouch 1002 to the liquid conduit 1010 and a flow restriction device 1016 is disposed between the first liquid pouch 1002 and the second liquid pouch 1012 to reduce the flow rate of the second refrigerant 1014. Accordingly, the second refrigerant liquid 1014 will be fed to the evaporator at a reduced flow rate and over an extended period of time.

Refrigerant liquids for use in accordance with the present invention should have a high vapor pressure at ambient temperature so that a reduction of pressure will produce a high vapor production rate. For most applications, the liquid should also have a high heat of vaporization per unit mass or volume, should be non-toxic and nonflammable and should have relatively low cost. Suitable liquids include ammonia, various alcohols such as methyl alcohol or ethyl alcohol, ketones (e.g., acetone) or aldehydes (e.g., acetaldehyde). Other useful liquids can include chlorofluorocarbons (CFC) or hydrochlorofluorocarbons (HCFC) such as FREON (E.I. Dupont de Nemours, Wilmington, DE), a series of fluorocarbon products such as FREON C318, FREON 114, FREON 21, FREON 11, FREON 114B2, FREON 113 and FREON 112. Other useful fluorocarbons liquids include HCFC-134a, HCFC-141b and HCFC-245fa.

Preferably, the liquid includes water (i.e., is an aqueous-based liquid) and in one embodiment the liquid consists essentially of water. Water is

WO 02/099345

PCT/US02/18103

advantageous due to its high heat of vaporization, low cost and low toxicity. However, it may be desirable to include minor amounts of other components in the liquid in order to control the evaporative properties of the liquid. For example, the liquid can be mixed with a component having a low vapor

5 pressure or with a gas, such as carbon dioxide.

Further, additives to lower the freezing point of the water can be used. Specifically, cooling may occur in the evaporator to such a degree that the liquid may begin to freeze within the evaporator. This can result in many problems, including uneven temperature distribution and uneven distribution  
10 of the liquid. If the liquid is fed to the evaporator over a long period of time, freezing may also block the flow of additional liquid to the evaporator. In order to alleviate such problems, it can be advantageous to depress the freezing point of the liquid.

Freezing point depression can be accomplished by mixing a freezing  
15 point suppression agent with the liquid to lower the freezing point. As many of these substances will also cause a suppression in vapor pressure above the liquid that is proportional to the quantity added, it is desirable to use only the amount needed to adequately suppress freezing of the liquid. Other high-vapor pressure solvents may be used to depress the freezing point, but these  
20 may interfere with the vapor flow from the evaporator to the absorber by producing higher relative pressures between the evaporator and the absorber. Therefore, these should be used in moderation.

Preferred freezing point suppression agents according to the present invention include salts such as metal-chlorides, -bromides, -nitrates, -sulfates  
25 and -acetates. Examples of preferred metal salts include those selected from the group consisting of NaCl, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaBr, ZnCl<sub>2</sub> and mixtures thereof. Other useful freezing point suppression agents include organic solvents such as EtOH, MeOH, IPA, ethylene glycol, propylene glycol and glycerol.

30 In cases where the liquid is fed to the evaporator over a long period of time, mixing these freezing point suppression agents with the bulk liquid can

WO 02/099345

PCT/US02/18103

cause an accumulation of these compounds in the evaporator. As the liquid evaporates, the compound will remain in the evaporator while additional amounts of the compound are introduced with the in-flowing liquid.

In order to minimize this problem, the proper volumes of the freezing point suppression agent may be introduced to the evaporator through pre-impregnation of the evaporator. In this way, when new refrigerant liquid is fed into the evaporator, it will mix with the agent in the correct proportion to reduce freezing in the evaporator. For example, a wicking material, disposed in the evaporator (discussed below) can be impregnated with a controlled amount of a freezing point suppression agent. This problem can also be minimized by adding the agent to the starter liquid only, as is discussed above. In this regard, the starter liquid can include a quantity (e.g., up to about 30 wt.%) of a salt, such as NaCl or CaCl<sub>2</sub>, or an organic compound such as ethylene glycol.

According to one embodiment of the present invention, the flow rate of the refrigerant liquid (e.g., water) from the reservoir to the evaporator is carefully controlled to regulate the overall cooling rate of the sorption cooling device. For applications such as temperature-controlled shipping containers, relatively low cooling power is required, but the cooling must continue for long periods of time, often in excess of 48 or 72 hours. In order to provide an extended period of cooling according to the present invention, a controlled liquid flow rate is maintained into the evaporator to maintain a steady level of cooling over a long time period. Absent proper control, substantially all of the liquid in the reservoir would immediately flow to the evaporator upon release from the reservoir. According to the present invention, a liquid flow restriction can be used to restrict the liquid flow rate to an appropriate level.

Referring now to Figure 11, a cross-sectional view of a flow restriction device that is useful in accordance with the present invention is illustrated. Supply reservoir 1102 includes a supply liquid 1104 and a liquid outlet 1106. The liquid outlet 1106 is connected to a liquid conduit 1108 that includes a flow restriction device 1110 adapted to restrict the flow of the supply liquid 1104 exiting the reservoir. The flow restriction device 1110 can be any type of

WO 02/099345

PCT/US02/18103

partial barrier that permits liquid to flow to the evaporator but causes the flow rate of the liquid to be reduced. One useful flow restriction method is to seal one or more lengths of capillary tubing of a pre-selected diameter into the liquid conduit 1108 in such a way as to force the liquid to flow through the 5 capillary tube. The liquid flow rates for water at 1 bar of pressure and the estimated cooling rate for different samples of capillary tubing having a 1 cm length and a diameter ranging from 20  $\mu\text{m}$  to 100  $\mu\text{m}$  as are listed in Table 1.

**Table 1 Capillary Tube Properties**

Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Water Feed Rate (ml/hr)	Cooling Rate (W)
20	0.17	0.11
40	2.7	1.7
60	13.7	8.6
100	106	66.8

10 As is evident from Table 1, the flow rate and the cooling rate can be controlled through proper selection of the capillary tubing. The capillary tubing can have a range of from about 1  $\mu\text{m}$  diameter up to about 1000  $\mu\text{m}$  diameter.

Another means for restricting the flow rate is to increase the viscosity of 15 the liquid. This can be accomplished by the addition of gelling agents such as silicas, polymers and starches to the liquid. Another means for flow restriction is to use the viscosity of the liquid to reduce the flow rate as it passes through one or more restrictions in order to maintain the proper flow rate. For example, the liquid can be forced to flow through one or more small apertures 20 or pores. The flow rate is thereby controlled by one or more of the liquid viscosity, the diameter and length of the apertures and the pressure drop between both sides of the device. Accordingly, a porous membrane or plug having a pre-selected pore volume and pore size can be incorporated into the liquid conduit. The selected pore characteristics such as pore size will 25 depend upon the plug length, the driving pressure, the hydrophobicity/hydrophilicity characteristics, and the like.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

Alternatively, a porous membrane can be incorporated into the liquid pouch. Upon actuation, the liquid will then flow through the porous membrane in order to exit the liquid pouch. The pore size and thickness of the membrane can be selected to provide the desired liquid flow rate based upon  
5 the cooling rate that is required for the application. According to one embodiment, the membrane has an average pore size of from about 0.05  $\mu\text{m}$  to about 20  $\mu\text{m}$ . An example of this embodiment of the present invention is illustrated in Fig. 12. The liquid pouch 1200 includes a liquid impermeable outer casing 1202. The interior of the casing 1202 includes a porous  
10 membrane 1204 disposed such that the liquid 1206 must pass through the membrane 1204 before exiting the casing 1202. The liquid pouch 1200 can be activated to release liquid by puncturing the casing 1202 in an outward direction. For example, an actuator having a sharpened end (not illustrated)  
15 can be disposed between the casing 1202 and the membrane 1204 such that the sharpened end punctures the casing 1202 without puncturing the membrane 1204. It will be appreciated that the membrane can also be disposed on the exterior of the casing. In this case, the sharpened end of the actuator would point inwardly to puncture the casing without puncturing the membrane.

20 Another method for controlling the liquid flow rate is to create one or several extremely small apertures in an interior pouch that is disposed within an exterior pouch having an outlet to restrict the flow of liquid from the interior pouch to the evaporator. Such apertures can be formed in the interior pouch by using a laser or particle beam, for example. Still another method is to mold  
25 or otherwise incorporate small channels of appropriate size and length into a piece of material such as plastic that is then sealed into the pouch which contains the liquid. Yet another method is to incorporate a valve in the liquid passageway between the evaporator and liquid reservoir.

Referring back to Figs. 1-3, refrigerant liquid 116 that is not  
30 immediately vaporized can collect in the interstices of a wicking material disposed in the evaporator 108. The wicking material is configured to draw and maintain a desired amount of liquid for vaporization. Thus, the wicking

WO 02/099345

PCT/US02/18103

material should have a pore size that is sufficiently large to permit capillary action to draw the liquid into the pores. Further, the wicking material should be configured to absorb any vaporized liquid that recondenses. Preferred wicking materials include hydrophilic materials such as microporous metals,  
5 porous plastics such as polyethylene and polypropylene, cellulose products (e.g., tissue paper) and other hydroscopic materials.

With the liquid to gas phase change, the liquid removes heat from its surroundings via a cooling surface 120 that is equal to the latent heat of vaporization of the liquid. It will be appreciated that the cooling surface 120  
10 can include fins or a similar structure to increase surface area and enhance the cooling efficiency of the device.

The vaporized liquid then passes through the vapor passageway 104 to be absorbed in the absorber 102. An optional vapor permeable membrane 106 can be provided to prevent liquid from migrating to the absorber 102.  
15 Examples of suitable vapor permeable membrane materials include various porous films such as TYVEK polyethylene films (E. I. duPont deNemours Corporation, Wilmington, DE), GORETEX films (W. L. Gore and Associates, Newark, DE), hydrophilic dense polyurethane films and porous hydrophobic polyurethane films such as those supplied by Porvair (Porvair plc., Norfolk,  
20 United Kingdom). The membrane can also have a hydrophilic coating such as SCOTCHGUARD (3M Company).

To ensure that the sorption cooling device operates for a suitable period of time, it is important to control the rate of evaporation in the evaporator. If the liquid evaporates too quickly, the device will lose its ability  
25 to cool over an extended period of time. One way of controlling the rate of evaporation is to restrict the flow of vapor through the vapor passageway. For example, the vapor passageway could be provided with microchannels adapted to restrict the flow of vapor through the vapor passageway. Further,  
30 a vapor-permeable membrane having a specified pore size or permeability, as discussed above, can be provided in the vapor passageway.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

In one embodiment of the present invention, the vapor passageway includes a thermally insulating material which is either porous or has apertures formed in the material to allow vapor flow from the evaporator to the absorber while reducing the heat flux from the absorber back to the evaporator. The vacuum conditions under which the sorption cooling device is packaged advantageously enhances the high efficiency of the thermal insulation due to the Knudsen effect. That is, there is a reduction in thermal conductivity that occurs when the mean free path of a gas is equal to or greater than the pore size of the insulation. The thermally insulating material preferably has a thermal resistance at a pressure of about 4 mbar (3 torr) of at least about 2.8 K·m<sup>2</sup>/W, more preferably at least about 4 K·m<sup>2</sup>/W and even more preferably at least about 6.5 K·m<sup>2</sup>/W. Further, the thermally insulating material preferably has a vapor transport rate of at least about 50 g/m<sup>2</sup>·hr at one atmosphere of pressure. Due to the high insulative value of the thermally insulating material defining the vapor passageway, the evaporator and the absorber can be disposed in close proximity, separated only by the vapor passageway, to give short vapor transfer distances.

An example of a vapor passageway that is useful in accordance with the present invention and corresponds to the vapor passageway 104 (Figs. 1-20 3) is illustrated in Figs. 13 and 14. The vapor passageway 1300 is fabricated from thermally insulative material 1302 that includes apertures 1304 extending through the thermally insulative material 1302. The apertures 1304 provide the means by which vapor from an evaporator can pass through to an absorber. The apertures 1304 can be formed in the thermally insulative material by any common technique including drilling or punching, such as by punching with an array of heated nails.

As is illustrated in Fig. 3, the evaporator includes a liquid inlet, which is the point where the liquid exits the liquid conduit and enters the evaporator. It has been found that the region adjacent to the liquid inlet is susceptible to freezing thereby preventing further liquid flow between the evaporator and liquid reservoir. This is particularly true if the liquid inlet is located too close to any apertures 1304 in the thermally insulating material 1302. This is because

WO 02/099345

PCT/US02/18103

the apertures 1304 are the means by which the evaporated liquid passes to the absorber and are thus more likely to experience a decrease in temperature than the rest of the vapor passageway 1300. As a result, the liquid inlet 1306 is preferably located near the perimeter (outer edge) of the 5 evaporator (not illustrated) and the vapor passageway, as is illustrated in Fig. 13. This eliminates the need to pass the liquid conduit along the surface of the evaporator and vapor passageway which would increase the likelihood of freezing occurring in the liquid conduit. In the event that the liquid conduit passes over the surface of the evaporator, it is preferred that the liquid conduit 10 be thermally isolated from the cooling surface, such as with a layer of non-woven glass fiber or a similar insulative material.

Preferably, the concentration and/or size of apertures 1304 in the thermally insulative material increases as the distance from the liquid inlet 1306 increases. This is to promote the movement of the vapor in a direction 15 away from the liquid inlet 1306. Thus, the concentration of apertures 1304 in the thermally insulative material 1302 need not be uniform across the surface of the vapor passageway. It is also important that no apertures 1304 are placed immediately adjacent to the liquid inlet, as noted above.

Another example of an embodiment of the vapor passageway is 20 illustrated in Figure 14. In this embodiment, the vapor passageway 1400 includes, apertures 1404 incorporated in the thermally insulative material and vapor flow channels 1408 connecting individual apertures 1404 for the purpose of directing the evaporated liquid towards the apertures 1404. This enables the vapor to exit the evaporator more efficiently and increases the 25 efficiency of the evaporator. While the channels 1408 are depicted as being connected to the apertures 1404 in a direction perpendicular or parallel to the edges of the vapor passageway 1400, it will be appreciated that the channels 1408 may be connected to the apertures 1404 in any direction so long as the channels promote the movement of vapor to the apertures 1404. Moreover, 30 the channels 1408 may be any depth or shape just so long as their depth and shape promote the movement of the vapor. As with the previous

WO 02/099345

PCT/US02/18103

embodiment, the channels 1408 are preferably not located immediately adjacent to the liquid inlet.

Thermally insulating materials that are useful for the vapor passageway according to this present invention include open-cell foams, such as 5 polyurethanes, polystyrenes, or other foams as well porous insulation including fiberglass or porous silica. Open-cell materials are preferred to prevent outgassing when the cooling device is evacuated, as might occur with a closed cell material. As is discussed above, microchannels can also be formed into the material to restrict or regulate the flow of vapor from the 10 evaporator to the absorber. In addition to the vapor passageway element described with respect to Figs. 13 and 14 and a vapor impermeable membrane, the vapor passageway can include other layers such as a layer of non-woven glass fiber, e.g., a layer of MANNIGLAS (Lydall, Inc., Manchester, CT) to enhance the vapor distribution.

15 The thickness of the vapor passageway is also an important factor that influences properties of the sorption cooling device. If the vapor passageway is too thick it will unnecessarily add to the cost, size and weight of the device. However, if the vapor passageway is too thin, it will not serve the function of preventing thermal communication between the absorber and the evaporator. 20 Therefore, it is preferred that the thickness of the vapor passageway be sufficient to substantially prevent thermal communication between the evaporator and absorber. The thickness of the vapor passageway will depend on the properties of the thermally insulative material used in the device. It has been found that a thickness of between about 0.5 cm and 5.0 25 cm is preferred, such as from about 2.5 cm to 5.0 cm when using a material such as an extruded open-celled polystyrene foam (e.g., INSTILL available from Dow Chemical Company, Midland, MI).

The diameter of the apertures in the thermally insulative material is another important factor for the sorption cooling device. Apertures that are 30 too small will not allow the vapor to exit the evaporator at a sufficient rate. Apertures that are too big will increase the thermal communication between the absorber and evaporator thereby decreasing the thermal efficiency of the

WO 02/099345

PCT/US02/18103

cooling unit. Therefore, it is preferred that the diameter of the apertures be such that it allows the vapor to flow from the evaporator to the absorber at a sufficiently high rate while allowing minimal thermal communication between the absorber and evaporator. The preferred diameter of the apertures will 5 depend on the type of thermally insulating material used, however it has been found that a preferred diameter is from about 0.8 mm (1/32 of an inch) to about 6.4 mm (1/4 of an inch), such as from about 1.6 mm (1/16 of an inch) to about 4.8 mm (3/16 of an inch) when using a material such as INSTILL and water as the refrigerant liquid. Preferably, the ratio of aperture length to 10 aperture diameter is from about 50:1 to about 4:1, more preferably from about 25:1 to 4:1 particularly when using INSTILL as the thermally insulative material and water as the refrigerant liquid. Optionally, the average diameter of the apertures may increase as the distance from the liquid inlet increases. It is also preferred that the open area (i.e., area occupied by the apertures) is 15 at least about 1 percent, such as from about 5 percent to about 15 percent of the total surface area of the thermally insulative material.

Other means for restricting vapor flow through the vapor passageway may be used, such as a bimetallic strip that is responsive to temperature changes. It will be appreciated that other means for restricting vapor flow 20 through the vapor passageway can be utilized.

The absorber includes an absorptive material that is adapted to absorb and retain vapor from the refrigerant liquid. That is, the absorptive material must be capable of absorbing and/or adsorbing the vapor that is formed from the liquid. The absorptive material can be contained, for example, in a vapor 25 permeable pouch. The mechanism by which the absorptive material functions can be a combination of adsorption and absorption and as used herein, the terms absorb, absorptive, absorption and the like refer to the retention of liquid, regardless of the actual mechanism by which the liquid is retained. The absorptive material is preferably of such a nature and quantity as to absorb all 30 of the vaporized liquid.

When the refrigerant liquid includes water, the absorptive material can include a desiccant. To enhance absorption rates, the desiccant can be

WO 02/099345

PCT/US02/18103

activated prior to introduction into the absorber. Activation methods can include techniques such as heating the desiccant to remove moisture and/or any non-condensable gases. When the liquid is water, the desiccant preferably absorbs at least about 20 percent of its weight in liquid at a water pressure of 10 mbar (3.8 torr), more preferably at least about 50 percent by weight at a pressure of 10 mbar and even more preferably at least about 75 percent by weight at pressure of 10 mbar.

The preferred desiccant will also absorb at least about 20 percent of its weight in water at 10 percent relative humidity, and at least 40 percent of its weight in water at 50 percent relative humidity and ambient temperature. More preferably, the desiccant will absorb at least 40 percent of its weight at 10 percent relative humidity and 60 percent of its weight at 50 percent relative humidity. Even more preferably, the desiccant will absorb at least about 50 percent of its weight at 10 relative percent humidity and at least about 80 percent of its weight at 50 relative percent humidity.

Suitable desiccants include zeolites, barium oxide, activated alumina, silica gel, glycerine, magnesium perchlorate, calcium sulfate, calcium oxide, activated carbon, calcium chloride, alumina gel, calcium hydride, phosphoric anhydride, phosphoric acid, potassium hydroxide, sodium sulfate and bentonite clay.

A particularly preferred desiccant in accordance with the present invention is a surface modified porous material. The porous material can be a material such as activated carbon or silica. Preferably, the porous material has a pore volume of at least about 0.8 cc/g and average pore size of from about 1 nm to about 100 nm. The surface modification can include impregnating the porous material with one or more absorbents such as a metal salt selected from the group consisting of calcium chloride, lithium chloride, lithium bromide, magnesium chloride, calcium nitrate, potassium fluoride and the like. Preferably, the metal salt is an environmentally benign salt, such as calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ). The porous support material is preferably loaded with from about 20 to about 80 weight percent of the metal salt and more preferably from about 40 to about 60 weight percent of the

WO 02/099345

PCT/US02/18103

metal salt and preferably is in pelletized form to provide vapor passageways among the desiccant particles. Such desiccant compositions are described in detail in U.S. Patent App. No. 09/691,371, which is commonly-owned with the present application and which is incorporated herein by reference in its 5 entirely.

Fig. 15 illustrates the capacity of a preferred desiccant according to the present invention to absorb water at 24°C compared to silica gel at various vapor pressures. The surface modified desiccant illustrated in Fig. 15 is a surface modified carbon. The desiccant is formed from activated carbon 10 having lithium chloride impregnated on the activated carbon in a 1:1 mass ratio (i.e., 50 weight percent lithium chloride). To fabricate the desiccant, lithium chloride salt is dissolved in water and dried activated carbon is added to the solution. The solution is adsorbed into the activated carbon and is then dried, leaving the activated carbon impregnated with the lithium chloride. The 15 process can be repeated to increase the loading of lithium chloride, if necessary.

It can be seen that this desiccant has substantially higher water absorption ability as compared to the silica gel. The use of desiccant compositions having such high absorption capabilities enables the sorption 20 cooling device to provide high cooling densities, thereby reducing the cost of shipping associated with the container as compared to gel packs and similarly cooled containers.

The absorber can also include a monolith or a structure for the provision of vapor pathways among the desiccant particles. For example, 25 larger inert particles having a size that is at least 5 times to 10 times the size of the desiccant particles can be dispersed among the desiccant to provide such vapor pathways. Grid-like structures can also be disposed in the absorber to provide vapor pathways, such as metal screen, glass fiber mesh, (e.g., MANNIGLAS, from Lydall, Inc., Manchester, CT) or a plastic grid. The 30 provision of vapor pathways in the absorber can increase the absorption rate of the desiccant.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

Another embodiment that is useful in accordance with the present invention is the use of high thermal conductivity material dispersed within the absorber. While the use of a desiccant is preferred for the function of absorbing vapor from the evaporator, generally such desiccants also have a relatively low thermal conductivity. As a result, the desiccant dissipates the generated heat at a rate that is lower than that of a higher thermal conductivity material. In order to decrease the rate of heat dissipation in the absorber, a high thermal conductivity material, can be added to the absorber. This will increase the thermal dissipation efficiency of the absorber and therefore the efficiency of the sorption cooling device.

According to this embodiment, the high thermal conductivity material can be dispersed throughout the absorber in a manner such that it maximizes its surface area contact with the desiccant while simultaneously allowing vapor to reach the desiccant. As a result, preferred high thermal conductivity materials include particulate materials or fibrous materials, such as metal wools. The volumetric ratio of desiccant to high thermal conductivity material is also an important consideration and it has been found that between about 95 vol.% to 65 vol.% of the absorber (desiccant plus high thermal conductivity material) should be occupied by the desiccant and between about 5 vol.% to 35 vol.% of the absorber volume should be occupied by the high thermal conductivity material. One preferred volumetric ratio of desiccant to high thermal conductivity material is from about 100:1 to about 10:1.

Figure 16 illustrates a cross-section of one embodiment of an absorber that is useful in accordance with the present invention. The absorber 1600 contains a desiccant 1602 and a high thermal conductivity particulate material 1604, sealed in a vapor permeable bag 1606. Vapor entering the absorber 1600 through the vapor permeable bag 1606 will be absorbed by the desiccant 1602 thereby generating heat. The generated heat will be passed via thermal conduction to the particulate material 1604 which, in turn, transfers the heat to the exterior of the absorber 1600 thereby increasing the thermal efficiency of the absorber.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

Figure 17 illustrates a cross-section of another embodiment of the absorber that is useful in accordance with the present invention. The absorber 1700 contains a desiccant 1702 and a fibrous material such as metal wool 1704 enclosed in a vapor permeable bag 1706. Vapor entering 5 the absorber 1700 from the vapor permeable bag 1706 will be absorbed by the desiccant 1702, thereby generating heat. The generated heat will be passed via thermal conduction to the metal wool 1704 which, in turn, passes the heat to the exterior of the absorber 1700 thereby increasing the thermal efficiency of the absorber. This structure can be formed by stretching the 10 metal wool and pouring desiccant into the wool.

Preferably, the high thermal conductivity material will have a thermal conductivity of at least about 1 W/m·K, and can be 20 W/m·K or higher. Particulate materials that are useful as high thermal conductivity materials in accordance with this embodiment of the present invention include graphite, 15 fibrous carbon, boron nitride (BN), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), copper, aluminum and mixtures thereof. Metal wools that are useful in accordance with the current embodiment include those fabricated from copper, low-carbon steel, stainless steel, bronze, brass, aluminum, and alloys thereof and mixtures thereof.

It will also be appreciated that the absorber can be provided with heat 20 dissipating fins or similar structure on the top surface of the absorber to enhance the dissipation of heat from the absorber.

According to one embodiment of the present invention, a multiple stage sorption cooling device is provided to provide enhanced cooling capacity. A multiple stage sorption cooling device is particularly useful when used in a 25 container that must be maintained at very low temperatures, such as not greater than 0°C.

When liquid water is evaporated, there is an equilibrium vapor pressure of the water that is a function of the temperature of the water. For different applications of a shipping container, different liquid temperatures are needed 30 to maintain the desired temperature within the container. For example, water temperatures of less than 10°C are desired for the 2°C to 8°C container and

WO 02/099345

PCT/US02/18103

less than 0°C for a frozen product. The equilibrium water vapor pressure for these different temperatures is illustrated in Fig. 5. As the temperature increases, the equilibrium vapor pressure also increases.

The capacity of a desiccant also depends upon the water vapor pressure. Specifically, as the vapor pressure increases (e.g., with increasing temperature), the capacity of the desiccant to absorb water also increases. Thus, the capacity of the desiccant is also dependent upon the temperature of the water. This is illustrated by Fig. 18 for three different temperatures. The practical result is that if a large temperature difference is needed between the evaporator and the desiccant (e.g, a very low evaporator temperature is needed), the absorption capacity of the desiccant will be relatively low.

According to one embodiment of the present invention, a multiple stage sorption cooling device is utilized to address this problem. In a multiple stage sorption cooling device, two evaporators are used wherein the first evaporator cools the product cavity and the second evaporator cools the desiccant bed that is associated with the first evaporator. Thus, the temperature difference between the first evaporator and the hottest desiccant bed is effectively doubled.

A schematic illustration of a multiple stage sorption cooling device in accordance with the present invention is illustrated in Fig. 19. A first evaporator 1900 is utilized to provide cooling through a cooling surface. A vapor passageway 1902 provides the vapor to a first absorber 1904 that includes a desiccant. As the first absorber 1904 generates heat due to the absorption of vapor, a second cooling device including a evaporator 1906 is activated to cool the desiccant in the first absorber 1904. This enables the first absorber 1904 to capture more vapor from the first evaporator 1900. A second vapor passageway 1908 connects the second evaporator 1906 to a second absorber 1910.

To illustrate the increased efficiency of a multiple-stage cooling device, consider that 1 kg of water provides approximately 630 W·hr of cooling. If the desiccant absorbs 1 kg of water per kg of desiccant and has a heat of

WO 02/099345

PCT/US02/18103

adsorption that is 120% of the heat of vaporization, a single stage sorption cooler that is designed for 10 W of cooling would provide cooling for 63 hours, would weigh 2 kg and would need to reject 12 W of heat. For a two-stage cooler with the same cooler capacity but running at twice the temperature difference between the hot and cold sides, a total of 2.2 kg of water and 2.2 kg of desiccant would be required and the cooler would need to reject 14.4 W of heat. Thus, an acceptably small increase in the mass of liquid and desiccant can provide greatly increased cooling capacity and will be useful for maintaining very low temperatures (e.g., below 0°C) for extended periods of time.

It will be appreciated that the extension of the two-stage cooler illustrated in Fig. 19 to three or more stages is straightforward. With each extra stage, the amount of heat generated for a given amount of cooling decreases and the mass and volume of both refrigerant and adsorbent increases.

The present invention is also directed to the incorporation of a sorption cooling device into a shipping container to form a temperature-controlled shipping container. The foregoing description illustrates certain preferred designs for the sorption cooling device, although the shipping containers of the present invention are not limited thereto. The following description illustrates various examples of temperature-controlled shipping containers according to the present invention. It will be appreciated that, although the present invention is described with reference to these exemplary embodiments, the present invention is not limited to these particular embodiments.

Generally, the cooled shipping containers according to the present invention include a product cavity and a sorption cooling device, wherein the evaporator of the sorption cooling device is adapted to cool the product cavity. Preferably, the heat generated in the absorber is dissipated outside of the product cavity to maximize the cooling time available.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

For example, a sorption cooling device incorporated into a shipping container in accordance with the present invention is illustrated in Fig. 20. Although illustrated as a substantially rectangular-shaped box, it will be appreciated that other container configurations can also be utilized such as 5 cylindrical containers and the like. The temperature-controlled shipping container 2000 illustrated in Fig. 20 includes a sorption cooling device substantially as described with respect to Figs. 1 and 2. The cooling surface 2020 of the evaporator 2008 is in thermal communication with the product cavity 2030. The product 2032 is disposed within the cavity 2030 that is 10 defined by the top, bottom and side walls of an insulative insert 2034. In a preferred embodiment, the insulated walls defining the product cavity preferably have a thermal resistance of at least about 1 K·m<sup>2</sup>/W and more preferably at least about 2 K·m<sup>2</sup>/W. However, it will be appreciated that such highly insulative walls may not be necessary for all applications of the present 15 invention.

If desired, the insulative insert 2034 can be placed in an external container 2036, such as a corrugated cardboard box. The absorber 2022, which generates heat as liquid is absorbed, can be disposed in thermal communication with the exterior of the external container 2036 such that heat 20 is dissipated to the external environment. Alternatively, the absorber could be located outside of the insulative insert 2034 and within the external container 2036. If the absorber 2022 is disposed within the external container 2036, venting means such as slots or perforations can be provided in the external container 2036 to assist in the dissipation of heat. Further, it is preferred that 25 the absorber 2022 is not in direct contact with the top of the external container 2036, as this would restrict heat dissipation from the absorber. The external container can be provided with only two top flaps (as opposed to four flaps) on the side adjacent to the absorber to decrease the thickness and enhance heat dissipation. In any event, it is preferred that the heat generated at the 30 absorber 2022 is thermally isolated from the product cavity 2030 so that the product cavity 2030 is able to maintain a sufficiently cool temperature for a

WO 02/099345

PCT/US02/18103

sufficient length of time. Channels or other protrusions 2040 can also be provided within the product cavity to enhance circulation of the cooled air.

A mechanism can also be provided to indicate to the user that the activated cooling device is operational. For example, a strip of thermochromic

- 5 ink 2038 can be disposed on the absorber or the evaporator whereby the ink changes color in response to a temperature change. Further, a rigid plate (e.g., a fiberglass, plastic, cardboard, chipboard or metal plate) can be disposed over the absorber to prevent accidental puncturing of the cooling device before or during use of the shipping container.

- 10 The preferred material for the insulated walls will depend upon the application of the shipping container, such as the relative value of the products being shipped and the cooling requirements associated with the product. In one embodiment, the insulated wall material has a thermal conductivity of not greater than about 0.05 W/m·K, such as not greater than  
15 about 0.04 W/m·K. Table 2 summarizes the properties of four available materials: corrugated cardboard; expanded polystyrene (EPS); polyurethane; and vacuum insulated panels (VIPs).

**Table 2 Examples of Insulative Materials**

Material	Thermal Conductivity (W/m·K)	Recyclability	Formability	Relative Cost
Corrugated Cardboard	~ 0.05	High	Yes	Low
EPS	0.035	Moderate	Yes	Low
Polyurethane	0.025	Difficult	Yes	Medium
VIPs	<0.006	Varies	No	Very High

- 20 For example, the insulated container and/or insert 2034 can include EPS as the sidewall material where the product 2032 is a relatively low-value commodity that is sensitive to increased costs. EPS has the advantage that it has a low-cost and is easily formed into a variety of shapes. However, to ensure sufficient insulation, a relatively thick amount of EPS is typically used.  
25 Further, there are environmental concerns with respect to the use of EPS.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

VIPs have a very low thermal conductivity and therefore can be utilized in thinner sections than, for example, EPS. However, VIPs have a relatively high cost and would typically be used for high value commodities such as pharmaceuticals and medical specimens.

5 In addition, other insulative materials can be used including expanded polyethylene, expanded polypropylene, fiberboard and non-corrugated cardboard. Gas filled insulative materials can also be used wherein a gas impermeable pouch is filled with an inert gas to provide thermal insulation and to isolate the product. Examples of such gas filled insulative materials are  
10 described in U.S. Patent 6,341,475 by Weder, U.S. Patent 6,250,467 by Weder and U.S. Patent 5,272,856 by Pharo, each of which are incorporated herein by reference in its entirety.

It will be appreciated that combinations of two or more insulated materials can also be utilized. For example, VIPs could be utilized in the thin  
15 areas of the cargo area with EPS at the opposite sides. Fig. 21 illustrates a cross-sectional view of an insulated shipping container insert in accordance with an embodiment of the present of the present invention. The insulated shipping container insert 2100 includes vacuum insulation panels 2102 and 2104 on the opposite sides of the insert, thereby maximizing the volume of  
20 space in the product cavity 2112. The bottom insulator 2106 is fabricated from expanded polystyrene. The top insulator 2108 is also fabricated from expanded polystyrene and includes a sorption cooling device 2110 to maintain a reduced temperature within the product cavity 2112.

According to one embodiment of the present invention, the sorption  
25 cooling device is disposable. That is, the sorption cooling device can be adapted to be used and then thrown away. Alternatively, the sorption cooling device can be partially or wholly recyclable. In order to recycle the sorption cooling device, the desiccant in the absorber must be regenerated or replaced. Regeneration of the desiccant entails removing liquid from the  
30 desiccant by either heating the desiccant, subjecting the desiccant to a vacuum or both. Further, additional refrigerant liquid must be provided to the sorption cooling device for subsequent use.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

The desiccant can be regenerated either by removing the desiccant from the device or by regenerating the desiccant *in-situ*. For example, the entire sorption cooling device can be returned to the manufacturer where it is dismantled and the desiccant is removed and regenerated for use in new 5 cooling devices. Alternatively, the absorber can be designed as a removable piece of the sorption device. This piece would then be returned and the desiccant removed and regenerated as described above. Regenerated desiccant can then be placed in new desiccant packs which can be packaged and placed into existing devices. According to yet a further embodiment, the 10 absorber can be packaged, such as in a rigid container, and can be regenerated *in-situ* by opening a valve in the absorber and placing the entire absorber in either an oven or a vacuum. Also, an integral heating unit could be provided with the absorber whereby the heating unit can be activated to regenerate the desiccant *in-situ*.

15 Fig. 22 illustrates yet another embodiment of the present invention wherein the cooling capacity of the cooling device is enhanced by utilizing two absorbers. Specifically, Fig. 22 illustrates a shipping container 2200 which includes a sorption cooling device including an evaporator 2202 and absorbers 2204 and 2206. The absorbers 2204 and 2206 are connected to 20 the evaporator 2202 by vapor passageways 2208 and 2210.

The evaporator is placed within a cavity defined by an insulated insert 2212. The absorbers 2204 and 2206 are placed on the external portion of the insulated insert 2212. The entire insert can optionally be placed in an external 25 container 2214 for shipment, such as a corrugated cardboard box. As is discussed above, the external box can be provided with venting means to assist in the dissipation of heat from the absorbers 2204 and 2206.

Fig. 23 illustrates yet another embodiment of a sorption cooling device and shipping container according to the present invention. The sorption 30 cooling device 2300 is a flat design useful for cooling small packages having a high aspect ratio. The liquid reservoir 2310 provides water through a liquid conduit 2316 to an evaporator 2308. The water vapor then passes through vapor passageway 2304 to the absorber 2302. The entire assembly can be

WO 02/099345

PCT/US02/18103

sealed in a vapor impermeable film, such as a metallized polyester film. In use, the absorber 2302 is thermally isolated from the evaporator 2308 and the item to be cooled is positioned adjacent to the large cooling surface of the evaporator 2308. The opposite surface of the evaporator 2308 can be 5 insulated to maximize the cooling affect. The cooling device 2300 is then placed into a shipping container 2312 with the product adjacent to the evaporator 2308 and thermally isolated from absorber 2302, such as with a piece of insulation (not illustrated).

Fig. 24 illustrates a temperature-controlled shipping container 2400 that 10 is similar to the container illustrated in Fig. 20, wherein two sorption cooling devices 2402 and 2404 are utilized to increase the total cooling capacity. Multiple cooling devices can be utilized to further decrease the temperature within the product cavity and/or can be used to increase the time over which 15 cooling can be provided to the product cavity. The cooling devices can be activated simultaneously to decrease the temperature in the cavity or the devices can be activated sequentially to increase the cooling time.

Fig. 25 illustrates a perspective view of yet another embodiment of the present invention wherein the shipping container 2500 includes a bottom container portion 2502 that defines a cavity and is adapted to contain a 20 product within the cavity. The container includes a top portion 2504 that combines with the bottom portion 2502 and forms the top wall of the container 2500. The top portion can be freely removable from the bottom portion 2502 or can be hinged on the bottom portion 2502. A sorption cooling device 2506 is disposed in the top portion 2504 and is adapted to provide cooling to the 25 interior of the container. 2500 Preferably, the sorption cooling device 2506 is disposed such that the absorber portion is substantially planar with the top surface of the top portion 2504. The sorption cooling device 2506 can be provided to the user separate from the container wherein the cooling device is inserted into the container just prior to use.

30 A similar embodiment is illustrated in Fig. 26. In this embodiment, the top portion 2604 includes a plurality of perforated cut-outs, e.g., cut-outs 2608 and 2610. The cut-outs are adapted to receive and support a sorption cooling

WO 02/099345

PCT/US02/18103

device, such as cooling devices 2612 and 2614 in the top portion of the container. In this way, any number of cooling devices (e.g., from 1 to 4) can be selected depending on the anticipated cooling demand for the container, without the added costs associated with containers having different configurations. A user can simply calculate the cooling demand and select the number of cooling devices accordingly.

Fig. 27 illustrates an embodiment of the present invention wherein a flat and flexible cooling device is disposed in a cylindrical shipping container having one continuous sidewall. The cooling device includes an absorber portion 2704 that is disposed to face the exterior of the container and an evaporative portion 2702 (i.e., a cooling surface) that is disposed adjacent to the central portion of the container to cool a product disposed therein.

It will also be appreciated that the sorption cooling devices according to the present invention can also be disposed in other containers, such as in flat mailing envelopes. For example, a sorption cooling device can be disposed in an envelope that is adapted to carry a temperature sensitive product. The product can then be shipped to a consumer or the consumer can purchase the product and take the product home in the temperature controlled envelope.

Table 3 illustrates the cooling performance of a sorption cooling device in accordance with the present invention as compared to the prior art.

Table 3 Cooling Options

Cooling Mechanism	Nominal Temperature (°C)	Energy/Mass (W· hr/kg)	Energy/Volume (kW·hr/m³)
Ice/Gel Packs*	0	92	92
Dry Ice*	-78	208	175
Liquid Nitrogen*	-196	55	44
Phase Change Materials*	Variable	30 – 70	30-60
Sorption Cooling	-20 to +20	180 – 315	145 – 250

\* - Prior Art

WO 02/099345

PCT/US02/18103

For optimal cooling performance while maintaining reasonable mass and the volume for reduced shipping costs, it is desirable that the energy density values (energy/mass and energy/volume) be as high as possible. As is illustrated in Table 3, although ice/gel packs have a relatively low cost, the 5 energy density values are relatively low. Therefore, a large mass and volume of the ice/gel packs is required to cool the shipping container.

Likewise, liquid nitrogen and phase change materials also have very low energy densities. Although dry ice has a higher energy density, dry ice is considered hazardous and is not an acceptable material for air freight.

10 Absorption cooling in accordance with the present invention provides a useful range of cooling, from -20°C to +20°C, and has a high energy density. The energy density values listed for the sorption cooler are based upon a desiccant absorption capacity of 50 weight percent to 200 weight percent and a total mass or volume based on the sum of the liquid and the desiccant. The 15 actual value will depend on the desiccant capacity and the packaging configuration. Preferably, the mass energy density is at least about 100 W·hr/kg, more preferably at least about 180 W·hr/kg. Further, the volume energy density is at least about 80 kW·hr/m<sup>3</sup> and more preferably is at least about 150 kW·hr/m<sup>3</sup>. In some instances, it may be desirable to cool the 20 cooling device, e.g., in a refrigerator before utilization to provide increased cooling capacity.

The temperature controlled shipping containers in accordance with the present invention can be utilized to transport a number of products while maintaining the temperature of the products below or within a specified 25 temperature range. Products that can advantageously be transported in accordance with the present invention include, but are not limited to heat-sensitive products such as: pharmaceuticals such as protein-based pharmaceuticals, vaccines and insulin; food and beverage products such as confectionary products; floral products; biological samples such as blood, 30 tissue, organs, eggs and semen; semiconductor chemicals; paints; electronics; photographic film; adhesives; and cosmetics.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

The temperature-controlled shipping containers of the present invention can maintain a reduced temperature within the product cavity for an extended period of time. In one embodiment, the product cavity can be maintained at a temperature of not greater than about 8°C for at least about 5 24 hours, more preferably at least about 48 hours and even more preferably at least about 72 hours. Shipping containers can be fabricated to meet virtually any cooling demand for a period of time of up to 100 hours or longer, if necessary.

#### EXAMPLES

10 **Shipping Containers**

Prototype temperature-controlled shipping containers according to the invention were fabricated. While the temperature-controlled shipping containers of the present invention are not considered to be restricted by size, two different size sorption cooling devices were tested. "Size A" had 15 dimensions of 7" x 8" x 1.5" (178 mm x 203 mm x 38 mm) and "Size B" had dimensions of 5" x 6" x 1.25" (127 mm x 152 mm x 32 mm).

The sorption cooling devices include layers of different materials stacked on each other. These layers will be described in order from the exterior face of the cooling device (i.e., the absorber) to the interior face (i.e., 20 the cooling surface of the evaporator) that faces the internal cavity of the container.

##### A. Absorber

To form the absorber, a dessicant is contained by a porous bag sealed by an ACCU-SEAL 50 (Accu-Seal Corporation, San Diego, CA). The porous 25 bag is constructed of a spun bonded polyethylene material (ReeMay, Old Hickory, TN). The finished desiccant bag dimensions are about 7" x 8" (178 mm x 203 mm) for a Size A cooler and 5" x 6" (127 mm x 152 mm) for a Size B cooler, as measured from the inside of one seal to the inside of the opposite seal. The dessicant is uniformly distributed within the bag when the bag is 30 laying flat. Size A utilized 80 grams of dessicant while Size B utilized 25 grams of desiccant. The desiccant was a surface modified desiccant

WO 02/099345

PCT/US02/18103

consisting of lithium chloride (LiCl) dispersed on an activated carbon support in a 1:1 mass ratio. To fabricate the desiccant, lithium chloride salt was dissolved in water and dried activated carbon was added to the solution. The solution was dried, leaving a composite desiccant of activated carbon  
5 impregnated with 50 wt.% lithium chloride.

**B. Thermally Insulating Material (Vapor Passageway)**

The vapor passageway of the sorption cooling device included three separate layers: a 1" (25.4 mm) thick piece of INSTILL (an extruded open-cell polystyrene material available from Dow Chemical Company, Midland, MI)  
10 sandwiched between two layers of MANNIGLASS 60 (a non-woven fiberglass available from Lydall, Inc. Manchester, CT). For a Size A cooler, the first MANNIGLASS layer and the INSTILL layer are cut to a size of 7" x 8" (178 mm x 203 mm) and the second layer of MANNIGLASS is cut to a size of 5" x 6" (127 mm x 152 mm). The INSTILL is drilled with a 1/8" (3.2 mm) drill bit in  
15 a 5" x 6" (127 mm x 152 mm) area centered in the middle of the INSTILL layer, with a hole density of about 7 holes per square inch (about 1 hole per square centimeter). For a Size B cooler, all three insulating pieces are cut to a size of 5" x 6" (127 mm x 152 mm). The INSTILL piece is drilled with a 1/8"  
20 (3.2 mm) drill bit over the entire 5" x 6" area so that it has a hole density of about 7 holes per square inch (about 1 hole per square centimeter).

**C. Evaporator**

A composite material consisting of an expanded tetrafluoroethylene (ETFE) fluorocarbon polymer (TEFLON, E.I. duPont deNemours and Company, Wilmington DE) laminated onto a spun bonded polyethylene  
25 material was obtained from Tetratex, Feasterville, PA. The composite material had an average pore size of 1 µm and was in the form of a bag. For a Size A cooling device, the width of the bag is 8" (203 mm) and the length is at least 16" (406 mm). For a Size B cooling device, the width of the bag is 5" (127 mm) and the length is 6" (152 mm). The bag is sealed using an ACCU-  
30 SEAL 50 with the interior of the bag containing the wicking material. The wicking material is a KIMWIPE EX-L (Kimberly-Clark Corporation, Roswell,

WO 02/099345

PCT/US02/18103

GA), a paper tissue manufactured from 100 percent virgin wood fiber. The dimensions of the paper tissue is 7" x 8" (178 mm x 203 mm) for a Size A device and 5" x 6" (127 mm x 152 mm) for a Size B device.

**D. Water Reservoir System**

5 For a Size B device, the water reservoir system included a small water reservoir taped to the center of the wicking material. For a Size A device, the water reservoir system included a small starter water reservoir in a first pouch and a large water reservoir in a larger second pouch. These will be described separately.

10 **1. Large Water Reservoir and Pouch**

a. **Water Reservoir**

The water reservoir bag was fabricated from a plastic material cut and sealed in the shape of a rectangle having a size of 4" x 3" (102 mm x 76 mm). The plastic is a polyester-polyethylene material available from Rollprint Packaging Products, Addison, IL. The plastic bag is sealed on all four sides with little or no air in the sealed bag. A graduated syringe with an 18 gauge needle is used to fill the bag. A corner of the bag is punctured with the needle through one side of the plastic and the bag is filled with the water from the syringe. The Size A bag is filled with 40 milliliters of water. The plunger of the 20 emptied syringe, with the needle still in the bag, is slowly pulled to extract any trapped air in the bag. With the needle still in the bag, the puncture in the bag is placed on the ACCU-SEAL 50 so that the machine seals the bag closed. The needle is not removed from the bag until the machine is in the process of sealing the bag so that no water leaks out of the puncture. Once the full bag 25 is sealed, it is very flexible and the bag must be resealed repeatedly to form a progressively smaller bag until the full bag cannot be sealed to a smaller size. Any excess edges formed from the sealing are trimmed with a 1/4" (6.4 mm) edge remaining and these edges are taped flat to the tightened bag. A 1" x 30 1/2" (25.4 mm x 19.1 mm) puncturing device (described below) is taped to one face of the full reservoir ensuring that the tape does not cover the point of the puncturing device. This device is described more fully below.

**b. Large Pouch with Filter**

The large water reservoir was contained within a large triangular pouch having a 1 cm x 1 cm filter at one end. The filter was cut from a larger piece of a 0.1 µm filter material (Micron Separations Inc., Westboro, MA). The 5 triangular pouch has dimensions of 7" (178 mm) across the base and two equal 6" (152 mm) sides. The filter was sealed with an ACCU-SEAL 50 onto one side of the narrow point of the triangular pouch. The large water reservoir was placed in the pouch near the base. To create channels to carry water from the punctured reservoir to the filter, a plastic cord was used that is 10 approximately 8" (203 mm) in length. To create the channels, the cord was doubled and one end of the cord is placed under the filter. The doubled cord reaches the reservoir and is in contact with the point of the puncturing device. Finally, the large pouch was completed by sealing with the ACCU-SEAL 50 across the base.

15      **2. Starter Water Reservoir and Pouch****a. Starter Water Reservoir**

The starter bag was constructed of the same plastic material and in an identical manner as the large reservoir described above. However, the initial dimensions of the plastic bag are 1½" x 2" (38 mm x 51 mm). This starter bag 20 contains 5 milliliters of a solution containing 10 wt.% NaCl and 90 wt.% water. As described earlier, the bag was sealed so that it is tight. A puncturing device was attached to one face of the reservoir with tape.

**b. Starter Water Reservoir Pouch**

The starter water reservoir pouch was constructed of the same plastic 25 material as the reservoirs and pouches described above. However, the shape of the starter pouch is roughly T-shaped. The upper bar of the T-shape is approximately 2" (51 mm) in width and 4" (102 mm) in length while the leg of the T-shape is approximately 1/2" (13 mm) in width and 8" (203 mm) in length. The starter pouch has a 1 mm hole punctured through one side of the plastic 30 about ¼" (6.4 mm) from the bottom of the T-shape. A 14" (356 mm) long cord was doubled and one end placed so that it surrounds the hole at the bottom of

WO 02/099345

PCT/US02/18103

the pouch. The doubled cord reaches the starter reservoir and is in contact with the point of the puncturing device.

### 3. Puncturing Device

A puncturing device is made from a 0.034" (0.86 mm) thick aluminum sheet. It is cut in a teardrop shape approximately 1" x 3/4" (25.4 mm x 19.1 mm) for the large water reservoir and approximately 1/2" x 1/4" (12.7 mm x 6.4 mm) for the small water reservoir. The point of the teardrop is sharp and is slightly bent so that when the device is taped to the reservoir, the point presses into the reservoir.

10        4. Attaching Water Reservoir System to Evaporator (Size A only)

The starter pouch is attached so that the end with a hole punctured in it is centered on the wicking material. The starter pouch is attached with a minimum of tape. The filter end of the larger pouch is attached to the 8" (203 mm) side of the wicking material approximately 1/2" (12.7 mm) from the edge. Both the starter pouch and the larger pouch extend in the same direction over the same edge of the wicking material. The pouches and attached wick are placed inside the ETFE composite bag. The wick lies flat in the composite ETFE bag and any wrinkles are removed. Once the pouches and the wicking material are placed in the composite ETFE bag, the bag is sealed.

## E. ASSEMBLY OF COOLING DEVICE

### 1. Size B Cooling Device

From bottom to top, the cooling device is fabricated by stacking the MANNIGLASS on top of the desiccant bag, followed by the INSTILL layer and 25 the remaining layer of MANNIGLASS.

The composite ETFE bag is laid on top with the water reservoir facing out. The stacked components are placed into a plastic bag made of the polyester-polyethylene laminate material described above. This bag has a sufficient size to contain the entire component stack. The bag is then 30 evacuated to a pressure of 1.73 torr (2.3 mbar).

WO 02/099345

PCT/US02/18103

**2. Size A Cooling Device**

From bottom to top, the cooling device is formed with the desiccant bag first. Next, a layer of MANNIGLASS is laid on top of the desiccant bag, followed by the INSTILL, followed by the remaining layer of MANNIGLASS.

- 5       The composite ETFE bag is laid on top of that with the water reservoirs facing outwardly and the composite ETFE bag is arranged on top of the insulation so that the wicking material inside the composite ETFE bag is directly over the insulation. The composite ETFE bag should extend over one end of the insulation.
- 10      The stacked components are placed into a plastic bag made of the polyester-polyethylene laminate material described above. This bag is of sufficient size to contain the stacked components. The bag is then evacuated to a pressure of 1.73 torr (2.3 mbar).

**F. SHIPPING CONTAINERS**

- 15      The containers were constructed of pieces of an insulating material taped together to form four sides and a bottom. The cooling device to be tested is placed on the top of the container, thereby enclosing the shipping cavity.

**1. VIP Container**

- 20      For illustrative purposes, a container was constructed of 1" thick vacuum insulation panels (VIPs), the dimensions of the five pieces were: two pieces at 6" x 6" (152 mm x 152 mm), two pieces at 7" x 6" (178 mm x 152 mm), and one piece at 7" x 8" (178 mm x 203 mm). U.S. Patent No. 5,877,100 by Smith et al. provides details on how to assemble an individual
- 25      VIP and this patent is incorporated herein by reference in its entirety.

The four sides of the container consist of the two 6" x 6" and the two 7" x 6" pieces with the 7" x 8" piece forming the bottom of the box. The pieces are fitted together so that the four sides are perpendicular the bottom and the sides do not hang over the edges of the bottom. Tape is used to secure all 30 pieces to each other and to cover any joints between pieces. The inside

WO 02/099345

PCT/US02/18103

cavity of the finished container is 5" wide x 6" long x 6" deep (127 mm x 152 mm x 152 mm).

## 2. EPS Container

A container constructed of 1" thick EPS (expanded polystyrene) material was assembled in a similar manner as the VIP container, except the dimensions of the pieces are as follows: two 6" x 6" (152 mm x 152 mm), two 7" x 6" (178 mm x 152 mm), two 9" x 10" (229 mm x 254 mm), two 8" x 6" (203 mm x 152 mm) and two 9" x 6" (229 mm x 152 mm). Before assembling the container, all cut sides of the EPS are taped so that the foam edges do not crumble. The EPS container is double-walled on the sides and the bottom. The two 9" x 10" pieces are slacked to form the bottom of the box and the inner wall consists of the two 6" x 6" and the two 7" x 6" pieces fitted together. The outer walls of the box consist of the two 8" x 6" and the two 9" x 6" pieces that are fitted together around the inner walls. Tape is used to secure all pieces to each other and to cover any joints between pieces. The inside cavity of the finished box is 5" wide x 6" long x 6" deep (127 mm x 152 mm x 152 mm).

To begin cooling, the water reservoir(s) is punctured and the cooling device is quickly placed onto the top of the containers. The Size A cooling device is placed onto the open top of the container with the desiccant facing outwardly. The Size B cooling device is pushed into the container cavity until the desiccant is flush with the top of the sides of the container. For both sizes, the cooling device is secured to the container so that all joints between the cooling device and the container are covered with tape.

The performance of the cooling devices was tested by monitoring the temperature as a function of time for the internal cavity of the container near the evaporator, the external surface of the desiccant and the room. Prior to every experiment, Omega Type K thermocouples (Omega Engineering, Stamford, CT) were attached to the external surface of the desiccant and to the inside of the container so that the temperature of the center of the internal cavity within the container is measured. The third thermocouple recorded the

WO 02/099345

PCT/US02/18103

ambient temperature of the room in which the experiment was being conducted. Data measurements were recorded every 30 seconds for Size B cooling devices and every 5 minutes for Size A cooling devices, beginning about 10 seconds before the water reservoir(s) was punctured. Measurement 5 continued until the internal box temperature and the desiccant temperature were approximately equal.

**Example 1 Cooling Device with Extended Cooling Time**

Example 1 was a Size A cooling device with 400 grams of desiccant and 200 milliliters of water in the slow feed water reservoir. This cooling 10 device also had two layers of wicking material, instead of one. The cooling device was tested in a VIP container and the results are illustrated in Fig. 28, which shows the ambient temperature, desiccant temperature and internal base temperature as a function of time.

As is illustrated in Fig. 28, the temperature of the cavity dropped from 15 about 26°C to about 6°C and the temperature did not rise above 10°C for at least 48 hours.

**Example 2 Effect of Starter Reservoir on Performance**

Two Size A cooling devices (Examples 2A and 2B) were assembled so 20 that they were identical to each other except that Example 2A did not have a starter liquid reservoir and Example 2B utilized a starter reservoir. Both were tested in VIP containers. The results for Example 2A are illustrated in Fig. 29 and the results for Example 2B are illustrated in Fig. 30. It can be seen that 25 the internal cavity of Example 2B exhibited a rapid drop to less than 5°C, whereas the internal cavity of Example 2A dropped to slightly less than 10°C, demonstrating the effectiveness of utilizing a starter liquid reservoir.

**Example 3 EPS Container vs. VIP Container**

Two identical Size A cooling devices were assembled. One (Example 3A) was tested in an EPS container and the other (Example 3B) was tested in

WO 02/099345

PCT/US02/18103

a VIP container. The results for Example 3B are illustrated in Fig. 31 and the results for Example 3A are illustrated in Fig. 32.

As expected, the VIP container yielded a reduced internal cavity temperature over a longer period of time due to the improved thermal insulation properties of the VIPs.

#### Example 4 Effect of Different Size Containers

Two identical Size B cooling devices were assembled, however one was tested in a VIP container as described above (Example 4A) with dimensions of 5" x 6" x 6" (127 mm x 152 mm x 152 mm) and the other 10 cooling device was tested in smaller sized VIP container (Example 4B). The smaller VIP container had dimensions of 1" deep x 5" wide x 6" long (25.4 mm x 127 mm x 152 mm) and was constructed using VIP panels  $\frac{1}{4}$ " (6.4 mm) thick.

The results for Example 4A are illustrated in Fig. 33 and the results for 15 Example 4B are illustrated in Fig. 34. The container having a reduced aspect ratio (Example 4B) maintained a reduced temperature for a longer period of time.

#### Example 5 Different Types of Desiccant

Two identical Size B cooling devices were assembled, but Example 5A 20 contained 25 grams of 1/16" 13X Molecular Sieve (EM Science Company, Gibbstown, NJ) and Example 5B (same as Example 4B) included the composite desiccant as described above. The results for Example 5A are illustrated in Fig. 35 and the results for Example 5B are illustrated in Fig. 34. The composite desiccant maintained a reduced temperature for a longer 25 period of time.

#### Example 6 Effect of Desiccant Type on Cooling Device Performance

Two substantially identical temperature-controlled shipping containers were assembled, but Example 6A contained a zeolite desiccant (Aldrich, 30 Molecular Sieve 13X) and Example 6B contained a composite desiccant as

WO 02/099345

PCT/US02/18103

described above. The results are illustrated in Fig. 36 (Example 6B) and Fig. 37 (Example 6A). While both desiccant materials provided adequate cooling, the composite desiccant provided somewhat better results.

**Example 7 Varying Internal Pressure of Cooling Devices**

5 In a further set of Examples, three substantially identical cooling devices were assembled, except that each cooling device was evacuated to a different internal pressure, namely 1.7 torr, 10 torr and 40 torr. All three cooling devices were assembled substantially in accordance with the foregoing description and were placed in substantially identical shipping  
10 containers. The results are illustrated in Fig. 38 (1.7 torr), Fig. 39 (10 torr) and Fig. 40 (40 torr). The best results over an extended period of time were obtained at the lowest pressures.

**Example 8 Varying Desiccant Particle Size**

Two substantially identical temperature-controlled shipping containers  
15 were assembled, but the cooling device of Example 8A included 5 x 10 mesh pellets of a desiccant formed from LiCl on carbon (MeadWestvaco NUCAR BAX 1500) and Example 8B included a desiccant made from 10 x 25 mesh pellets of a desiccant formed from LiCl on carbon (MeadWestvaco NUCAR WVA 1500) ground to a particle size of 150  $\mu\text{m}$  to 850  $\mu\text{m}$ . The results are  
20 illustrated in Fig. 41 (Example 8A) and Fig. 42 (Example 8B). The best results were obtained with the desiccant having a larger particle size.

**Example 9 Increasing Metal Salt In Desiccant**

Two substantially identical temperature-controlled shipping containers  
25 were assembled, but Example 9A comprised an absorber with a composite desiccant including 60 vol.% LiCl and Example 9B comprised an absorber with a composite desiccant including 50 vol.% LiCl. The containers were tested and the results are illustrated in Fig. 43 (Example 9A) and Fig. 44 (Example 9B). It can be seen that the temperature-controlled shipping container with the 60 vol.% LiCl desiccant (Example 9A) remained below  
30 15°C for at least 50 hours, while the temperature-controlled shipping container

WO 02/099345

PCT/US02/18103

remained below 15°C for about 42 hours. Increasing the amount of LiCl increased the longevity of the shipping container.

**Example 10 Addition of Graphite to Desiccant**

Two substantially identical temperature-controlled shipping containers were assembled, but Example 10A comprised an absorber with 80% weight desiccant and 20% weight Asbury Graphite (Asbury Carbons, Inc., Asbury, NJ) as a thermally conductive material and Example 10B comprised an absorber with the same desiccant, but no graphite. The results are illustrated in Fig. 45 (Example 10B) and Fig. 46 (Example 10A). The cooling device with the graphite in the absorber had a longer useful cooling life than the cooling device without a thermally conductive material.

**Example 11 Varying Thickness of Thermally Insulating Material**

Three substantially temperature-controlled shipping containers were assembled. Example 11A included a vapor passageway thickness (INSTILL) of 1" (25.4 mm), Example 11B included a vapor passageway thickness (INSTILL) of 1½" (38.1 mm) and Example 11C included a vapor passageway thickness (INSTILL) of 2" (51 mm). The results are illustrated in Fig. 47 (Example 11A), Fig. 48 (Example 11B) and Fig. 49 (Example 11C). The best results were obtained with increased vapor passageway thickness.

While various embodiments of the present invention have been described in detail, it is apparent that modifications and adaptations of those embodiments will occur to those skilled in the art. However, it is to be expressly understood that such modifications and adaptations are within the spirit and scope of present invention.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

What Is Claimed Is:

1. A liquid supply reservoir for use in a sorption cooling device, comprising:
  - 5 a) a rigid housing;
  - b) a first flexible pouch disposed within said rigid housing and enclosing a high vapor pressure substance;
  - c) a second flexible pouch disposed within said rigid housing adjacent to said first flexible pouch and enclosing a liquid; and
  - 10 d) a liquid conduit for providing liquid communication between said second flexible pouch and an evaporator; wherein said high vapor pressure substance causes said first flexible pouch to exert pressure on said second flexible pouch thereby assisting the flow of liquid from said second flexible pouch to said liquid conduit.
2. A liquid supply reservoir as recited in Claim 1, wherein said high vapor pressure substance has a higher vapor pressure than the vapor pressure of said liquid at a temperature of about 30°C.
3. A liquid supply reservoir as recited in Claim 1, wherein the vapor 20 pressure of said high vapor pressure substance increases by at least about 600 percent with a temperature change of from about 20°C to about 55°C.
4. A liquid supply reservoir as recited in Claim 1, wherein said high vapor pressure substance is selected from the group consisting of alcohols, alkanes and fluorocarbons.
- 25 5. A liquid supply reservoir as recited in Claim 1, wherein said high vapor pressure substance is selected from the group consisting of ethanol, methanol, isopropanol, n-butane, isobutane, n-pentane, n-hexane and fluorocarbons.
6. A liquid supply reservoir as recited in Claim 1, wherein said high 30 vapor pressure substance is substantially nonflammable.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

7. A liquid supply reservoir as recited in Claim 1, wherein said liquid comprises water.
8. A liquid supply reservoir as recited in Claim 1, wherein said liquid supply reservoir further comprises a flow restriction device.
- 5 9. A liquid supply reservoir as recited in Claim 1, wherein said reservoir is disposed on an exterior surface of a sorption cooling device such that a change in ambient temperature results in a change in the vapor pressure of said high vapor pressure substance.
10. A liquid supply reservoir as recited in Claim 1, wherein the pressure within said second flexible pouch is greater than the pressure within said rigid housing.
11. A liquid supply reservoir as recited in Claim 1, where the pressure within said second flexible pouch is from about 50 mbar to about 300 mbar.
- 15 12. A liquid supply reservoir as recited in Claim 1, wherein the pressure within said rigid housing is not greater than about 700 mbar.
13. A liquid supply reservoir as recited in Claim 1, wherein the pressure within said rigid housing is not greater than about 100 mbar.
- 20 14. A liquid supply reservoir as recited in Claim 1, wherein the pressure in said first flexible pouch is at least about 100 mbar greater than the pressure in said rigid housing.
15. A sorption cooling device, comprising:
- 25 a) an evaporator for providing cooling;
- b) an absorber adapted to absorb vapor from said evaporator;
- c) a vapor passageway disposed between said evaporator and said absorber adapted to direct vapor from said evaporator to said absorber; and
- d) a reservoir adapted to supply a refrigerant liquid to said evaporator, said reservoir comprising:

WO 02/099345

PCT/US02/18103

- i) a rigid housing;  
ii) a first flexible pouch disposed within said rigid housing and enclosing a high vapor pressure substance;  
iii) a second flexible pouch disposed within said rigid housing adjacent to said first flexible pouch and enclosing a refrigerant liquid; and  
iv) a liquid conduit for providing liquid communication between said second flexible pouch and said evaporator; wherein said high vapor pressure substance causes said first flexible pouch to exert pressure on said second flexible pouch thereby assisting the flow of refrigerant liquid from said second flexible pouch to said liquid conduit.

10 16. A sorption cooling device as recited in Claim 15, wherein said high vapor pressure substance has a higher vapor pressure than the vapor pressure of said refrigerant liquid at a temperature of about 30°C.

15 17. A sorption cooling device as recited in Claim 15, wherein the vapor pressure of said high vapor pressure substance increases by about 600 percent with a temperature change of from about 20°C to about 55°C.

20 18. A sorption cooling device as recited in Claim 15, wherein said high vapor pressure substance is selected from the group consisting of alcohols, alkanes and fluorocarbons.

25 19. A sorption cooling device as recited in Claim 15, wherein said high vapor pressure substance is selected from the group consisting of ethanol, methanol, isopropanol, n-butane, isobutane, n-pentane, n-hexane and fluorcarbons.

20 20. A sorption cooling device as recited in Claim 15, wherein said high vapor pressure substance is substantially nonflammable.

21 21. A sorption cooling device as recited in Claim 15, wherein said refrigerant liquid comprises water.

30 22. A sorption cooling device as recited in Claim 15, wherein said liquid conduit further comprises a flow restriction device.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

23. A sorption cooling device as recited in Claim 15, wherein said reservoir is in thermal communication with ambient temperature such that a change in ambient temperature results in a change in vapor pressure of said high vapor pressure substance.

5 24. A sorption cooling device as recited in Claim 15, wherein the pressure within said second flexible pouch is greater than the pressure within said rigid housing.

10 25. A sorption cooling device as recited in Claim 15, where the pressure within said second flexible pouch is from about 50 mbar to about 300 mbar.

26. A sorption cooling device as recited in Claim 15, wherein the pressure within said rigid housing is not greater than about 700 mbar.

15 27. A sorption cooling device as recited in Claim 15, wherein the pressure within said first flexible pouch is at least about 100 mbar greater than the pressure in said rigid housing.

28. A temperature-controlled shipping container incorporating a sorption cooling device as recited in Claim 15.

29. A sorption cooling device, comprising:  
20 a) an evaporator having a cooling surface;  
b) an absorber adapted to absorb vapor generated in said evaporator upon activation of said cooling device;  
c) a vapor passageway disposed between said evaporator and said absorber adapted to direct vapor from said evaporator to said absorber;  
25 d) a reservoir comprising a substantially rigid housing adapted to prevent ambient pressure from exerting pressure upon refrigerant liquid contained within said rigid housing; and  
e) a liquid conduit disposed between said reservoir and said evaporator, wherein refrigerant liquid flows from said reservoir to said evaporator upon activation of said sorption cooling device.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

30. A sorption cooling device as recited in Claim 29, wherein said rigid housing is in thermal communication with an external surface of said cooling device and is thermally isolated from said cooling surface.
31. A sorption cooling device as recited in Claim 29, wherein said evaporator is at a pressure of not greater than about 20 mbar.
32. A sorption cooling device as recited in Claim 29, wherein said evaporator is at a pressure of not greater than about 10 mbar.
33. A sorption cooling device as recited in Claim 29, wherein said rigid housing is at a pressure of not greater than about 700 mbar.
- 10 34. A sorption cooling device as recited in Claim 29, wherein said reservoir comprises means for restricting the movement of refrigerant liquid within said rigid housing.
- 15 35. A sorption cooling device as recited in Claim 29, wherein said reservoir comprises a flexible pouch disposed within said rigid housing for containing said refrigerant liquid.
36. A sorption cooling device as recited in Claim 29, wherein said reservoir comprises a wicking material disposed within said rigid housing to restrict the movement of refrigerant liquid within said rigid housing.
37. A sorption cooling device, comprising:
- 20 a) an evaporator for providing cooling;
- b) an absorber adapted to absorb vapor from said evaporator;
- c) a first reservoir adapted to contain a first refrigerant liquid;
- d) a second reservoir adapted to contain a second refrigerant liquid;
- e) means for supplying liquid from said first reservoir to said evaporator at a first liquid flow rate; and
- f) means for supplying liquid from said second reservoir to said evaporator at a second liquid flow rate, wherein the first liquid flow rate is faster than said second liquid flow rate.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

38. A sorption cooling device as recited in Claim 37, further comprising a flow restriction device disposed between said second liquid and said evaporator for restricting the flow of said second liquid to said evaporator.
39. A sorption cooling device as recited in Claim 37, wherein said first reservoir has a smaller volume capacity than said second reservoir.
40. A sorption cooling device as recited in Claim 37, wherein said device further comprises actuation means for releasing liquid from at least one of said first and second reservoirs.
41. A sorption cooling device as recited in Claim 37, wherein said device further comprises actuation means for releasing liquid from both said first and said second reservoirs.
42. A sorption cooling device as recited in Claim 37, wherein said first liquid has a composition that is different than said second liquid.
43. A sorption cooling device as recited in Claim 37, wherein said first liquid comprises a freezing point suppression agent.
44. A sorption cooling device as recited in Claim 37, wherein said evaporator comprises a wicking material and wherein said wicking material is impregnated with a freezing point suppression agent.
45. A temperature-controlled shipping container incorporating a sorption cooling device as recited in Claim 37.
46. A method for operating a sorption cooling device having an evaporator for providing cooling and an absorber for absorbing vapor formed in the evaporator, comprising the steps of providing a first portion of liquid to said evaporator at a first liquid supply rate and providing a second portion of liquid to said evaporator at a second liquid supply rate that is lower than said first liquid supply rate.
47. A method as recited in Claim 46, wherein said first portion of liquid is smaller than said second portion of liquid.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

48. A method as recited in Claim 46, wherein said first portion is supplied to said evaporator before said second portion is supplied to said evaporator.

49. A method as recited in Claim 46, wherein said first portion and 5 second portion are supplied to said evaporator essentially simultaneously.

50. A method as recited in Claim 46, wherein said first portion of liquid has a different composition than the composition of said second portion of liquid.

51. A method as recited in Claim 50, wherein said first portion of 10 liquid comprises a freezing point suppression agent.

52. A sorption cooling device, comprising:

- a) an evaporator for providing cooling;
- b) an absorber adapted to absorb vapor formed in said evaporator;
- c) at least a first reservoir adapted to contain a refrigerant liquid and adapted to supply said refrigerant liquid to said evaporator;
- d) refrigerant liquid disposed in said first reservoir; and
- e) flow restriction means disposed between said refrigerant liquid and said evaporator for restricting the flow of said refrigerant liquid to said evaporator.

53. A sorption cooling device as recited in Claim 52, wherein said flow restriction means comprises a porous membrane.

54. A sorption cooling device as recited in Claim 52, wherein said 25 flow restriction means comprises a porous membrane disposed within said first reservoir.

55. A sorption cooling device as recited in Claim 52, wherein said flow restriction means comprises a porous membrane substantially enclosing said first reservoir.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

56. A sorption cooling device as recited in Claim 52, wherein said refrigerant liquid comprises water.
57. A sorption cooling device as recited in Claim 52, wherein said flow restriction means comprises a porous membrane having an average pore size of from about 0.05  $\mu\text{m}$  to about 20  $\mu\text{m}$ .
58. A sorption cooling device as recited in Claim 52, wherein said flow restriction means comprises at least a first capillary tube having a diameter of from about 1  $\mu\text{m}$  to about 1000  $\mu\text{m}$ .
59. A sorption cooling device as recited in Claim 52, further comprising a liquid conduit adapted to provide liquid from said reservoir to said evaporator.
- 10 60. A sorption cooling device as recited in Claim 52, further comprising a liquid conduit adapted to provide liquid from said reservoir to said evaporator wherein said flow restriction means is disposed in said liquid conduit.
- 15 61. A sorption cooling device as recited in Claim 60, wherein said flow restriction means comprises a capillary tube.
62. A sorption cooling device as recited in Claim 60, wherein said flow restriction means comprises a porous plug.
- 20 63. A temperature-controlled shipping container incorporating a sorption cooling device as recited in Claim 52.
64. A sorption cooling device as recited in Claim 52 wherein said flow restriction means comprises a gelling agent added to said refrigerant liquid to increase the viscosity of said refrigerant liquid.
- 25 65. A sorption cooling device as recited in Claim 64, wherein said gelling agent comprises silica, polymers or starches.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

66. A sorption cooling device, comprising:

- a) an evaporator for providing cooling;
- b) an absorber adapted to absorb vapor formed in said evaporator;
- c) a liquid reservoir adapted to contain a refrigerant liquid and supply said liquid to said evaporator; and
- d) a freezing point suppression agent dispersed within said evaporator adapted to lower the freezing point of said refrigerant liquid when said refrigerant liquid is fed to said evaporator.

10 67. A sorption cooling device as recited in Claim 66, wherein said freezing point suppression agent comprises a salt.

68. A sorption cooling device as recited in Claim 66, wherein said freezing point suppression agent comprises a salt selected from the group consisting of NaCl, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaBr, ZnCl<sub>2</sub> and mixtures thereof.

15 69. A sorption cooling device as recited in Claim 66, wherein said freezing point suppression agent comprises an organic solvent.

70. A sorption cooling device as recited in Claim 66, wherein said evaporator comprises a wicking material and wherein said freezing point suppression agent is dispersed on said wicking material.

20 71. A sorption cooling device, comprising:

- a) an evaporator for providing cooling;
- b) an absorber adapted to absorb vapor formed in said evaporator; and
- c) a vapor passageway adapted to permit vapor flow from said evaporator to said absorber, wherein said vapor passageway comprises a thermally insulating material having a thermal resistance of at least about 2.8 K·m<sup>2</sup>/W at a pressure of about 4 mbar.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

72. A sorption cooling device as recited in Claim 71, wherein said thermally insulating material comprises open-cell foam material.
73. A sorption cooling device as recited in Claim 71, wherein said thermally insulating material comprises polyurethane open-cell foam.
- 5 74. A sorption cooling device as recited in Claim 71, wherein said thermally insulating material comprises polystyrene open-cell foam.
75. A sorption cooling device as recited in Claim 71, wherein said thermally insulating material comprises a material selected from the group consisting of fiberglass and porous silica.
- 10 76. A sorption cooling device as recited in Claim 71, wherein said vapor passageway comprises said thermally insulating material having a plurality of apertures therethrough to provide vapor communication between said evaporator and said absorber.
- 15 77. A sorption cooling device as recited in Claim 76, wherein none of said apertures are immediately adjacent to said liquid inlet.
78. A sorption cooling device as recited in Claim 76, wherein the number of said apertures in said thermally insulative material increases as the distance between said liquid inlet and said apertures increases and no apertures are located immediately adjacent to said liquid inlet.
- 20 79. A sorption cooling device as recited in Claim 76, wherein said apertures are substantially cylindrical.
80. A sorption cooling device as recited in Claim 76, wherein said apertures are substantially cylindrical and wherein the diameter of said cylindrical apertures is from about 0.8 mm to about 6.4 mm.
- 25 81. A sorption cooling device as recited in Claim 76, wherein said apertures are substantially cylindrical and wherein the ratio of the length of said apertures to the cylindrical diameter of said apertures is from about 50:1 to about 4:1.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

82. A sorption cooling device as recited in Claim 71, wherein said thermally insulating material has a thermal resistance of at least about 4 K·m<sup>2</sup>/W at a pressure of about 4 mbar.
83. A sorption cooling device as recited in Claim 71, wherein said thermally insulating material has a thermal resistance of at least about 6.5 K·m<sup>2</sup>/W.
84. A sorption cooling device as recited in Claim 71, wherein said evaporator comprises a planar evaporative surface and further comprising a liquid inlet disposed on a perimeter of said planar evaporative surface.
- 10 85. A sorption cooling device as recited in Claim 71, wherein said thermally insulative material comprises a plurality of apertures and the concentration of said apertures in said thermally insulative material is substantially non-uniform.
- 15 86. A sorption cooling device as recited in Claim 85, wherein the concentration of apertures in said thermally insulative material increases as the distance from said liquid inlet increases.
- 20 87. A sorption cooling device as recited in Claim 71, wherein said thermally insulative material comprises a plurality of apertures and the diameter of apertures in said thermally insulative material increases as the distance from said liquid inlet increases.
88. A temperature-controlled shipping container incorporating a sorption cooling device as recited in Claim 71.
89. A sorption cooling device, comprising:
- 25 a) an evaporator having a cooling surface;
- b) an absorber adapted to absorb vapor formed in said evaporator; and
- c) a vapor passageway disposed between said evaporator and said absorber adapted to direct vapor from said evaporator to said absorber,

WO 02/099345

PCT/US02/18103

wherein said absorber comprises an absorptive material and a thermally conductive material disposed throughout said absorptive material, wherein said thermally conductive material has a higher thermal conductivity than said absorptive material.

5 90. A sorption cooling device as recited in Claim 89, wherein said thermally conductive material has a thermal conductivity of at least about 1 W/m·K

91. A sorption cooling device as recited in Claim 89, wherein said thermally conductive material comprises a particulate material.

10 92. A sorption cooling device as recited in Claim 89, wherein said thermally conductive material comprises a particulate material selected from the group consisting of graphite, fibrous carbon, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, copper, boron nitride, aluminum and mixtures thereof.

93. A sorption cooling device as recited in Claim 89, wherein said 15 thermally conductive material comprises a fibrous material.

94. A sorption cooling device as recited in Claim 89, wherein said thermally conductive material comprises a metallic fibrous material.

95. A sorption cooling device as recited in Claim 89, wherein said 20 thermally conductive material comprises a fibrous material selected from the group consisting of copper, low-carbon steel, stainless steel, bronze, brass, aluminum, alloys thereof and mixtures thereof.

96. A sorption cooling device as recited in Claim 89, wherein said absorptive material comprises a desiccant.

97. A sorption cooling device as recited in Claim 96, wherein said 25 desiccant comprises zeolites, barium oxide, activated alumina, silica gel, glycerine, magnesium perchlorate, calcium sulfate, calcium oxide, activated carbon, calcium chloride, alumina gel, calcium hydride, phosphoric anhydride, phosphoric acid, potassium hydroxide, sodium sulfate and bentonite clay.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

98. A sorption cooling device as recited in Claim 96, wherein said desiccant is a composite desiccant comprising a porous support material and an absorbent selected from the group consisting of calcium chloride, lithium chloride, lithium bromide, magnesium chloride, calcium nitrate, and potassium fluoride and mixtures thereof impregnated onto said porous support material.

99. A sorption cooling device as recited in Claim 96, wherein the volume ratio of desiccant to thermally conductive material in said absorber is from about 100:1 to 10:1.

100. A sorption cooling device, comprising:
- 10 a) an evaporator having a cooling surface;
- b) an absorber adapted to absorb vapor formed in said evaporator; and
- c) a vapor passageway disposed between said evaporator and said absorber adapted to direct vapor from said evaporator to said absorber,
- 15 wherein said absorber comprises a desiccant and a thermally conductive material disposed throughout said desiccant, wherein said thermally conductive material has a thermal conductivity of at least about 1 W/m·K and wherein the volume ratio of desiccant to thermally conductive material in said absorber is from about 100:1 to about 10:1.
- 20
101. A temperature-controlled container, comprising:
- 25 a) a bottom container portion comprising a bottom wall and at least a first sidewall defining a cavity adapted to contain a product therein;
- b) a top container portion comprising a top surface and a bottom surface and adapted to combine with said bottom container portion to define a product cavity, said top container portion forming a top wall for said container;
- 30 c) at least a first sorption cooling device disposed in said top portion and comprising an evaporator having a cooling surface

WO 02/099345

PCT/US02/18103

for providing cooling to said product cavity and an absorber for absorbing vapor formed in said evaporator.

102. A temperature-controlled container as recited in Claim 101, wherein said absorber is disposed to dissipate heat generated in said 5 absorber outside of said product cavity.

103. A temperature-controlled container as recited in Claim 101, wherein said absorber is integral with said top surface of said top container portion.

104. A temperature-controlled container as recited in Claim 101, 10 wherein said top portion comprises a plurality of sorption cooling devices.

105. A temperature-controlled container as recited in Claim 101, wherein said bottom container portion comprises at least a second sorption cooling device incorporated therein and adapted to cool said product cavity.

106. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 15 101, wherein said sorption cooling device is removable from said top container portion.

107. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 101, wherein said container is in the form of a substantially rectangular box comprising four sidewalls.

108. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 20 101, wherein said container is in the form of a cylindrical container having one contiguous sidewall.

109. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 25 101, wherein at least said first sidewall comprises a material having a thermal conductivity of not greater than about 0.05 W/m·K.

110. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 101, wherein said first sorption cooling device is a multiple-stage sorption cooling device.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

111. A temperature-controlled shipping container, comprising:

- a) a container comprising at least a sidewall and top and bottom walls defining a cavity that is adapted to contain a product therein;
- 5 b) a sorption cooling device, comprising:
  - i) an evaporator having a cooling surface in thermal communication with said cavity and adapted to cool said cavity;
  - 10 ii) an absorber adapted to absorb vapor formed in said evaporator;
  - iii) a vapor passageway disposed between said absorber and said evaporator for providing vapor communication between said absorber and said evaporator;
  - 15 iv) a reservoir adapted to supply a refrigerant liquid to said evaporator, and
  - v) a liquid conduit for providing liquid communication between said reservoir and said evaporator;
- 20 wherein said reservoir is in thermal communication with the exterior of said container and a vapor pressure within said reservoir causes the flow rate of refrigerant liquid to said evaporator to increase with an increase in ambient temperature.
- 112. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 111, wherein said reservoir comprises a rigid housing, a first flexible pouch disposed within said rigid housing and enclosing a high vapor pressure substance therein and a second flexible pouch disposed within said rigid housing adjacent to said first flexible pouch and enclosing a refrigerant liquid therein, wherein said high vapor pressure substance causes said first flexible pouch to exert pressure on said second flexible pouch thereby assisting the 25 flow of refrigerant liquid from said second flexible pouch to said liquid conduit.
- 30

WO 02/099345

PCT/US02/18103

113. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 112, wherein said high vapor pressure substance has a higher vapor pressure than the vapor pressure of said liquid.
114. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 5 112, wherein the vapor pressure of said high vapor pressure substance increases by about 600 percent with a temperature change from about 20°C to about 55°C.
115. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 10 112, wherein said high vapor pressure substance comprises a substance selected from the group consisting of ethanol, methanol, isopropanol, n-butane, isobutane, n-pentane, n-hexane and fluorocarbons.
116. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 15 112, wherein the pressure within said second pouch is greater than the pressure within said evaporator immediately prior to activation of said liquid supply apparatus.
117. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 20 112, where the pressure within said second pouch immediately prior to activation of said liquid supply apparatus is from about 50 mbar to about 300 mbar.
118. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 111, wherein said refrigerant liquid comprises water.
119. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 25 111, wherein said liquid conduit further comprises flow restriction means for restricting the flow of liquid from said reservoir to said evaporator.
120. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 111, wherein the pressure within said evaporator immediately prior to activation of said liquid supply apparatus is not greater than about 20 mbar.
121. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 30 111, further comprising an insert adapted to be inserted into said container, wherein said sorption cooling device is incorporated in said insert.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

122. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 111, wherein said reservoir is disposed outside of said cavity.

123. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 111, wherein said container is in the form of a substantially rectangular box.

5 124. A temperature-controlled shipping container, comprising:

a) a container having at least a sidewall and top and bottom walls defining a cavity that is adapted to contain a product therein;

10 b) a sorption cooling device comprising an evaporator, an absorber and a vapor passageway disposed between said evaporator and said absorber wherein said evaporator is disposed in thermal communication with said cavity to provide cooling to said cavity; and

15 c) a liquid reservoir wherein liquid contained in said reservoir can be provided to said evaporator upon activation of said sorption cooling device.

125. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 124, wherein at least one of said top, bottom and sidewall comprises corrugated cardboard.

20 126. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 124, wherein at least one of said top, bottom and sidewall comprises a material having a thermal conductivity of not greater than about 0.05 W/m·K.

127. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 124, wherein at least one of said top, bottom and sidewall comprises 25 expanded polystyrene.

128. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 124, wherein at least one of said top, bottom and sidewall comprises a vacuum insulation panel.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

129. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 124, wherein said vapor passageway comprises means for controlling passage of vapor through said vapor passageway.

130. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 5 124, wherein said vapor passageway comprises a thermally insulative material having apertures therethrough to direct the flow of vapor from said evaporator to said absorber.

131. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 10 124, wherein said sorption cooling device has a mass energy density of at least about 100 W·hr/kg.

132. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 124, wherein said sorption cooling device has a volume energy density of at least about 80 kW·hr/m<sup>3</sup>.

133. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 15 124, wherein said liquid comprises water.

134. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 20 124, further comprising a vapor-permeable membrane disposed between said evaporator and said absorber.

135. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 25 124, wherein said absorber comprises a desiccant.

136. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 124, wherein said absorber comprises a desiccant capable of absorbing at least about 0.2 grams of liquid per gram of desiccant at a vapor pressure of about 10 mbar.

137. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 25 124, wherein said absorber is at least partially disposed on an outer surface defined by said top wall, bottom wall and sidewalls whereby at least a portion of heat generated in said absorber is dissipated to the exterior of said container.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

138. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 124, wherein said container is in the form of a substantially rectangular box having four sidewalls.

139. A temperature-controlled shipping container, comprising:

- 5        a) an insert comprising top, bottom and sidewalls defining a cavity within said insert wherein at least one of said top, bottom and sidewalls has a thermal resistance of at least about 1 K·m<sup>2</sup>/W;
- 10      b) a sorption cooling unit incorporated in said insert wherein said sorption cooling unit comprises an evaporator positioned adjacent to or within said cavity in a manner to provide cooling to said cavity and further comprises an absorber; and
- 15      c) a container substantially encasing said insert.

140. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 139, wherein said insert comprises expanded polystyrene.

141. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 139, wherein said insert comprises at least a first vacuum insulation panel.

142. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 139, wherein said container is fabricated from corrugated cardboard.

20      143. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 139, wherein said sorption cooling device has a mass energy density of at least about 100 W·hr/kg.

25      144. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 139, wherein said sorption cooling device has a volume energy density of at least about 80 kW·hr/m<sup>3</sup>.

145. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 139, wherein said absorber is at least partially disposed on an outer surface of said insert whereby heat generated in said absorber is dissipated to the exterior of said insert.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

146. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 139, wherein said absorber is at least partially disposed on an outer surface of said insert whereby heat generated in said absorber is dissipated to the exterior of said insert and wherein said shipping container comprises venting 5 means for dissipating heat generated by said absorber.

147. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 139, wherein said container is in the form of a substantially rectangular box.

148. A temperature-controlled shipping container, comprising:  
10 a) a container having at least a sidewall and top and bottom walls defining a cavity that is adapted to contain a product therein; and  
b) a sorption cooling device, comprising:  
15 i) a liquid reservoir adapted to contain a liquid;  
ii) an evaporator disposed in thermal communication with said cavity to provide cooling to said cavity;  
iii) an absorber, wherein said absorber is thermally isolated from said cavity; and  
iv) means for supplying liquid from said liquid reservoir to said evaporator upon activation of said 20 device.

149. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 148, wherein said absorber comprises a desiccant.

150. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 148, wherein said means for supplying liquid comprises a valving mechanism.

151. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 148, wherein at least one of said top, bottom and sidewalls comprises corrugated cardboard.

152. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 148, wherein at least one of said top, bottom and sidewall comprises a 30 material having a thermal resistance of at least about  $1 \text{ K}\cdot\text{m}^2/\text{W}$ .

WO 02/099345

PCT/US02/18103

153. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 148, wherein at least one of said top, bottom and sidewalls has a thermal conductivity of not greater than about 0.05 W/m·K.

154. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 148, wherein at least one of said top, bottom and sidewall comprises expanded polystyrene.

155. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 148, wherein said reservoir comprises a liquid and wherein said liquid comprises water.

156. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 148, wherein said absorber comprises a desiccant.

157. A temperature-controlled shipping container as recited in Claim 148, wherein said absorber is in thermal communication with the exterior of said container.

158. A method for transporting a product requiring cooling, comprising the

steps of:

- a) placing said product in a product cavity defined by at least top and bottom walls of a shipping container;
- b) placing a sorption cooling device in thermal communication with said cavity whereby said sorption cooling device is adapted to cool said cavity upon activation;
- c) activating said sorption cooler to initiate cooling of said cavity;
- d) transporting said product contained in said cavity from a first location to a second location; and
- e) removing said product from said cavity.

159. A method as recited in Claim 158, wherein said product is a pharmaceutical product.

160. A method as recited in Claim 158, wherein said product is a biological product.

WO 02/099345

PCT/US02/18103

161. A method as recited in Claim 158, wherein said product is maintained at a temperature of not greater than about 8°C during said transporting step.
162. A method as recited in Claim 158, wherein said product is maintained at a temperature of not greater than about 8°C for at least about 24 hours during said transporting step.
163. A method as recited in Claim 158, wherein said product is maintained at a temperature of not greater than about 8°C for at least about 48 hours during said transporting step.
164. A method as recited in Claim 158, wherein said product is maintained at a temperature of not greater than about 8°C for at least about 72 hours during said transporting step.
165. A method as recited in Claim 158, wherein said shipping container is in the form of a shipping envelope.
166. A method as recited in Claim 158, wherein said shipping container is in the form of a substantially rectangular box comprising four sidewalls.
167. A method as recited in Claim 158, wherein said shipping container is in the form of a cylindrical container having one contiguous sidewall.

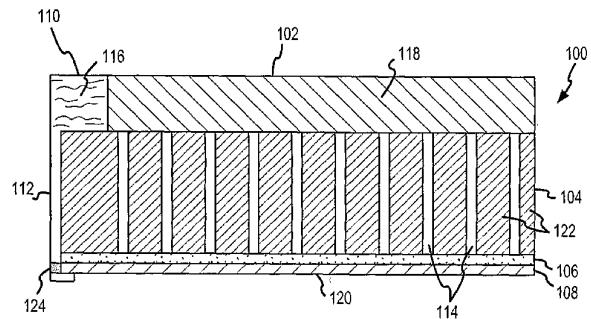


FIG. 1

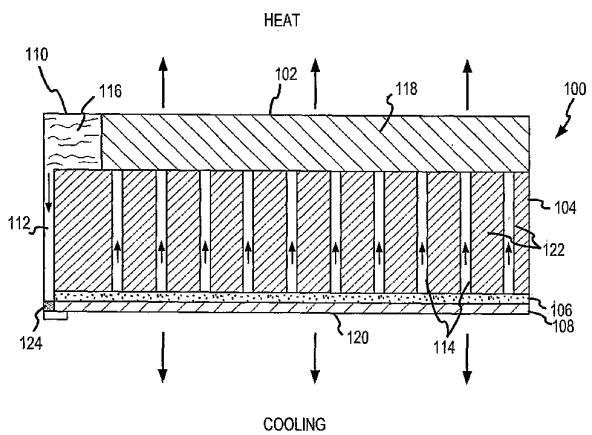


FIG.2

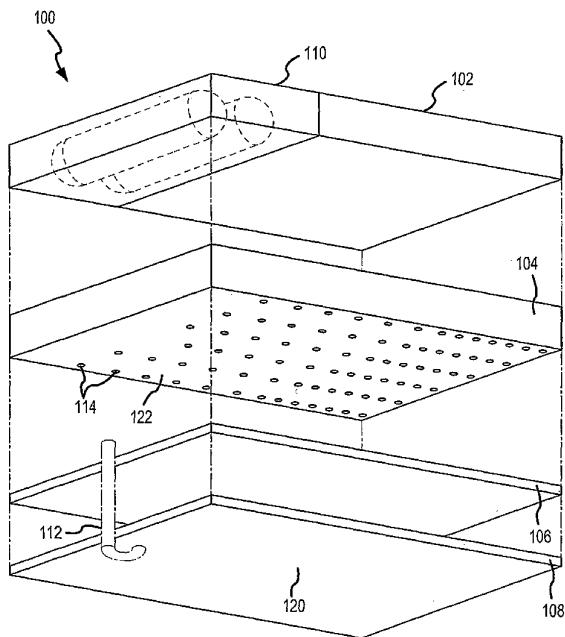


FIG.3

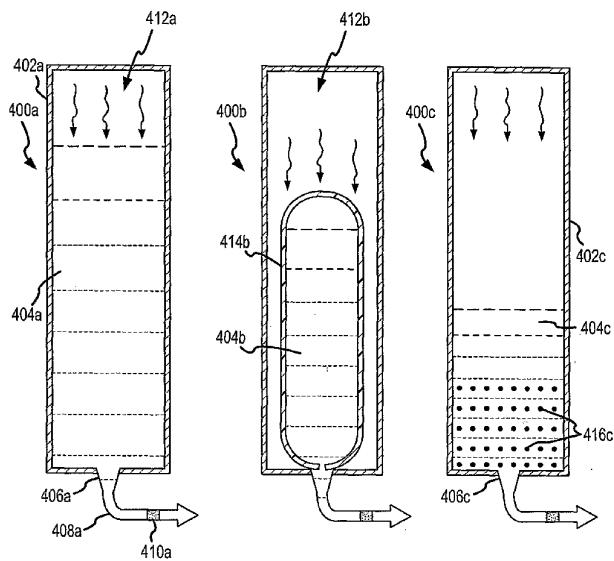


FIG.4a

FIG.4b

FIG.4c

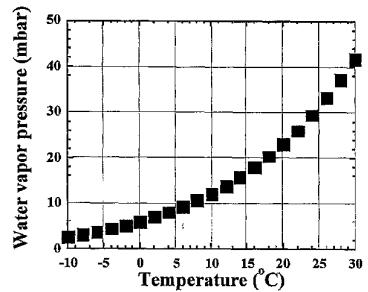


Fig. 5

WO 02/099345

6/45

PCT/US02/18103

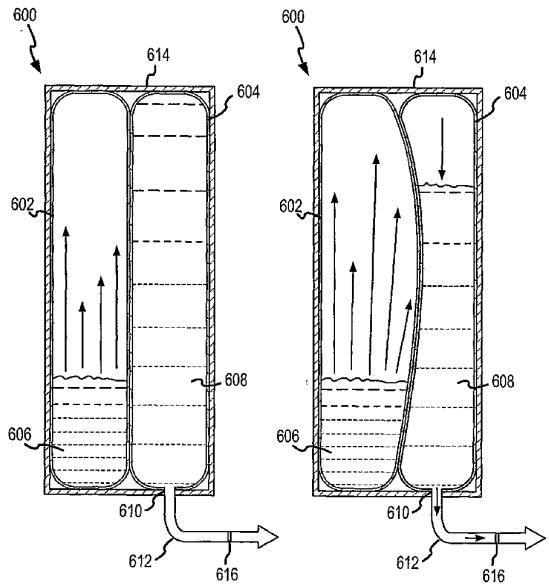


FIG.6

FIG.7

WO 02/099345

7/45

PCT/US02/18103

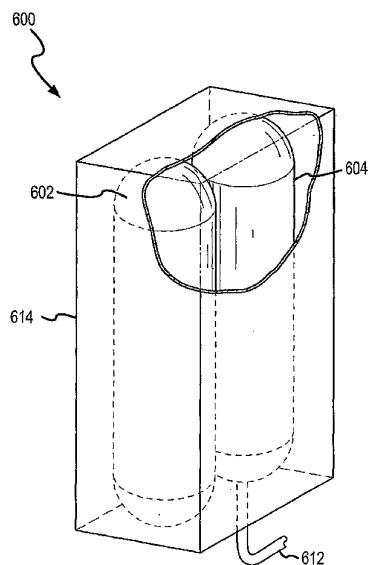


FIG.8

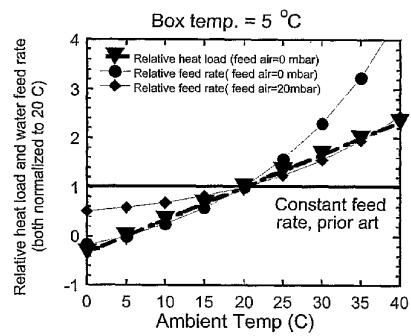


FIG.9

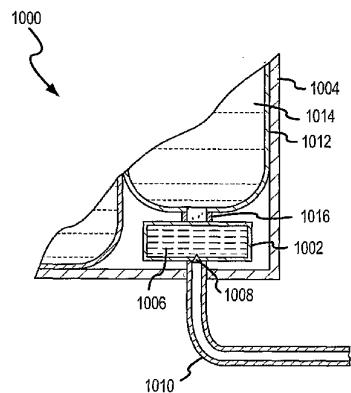


FIG.10

WO 02/099345

10/45

PCT/US02/18103

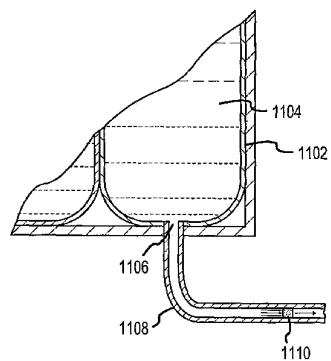


FIG.11

WO 02/099345

11/45

PCT/US02/18103

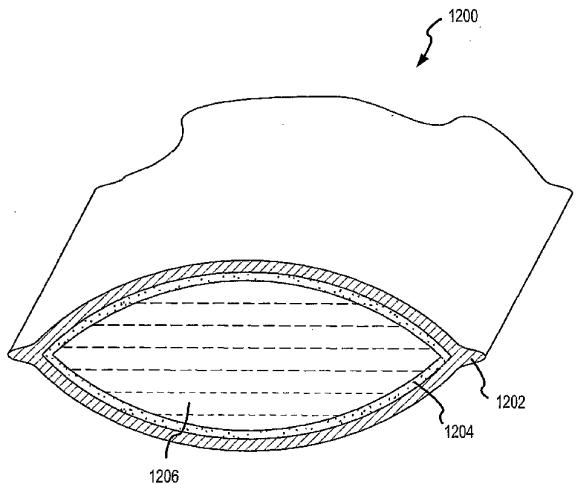


FIG.12

WO 02/099345

12/45

PCT/US02/18103

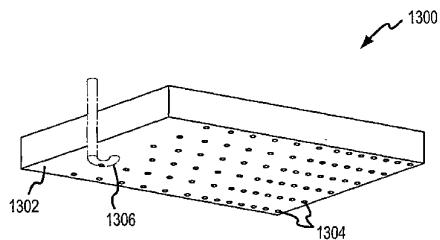


FIG.13

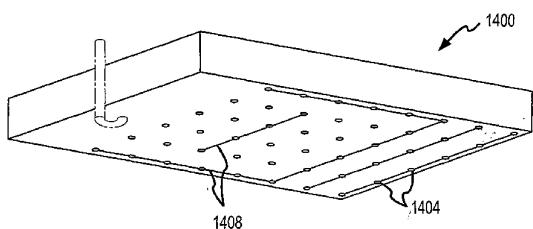


FIG.14

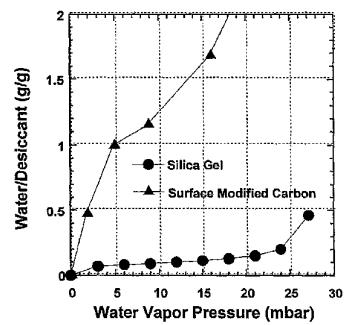


Fig. 15

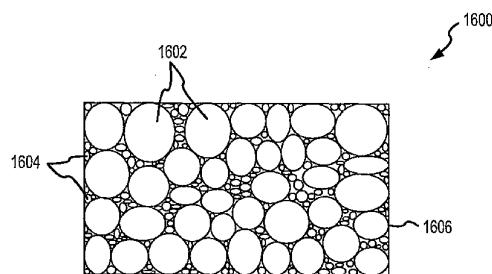


FIG.16

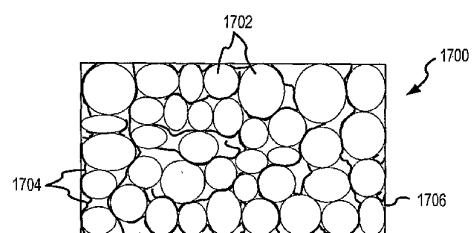


FIG.17

WO 02/099345

15/45

PCT/US02/18103

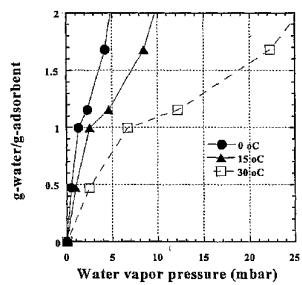


Fig. 18

WO 02/099345

16/45

PCT/US02/18103

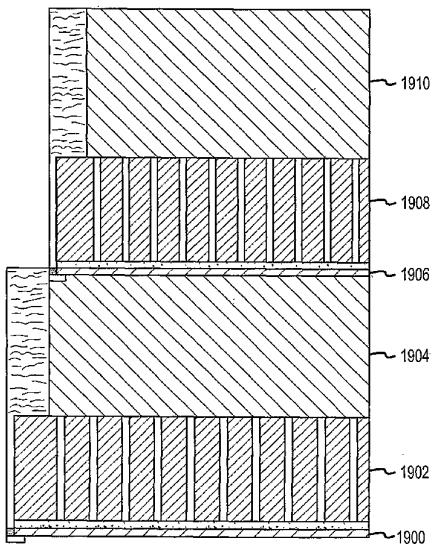


FIG.19

WO 02/099345

17/45

PCT/US02/18103

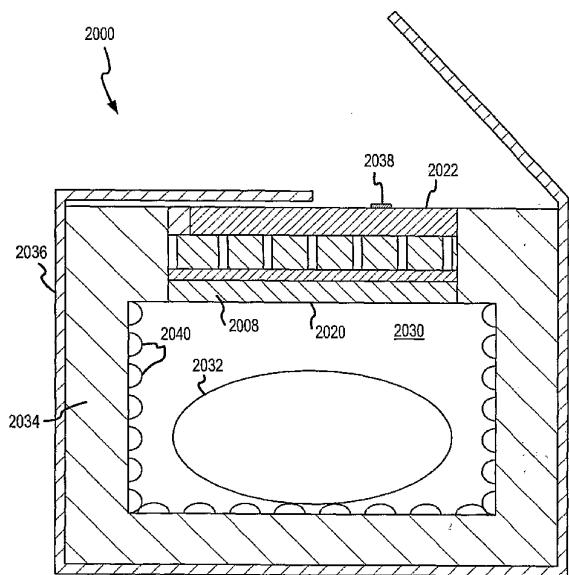


FIG.20

WO 02/099345

18/45

PCT/US02/18103

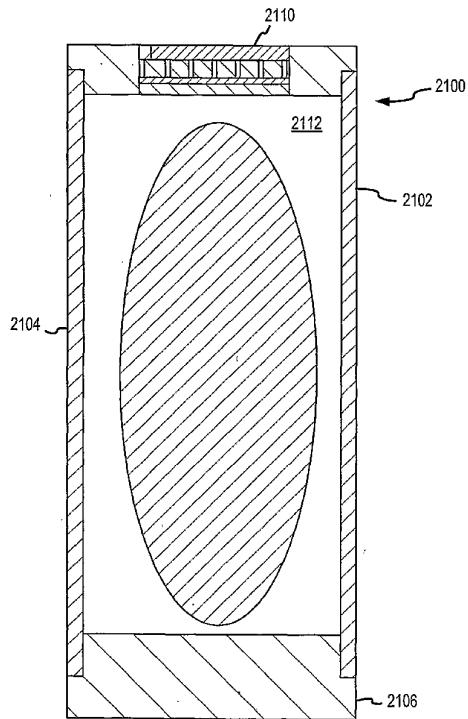


FIG.21

WO 02/099345

19/45

PCT/US02/18103

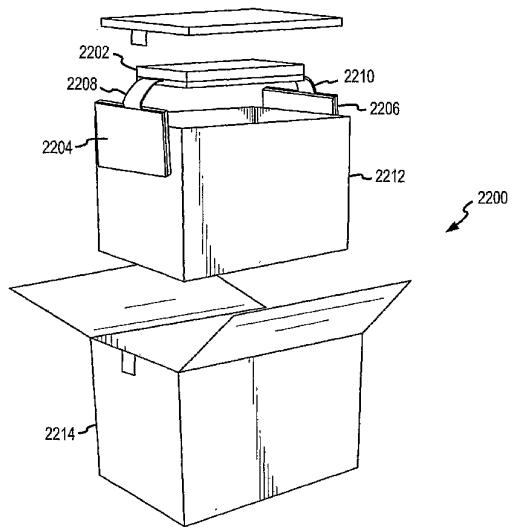


FIG.22

WO 02/099345

20/45

PCT/US02/18103

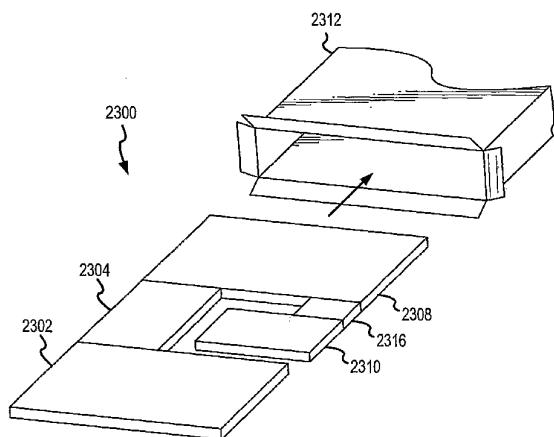


FIG.23

WO 02/099345

21/45

PCT/US02/18103

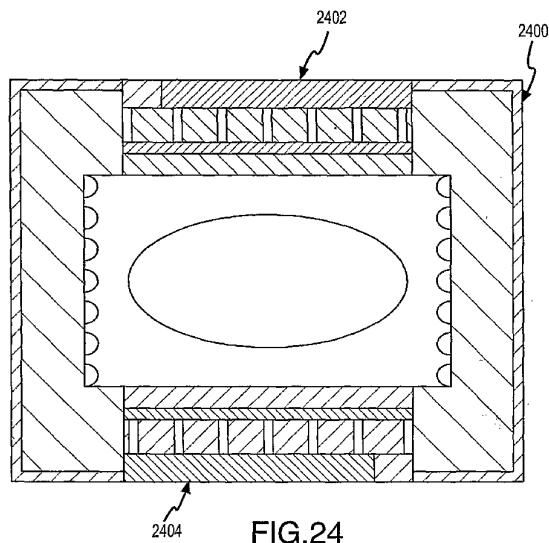


FIG.24

WO 02/099345

22/45

PCT/US02/18103

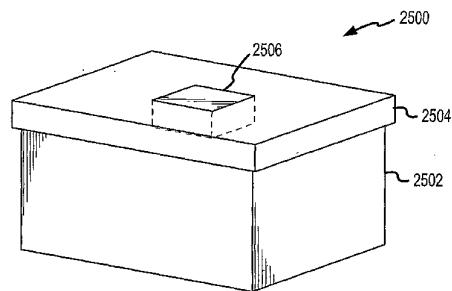


FIG.25

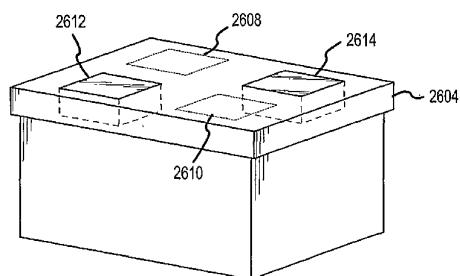


FIG.26

WO 02/099345

23/45

PCT/US02/18103

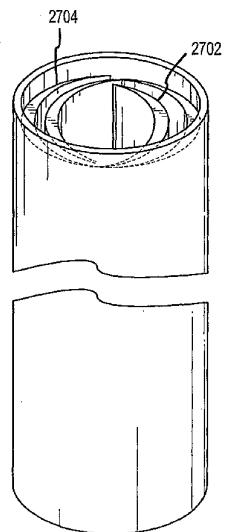


FIG.27

WO 02/099345

24/45

PCT/US02/18103

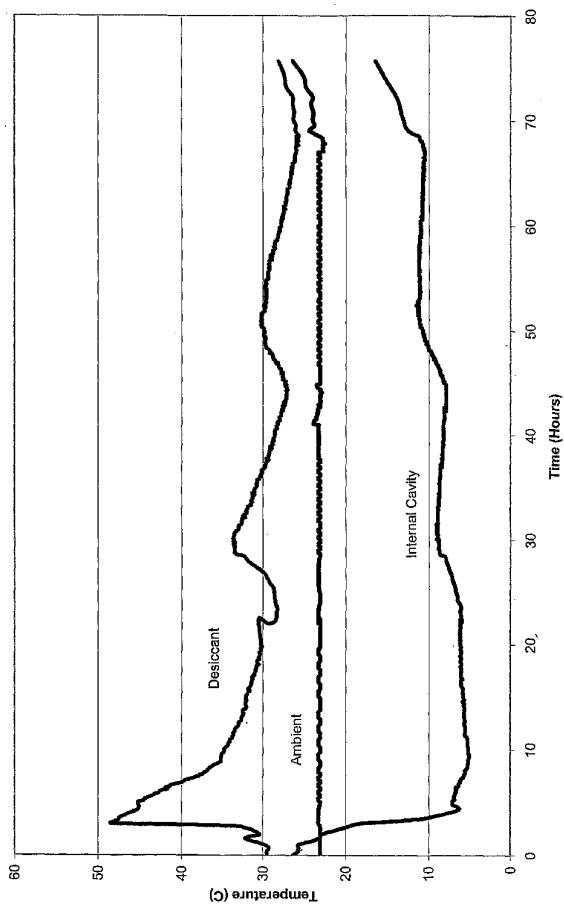


Fig. 28

WO 02/099345

25/45

PCT/US02/18103

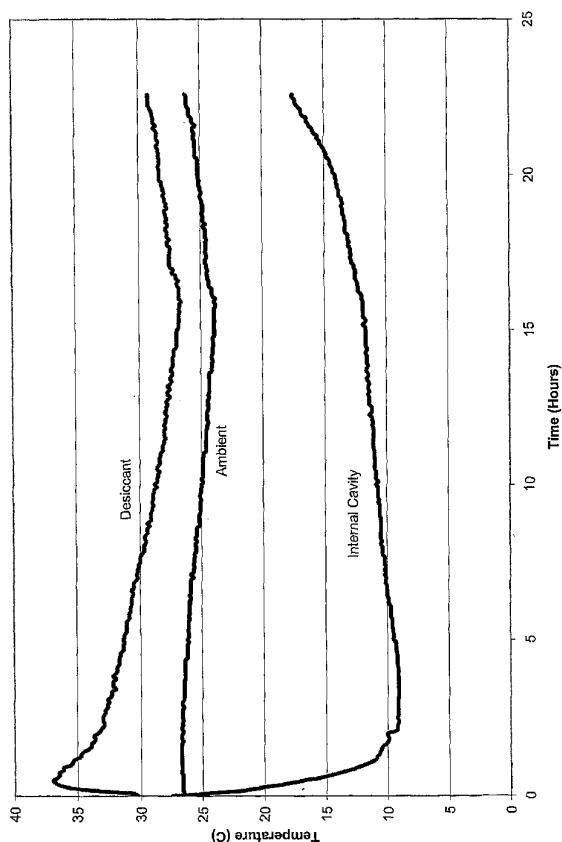


Fig. 29

WO 02/099345

26/45

PCT/US02/18103



Fig. 30

WO 02/099345

PCT/US02/18103

27/45

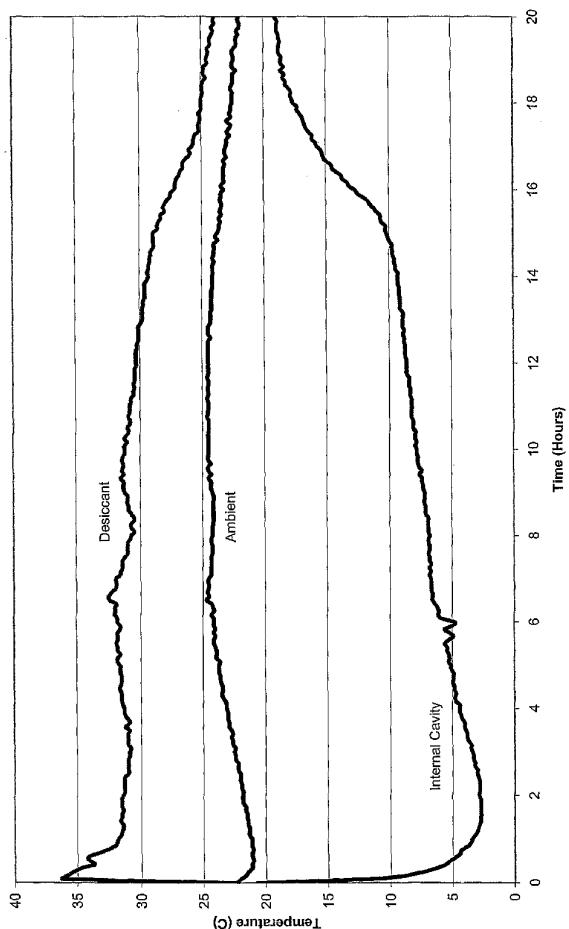


Fig. 31

WO 02/099345

28/45

PCT/US02/18103

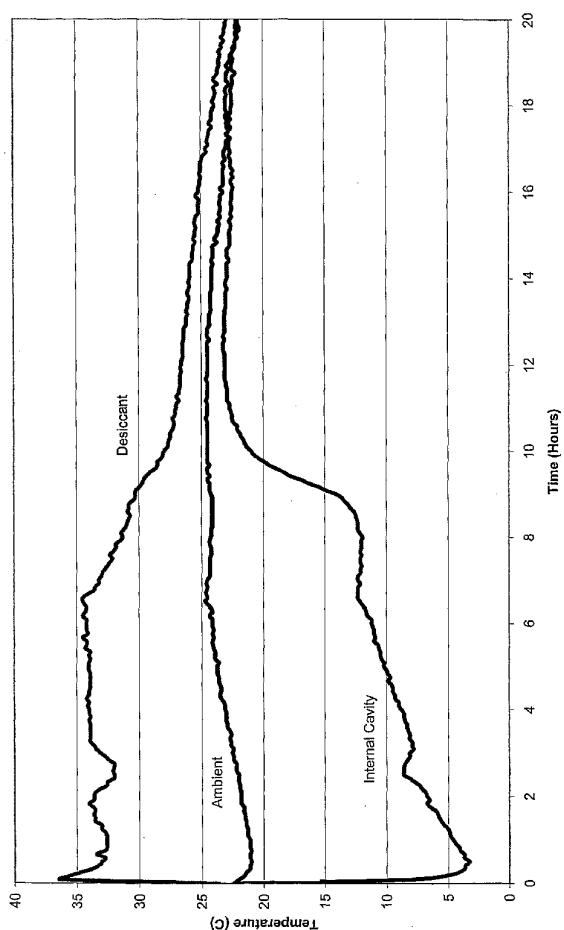


Fig. 32

WO 02/099345

29/45

PCT/US02/18103

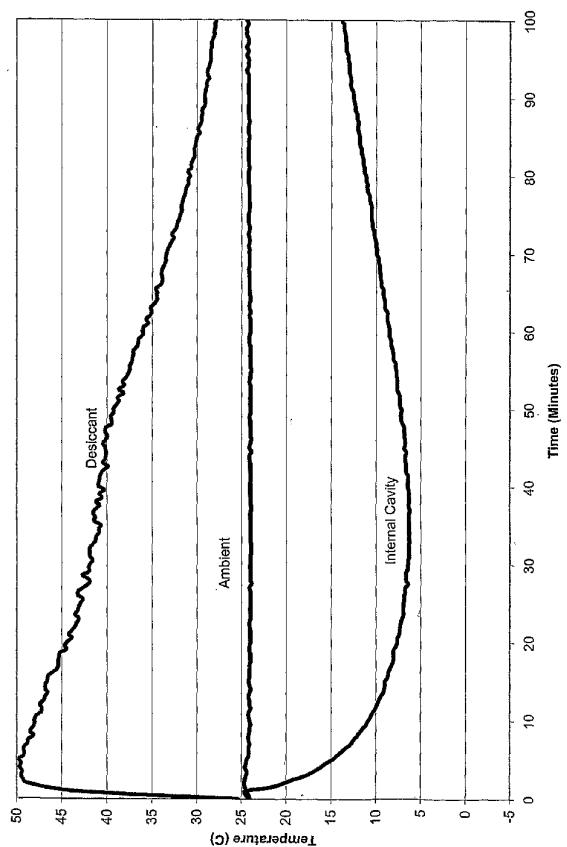


Fig. 33

WO 02/099345

30/45

PCT/US02/18103

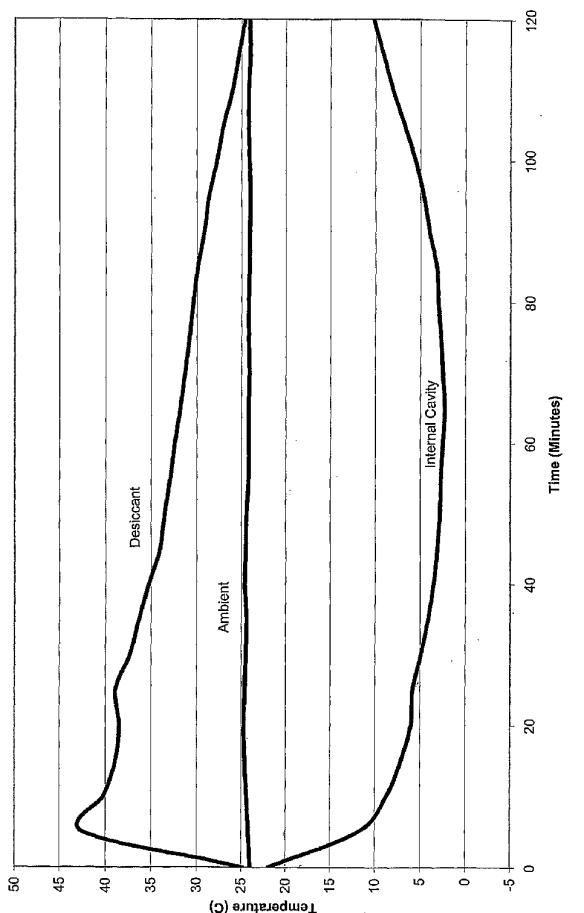


Fig. 34

WO 02/099345

PCT/US02/18103

31/45

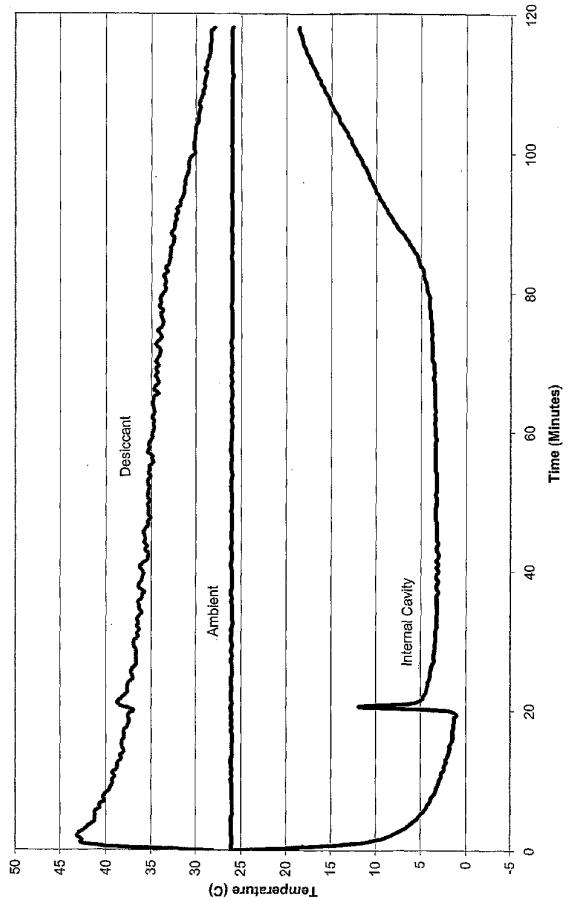


Fig. 35

WO 02/099345

32/45

PCT/US02/18103

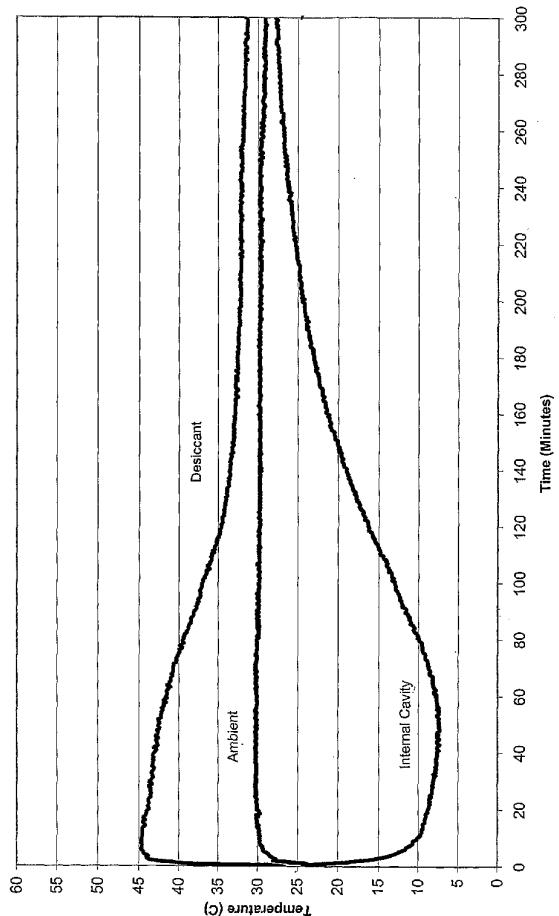


Fig. 36

WO 02/099345

33/45

PCT/US02/18103

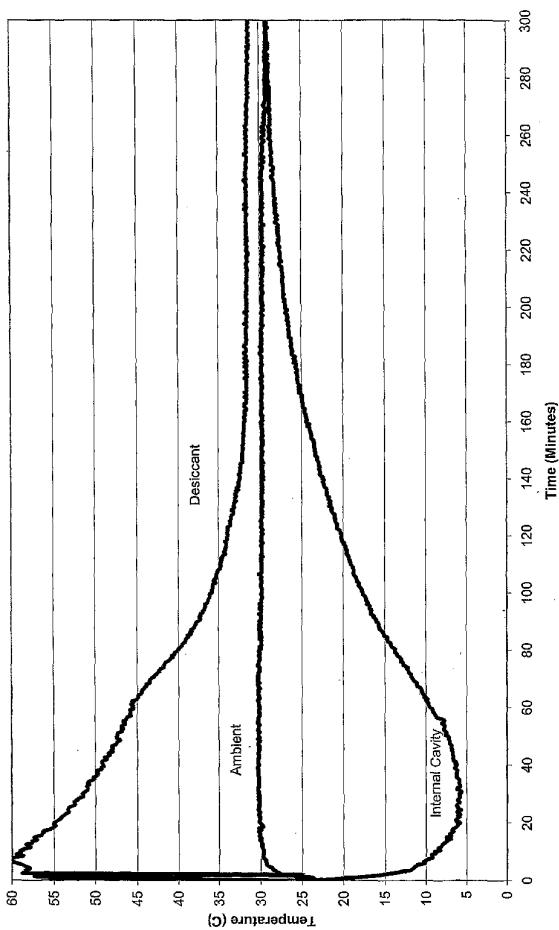


Fig. 37

WO 02/099345

34/45

PCT/US02/18103

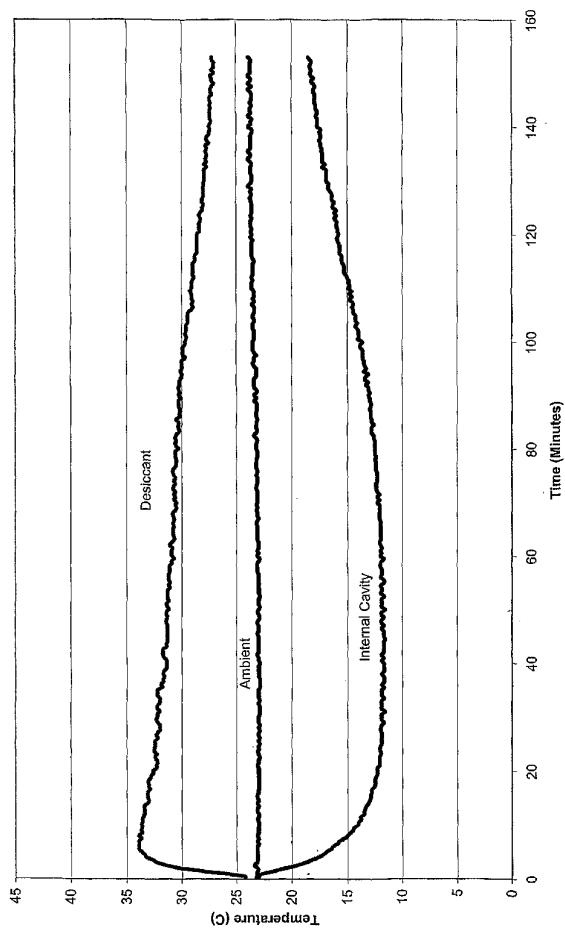


Fig. 38

WO 02/099345

35/45

PCT/US02/18103

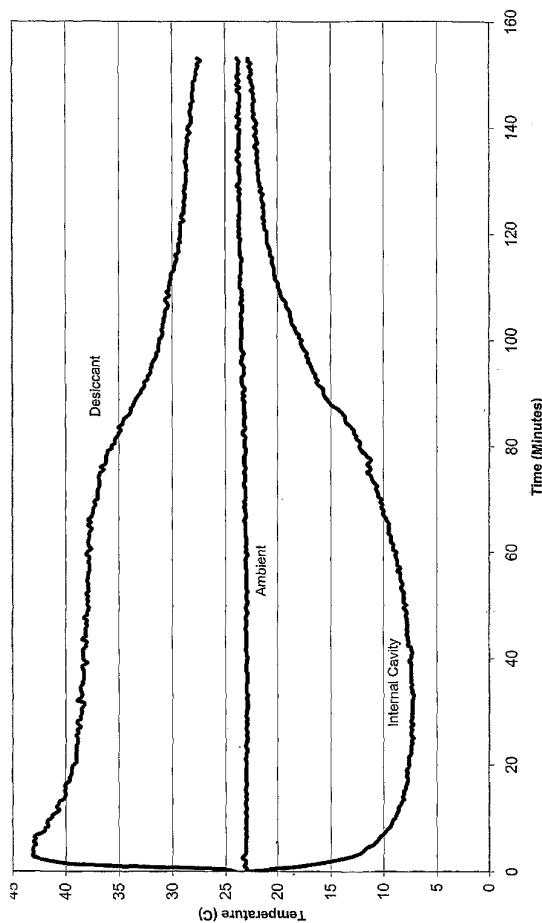


Fig. 39

WO 02/099345

36/45

PCT/US02/18103

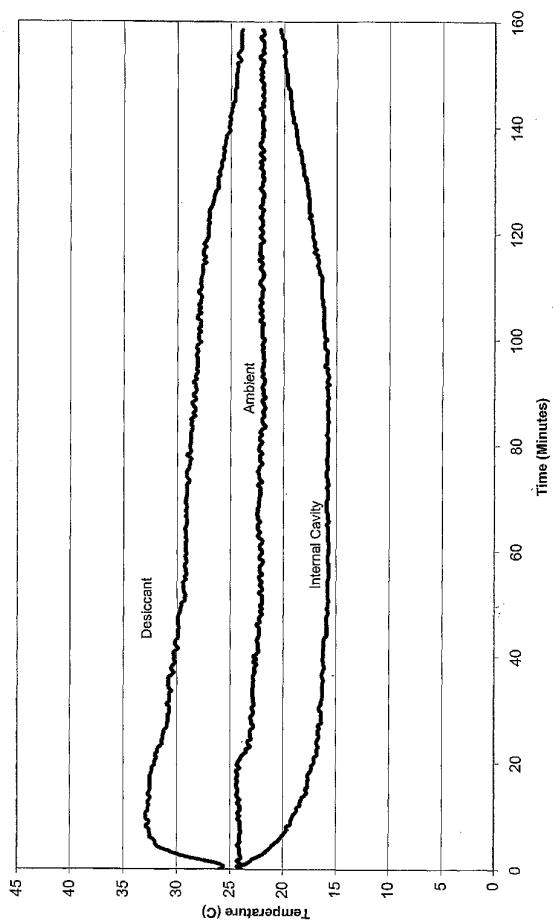


Fig. 40

WO 02/099345

37/45

PCT/US02/18103



Fig. 41

WO 02/099345

PCT/US02/18103

38/45

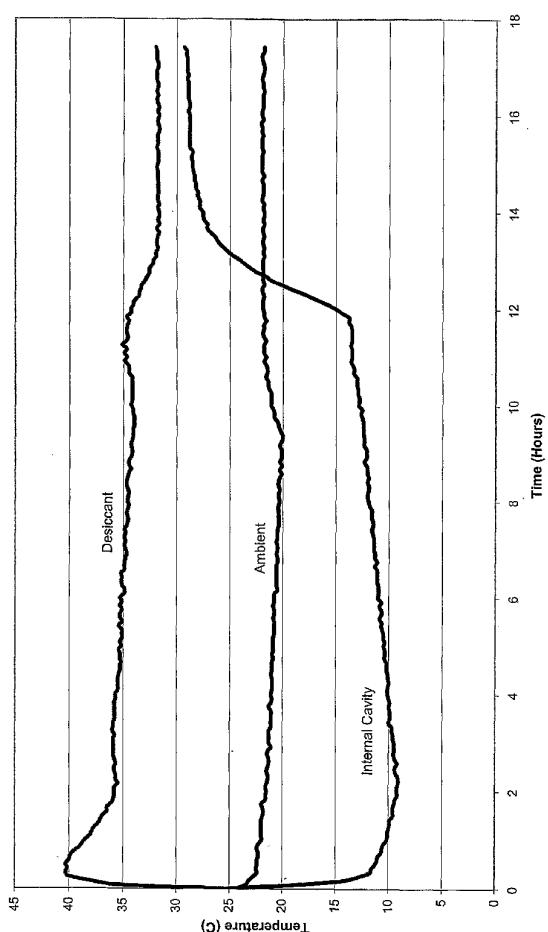


Fig. 42

WO 02/099345

39/45

PCT/US02/18103

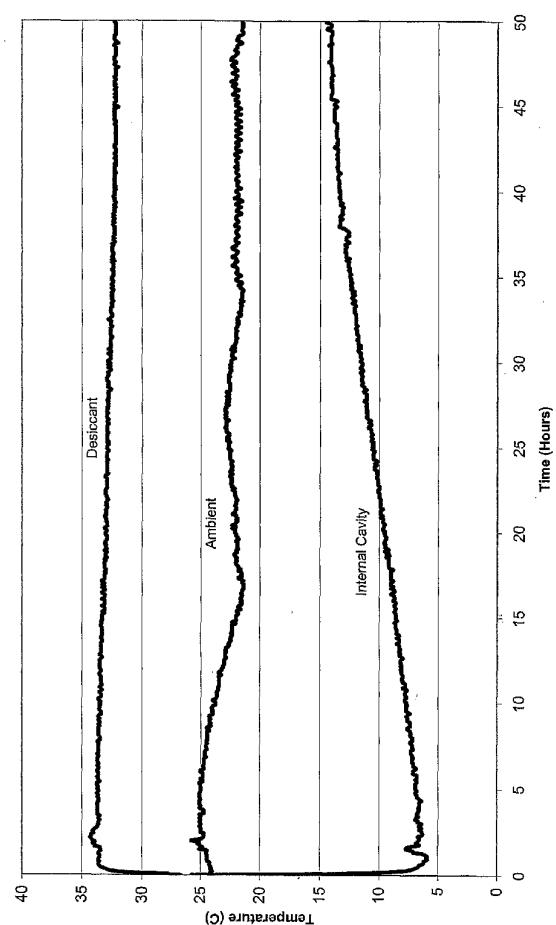


Fig. 43

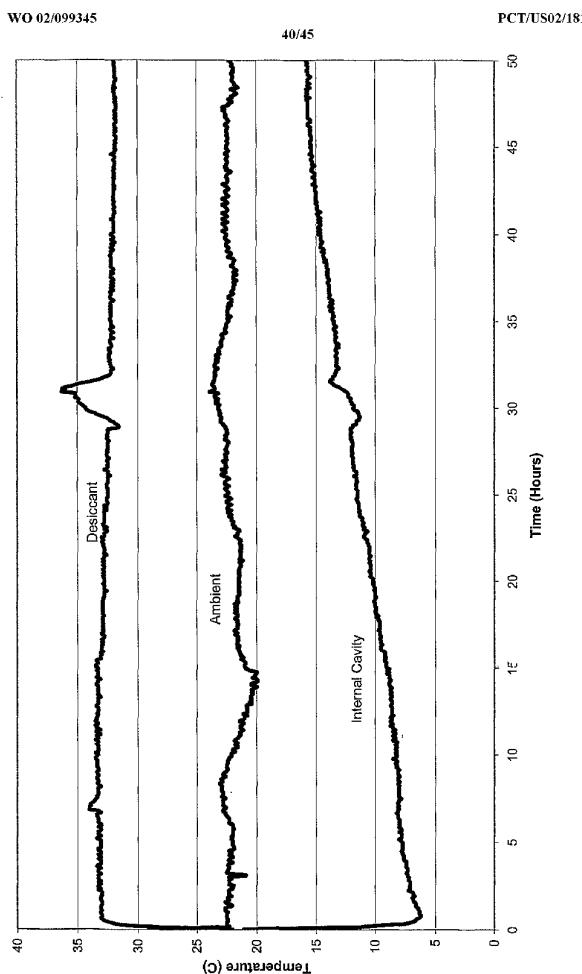


Fig. 44

WO 02/099345

PCT/US02/18103

41/45

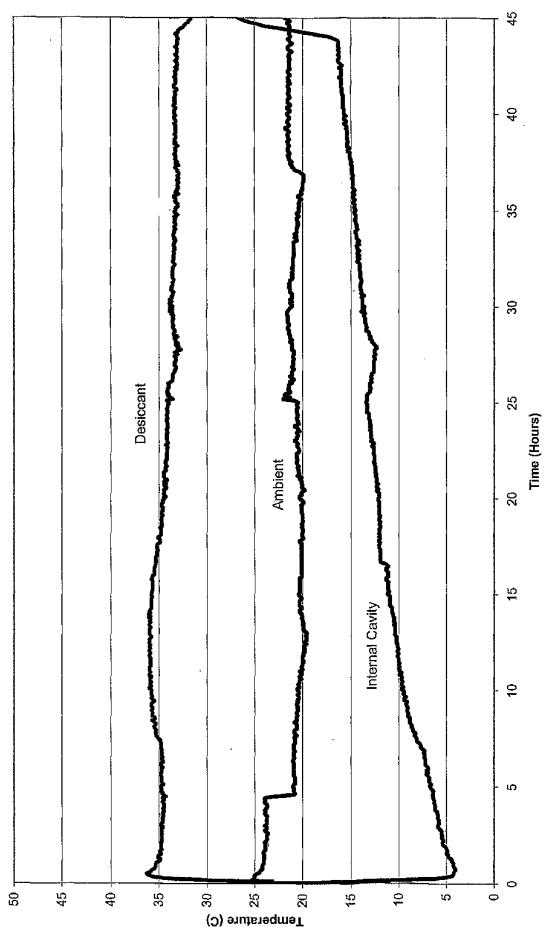


Fig. 45

WO 02/099345

42/45

PCT/US02/18103

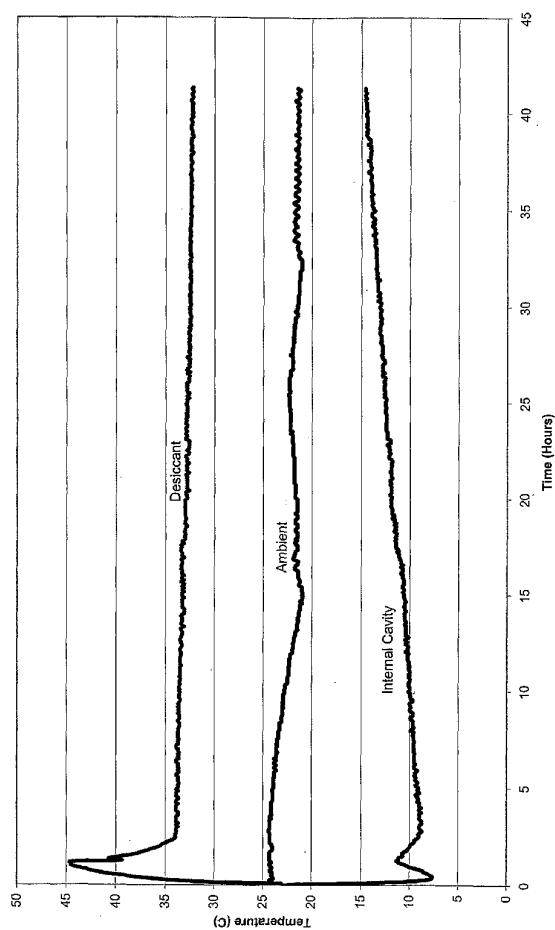


Fig. 46

WO 02/099345

PCT/US02/18103

43/45

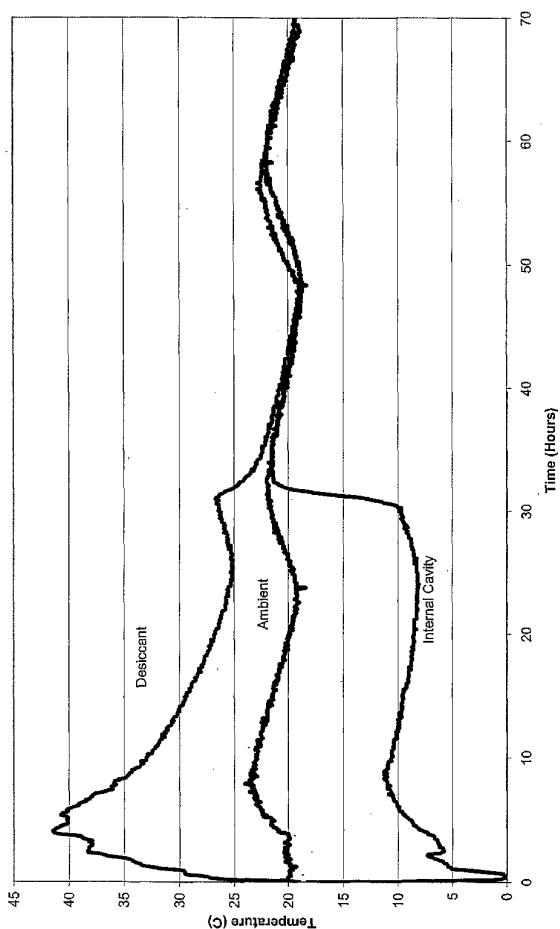


Fig. 47

WO 02/099345

PCT/US02/18103

44/45

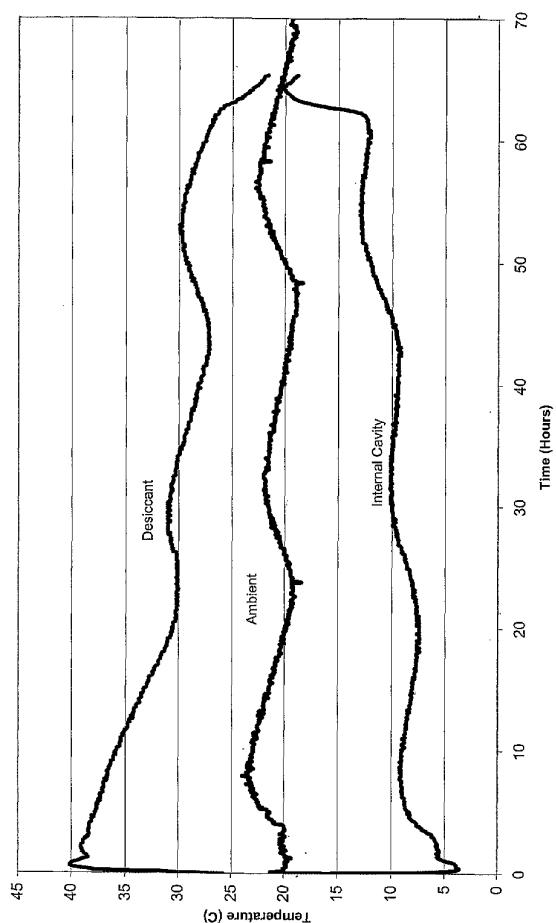


Fig. 48

WO 02/099345

PCT/US02/18103

45/45

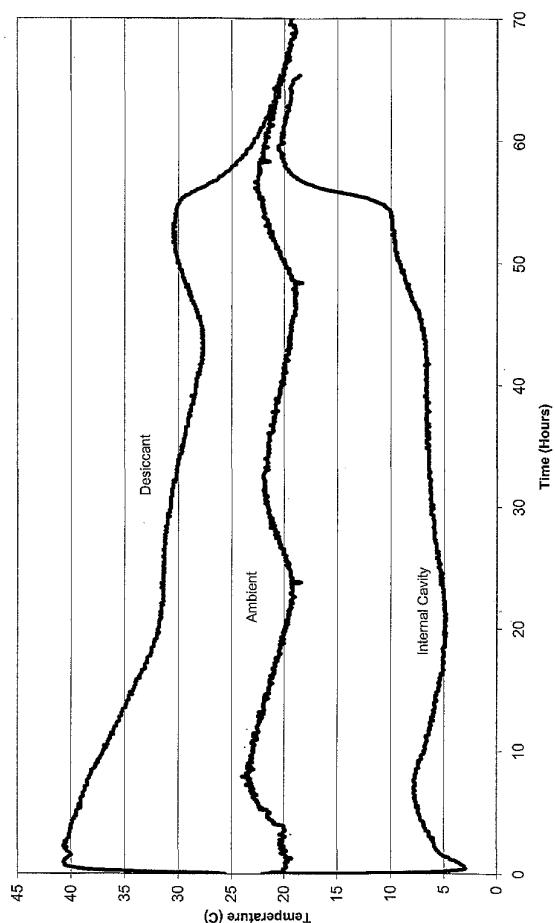


Fig. 49

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/18103
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC(7) : F25D 17/04 US CL : 62/371, 457.9, 238.3 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) U.S. : 62/371, 457.9, 238.3, 457.7, 238.1, 476, 480, 604/141, 153, 410		
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)		
<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	US 5,318,540 A (ATHAYDE et al) 07 June 1994 (07.06.1994), see entire document.	1-7,10-14
--		-----
Y		8
Y	US 3,894,538 A (RICHTER) 15 July 1975 (15.07.1975), see entire document.	8
A	US 5,048,301 A (SABIN et al) 17 September 1991 (17.09.1991), see entire document.	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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		"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
*B* earlier application or patent published on or after the international filing date		"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
*L* document which may throw doubt on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		"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
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"*&" document member of the same patent family
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report <b>21 OCT 2002</b>	
29 August 2002 (29.08.2002)		
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20531 Facsimile No. (703)305-3230	Authorized officer <i>J. Hurley Jr.</i> Chen-Wen Jiang Telephone No. (703) 306-5648	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>	International application No. <b>PCT/US02/18103</b>
<b>Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)</b> This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:	
1. <input type="checkbox"/> Claim Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:  2. <input type="checkbox"/> Claim Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  3. <input type="checkbox"/> Claim Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).	
<b>Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)</b> This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows: Please See Continuation Sheet	
1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims. 2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:  4. <input checked="" type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-28	
Remark on Protest <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.	

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet(1)) (July 1998)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/US02/18103
---

**BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING**

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

Group I, claim(s) 1-28, drawn to rigid housing, two flexible pouches with vapor pressure substance characteristics, evaporator, absorber and vapor passageway in sorption cooling device.

Group II, claim(s) 29-36, drawn to evaporator, absorber, vapor passageway, reservoir in rigid housing and liquid conduit in sorption cooling device.

Group III, claim(s) 37-51, drawn to evaporator, absorber, two reservoirs, two liquid flow rate and liquid composition in sorption cooling device.

Group IV, claim(s) 52-65, drawn to evaporator, absorber, reservoir, flow restriction means, porous membrane, porous plug, capillary tube, liquid viscosity and shipping container in sorption cooling device.

Group V, claim(s) 66-70, drawn to evaporator, absorber, reservoir, freezing point suppression agent, salt, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, organic solvent and wicking material in sorption cooling device.

Group VI, claim(s) 71-88, drawn to evaporator, absorber, vapor passageway with thermal insulating material having a thermal resistance ranges, open-cell foam material, fibreglass, porous silica, aperture characteristics in sorption cooling device.

Group VII, claim(s) 89-99, drawn to evaporator, absorber having absorptive material and thermally conductive material, vapor passageway, different properties of absorptive material and thermally conductive material in sorption cooling device.

Group VIII, claim(s) 100, drawn to evaporator, absorber, vapor passageway, desiccant, thermally conductive material characteristics in sorption cooling device.

Group VIII, claim(s) 101-110, drawn to bottom container, top container, sorption cooling device, cavity, absorber arrangements, sorption cooling device arrangement and geometry in temperature-controlled shipping container.

Group X, claim(s) 111-123, drawn to container, evaporator, absorber, vapor passageway, reservoir, liquid conduit, reservoir in thermal communication with the exterior of the container, flexible pouch, vapor pressure specification, flow restriction means, reservoir arrangement and flow rate control in temperature-controlled shipping container.

Group XI, claim(s) 124-138, drawn to container, evaporator, absorber, vapor passageway, reservoir, liquid conduit, reservoir in thermal communication with the exterior of the container, activation, container wall properties, aperture, capacity, membrane, desiccant and flow rate control in temperature-controlled shipping container.

Group XII, claim(s) 139-147, drawn to insert, sorption cooling unit, container, insert properties in temperature-controlled shipping container.

Group XIII, claim(s) 148-157, drawn to container, sorption cooling device, reservoir, evaporator, absorber, liquid supply means, desiccant, valving, container properties in temperature-controlled shipping container.

Group XIV, claim(s) 158-167, drawn to method of transporting product comprising placing product, placing cooling device, activating, pharmaceutical product, biological product, container properties and capacity.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/US02/18103
---

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

The inventions listed as Groups I-XIV do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons: the special technical features of each Group invention are described above and are not present in any other Group invention, unity of invention is lacking.

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P,L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 スミス、ダグラス エム.

アメリカ合衆国 87196 ニューメキシコ州 アルバカーキ リッチモンド エスイー 21  
5

(72)発明者 ナティヴィダッド、ベロニカ

アメリカ合衆国 87120 ニューメキシコ州 アルバカーキ エヌダブリュ ペインティッド  
ボニー トレイル 7415

(72)発明者 オプライエン、タマラ エル.

アメリカ合衆国 87106 ニューメキシコ州 アルバカーキ ドクター マーチン ルーサー  
キング アベニュー エイ 1401

(72)発明者 ロデリック、ケビン エイチ.

アメリカ合衆国 87110 ニューメキシコ州 アルバカーキ アダムズ エヌイー 1438

(72)発明者 ウォーレン、ロイス エックス.

アメリカ合衆国 87004 ニューメキシコ州 バーナリロ サンディア ストリート 531

(72)発明者 パークス、リチャード ジー.

イギリス国 L U 7 0 E X バッキンガムシャー スチューキー ハイ ストリート ノース  
181

(72)発明者 シンクレア、バネッサ

イギリス国 L U 7 8 U X ベッドフォードシャー レイトン バザード ホーンビーム クロ  
ーズ 5

(72)発明者 シュリンプトン、クエンティン

イギリス国 S Y 7 0 B X シュロップシャー バックネル チャペル ローン リトル ホバ  
リス

F ターム(参考) 3L044 AA04 BA02 CA11 DC03 DD03 FA02 FA03 GA02 KA01 KA04  
3L093 NN01 NN03 NN04 PP00 PP20 QQ07 RR01 RR03