

(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2004-502024
(P2004-502024A)

(43) 公表日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09K 5/04	C09K 5/04	
C09K 5/08	F25B 1/00 395A	
F25B 1/00	F25B 9/00 Y	
F25B 9/00	C09K 5/00 F	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 89 頁)

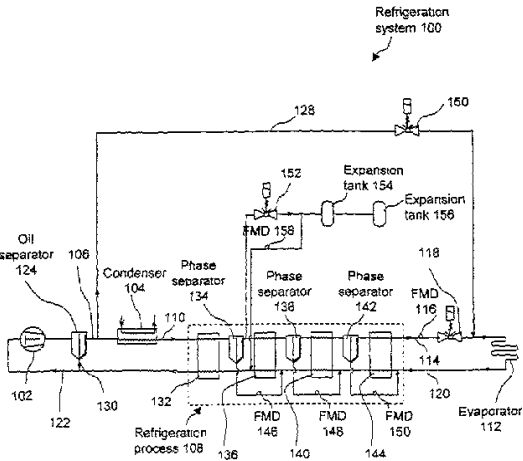
(21) 出願番号	特願2002-506012 (P2002-506012)	(71) 出願人	502027802
(86) (22) 出願日	平成13年6月28日 (2001.6.28)		アイジーシー ポリコールド システムズ
(85) 翻訳文提出日	平成14年2月27日 (2002.2.27)		インコーポレイテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/020548		I G C P O L Y C O L D S Y S T E M
(87) 国際公開番号	W02002/001120		S I N C
(87) 国際公開日	平成14年1月3日 (2002.1.3)		アメリカ合衆国 9 4 9 0 3 - 2 2 2 7
(31) 優先権主張番号	60/214, 562		カリフォルニア州 サン ラフェイル マ
(32) 優先日	平成12年6月28日 (2000.6.28)		ーク ドライブ 6 7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100088328
(31) 優先権主張番号	60/214, 565		弁理士 金田 暢之
(32) 優先日	平成12年6月28日 (2000.6.28)	(74) 代理人	100106297
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 伊藤 克博
(31) 優先権主張番号	09/728, 501	(74) 代理人	100106138
(32) 優先日	平成12年11月30日 (2000.11.30)		弁理士 石橋 政幸
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 極低温絞りサイクル冷凍システムに使用する不燃性混合冷媒

(57) 【要約】

H C F C の代わりに R - 2 3 6 f a および R - 1 2 5、
または R - 1 2 5 および R - 2 4 5 f a、または R - 2
3 6 e a、または R - 1 3 4 a および R - 2 3 6 f a を
使用することによって H C F C 含有冷媒を新規の配合物
に代える。冷凍システムにおいてこれまでとほぼ同じ温
度、圧力および容量を維持するのにハードウェアまたは
オイル組成を変更する必要がない。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

極低温冷凍システムに使用される H C F C を含まない冷媒配合物であって、以下の成分（モルパーセント）の冷媒配合物。

【表 1】

	モル分率(%)				
成分	配合物A	配合物B	配合物C	配合物D	全範囲 (モル%)
アルゴン	13	24	18	8	4～36
R-14	34	26	35	24	10～55
R-23	28	22	21	32	10～50
R-125	11	11	12	11	5～20
R-236fa	14	17	14	25	7～40

10

20

【請求項 2】

温度が 1 0 5 K の低温（エバポレータ）の極低温冷凍システムに使用される H C F C を含まない冷媒配合物であって、以下の成分の冷媒配合物。

【表 2】

	成分名	範囲(モル%)
1	ネオン(Ne)およびヘリウム(He)のうちの少なくとも1つ	0.0～10.0
2	アルゴン(Ar)および窒素(N ₂)のうちの少なくとも1つ	10.0～45.0
3	R-14 (CF ₄)	20.0～50.0
4	R-23 (CHF ₃)	10.0～30.0
5	R-125 (C ₂ HF ₅)	8.0～15.0
6	R-134a	0.0～5.0
7	他の高沸点成分:R-236fa、E-347、R-245faおよびR-4112のうちの少なくとも1つ	0.0～3.0

30

40

【請求項 3】

1 1 8 K の低温（エバポレータ）の極低温冷凍システムに使用される H C F C を含まない冷媒配合物であって、以下の成分の冷媒配合物。

【表 3】

	成分名	範囲(モル%)
1	アルゴン(Ar)および窒素(N ₂)のうちの少なくとも1つ	10.0～40.0
2	R-14	20.0～50.0
3	R-23	10.0～40.0
4	R-125	0.0～35.0
5	R-134a	0.0～10.0
6	E-347、R-4112、R-236faおよびR-245faのうちの少なくとも1つ	0.0～6.0

10

【請求項 4】

130 Kの低温（エバポレータ）の極低温冷凍システムに使用されるH C F Cを含まない 20
冷媒配合物であって、以下の成分の冷媒配合物。

【表 4】

	成分名	範囲(モル%)
1	アルゴン(Ar)および窒素(N ₂)のうちの少なくとも1つ	2.0～40.0%
2	R-14	10.0～50.0%
3	R-23	10.0～40.0%
4	R-125	0.0～40.0%
5	R-134a	0.0～15.0%
6	R-245fa、R-236fa、E-347およびR-4112のうちの少なくとも1つ	0.0～30.0%

30

【請求項 5】

140 Kの低温（エバポレータ）の極低温冷凍システムに使用されるH C F Cを含まない 40
冷媒配合物であって、以下の成分の冷媒配合物。

【表 5】

	成分名	範囲(モル%)
1	アルゴン(Ar)および窒素(N ₂)のうちの少なくとも1つ	2.0～40.0%
2	R-14	10.0～50.0%
3	R-23	10.0～40.0%
4	R-125	0.0～30.0%
5	R-236fa、R-245fa、E-347およびR-4112のうちの少なくとも1つ	0.0～15.0%

10

【請求項 6】

155 Kの低温（エバポレータ）の極低温冷凍システムに使用されるH C F Cを含まない冷媒配合物であって、以下の成分の冷媒配合物。

【表 6】

20

	成分名	範囲(モル%)
1	アルゴン(Ar)および窒素(N ₂)のうちの少なくとも1つ	0.0～40.0%
2	R-14	5.0～50.0%
3	R-23	5.0～40.0%
4	R-125	0.0～40.0%
5	R-134a	0.0～30.0%
6	R-236faおよびR-245faのうちの少なくとも1つ	0.0～30.0%
7	E-347およびR-4112のうちの少なくとも1つ	0.0～20.0%

30

【請求項 7】

各々の前記配合物において少なくとも1つの追加成分をさらに含み、前記追加成分が追加された後も成分が互いに同一の相対比率を維持する請求項1に記載の冷媒配合物。

40

【請求項 8】

各々の前記配合物において少なくとも1つの追加成分をさらに含み、前記追加成分が追加された後も成分が互いに同一の相対比率を維持する請求項2に記載の冷媒配合物。

【請求項 9】

各々の前記配合物において少なくとも1つの追加成分をさらに含み、前記追加成分が追加された後も成分が互いに同一の相対比率を維持する請求項3に記載の冷媒配合物。

【請求項 10】

各々の前記配合物において少なくとも1つの追加成分をさらに含み、前記追加成分が追加された後も成分が互いに同一の相対比率を維持する請求項4に記載の冷媒配合物。

【請求項 11】

50

各々の前記配合物において少なくとも1つの追加成分をさらに含み、前記追加成分が追加された後も成分が互いに同一の相対比率を維持する請求項5に記載の冷媒配合物。

【請求項12】

各々の前記配合物において少なくとも1つの追加成分をさらに含み、前記追加成分が追加された後も成分が互いに同一の相対比率を維持する請求項6に記載の冷媒配合物。

【請求項13】

前記冷凍システムは、気液相セパレータを備えた自動冷凍カスケード、絞り装置冷凍システム、およびクリーメンコ型システムの1つにおけるコンプレッササイクルである、請求項1に記載の冷媒配合物。

【請求項14】

前記冷凍システムは、気液相セパレータを備えた自動冷凍カスケード、絞り装置冷凍システム、およびクリーメンコ型システムの1つにおけるコンプレッササイクルである、請求項2に記載の冷媒配合物。

【請求項15】

前記冷凍システムは、気液相セパレータを備えた自動冷凍カスケード、絞り装置冷凍システム、およびクリーメンコ型システムの1つにおけるコンプレッササイクルである、請求項3に記載の冷媒配合物。

【請求項16】

前記冷凍システムは、気液相セパレータを備えた自動冷凍カスケード、絞り装置冷凍システム、およびクリーメンコ型システムの1つにおけるコンプレッササイクルである、請求項4に記載の冷媒配合物。

【請求項17】

前記冷凍システムは、気液相セパレータを備えた自動冷凍カスケード、絞り装置冷凍システム、およびクリーメンコ型システムの1つにおけるコンプレッササイクルである、請求項5に記載の冷媒配合物。

【請求項18】

前記冷凍システムは、気液相セパレータを備えた自動冷凍カスケード、絞り装置冷凍システム、およびクリーメンコ型システムの1つにおけるコンプレッササイクルである、請求項6に記載の冷媒配合物。

【請求項19】

前記冷凍システムは、エバポレータへの低温冷媒の流れまたは高温冷媒の流れを交互に許容する、請求項1に記載の冷媒配合物。

【請求項20】

前記冷凍システムは、エバポレータへの低温冷媒の流れまたは高温冷媒の流れを交互に許容する、請求項2に記載の冷媒配合物。

【請求項21】

前記冷凍システムは、エバポレータへの低温冷媒の流れまたは高温冷媒の流れを交互に許容する、請求項3に記載の冷媒配合物。

【請求項22】

前記冷凍システムは、エバポレータへの低温冷媒の流れまたは高温冷媒の流れを交互に許容する、請求項4に記載の冷媒配合物。

【請求項23】

前記冷凍システムは、エバポレータへの低温冷媒の流れまたは高温冷媒の流れを交互に許容する、請求項5に記載の冷媒配合物。

【請求項24】

前記冷凍システムは、エバポレータへの低温冷媒の流れまたは高温冷媒の流れを交互に許容する、請求項6に記載の冷媒配合物。

【請求項25】

前記配合物は、HCF含有率が0モルパーセントを上回る先行成分配合物によって与えられるのと実質的に同じ冷凍システムにおける熱力学的性能を与える前記システムにおける

10

20

30

40

50

代替物として機能する、請求項 1 に記載の H C F を含まない冷媒配合物。

【請求項 2 6】

前記配合物は、H C F 含有率が 0 モルパーセントを上回る先行成分配合物によって与えられるのと実質的に同じ冷凍システムにおける熱力学的性能を与える前記システムにおける代替物として機能する、請求項 2 に記載の H C F を含まない冷媒配合物。

【請求項 2 7】

前記配合物は、H C F 含有率が 0 モルパーセントを上回る先行成分配合物によって与えられるのと実質的に同じ冷凍システムにおける熱力学的性能を与える前記システムにおける代替物として機能する、請求項 3 に記載の H C F を含まない冷媒配合物。

【請求項 2 8】

前記配合物は、H C F 含有率が 0 モルパーセントを上回る先行成分配合物によって与えられるのと実質的に同じ冷凍システムにおける熱力学的性能を与える前記システムにおける代替物として機能する、請求項 4 に記載の H C F を含まない冷媒配合物。

【請求項 2 9】

前記配合物は、H C F 含有率が 0 モルパーセントを上回る先行成分配合物によって与えられるのと実質的に同じ冷凍システムにおける熱力学的性能を与える前記システムにおける代替物として機能する、請求項 5 に記載の H C F を含まない冷媒配合物。

【請求項 3 0】

前記配合物は、H C F 含有率が 0 モルパーセントを上回る先行成分配合物によって与えられるのと実質的に同じ冷凍システムにおける熱力学的性能を与える前記システムにおける代替物として機能する、請求項 6 に記載の H C F を含まない冷媒配合物。

【請求項 3 1】

前記冷凍システムは冷媒によって冷却される物体を含み、前記物体は、

(a) 水蒸気などの好ましくない気体をフリーズアウトしてトラップする真空チャンバ内の金属部品、

(b) 液体、気体、凝縮ガスおよび凝縮ガス混合物の少なくとも 1 つを含む第 2 の流動体から熱を除去する熱交換器、

(c) 内部冷媒流路を有し、シリコンウェハ、ガラス片、プラスチック片、および磁気コーティングが施されたまたは施されていないアルミニウムディスクの少なくとも 1 つを冷却する金属部品、ならびに

(d) 生体組織の凍結および保存の少なくとも一方を行う生体冷凍庫
のうちの少なくとも 1 つである、請求項 1 に記載の冷媒配合物。

【請求項 3 2】

前記冷凍システムは冷媒によって冷却される物体を含み、前記物体は、

(a) 水蒸気などの好ましくない気体をフリーズアウトしてトラップする真空チャンバ内の金属部品、

(b) 液体、気体、凝縮ガスおよび凝縮ガス混合物の少なくとも 1 つを含む第 2 の流動体から熱を除去する熱交換器、

(c) 内部冷媒流路を有し、シリコンウェハ、ガラス片、プラスチック片、および磁気コーティングが施された、または施されていないアルミニウムディスクの少なくとも 1 つを冷却する金属部品、ならびに

(d) 生体組織の凍結および保存の少なくともいずれかを行う生体冷凍庫
のうちの少なくとも 1 つである、請求項 2 に記載の冷媒配合物。

【請求項 3 3】

前記冷凍システムは冷媒によって冷却される物体を含み、前記物体は、

(a) 水蒸気などの好ましくない気体をフリーズアウトしてトラップする真空チャンバ内の金属部品、

(b) 液体、気体、凝縮ガスおよび凝縮ガス混合物の少なくとも 1 つを含む第 2 の流動体から熱を除去する熱交換器、

(c) 内部冷媒流路を有し、シリコンウェハ、ガラス片、プラスチック片、および磁気コ

10

20

30

40

50

ーティングが施された、または施されていないアルミニウムディスクの少なくとも1つを冷却する金属部品、ならびに

(d) 生体組織の凍結および保存の少なくともいずれかを行う生体冷凍庫のうちの少なくとも1つである、請求項3に記載の冷媒配合物。

【請求項34】

前記冷凍システムは冷媒によって冷却される物体を含み、前記物体は、

(a) 水蒸気などの好ましくない気体をフリーズアウトしてトラップする真空チャンバ内の金属部品、

(b) 液体、気体、凝縮ガスおよび凝縮ガス混合物の少なくとも1つを含む第2の流動体から熱を除去する熱交換器、

(c) 内部冷媒流路を有し、シリコンウェハ、ガラス片、プラスチック片、および磁気コーティングが施された、または施されていないアルミニウムディスクの少なくとも1つを冷却する金属部品、ならびに

(d) 生体組織の凍結および保存の少なくともいずれかを行う生体冷凍庫のうちの少なくとも1つである、請求項4に記載の冷媒配合物。

【請求項35】

前記冷凍システムは冷媒によって冷却される物体を含み、前記物体は、

(a) 水蒸気などの好ましくない気体をフリーズアウトしてトラップする真空チャンバ内の金属部品、

(b) 液体、気体、凝縮ガスおよび凝縮ガス混合物の少なくとも1つを含む第2の流動体から熱を除去する熱交換器、

(c) 内部冷媒流路を有し、シリコンウェハ、ガラス片、プラスチック片、および磁気コーティングが施された、または施されていないアルミニウムディスクの少なくとも1つを冷却する金属部品、ならびに

生体組織の凍結および保存の少なくともいずれかを行う生体冷凍庫のうちの少なくとも1つである、請求項5に記載の冷媒配合物。

【請求項36】

前記冷凍システムは冷媒によって冷却される物体を含み、前記物体は、

(d) 水蒸気などの好ましくない気体をフリーズアウトしてトラップする真空チャンバ内の金属部品、

(e) 液体、気体、凝縮ガスおよび凝縮ガス混合物の少なくとも1つを含む第2の流動体から熱を除去する熱交換器、

(f) 内部冷媒流路を有し、シリコンウェハ、ガラス片、プラスチック片、および磁気コーティングが施された、または施されていないアルミニウムディスクの少なくとも1つを冷却する金属部品、ならびに

生体組織の凍結および保存の少なくともいずれかを行う生体冷凍庫のうちの少なくとも1つである、請求項6に記載の冷媒配合物。

【請求項37】

約1重量%から10重量%の範囲の潤滑オイルをさらに含み、前記オイルはPOE型オイルおよびPAG型オイルの1つである請求項1に記載の冷媒配合物。

【請求項38】

約1重量%から10重量%の範囲の潤滑オイルをさらに含み、前記オイルはPOE型オイルおよびPAG型オイルの1つである請求項2に記載の冷媒配合物。

【請求項39】

約1重量%から10重量%の範囲の潤滑オイルをさらに含み、前記オイルはPOE型オイルおよびPAG型オイルの1つである請求項3に記載の冷媒配合物。

【請求項40】

約1重量%から10重量%の範囲の潤滑オイルをさらに含み、前記オイルはPOE型オイルおよびPAG型オイルの1つである請求項4に記載の冷媒配合物。

【請求項41】

10

20

30

40

50

約 1 重量 % から 10 重量 % の範囲の潤滑オイルをさらに含み、前記オイルは P O E 型オイルおよび P A G 型オイルの 1 つである請求項 5 に記載の冷媒配合物。

【請求項 4 2】

約 1 重量 % から 10 重量 % の範囲の潤滑オイルをさらに含み、前記オイルは P O E 型オイルおよび P A G 型オイルの 1 つである請求項 6 に記載の冷媒配合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本出願は、先に提出され現在係属中の暫定出願第 60 / 214、562 号、第 60 / 214、565 号および第 60 / 295、237 号に与えられる特典を請求するものであって、本願に参照して組み込む米国特許出願第 09 / 728、501 号の一部継続出願である 10

【0002】

(発明の背景)

本発明は、極低温冷凍システムに使用される不燃性で無毒な塩素フリー冷媒混合物の使用を対象とする。

【0003】

冷凍システムは、高信頼密封冷凍システムが開発された 1900 年代初期から存在している。そのとき以来、冷凍技術の発達は、住宅用途と工業用途の両方においてその実用性を実証してきた。特に、低温冷凍システムは、現在、生物医学用途、クライオエレクトロニクス、塗装処理および半導体製造用途において不可欠な工業的機能を提供している。 20

【0004】

223 K (−50℃) 未満の温度での冷凍を提供する用途としては、特に工業生産および試験分野における数多くの用途が含まれる。本発明は、223 K と 73 K (−50℃と−200℃) の間の温度の冷凍を提供する冷凍システムに関する。この範囲に含まれる温度は、低温、超低温および極低温 (クライオゲニック) などさまざまな言葉で表される。本出願では、223 K と 73 K (−50℃と−200℃) の間の温度を表すのに、「極低 (very low)」または「極低温 (very low temperature)」という言葉を用いることにする。真空状態で実施され、極低温冷凍システムによって統合される多くの製造工程では、ある要素に対する急速加熱が必要になる。この加熱工程は、デフロストサイクルである。この加熱によって、エバポレータおよび接続冷凍ラインを室温 30 まで温める。これにより、システムのこれらの部品に大気中の水分を凝縮させることなく、これらの部品にアクセスし、それを大気に開放することが可能になる。デフロストサイクル全体、およびそれに続く極低温化再開時間が長くなるほど、製造システムのスループットが低下する。迅速なデフロスト、および真空チャンバにおけるクライオサーフェス (エバポレータ) の冷却再開の迅速化は、真空処理のスループットを高めるのに有益である。

【0005】

そのような極低温冷却を必要とする真空処理は多く存在する。その主な用途は、真空装置に対する水蒸気のクライオポンピングを提供することである。極低温の表面は、水蒸気分子を、それが放出される速さよりはるかに大きな速度で捕捉して保持する。その正味の効果は、チャンバの水蒸気分圧を迅速にかつ著しく減少させることにある。この水蒸気クライオポンピング処理は、電子格納媒体、光学反射板、金属蒸着部品、半導体装置などを対象とした真空蒸着工業における多くの物理的蒸着処理に非常に有用である。凍結乾燥処理において食品から水分を除去するのにもこの処理が利用される。 40

【0006】

他の用途としては、熱放射の遮蔽がある。この用途では、大型のパネルが極低温まで冷却される。これらの冷却されたパネルは、真空チャンバの表面およびヒータからの放射熱を遮る。これによって、パネルより低い温度に冷却されている表面に対する熱負荷を抑えることができる。他の用途は、製造されている物体からの熱の除去である。用途によっては、該物体はコンピュータのハードドライブ用アルミニウムディスク、半導体装置製造用シ 50

リコンウェハ、またはフラットパネルディスプレイ用のガラスまたはプラスチックなどの材質である。これらの場合において、極低温は、処理工程の最後におけるこれらの物体の最終温度が室温より高くても、物体からより迅速に熱を除去する手段を提供する。さらに、ハードディスクドライブ媒体、シリコンウェハまたはフラットパネルディスプレイの材質、または他の物質を含むいくつかの用途は、これらの物体に材料を積層することを必要とする。そのような場合は、その積層の結果として物体から熱が放出され、物体を規定の温度の範囲内に維持しながらこの熱を除去しなければならない。熱板のような表面の冷却は、物体からの熱を除去する典型的な手段である。これらすべての場合において、冷凍システムと冷却対象物体の間の界面をエバポレータ中で処理し、極低温の状態では冷媒が該物体から熱を除去する。

10

【0007】

極低温のさらなる他の用途としては、生体液や生体組織の保存、および化学処理や薬学処理に対する反応速度の制御が挙げられる。

【0008】

従来の冷凍システムは、伝統的に塩素化冷媒を利用してきたが、それは環境に対して有害であると判断され、オゾン枯渇の原因となることが知られている。したがって、ますます制約を強化する環境条例によって、冷凍業界は、塩素化フルオロカーボン（CFC）からハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）に切り換えるようになった。モントリオール議定書の条項にはHCFCの段階的廃止が規定され、欧州連合の法律には、2001年1月1日時点で冷凍システムにおけるHCFCの使用を禁止することが定められている。したがって、代替的な冷媒混合物の開発が必要とされる。ハイドロフルオロカーボン（HFC）冷媒はその好適な候補で、不燃性で毒性が低く、商業的に入手可能である。現在では、商業および住宅用途におけるHFCの使用がよく知られている。しかしながら、これらの用途は、極低温で使用される典型的なHFC冷媒を必要としない。したがって、低温における混合物としてのそれらの性能および挙動については知られていない。

20

【0009】

代替的な冷媒を選択する場合に、不燃性で無毒なもの（400 ppmを超える許容曝露限度）が好ましい。

【0010】

従来技術の極低温システムでは、可燃性の成分を使用してオイルを管理していた。塩素化冷媒を使用する極低温システムに用いられるオイルは、加圧すると室温で液化することが可能なより高温のボイリング（boiling）成分との混和性に優れていた。R-23などのより低温のボイリング（boiling）HFC冷媒は、これらのオイルとの混和性に優れず、冷凍処理の低温部までは容易に液化しない。このような混和性の欠如は、コンプレッサオイルの分離およびフリーズアウトを引き起こし、管、ストレーナ、弁または絞り装置の詰まりによるシステムの故障の原因となる。このようなより低温での混和性を確保するために、冷媒混合物にエタンを加えていた。あいにく、エタンは可燃性で、顧客の容認を制限するとともに、システム制御に対する要件、設置要件およびコストをさらに上積みする可能性がある。したがって、いかなる可燃性成分をも排除することが好ましい。

30

40

【0011】

さらに、毒性を有する冷媒の使用は、顧客の容認を制限するとともに、システム制御に対する要件、設置要件およびコストをさらに上積みする可能性がある。許容曝露限度（PEL）とは、OSHA法に基づいて、作業者が曝露されうる化学物質の最大量または濃度である。混合冷媒の場合は、PELが400 ppm未満の成分はすべて有毒であると見なされ、冷媒に曝露されうるサービス技術員のようないかなる個人に対しても健康リスクがある。したがって、その成分のPELが400 ppmより大きい冷媒を使用するのが有益である。

【0012】

他の要件は、冷媒混合物からフリーズアウトすることのない冷媒の混合物を開発すること

50

である。冷凍システムにおける「フリーズアウト」状態とは、1つまたは複数の冷媒成分、またはコンプレッサオイルが固化し、あるいは粘性が極端に強くなって流動しなくなる場合のことである。冷凍システムの正常動作時は、温度が高くなるほど吸い込み圧力が低くなる。フリーズアウト状態が生じると、吸込み圧力が降下して、さらに正帰還を生み、さらに温度を下げ、さらなるフリーズアウトを引き起こしやすくなる。必要なのは、MR冷凍システムにおけるフリーズアウトを防ぐ方法である。入手可能なHFC冷媒は、それらに取って代わられるHCFCおよびCFC冷媒に比べて凝固点が高い。これらの冷媒は比較的新規のもので、かつ極低温でのそれらの使用は一般的でないため、これら新規の冷媒を含有する混合物のフリーズアウト挙動の予測を可能にする具体的な情報はない。

【0013】

10

ハイドロフルオロカーボン（HFC）を使用する場合における他の課題は、これらの冷媒はアルキルベンゼンオイル中での混和性に乏しいため、ポリオレスタ（POE）（1998年ASHRAE冷凍ハンドブック、第7章、7.4頁、米国加熱冷凍冷暖房工学会）コンプレッサオイルを使用してHFC冷媒との相溶性を確保する。オイルはコンプレッサの良好な潤滑性を提供するばかりでなく、極低温において冷媒から分離およびフリーズアウトしてはならないものであるため、適切なオイルの選択は、極低温システムにとって不可欠である。

【0014】

冷凍業界では、典型的には、冷媒を変更すると、コンプレッサまたはバルブのようなハードウェア要素も変更する必要がある。その結果、冷媒の変更により、高価な装置改造、およびそれに伴う動作不能時間が発生しうる。必要なのは、既存の冷凍装置を、既存のハードウェアおよび材質との相溶性を有する最近開発されたHFC混合冷媒と組み合わせる方法である。これは、極低温システムをいくつかの異なる方式で動作させなければならないことによりさらに複雑化する。定常動作時に液体である冷媒の多くが、システムが室温になると気体の状態になるため、これらのシステムに対する開始処理も困難なものになりうる。さらに、急激なデフロストを与えるといったような過酷な動作の変化により、動作温度および圧力に対する限界を超えることなくシステムが動作するのに適した冷媒配合が求められる。本発明による個々の開発配合物を表1（図1）に示し、配合物A、配合物Bなどとしている。この表には、これらの配合物を使用した開発商品（IGCポリコールドシステムズ株式会社、カリフォルニア州サンラファエル）の型番も示されている。

20

30

【0015】

例えば、従来技術の冷凍ユニットは、R-123、R-22、R-23、R-170、R-14およびアルゴンを含有する混合物を使用していたが、その混合物を順調に配合物A（表1）と取り換えて、HCFCを使用することなく、また可燃性または毒性を有する冷媒を使用することなく同等の冷媒性能を提供する目標を達成した。

【0016】

さらに、本発明によれば、リストされている成分（表1）の比率が互いに同じ割合を維持するものとすれば、上記配合物に他の成分を加えることができる。

【0017】

（背景特許）

40

プラキサエアテクノロジー社（Praxair Technology, Inc.）（コネチカット州ダンベリー）が譲受した米国特許第6、041、621号「Single circuit cryogenic liquefaction of industrial gas（工業ガスの単回路極低温液状化）」には、工業ガスをより効率的に液化する方法であって、該液化のための冷凍は多成分冷媒液を使用してなされ、大気温度から極低温までの広い温度範囲を対象とした単一の流れ回路によって提供される方法が記載されている。

【0018】

ジェネラルシグナルコーポレーション（コネチカット州スタンフォード）が譲受した米国特許第5、702、632号「Non-CFC refrigerant mixture

50

e (C F Cを含まない冷媒混合物)」には、C F Cを実質的に含まない冷媒混合物を循環させるのに有用な冷凍熱交換器部であって、コンプレッサ手段と、補助コンデンサと、第1のコンデンサと、第2のコンデンサと、第3のコンデンサと、過冷却器と、気液分離器とを備え、気液分離器から残液として採取される過冷却冷媒混合液を送液し、コンプレッサの過熱を避けるために第1の膨張流を補助コンデンサおよびコンプレッサに戻すようにして、第1の膨張手段および第2の膨張手段によって膨張させて、それぞれ第1および第2の膨張流を形成する冷凍熱交換器部が記載されている。

【0019】

ジェネラルシグナルコーポレーション (コネチカット州スタンフォード) が譲受した米国特許第5、408、848号「Non-CFC auto-cascade refrigeration system (C F Cを含まない自動カスケード冷凍システム)」には、C F Cを実質的に含まない冷媒混合物を循環させるのに有用な冷凍熱交換器部であって、コンプレッサ手段と、補助コンデンサと、第1のコンデンサと、第2のコンデンサと、第3のコンデンサと、過冷却器と、気液分離器とを備え、気液分離器から残液として採取される過冷却冷媒混合液を送液し、コンプレッサの過熱を避けるために第1の膨張流を補助コンデンサおよびコンプレッサに戻すようにして、第1の膨張手段および第2の膨張手段によって膨張させて、それぞれ第1および第2の膨張流を形成する冷凍熱交換器部が記載されている。 10

【0020】

(発明の概要)

本発明は、様々な構成の極低温絞りサイクル冷凍システムに使用される不燃性で塩素フリーの無毒な混合冷媒 (M R) である。 20

【0021】

本発明の不燃性で塩素フリーの無毒なM Rは、混合冷媒システム、自動冷凍カスケードサイクル、クリーメンコサイクルまたは単一膨張デバイスシステムなどの極低温冷凍システムまたは処理に使用するためのものである。該冷凍システムは、少なくとも1つのコンプレッサ、ならびに一段構成 (相セパレータがない構成) または多段構成 (少なくとも一段の相セパレータのある構成) の絞りサイクルのいずれかから構成される。多段絞りサイクルは、自動冷凍カスケードサイクルとも呼ばれ、冷凍処理において少なくとも1つの冷媒気液相セパレータを使用することを特徴とする。 30

【0022】

本発明の不燃性で塩素フリーの無毒なM R混合物は、長時間のデフロストサイクルを有する冷媒システムに有用である。

【0023】

本発明の利点は、極低温冷凍システムに使用される不燃性で無毒な塩素フリーの冷媒混合物が明らかにされる点にある。

【0024】

本発明のさらなる利点は、極低温冷凍システムに使用されるH F C冷媒に使用する適切なコンプレッサオイルが明らかにされる点にある。

【0025】

本発明の他の特長は、高温 (w a r m) 凍結冷媒の制限を、前記高温 (w a r m) 凍結成分の凝固点未満の温度におけるこれら混合物の使用法が明らかになるように特定する点にある。 40

【0026】

したがって、本発明の目的は、H C F Cが含まれておらず、かつコンプレッサ、冷媒気液相セパレータ、絞り装置および熱交換器の構成を変える必要がなく、従来のH C F Cが含まれている冷媒配合物と同じ冷凍性能を提供するのに使用できる改良冷媒配合物を開発することであった。

【0027】

したがって、本発明は、冷媒の配合物、ならびに後述する配合物に例示される特徴、特性 50

および成分関係を有する適切なコンプレッサオイルを含み、そして本発明の範囲は請求項中に示されるであろう。

【0028】

本発明の他の目的および利点は、本明細書を読めば明らかになるであろう。

【0029】

したがって、本発明は、後述する構造物において例示される構造、構成要素の組み合わせ、部品の配列の特徴を含み、そして本発明の範囲は請求項中に示されるであろう。

【0030】

本発明をより深く理解するために、下記に説明する添付の図面を併用することにより、以下の記述を参照されたい。

【0031】

(好ましい実施形態の説明)

第1の実施形態において、図1は、本発明による混合冷媒を使用した極低温冷凍システム100を示す図である。冷凍システム100は、吐出管路106を介してコンデンサ104に（冷媒を）供給する随意のオイルセパレータ124に（冷媒を）供給するコンプレッサ102を含む極低温冷温システムである。オイルセパレータ124の第2の流出口は、オイル戻り管路130を介して、冷凍処理系108とコンプレッサ102の間の接続点においてコンプレッサ吸引ライン122に（冷媒を）フィードバックする。コンデンサ104は、送液管路110を介して冷凍処理系108の供給流入口に（冷媒を）供給する。冷凍処理系108の供給流出口は、冷媒供給管路114を介して、エバポレータ112の流入口に（冷媒を）供給する。冷媒処理系108とエバポレータ112の間の冷媒供給管路114内のラインにあるのは、ソレノイド弁118に今度は（冷媒を）供給する流量測定装置（FMD）116である。エバポレータ112の流出口は、冷媒戻り管路120を介して、冷凍処理系108の戻り流入口に（冷媒を）供給する。冷凍処理系108の戻り流出口は、コンプレッサ吸引管路122を介してコンプレッサ102に戻るループを閉じる。他の構成では、冷凍処理系108の流出口と流量測定装置116の間にソレノイド弁118が配置される。

【0032】

冷凍システム100は、ソレノイド弁118とエバポレータ112の間の接続点において、冷媒を送るソレノイド弁160に供給するデフロスト供給管路128をさらに含む。

【0033】

オイルレスコンプレッサを使用する場合は、オイルセパレータ124は不要である。また、コンプレッサを去る吐出管路におけるオイル濃度が十分に低いためにオイルセパレータが不要となる場合もある。他の変形形態では、デフロスト供給管路128内にオイルセパレータが設置される。

【0034】

ここに示されているようなエバポレータ112は、完全冷凍システム100の一部として組み込まれる場合もある。他の構成では、エバポレータ112は、顧客または第三者によって提供され、完全冷凍システム100を設置する際に組み立てられる。エバポレータ112の製作はしばしば非常に単純で、銅またはステンレス鋼の管から構成されうる。本発明の主要部は、冷凍システム100の他の部品の仕様によって具体化される。

【0035】

本発明の構造に共通の他の構成要素は、冷凍システム100の他の構成要素から典型的に6フィートから100フィートのかなり遠距離にエバポレータ112を配置することを可能にする接続管である。接続管は、個別の構成要素としては示されていない。

【0036】

冷凍処理系108は、自動冷凍カスケードシステムとして示され、熱交換器132、相セパレータ134、熱交換器136、相セパレータ138、熱交換器140、相セパレータ142、熱交換器144、流量測定装置（FMD）146、FMD148およびFMD150を含む。それらの熱交換器は、高圧冷媒から低圧冷媒への熱伝達を提供する。FMD

10

20

30

40

50

は、高圧冷媒を低圧に絞り、絞り処理の結果として冷凍効果を生む。

【0037】

冷凍処理系108を通る供給冷媒流路は以下の通りである。すなわち、送液管路110により熱交換器132の供給流入口に（冷媒が）供給され、熱交換器132の供給流出口は相セパレータ134の供給流入口に（冷媒を）供給する。相セパレータ134の供給流出口は熱交換器136の供給流入口に（冷媒を）供給し、熱交換器136の供給流出口は相セパレータ138の供給流入口に（冷媒を）供給する。相セパレータ138の供給流出口は熱交換器140の供給流入口に（冷媒を）供給し、熱交換器140の供給流出口は相セパレータ142の供給流入口に（冷媒を）供給する。相セパレータ142の供給流出口は熱交換器144の供給流入口に（冷媒を）供給し、熱交換器144の供給流出口は冷媒供給管路114に（冷媒を）供給する。 10

【0038】

冷凍処理系108を通る戻り冷媒流路は以下の通りである。すなわち、冷媒戻り管路120により熱交換器144の戻り流入口に（冷媒が）供給され、熱交換器144の戻り流出口は熱交換器140の戻り流入口に（冷媒を）供給する。熱交換器140の戻り流出口は熱交換器136の戻り流入口に（冷媒を）供給する。熱交換器136の戻り流出口は熱交換器132の戻り流入口に（冷媒を）供給する。熱交換器132の戻り流出口は吸引管路122に（冷媒を）供給する。

【0039】

さらに、相セパレータ134の第2の流出口はFMD146に（冷媒を）供給し、そこから、熱交換器136と熱交換器140の間の接続点において冷媒戻り流路に（冷媒が）送り込まれる。相セパレータ138の第2の流出口はFMD148に（冷媒を）供給し、そこから、熱交換器140と熱交換器144の間の接続点において冷媒戻り流路に（冷媒が）送り込まれる。同様に、相セパレータ142の第2の流出口はFMD150に（冷媒を）供給し、そこから、熱交換器144とエバポレータ112の間の接続点において冷媒戻り管路120に（冷媒が）送り込まれる。 20

【0040】

各々のケースにおいて、相セパレータ134、138および142は、蒸気冷媒から液体冷媒を分離する役割を果たす。分離効率は40%から100%の範囲で変動する（すなわち、第1の流出口を通して60%から0%の量の液体が存在しうる範囲）。第1の流出口は優先的に蒸気状態とする。第2の流出口は選択的に液体状態とする。流量測定装置（FMD）として識別される、典型的にはキャピラリ管である絞り装置によって、各層セパレータからの液体を膨張させる。より具体的には、相セパレータ134からの液体はFMD146に送られ、相セパレータ138からの液体はFMD148に送られ、相セパレータ142からの液体はFMD150に送られる。したがって、その液体は、相セパレータ134、138および142を出るときは高圧になり、低圧の戻り冷媒と混合されるときは低圧になる。 30

【0041】

冷凍システム100は、相セパレータ134の第1の流出口の支管によって（冷媒が）供給されるソレノイド弁152をさらに含む。ソレノイド弁152の流出口は、第2の膨張タンク156に縦列接続された膨張タンク154に（冷媒を）供給する。さらに、FMD158の流入口が、ソレノイド弁152と膨張タンク154の間の接続点において接続されている。FMD158の流出口は、熱交換器136と熱交換器132の間の接続点において冷媒戻り流路中に（冷媒を）供給する。 40

【0042】

冷凍システム100は、クール、デフロストおよび待機の3つのモードのうちの1つのモードで動作可能である。上記冷媒混合物は、これら3つのモードの各モードでの動作を可能にする。ソレノイド弁160および118の両方が閉位置にある場合は、そのシステムは待機状態にあるといわれる。エバポレータには冷媒は流れない。冷媒は、高圧冷媒を処理系の低圧側に送らせる内部流量測定装置（すなわちFMD146、FMD148および 50

FMD150)によって冷凍処理系108内のみを流動する。これにより、無制限に続行しうる冷凍処理系108の連続動作が可能になる。単一の絞り冷凍処理を用いる場合には、冷媒を冷凍処理系108の高圧側から低圧側に流動させるために、待機モードの間に絞りに流れを生じさせる手段を利用できれば、待機モードの動作のみが可能である。これは、いくつかの構成において、エバポレータへの冷媒の流れ、または冷凍処理への冷媒の戻りを制御する一組のソレノイド弁により実行することが可能である。他の構成では、待機モードでのこの内部の流れを可能にするために、追加的な絞りおよびソレノイド弁が使用される。

【0043】

ソレノイド弁118を開くことによって、システムがクールモードになる。このモードの動作では、ソレノイド弁160は閉の位置にある。冷凍処理系108からの極低温冷媒は、FMD116によって膨張され、弁118を通してエバポレータ112に流れ出て、次いで冷媒戻り管路120を介して冷凍処理系108に戻る。冷凍システム100は、このモードで無制限に動作することが可能である。

【0044】

ソレノイド弁160を開くことによって、冷凍システム100がデフロストモードになる。このモードの動作では、ソレノイド弁118は閉の位置にある。デフロストモードでは、コンプレッサ102からの高温ガスがエバポレータ112に供給される。典型的には、真空チャンバが大気開放されたときのエバポレータ112の表面における凝縮を防ぎ、または作業者が極低温に曝される危険性を排除するために、蓄積された凝縮水蒸気（すなわち、氷）を除去する目的で、デフロストを開始して、エバポレータ112の表面を室温まで温める。オイルセパレータ124を通してデフロスト管路128を介してソレノイド弁160に高温冷媒が流れ、ソレノイド弁118とエバポレータ112の間の接続点に供給され、エバポレータ112へと流れる。デフロスト開始時は、エバポレータ112は極低温になり、高温冷媒ガスを冷却し、全面的または部分的に凝縮させる。次いで、その冷媒は冷媒戻り管路120を通して冷凍処理系108に戻る。戻りデフロスト冷媒は、最初はクールモードで通常与えられる温度に非常に近い極低温度になる。デフロスト処理が進行するにつれて、エバポレータ112が温められる。究極的には、戻りデフロストガスの温度は、クールモードで与えられる温度よりはるかに高くなる。この結果、冷凍処理系108に対する熱負荷が大きくなる。短時間の間は、典型的にはエバポレータ112の表面全体を室温まで暖めるのに十分な2分から7分の間はこの負荷に耐えることができる。典型的には、温度センサ（不図示）が、冷媒戻り管路120と熱的に接触している。冷媒戻り管路120が所望の温度に達すると、温度センサが制御システム（不図示）にデフロストを終了させ、ソレノイド弁160を閉じ、冷凍システム100を待機モードにする。典型的には、冷凍処理系108がクールモードに切り替えられる前にその温度を下げるようにするためには、デフロスト終了後、短い待機時間、典型的には5分間の待機時間が必要である。

【0045】

米国特許第09/870、385号に記載されているような、連続動作を可能にするデフロストを提供する代替的な手段が可能である。

【0046】

上述の冷凍システム100のすべての構成要素の相互接続を完結して冷媒の流動を可能にする。冷凍システム100の構成要素（すなわちコンプレッサ102、コンデンサ104、冷凍処理系108、エバポレータ112、FMD116、ソレノイド弁118、オイルセパレータ124、熱交換器132、相セパレータ134、熱交換器136、相セパレータ138、熱交換器140、相セパレータ142、熱交換器144、ソレノイド弁152、膨張タンク154、膨張タンク156およびFMD158）のどれもが当業界においてよく知られたものである。しかしながら、それら構成要素について以下に簡単に説明する。

【0047】

この開示において例示するために、自動冷凍カスケードサイクルの1つのバージョンとして、冷凍システム100の冷凍処理系108を図1に示す。しかし、極低温冷凍システム100の冷凍処理系108は、混合冷媒を使用した任意の極低温冷凍システムである。

【0048】

より具体的には、冷凍処理系108はIGCポリコールドシステム（カリフォルニア州サンラファエル）自動冷凍カスケード処理、またはIGC-A PDクライオゲニクス（ペンシルベニア州アレントアウン）A PDシステム（すなわち、相分離のない単段冷凍機）、ミッシマ（Missimer）型サイクル（すなわち、自動冷凍カスケード、ミッシマ特許第3、768、273号）、クリーメンコ（Kleemenko）型（すなわち、二相セパレータシステム）、単相セパレータシステム、またはロングスワース（Longsworth）の特許第5、441、658号に記載の単段膨張装置型でありうる。また、冷凍処理系108は、フォレスト（Forrest）特許第4、597、267号およびミッシマ特許第4、535、597号に記載されているような処理、または無段階、一段階もしくは二段階以上の相分離を伴う任意の極低温冷凍処理など様々な形態をとることができる。米国加熱冷凍冷暖房工学会が編纂した1998年ASHRAE冷凍ハンドブックの第39章には、低温および極低温冷凍についてのさらなる文献を見いだすことができる。特定の用途に合わせて、適宜、様々な構成において、使用される相セパレータの数に加えて、使用される熱交換器の数および内部絞り装置の数を増減させることが可能である。

【0049】

図1に示される冷凍処理系108についてのいくつかの基本的な変形形態が可能である。図1に示される冷凍システム100は、単一のコンプレッサを伴う。しかし、並列する2台のコンプレッサを使用してもこれと同じ圧縮効果が得られること、あるいは縦列するいくつかのコンプレッサまたは二段コンプレッサを介して圧縮処理をいくつかの段階に分けることができることが認識される。これらの可能な変形形態のすべてがこの開示の範囲内に含まれるものと見なされる。好ましい実施形態では、信頼性を向上させるとの理由から単一のコンプレッサが使用される。並列する2台のコンプレッサを使用することは、冷凍システムにかかる負荷が小さい場合にエネルギー消費を削減するのに有用である。このアプローチの欠点は、コンポーネント、制御機構、必要なフロアスペースおよびコストが増加し、信頼性が低下することである。縦列する2台のコンプレッサを使用することにより、各圧縮段階の圧縮比を削減する手段が提供される。これは、圧縮冷媒ガスが到達する最大吐出し温度を低下させるという利点を与える。しかし、これにはあまりにも多くのコンポーネント、制御機構およびコストが必要とされ、システムの信頼性が低下する。好ましい実施形態では、単一のコンプレッサが使用される。単一のコンプレッサでは、過度の圧縮比または吐出し温度を伴うことなく、単段圧縮において混合冷媒が圧縮されることが十分に証明された。多段圧縮を与えるよう設計され、圧縮段階間での冷媒の冷却を可能にするコンプレッサの使用は、単一のコンプレッサが使用されているため複雑性が増すという短所を最小限にとどめながら分離圧縮段階の長所を保持している。

【0050】

図1に示される冷凍処理系100は、単一のエバポレータを伴う。共通の変形形態は、デフロストの独立制御、および複数のエバポレータの冷却制御を提供するものである。当該構成において、エバポレータは並列に配置され、それぞれが低温冷媒または高温デフロストガスの流れを制御する弁160および118などの一組の弁、ならびに必要な接続管を有している。これにより、例えばクール、デフロストまたは待機モードの1つまたは複数のエバポレータを備えることが可能となり、その一方でクール、デフロストまたは待機モードの他のエバポレータを独立的に配置させることができる。

【0051】

冷凍システム100は、相セパレータ134の第1の流出口の支管によって（冷媒が）供給されるソレノイド弁152をさらに含む。ソレノイド弁152の流出口は、第2の膨張タンク156に縦列接続された膨張タンク154に（冷媒を）供給する。さらに、FMD158の流入口が、ソレノイド弁152と膨張タンク154の間の接続点に接続されてい

る。FMD158の流出口は、熱交換器136と熱交換器132の間の接続点において冷媒戻り経路に（冷媒を）送り込む。

【0052】

始動時は、システム全体が室温であるため、冷凍システム100全体における冷媒はそのほとんどが気体の状態にあるのが典型的である。冷却時間が最適化されるように冷媒ガスを管理することが大切である。この最適化を達成するには、始動時に冷凍システム100における循環から選択的にガスを除去することが有益であると思われる。さらに、ガスが冷凍システム100に戻る速度も冷却速度に影響する。

【0053】

システムコントローラ（不図示）は、始動後短時間で、典型的には10から20秒間でソレノイド弁152を開く。ソレノイド弁152は、例えばスポルラン（Sporlan）モデルB6弁（ワシントンMo）である。その結果、始動時に、相セパレータ134から冷媒ガスが発生し、それが縦列に組み合わせられた膨張タンク154と膨張タンク156に供給される。FMD158は、膨張タンク154および156に出入りする冷媒ガスの流量を調節する。FMD158による流量の設定について考慮すべき2つの事項を以下に記す。すなわち、冷凍システム100に戻るガスが任意の所定時間にどのような動作条件が存在していてもコンデンサにおいて凝縮できるくらいに流れを遅くしなければならず、これによって、冷却の最適化を確保する。15から60分間程度の冷却時間を可能にするのは、開始処理時におけるこの液体の初期形成である。しかし、それと同時に、FMD158による流速は、吸引圧が低いことによって起こりうる動作停止が回避されるように、冷凍システム100に十分な冷媒が流れる程度に速くしなければならない。膨張タンク154および156に出入りするガスの流量は、図1に示されるFMD158を使用して受動的に制御される。あるいは、コントローラとセンサを組み合わせ、能動的な流量制御を行うことも可能である。

【0054】

膨張タンクの構成は、少なくとも1つの圧力容器を含み、縦列かつ／または並列に配置された任意の数の膨張タンクまたはその組み合わせを備えることができる。

【0055】

図2は、本発明による実施形態1または2の混合冷媒を使用した冷凍処理系108の代替的な変形形態を示す図である。一般に、この構成は、単相セパレータ自動冷凍カスケードプロセスと呼ばれる。図2の冷凍処理系200は、熱交換器202、相セパレータ204、熱交換器206、熱交換器208およびFMD210を含む。

【0056】

冷凍処理系200を通る供給冷媒流路は以下の通りである。すなわち、送液管路110により熱交換器202の供給流入口に（冷媒が）供給され、熱交換器202の供給流出口は相セパレータ204の供給流入口に（冷媒を）供給する。相セパレータ204の供給流出口は熱交換器206の供給流入口に（冷媒を）供給し、熱交換器206の供給流出口は熱交換器208の供給流入口に（冷媒を）供給する。熱交換器208の供給流出口は冷媒供給管路114に（冷媒を）供給する。

【0057】

冷凍処理系200を通る戻り冷媒流路は以下の通りである。すなわち、冷媒戻り管路120により熱交換器208の戻り流入口に（冷媒が）供給され、熱交換器208の戻り流出口は熱交換器206の戻り流入口に（冷媒を）供給する。熱交換器206の戻り流出口は熱交換器202の戻り流入口に（冷媒を）供給する。熱交換器202の戻り流出口はコンプレッサ吸引管路122に（冷媒を）供給する。さらに、相セパレータ204の第2の流出口からの液体が、FMD210を通して、熱交換器206と熱交換器208の間の接続点において冷媒戻り流路に流れ込む。その液体は、相セパレータ204を出る場合は高圧で、低圧の戻り冷媒と混合される場合は低圧になる。

【0058】

図3は、本発明による実施形態1または2の混合冷媒を使用した冷凍処理系108の他の

代替的な変形形態を示す図である。図3の冷凍処理系300は、熱交換器302のみを含む。この構成は、相分離のないシステムと呼ばれ、既に引用したロングスワースが記載している構成に類似している。

【0059】

冷凍処理系300を通る供給冷媒流路は以下の通りである。すなわち、送液管路110により熱交換器302の供給流入口に冷媒が供給され、熱交換器302の供給流出口から冷媒供給管路114に冷媒が供給される。

【0060】

冷凍処理系300を通る戻り冷媒流路は以下の通りである。すなわち、冷媒戻り管路120により熱交換器302の戻り流入口に冷媒が供給され、熱交換器302の戻り流出口からコンプレッサ吸引管路122に冷媒が供給される。 10

【0061】

冷凍処理系300は、デフロストまたは待機モードを有効にするために、追加のコンポーネントを必要とする。高圧冷媒を絞って低圧にすることによってコンプレッサに戻すことを可能にする戻り経路を与えるために、最低限少なくとも1つのFMDが含まれていなければならない。これ以外にも、FMDと従属接続して待機モードのみの流れを可能にするソレノイド弁のような追加のコンポーネントを追加することが可能である。

【0062】

冷凍システム100が起動し、待機、デフロストおよびクールモードで動作するときその連続動作を与えるためには、本開示に記載された冷媒成分の適切なバランスを保つ必要がある。冷媒配合物が、正しい組成範囲の正しい成分を有していなければ、異常状態が発生し、制御システムによって冷凍システム100が停止することになる。典型的な異常状態は、吸引圧の低下、吐出し圧の上昇および吐出し温度の上昇である。これらの状態の各々を検出するためのセンサを冷凍システム100に含め、さらに制御システムの安全保護装置に含める必要がある。本願に記載されているタイプのコンポーネントを使用して極低温の冷凍を提供できること、またそれらを使用してクール、デフロストおよび待機動作モードの動作を提供できることが証明された。これら3つの動作モード（すなわち待機、クールおよびデフロストモード）を提供するために開発された冷媒装填物の例を合物A、BおよびCとして表1（図4）に示す。 20

【0063】

これらの冷媒は、HCF C成分から構成される混合物を以前使用していた特定の製造モデルの装置を対象に開発されたものである。新規の冷媒混合物を、無変更の古いハードウェア設計に使用した。システムの制御設定に必要な変更を加えることなく、同一の熱交換器、FMD、コンプレッサ、オイルセパレータおよび相セパレータを使用した。以前のHCF C含有MRと同様に、同レベルの冷凍性能（除熱性能）が提供された。新規のHFC MRでは、動作上の困難を伴わずに、始動およびデフロスト過程が可能であった。基本的なハードウェアの改造を行うことなくこの広範囲の機能を達成するには、多くの実験的試験および評価が必要であった。 30

【0064】

表1に示される配合物は、本発明によるもので、PGC-152を例外として、図1に示されるものと同様の自動冷凍カスケード冷凍処理での使用に向けて開発された。表1に示されるすべての配合物は、掲載された各モデルに充填される全体的な配合物である。 40

【0065】

4つの異なる基本配合物を表1（図4）に示す。表1に示される配合物の範囲は既に述べたような多くの異なる冷凍サイクルに適用可能である。配合物AからDは、本発明を評価する上で自動冷凍カスケードにおいて実際に開発された配合物の例である。各々の配合物は、そのためにそれが開発された冷凍ユニットの特定の要件に基づく変形形態である。配合物は、小規模な改造が加えられた商業的に入手可能な4つの異なる冷凍システムにおいて実装されたもので、図1に示される構成と同様のクール、デフロストおよび待機モードを与える。異なるシステム間の変動は、ユニット毎に性能使用がわずかに異なるためであ 50

る。表 2（図 5）は、冷凍システムを、H C F C を含有する先行技術の配合物を用いて動作させ、次いで配合物 A を用いて動作させた場合における重要なシステム動作条件を与える。データから明らかなように、2 つの配合物の間で性能がよく一致している。配合物 C を代替冷媒とする他の例も表 2 に示されている。

【0066】

配合物 B は、図 1 に示される構成と同様のクール、デフロストおよび待機動作モードを与える製品に向けて開発された。

【0067】

配合物 C も、図 1 に示される構成と同様のクール、デフロストおよび待機動作モードを与える製品に向けて開発された。

10

【0068】

配合物 D は、ガス冷却を与える製品用途に向けた開発された。P G C - 1 5 2 は、図 1 に示される構成の変形形態である。P C G - 1 5 2 の構成は、成分 1 2 8、1 6 0 および 1 1 6 により提供されるデフロスト機能が欠如している。さらに、P G C - 1 5 2 についての冷凍処理には、構成要素 1 4 2、1 4 4 および 1 5 0 が欠如している。P G C - 1 5 2 の主要な目的は、流動ガスを冷却することである。これは、流動ガスが低圧冷媒に対して逆流しながら低圧冷媒によって冷却される 3 つのフロー熱交換器として構成される熱交換器 1 3 2、1 3 6 および 1 4 0 を備えることによって成し遂げられる。次いで、この予備冷却ガスはエバポレータ冷媒に対して逆流する。

【0069】

20

表 2 は、H C F C を含有する先行技術の配合物を用いてシステムを動作させ、あるいは配合物 A を用いてシステムを動作させた場合における重要なシステム動作条件を示す。データから明らかなように、2 つの配合物の間で性能がよく一致している。配合物 D についても同様の比較が示されている。

【0070】

H C F C を含まず、しかも H C F C を含有する従来の充填物と同じ冷凍性能を確保するのに使用できる冷媒配合物の開発が、コンプレッサ、絞り装置および冷媒気液相セパレータを変更する必要なく、また熱交換器構成に変更することなく成し遂げられた。

【0071】

先行技術のシステムに対する代用冷媒混合物の開発に加えて、新規の混合冷媒システムが開発されている。したがって、この経験に鑑みて、表 1 の欄に表示された総合的な範囲、および請求項において適切な組成の幅が拡大されている。

30

【0072】

さらに、新規の冷媒を調査して、極低温冷凍システムにおけるそれらの性能を評価した。冷媒は、R - 2 4 5 f a、R - 1 3 4 a、E - 3 4 7 および R - 4 1 1 2 である。R 2 4 5 f a を試験したが、それは R - 2 3 6 f a と同様の性能を与えるものである。加えて、R - 1 3 4 a、E - 3 4 7 および R - 4 1 1 2 に対する試験により、これらの冷媒も極低温冷凍システムに使用できることが示唆されている。さらに、表 3 から 8 について論述する中で、さらに詳細な説明が示される。

【0073】

40

H C F C 含有混合冷媒は、R - 1 7 0（エタン）と R - 2 3 を交互に使用していたことも認識されている。したがって、これら新規配合物には R - 2 3 の代わりに R - 1 7 0 を使用できる。言うまでもなく、当該可燃性成分を使用すると、R - 1 7 0 の分子濃度が約 5 から 1 0 % を超えた場合は、混合物全体が可燃性になる。

【0074】

本発明による広範囲な冷媒群において、低温絞りサイクル冷凍システムに使用される M R 配合物は、冷媒成分のフリーズアウトを防ぐように様々な成分に対して範囲を限定した表 3 から 7 に記載されている成分から構成されていた。

【0075】

表 3 から表 7 は、どの成分もフリーズアウトを生じることなく、各々の表の見だしに記載

50

された最低温度まで冷却するのに効果的に機能する広範囲な配合物を示している。各々のケースにおいて、そこに示される冷媒組成物は、エバポレータコイルを循環する冷媒組成物である。自動冷凍カスケードシステムの場合は、エバポレータを循環する冷媒組成物と、コンプレッサを循環する冷媒組成物とは異なっている。この違いは、より高温で凝縮する冷媒の意図的な分離によるものである。コンプレッサの冷媒組成物とエバポレータの冷媒組成物の相違を管理する様々な方法が存在することを当業者なら理解するであろう。重要な基準は、エバポレータの冷媒組成物が本願に記載されている範囲内にあることである。これらの範囲内にあれば、組成物の数およびそれらの性能は、可能性として無制限である。

【0076】

表3から7では、冷媒成分 R-236fa、R-245fa、R-4112 および E-347 の使用法を様々に変え、組成範囲の下端を0%としている。好ましい実施形態では、これらの冷媒の少なくとも1つに対してやや小さな比率が適用されている。相分離のないシステムにこれらの冷媒混合物を使用するときは、表3から7に記載されているように、フリーザアウト状態を防ぐためにその最大濃度を厳密に制限し、エバポレータの最低温度の関数とする。相セパレータを備えたシステムにこれらの冷媒混合物を使用するときは、相セパレータがエバポレータを通して流れる冷媒混合物におけるこれら冷媒の濃度を低下させて、表3から7に記載の範囲内にとどめるため、これら冷媒成分の濃度が表3から7に示す範囲を上回る濃度まで増加してもよい。コンデンサの中により多量の液体が形成され、熱排除のレベルがより高くなるため、これら冷媒成分の濃度を最大限に高くすることが好ましい。これによって、冷媒システムの冷凍システムの全体効率が高められる。これら冷媒成分が冷凍システムから除去されると、システムの効率性、およびエバポレータの熱を除去する能力が著しく低下する。例えば、これらの冷媒成分を冷媒混合物から除去することによって、コンデンサにおいて排除される熱を約70%まで削減することができる。これにより、システムが拒絶しうる熱の総量が制限されるため、エバポレータによって除去される熱の量が著しく削減される。さらに、これら冷媒成分が欠如すると、システムの始動が困難になるとともに、デフロストのような処理時に極端に高い圧力が加わることになる。

【0077】

さらに、R-236fa、R-245fa、R-4112 および E-347 の使用を考えると、R-236fa および R-245fa は HFC 冷媒であるのに対して、R-4112 および E-347 はそうではない。POE 型オイルとの混和性が証明されているため HFC 冷媒が好ましい。R-4112 はフッ化炭素で、POE オイルとの混和性がなく、地球温暖化ポテンシャルが比較的高い。E-347 はエーテル冷媒である。E-347 は POE オイルと容易に混和せず、地球温暖化ポテンシャルが極めて低い。POE 型オイルを潤滑剤とするコンプレッサを使用するときは、コンプレッサへのオイルの戻りを良くし、およびコンプレッサにおけるオイル／冷媒管理を確実なものとするために、R-236fa または R-245fa を使用することを推奨する。E-247 または R-4112 をオイル潤滑コンプレッサに使用する場合には、オイルが十分にコンプレッサに戻っていること、ならびにコンプレッサの内部部品が適切に潤滑されていることを確認するために、正

【0078】

表8は、試料MR配合物（モル%）と、それに関連するフリーザアウト温度（ T_{FR} ）を示す（（実験データ）*）（ T_{MIN} ）—フリーザアウトを伴わない最低到達温度）。ロングスワースの特許に記載されているような単一の絞りを備えた極低温システムに対する試験によってデータを得た。このデータは、表3から表7の基礎をなしている。

【0079】

米国仮出願第60/214、565号に開示されている関連発明では、コンプレッサ吸引管122に設置されるエバポレータ圧力調節弁を使用して、冷凍処理に対して少なくとも最小限の吸引圧を維持するように作用させることによってシステムの吸引圧が著しく低下

10

20

30

40

50

するのを避けるようにすることにより、冷媒成分のフリーズアウトを防止している。吸引圧が低下するほど、温度が低くなる。フリーズアウト状態が生じると、吸引圧が低下して正のフィードバックを発生させ、さらに温度を低下させ、さらなるフリーズアウトを引き起こす傾向がある。当該弁を表1の配合物BおよびCに使用してフリーズアウトの防止を確実にした。

【0080】

E-347およびR-4112を除けば、記載されているすべての冷媒は、米国加熱冷凍冷暖房工学会（ASHRAE）規格第34項に従って指定されたものである。

【0081】

E-347は、1-(メトキシ)-1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン（ $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ ）、3M製品参照ハイドロフルオロエーテル301として知られる。この時点では、この化合物についての許容露出限度（PEL）はまだ確立されていない。したがって、それが無毒冷媒の基準（ $\text{PEL} > 400 \text{ ppm}$ ）に合致しているかどうかは不明である。この化合物のPELが400 ppm未満であることが判明すれば、それを他の成分で希釈して、総合的なPELが無毒と見なされるレベルの冷媒混合物を生成することができる。

【0082】

R-4112は、ドデカフルオロペンタン（ $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ）として知られる。

【0083】

本発明による第3の実施形態は、表3から8の不燃性MR配合物の1つを用いて200 K未満の温度で動作するオイル潤滑コンプレッサに基づく冷凍システムに必要とされる。したがって、本発明によるMR配合物にオイルを加えなければならない。さらに、そのオイルは、長期間のコンプレッサ動作を保証し、オイルで汚染された冷媒のフリーズアウトを避けるものであることが求められる。

【0084】

HFC成分で構成された混合冷媒を用いて動作するよう設計されたコンプレッサには、ポリオレスタ（POE）またはポリアルキレングリコール（PAG）タイプのオイルのいずれかを使用して長期的な動作を保証する必要がある。次いで、このオイルについての典型的な流動点は220 K（-53℃）より高い。また、この温度範囲において、このタイプのオイルは、HFCで構成された純粋冷媒および混合冷媒との混和性を有する。例えば、POEオイルソレストLT-32は流動点が223 Kで、純粋なR-23との十分な混和性を有する。混合冷媒R-404a（R-125とR-143aとR-134aの組み合わせ）およびR-407c（R-32とR-125とR-134aの組み合わせ）も223 Kより高い温度でこのオイルとの十分な混和性を有する。以下の表9は、実例冷媒配合物と、それに関連する凝固点を示し、残留オイルLT-32（CPIエンジニアリング、ソレストLT-32）とともに純粋冷媒および混合冷媒が含まれている。

【0085】

フリーズアウトを生じない極低温において、少量のオイルLT32と混合冷媒を混合させることができることが見出された。これを表9に示す。これは、オイル潤滑コンプレッサ、ならびにオイル濃度を表9に示す濃度より低いレベルに保つための適切な大きさのオイルセパレータを装備した場合におけるシステムの長期的な動作を可能にする。あるいは、自動冷凍カスケードシステムにおいて、冷凍処理に相セパレータを使用して、システムの最も温度の低い部分を流れる極低温冷媒と混ざり合うオイルの濃度を制限することも可能である。オイル濃度が表9に示される範囲を超えないように、相セパレータの効率を十分に高めることが必要である。

【0086】

同様の特性を示す他のオイルも商業的に入手可能であり、本発明の範囲に含まれるものと見なされる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

デフロスト機能を有する極低温冷凍システムであって、自動冷凍カスケード冷凍処理を用い、本発明による冷媒配合物を使用してハードウェアを改造することなく機能しうる極低温冷凍システムの概略図である。

【図 2】

本発明による図 1 の冷凍システムに使用される代替的な冷凍処理、単一の相セパレータ自動冷凍カスケードの部分概略図である。

【図 3】

本発明による図 1 の冷凍システムに使用される他の代替的な冷凍処理の部分概略図である。

10

【図 4】

本発明による冷媒配合物組成を示す表 1 である。

【図 5】

本発明による冷媒配合物を用いた比較冷凍システム性能を示す表 2 である。

【図 6】

本発明により冷媒のフリーズアウトを引き起こすことなく 105 K までの冷凍を達成するのに使用できる冷媒配合物を示す表 3 である。

【図 7】

本発明により冷媒のフリーズアウトを引き起こすことなく 118 K までの冷凍を達成するのに使用できる冷媒配合物を示す表 4 である。

20

【図 8】

本発明により冷媒のフリーズアウトを引き起こすことなく 130 K までの冷凍を達成するのに使用できる冷媒配合物を示す表 5 である。

【図 9】

本発明により冷媒のフリーズアウトを引き起こすことなく 140 K までの冷凍を達成するのに使用できる冷媒配合物を示す表 6 である。

【図 10】

本発明により冷媒のフリーズアウトを引き起こすことなく 155 K までの冷凍を達成するのに使用できる冷媒配合物を示す表 7 である。

【図 11】

本発明により冷媒のフリーズアウトを引き起こすことなく表 3 から表 7 において使用された限界を定めるための試験が施された冷媒配合物を示す表 8 である。

30

【図 12】

本発明により冷媒またはオイルのフリーズアウトを引き起こすことなく個々の冷媒および冷媒配合物をコンプレッサオイルと組み合わせることができる温度を示す表 9 である。

【図 5】

表 2. HCFCを含まない2つの新規配合物とHCFCを含有する先行配合物との性能比較

パラメータ	HCFC含有配合物(配合物Aに代えられる) PFC-1100HC		配合物A 1102HC		HCFC含有配合物(配合物Dに代えられる) PGC-150		配合物D PGC-150	
	最小負荷 (150W)	最大負荷 (3600 W)	最小負荷 (150W)	最大負荷 (3600 W)	流量0	最大流量	流量0	最大流量
エバポレータ入口温度、℃	-134	-108	-135	-109	データなし	-120	データなし	-118
エバポレータ出口温度、℃	-128	-97	-134	-91	データなし	-108	データなし	-106
コンプレッサ吐出し温度、℃	105	124	102	114	100	110	102	110
送液管温度、℃	24	27	25	25	25	28	22	27
コンプレッサ吸込温度、℃	-4	7	13	14	10	14	16	23
コンプレッサ電流、A	12.5	20	13	20	8.6	9.6	8.0	9.1
電圧、V	460	460	460	460	230	230	230	230
吐出圧力、psig	161	350	205	365	180	240	185	255
吸込圧力、psig	15	44	25	46	18	27	22	32
ガス入口温度、℃	NA	NA	NA	NA	25	25	25	25
ガス流量速度、SCFH	NA	NA	NA	NA	0	450	0	450
ガス出口温度、℃	NA	NA	NA	NA	NA	-115	NA	-115

【図 6】

表 3：最低温度を105Kとする場合のMR組成

	成分名	範囲(モル%)
1	ネオン(Ne)およびヘリウム(He)のうちの少なくとも1つ	0.0~10.0
2	アルゴン(Ar)および窒素(N ₂)のうちの少なくとも1つ	10.0~45.0
3	R-14 (CF ₄)	20.0~50.0
4	R-23 (CHF ₃)	10.0~30.0
5	R-125 (C ₂ H ₂ F ₅)	8.0~15.0
6	R-134a	0.0~5.0
7	他の高沸点成分: R-236fa, E-347, R-245faおよびR-4112のうちの少なくとも1つ	0.0~3.0

【図 7】

表 4：最低温度を118Kとする場合のMR組成

	成分名	範囲(モル%)
1	アルゴン(Ar)および窒素(N ₂)のうちの少なくとも1つ	10.0~40.0
2	R-14	20.0~50.0
3	R-23	10.0~40.0
4	R-125	0.0~35.0
5	R-134a	0.0~10.0
6	E-347, R-4112, R-236faおよびR-245faのうちの少なくとも1つ	0.0~6.0

【図 8】

表 5：最低温度が130Kより大きい場合のMR組成

	成分名	範囲(モル%)
1	アルゴン(Ar)および窒素(N ₂)のうちの少なくとも1つ	2.0~40.0%
2	R-14	10.0~50.0%
3	R-23	10.0~40.0%
4	R-125	0.0~430.0%
5	R-134a	0.0~15.0%
6	R-245fa, R-236fa, E-347およびR-4112のうちの少なくとも1つ	0.0~10.0%

【図 10】

表 7：最低温度が155Kより大きい場合のMR組成

	成分名	範囲(モル%)
1	アルゴン(Ar)および窒素(N ₂)のうちの少なくとも1つ	0.0~40.0%
2	R-14	5.0~50.0%
3	R-23	5.0~40.0%
4	R-125	0.0~40.0%
5	R-134a	0.0~30.0%
6	R-236faおよびR-245faのうちの少なくとも1つ	0.0~30.0%
7	E-347またはR-4112	0.0~20.0%

【図 9】

表 6：最低温度が140Kより大きい場合のMR組成

	成分名	範囲(モル%)
1	アルゴン(Ar)および窒素(N ₂)のうちの少なくとも1つ	2.0~40.0%
2	R-14	10.0~50.0%
3	R-23	10.0~40.0%
4	R-125	0.0~30.0%
5	R-134a	0.0~15.0%
6	R-236fa, R-245fa, E-347およびR-4112のうちの少なくとも1つ	0.0~10.0%

【図 1 1】

表 8：選択した配合物についてのフリーズアウト温度

エバポレータを流れる混合冷媒配合物の実験データ

注：(T_{MIN})は、フリーズアウトを生じない最低到達温度

No.	T _{FR} , K(T _{MIN}), K	配合物組成 モル%							
		Ar	R-14	R-23	R-125	R-134a	R-236fa	R-4112	Ne
1	(113)*	24.2	46.8	12.5	14.5				
2	(116～117)	41.0	32.0	18.0	9.0				
3	(115～16)	14.0	29.0	48.5					8.5
4	115～116	33.0	23.0	39.0					5.0
5	118～120	27.0	39.0	14.0	14.0		6.0		
15	116～117	25.0	27.0	17.0	R-218-18.0				13.0
6	115	15.0	22.0	37.0	24.2	0.0	1.8		
7	116～117	15.0	22.0	35.7	23.3	1.5	2.5		
8	120	17.3	20.0	33.0	21.5	3.7	5.3		
9	130	19.0	22.0	27.5	19.5	3.0	9.0		
10	125～127	15.2	19.3	31.5	21.0	3.5	9.5		
11	153	29.0	40.0			9.4	17.0	4.6	
12	155	32.3	47.0			5.6	11.7	3.4	
13	170	32.7	49.1				10.3	7.9	
14	135～137	24.0	25.0	23.0	---	12.5	15.5		

【図 1 2】

表 9：残留オイルLT-32を含む純粋冷媒および混合冷媒の凝固点温度

配合物	冷媒	組成(重量%); 冷媒%/オイルLT-32%	凝固点温度, K
1	Pure: R-23	94.9%/5.1%	166.7
2	Pure: R-125	95.5%/4.5%	169.6
3	Pure: R-218	96.3%/3.7%	164.8
4	Pure: R-218	97.9%/2.1%	150.3
5	MR: R-14/R-23/R-125	96.6%/3.4%	167.4
6	MR: Ar/R-14/R-23/R-125/ R-236fa	99.0%/1.0%	150.0

【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
3 January 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/01120 A1

(51) International Patent Classification: F25B 9/00

(21) International Application Number: PCT/US01/20548

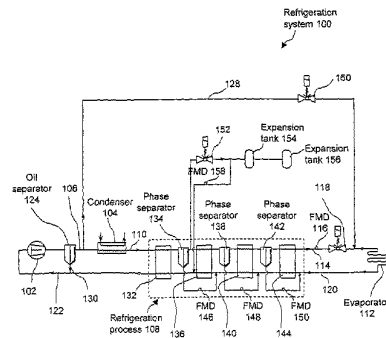
(22) International Filing Date: 28 June 2001 (28.06.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/214,562 28 June 2000 (28.06.2000) US
60/214,565 28 June 2000 (28.06.2000) US
09/728,501 30 November 2000 (30.11.2000) US
60/295,237 1 June 2001 (01.06.2001) US(71) Applicant: IGC POLYCOLD SYSTEMS, INC.
[US/US]; 67 Mark Drive, San Rafael, CA 94903-2227
(US).(72) Inventors: FLYNN, Kevin, P.; 15 Mosswood Court,
Novato, CA 94947 (US). PODTCHERNIAEV, Oleg;
1811 Novato Boulevard 50, Novato, CA 94947 (US).BOIARSKI, Mikhail; Apartment 5, 840 S. 12th Street,
Allentown, PA 18103 (US). MOGORICHNY, Vladimir;
Apartment 12, Chkalov Street, 35, Jukovsky, Moscow
Region, 140160 (RU). APPARAO, Tamirisa, V., V., R.;
34414 Alberta Terrace, Fremont, CA 94555 (US). YUDIN,
Boris; Apartment 11A, 2171 Bedell Road, Grand Islands,
NY 14072 (US).(74) Agents: HELFGOTT, Samson et al.; Helfgott & Karas,
P.C., Suite 6024, 350 Fifth Avenue, New York, NY 10118
(US).(81) Designated States (national): 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, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,

[Continued on next page]

(54) Title: NONFLAMMABLE MIXED REFRIGERANTS (MR) FOR USE WITH VERY LOW TEMPERATURE THROTTLE-
CYCLE REFRIGERATION SYSTEMS

(57) Abstract: Refrigerants containing HCFC's are replaced with new blends by using R-236fa and R-125, or R-125 with R-245fa, or R-236ea, or R-134a with R-236fa in place of HCFC's. No hardware or oil composition changes are required to maintain temperatures, pressures and capacity substantially unchanged in a refrigeration system.

WO 02/01120 A1

WO 02/01120 A1



IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BE, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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.

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

WO 02/01120

PCT/US01/20548

NONFLAMMABLE MIXED REFRIGERANTS (MR) FOR USE WITH VERY LOW
TEMPERATURE THROTTLE-CYCLE REFRIGERATION SYSTEMS

This application claims the benefit of provisional applications No. 60/214,562, 60/214,565 and 60/295,237, filed earlier and now pending, and is a continuation in part of U.S. Patent Appln. No. 09/728,501 which is incorporated herein by reference.

BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention is directed to the use of a nonflammable, nontoxic, chlorine free refrigerant mixture for use in very low temperature refrigeration systems.

Refrigeration systems have been in existence since the early 1900s, when reliable sealed refrigeration systems were developed. Since that time, improvements in refrigeration technology have proven their utility in both residential and industrial settings. In particular, low-temperature refrigeration systems currently provide essential industrial functions in biomedical applications, cryoelectronics, coating operations, and semiconductor manufacturing applications.

Providing refrigeration at temperatures below 223 K (-50 C) have many important applications, especially in industrial manufacturing and test applications. This invention relates to refrigeration systems which provide refrigeration at temperatures between 223 K and 73 K (-50 C and -200 C). The temperatures encompassed in this range are variously referred to

WO 02/01120

PCT/US01/20548

as low, ultra low and cryogenic. For purposes of this application the term "very low" or "very low temperature" will be used to mean the temperature range of 223 K and 73 K (-50 C and -200 C). In many manufacturing processes conducted under vacuum conditions, and integrated with a very low temperature refrigeration system, rapid heating is required for some elements. This heating process is a defrost cycle. The heating warms the evaporator and connecting refrigerant lines to room temperature. This enables these parts of the system to be accessed and vented to atmosphere without causing condensation of moisture from the air on these parts. The longer the overall defrost cycle and subsequent resumption of producing very low temperature temperatures, the lower the throughput of the manufacturing system. Enabling a quick defrost and a quick resumption of the cooling of the cryosurface (evaporator) in the vacuum chamber is beneficial to increase the throughput of the vacuum process.

There are many vacuum processes which have the need for such very low temperature cooling. The chief use is to provide water vapor cryopumping for vacuum systems. The very low temperature surface captures and holds water vapor molecules at a much higher rate than they are released. The net effect is to quickly and significantly lower the chamber's water vapor partial pressure. This process of water vapor cryopumping is very useful for many physical vapor deposition processes in the

WO 02/01120

PCT/US01/20548

vacuum coating industry for electronic storage media, optical reflectors, metallized parts, semiconductor devices, etc. This process is also used for remove moisture from food products in freeze drying operations.

Another application involves thermal radiation shielding. In this application large panels are cooled to very low temperatures. These cooled panels intercept radiant heat from vacuum chamber surfaces and heaters. This can reduce the heat load on surfaces being cooled to lower temperatures than the panels. Yet another application is the removal of heat from objects being manufactured. In some applications the object is an aluminum disc for a computer hard drive, a silicon wafer for the manufacture of a semiconductor device, or the material such as glass or plastic for a flat panel display. In these cases the very low temperature provides a means for removing heat from these objects more rapidly, even though the object's final temperature at the end of the process step may be higher than room temperature. Further, some applications involving, hard disc drive media, silicon wafers, or flat panel display material, or other substrates, involve the deposition of material onto these objects. In such cases heat is released from the object as a result of the deposition and this heat must be removed while maintaining the object within prescribed temperatures. Cooling a surface like a platen is the typical means of removing heat from such objects. In all these cases an

WO 02/01120

PCT/US01/20548

interface between the refrigeration system and the object to be cooled is proceeding in the evaporator where the refrigerant is removing heat from the object at very low temperatures.

Still other applications of very low temperatures include the storage of biological fluids and tissues, control of reaction rates for chemical processes and pharmaceutical processes.

Conventional refrigeration systems have historically utilized chlorinated refrigerants, which have been determined to be detrimental to the environment and are known to contribute to ozone depletion. Thus, increasingly restrictive environmental regulations have driven the refrigeration industry away from chlorinated fluorocarbons (CFCs) to hydrochloro fluorocarbons (HCFCs). Provisions of the Montreal Protocol require a phase out of HCFC's and a European Union law bans the use of HCFCs in refrigeration systems as of January 1, 2001. Therefore the development of an alternate refrigerant mixture is required. Hydrofluorocarbon (HFC) refrigerants are good candidates which are nonflammable, have low toxicity and are commercially available. The use of HFC's in commercial and residential applications is now well known. However, these applications do not require the typical HFC refrigerants to be used at very low temperature. Therefore their performance and behavior in a mixture at low temperature is not known.

WO 02/01120

PCT/US01/20548

When selecting replacement refrigerants, the use of nonflammable, nontoxic (permissible exposure limit greater than 400 ppm) is preferred.

Prior art very low temperature systems used flammable components to manage oil. The oils used in very low temperature systems using chlorinated refrigerants had good miscibility with the warmer boiling components which are capable of being liquefied at room temperature when pressurized. Colder boiling HFC refrigerants such as R-23 are not miscible with these oils and do not readily liquefy until colder parts of the refrigeration process. This immiscibility causes the compressor oil to separate and freezeout which leads to system failure due to blocked tubes, strainers, valves or throttle devices. To provide miscibility at these lower temperatures, ethane was added to the refrigerant mixture. Unfortunately, ethane is flammable and can limit customer acceptance and can invoke additional requirements for system controls, installation requirements and cost. Therefore, elimination of any flammable component is preferred.

In addition, use of a toxic refrigerant can limit customer acceptance and can invoke additional requirements for system controls, installation requirements and cost. A permissible exposure limit (PEL) is the maximum amount or concentration of a chemical that a worker may be exposed to under OSHA regulations. In the case of mixed refrigerants, a PEL of any component below

WO 02/01120

PCT/US01/20548

400ppm is considered toxic and poses a health risk to any individual, such as a service technician, that may be exposed to the refrigerant. Therefore it is beneficial to use a refrigerant whose components have a PEL that is greater than 400ppm.

Another requirement is to develop a mixture of refrigerants that will not freezeout from the refrigerant mixture. A "freezeout" condition in a refrigeration system is when one or more refrigerant components, or the compressor oil, becomes solid or extremely viscous to the point where it does not flow. During normal operation of a refrigeration system, the suction pressure decreases as the temperature decreases. If a freezeout condition occurs the suction pressure tends to drop even further creating positive feedback and further reducing the temperature, causing even more freezeout. What is needed is a way to prevent freezeout in an MR refrigeration system. HFC refrigerants available have warmer freezing points than the HCFC and CFC refrigerants that they replace. Since these refrigerants are rather new and since their use at very low temperatures is uncommon there is no body of information that can predict the freezeout behavior of mixtures containing these new refrigerants.

Another challenge when using hydrofluorocarbons (HFCs) is that these refrigerants are immiscible in alkylbenzene oil and therefore, a polyolester (POE) (1998 ASHRAE Refrigeration

WO 02/01120

PCT/US01/20548

Handbook, chapter 7, page 7.4, American Society of Heating, Refrigeration and Air Conditioning Engineers) compressor oil is used to be compatible with the HFC refrigerants. Selection of the appropriate oil is essential for very low temperature systems because the oil must not only provide good compressor lubrication, they also must not separate and freezeout from the refrigerant at very low temperatures.

Typically, in the refrigeration industry, a change in refrigerants requires a change in hardware elements such as the compressor or valves. As a result, a refrigerant change can cause expensive equipment retrofit and associated down time. What is needed is a way to use existing refrigeration equipment in combination with the recently developed HFC mixed refrigerants that are compatible with the existing hardware and materials. This is further complicated by the fact that very low temperature systems must operate in several different modes. Even the start up process on these systems can be challenging since many of the refrigerants that are liquid during steady state operation are in a gaseous state when the system is at room temperature. Further, severe operational changes such as providing rapid defrost require proper refrigerant blending for the system to operate without exceeding limits on operating temperatures or pressures. The individual developed blends in accordance with the invention are shown in Table I (Figure 1) and indicated as Blend A, Blend B, etc. Also shown in the table

WO 02/01120

PCT/US01/20548

are the model numbers of developed commercial products IGC Polycold Systems, Inc., San Rafael, California, which use these blends.

For example, a prior art refrigeration unit, used a mixture, containing R-123, R-22, R-23, R-170, R-14, and argon, which mixture has been successfully replaced with Blend A (Table I) to achieve the goal of providing equivalent refrigerant performance without using HCFC's and without using flammable or toxic refrigerants.

Further, in accordance with the invention, another component may be added to the above compositions provided that the ratios of the listed components (Table I) remain in the same proportions relative to each other.

BACKGROUND PATENTS

U.S. Patent No. 6,041,621, "Single circuit cryogenic liquefaction of industrial gas," assigned to **Praxair Technology, Inc.** (Danbury, CT), describes a method for more efficiently liquefying industrial gas wherein refrigeration for the liquefaction is generated using a defined multi-component refrigerant fluid and provided by a single flow circuit over a wide temperature range from ambient to cryogenic temperature.

U.S. Patent No. 5,702,632, "Non-CFC refrigerant mixture," assigned to **General Signal Corporation** (Stamford, CT), describes a refrigeration heat exchanger section useful in circulating a

WO 02/01120

PCT/US01/20548

substantially non-CFC refrigerant mixture which comprises: a compressor means, an auxiliary condenser, a first condenser, a second condenser, a third condenser, a subcooler and a liquid/gas separator, wherein a subcooled refrigerant liquid mixture taken as bottoms from the liquid/gas separator is distributed and expanded by a first expansion means and a second expansion means to form first and second expanded streams, respectively, such that the first expanded stream is returned to the auxiliary condenser and compressor in order to avoid overheating of the compressor.

U.S. Patent No. 5,408,848, "Non-CFC auto-cascade refrigeration system," assigned to General Signal Corporation (Stamford, CT), describes a refrigeration heat exchanger section useful in circulating a substantially non-CFC refrigerant mixture which comprises: a compressor means, an auxiliary condenser, a first condenser, a second condenser, a third condenser, a subcooler and a liquid/gas separator, wherein a subcooled refrigerant liquid mixture taken as bottoms from the liquid/gas separator is distributed and expanded by a first expansion means and a second expansion means to form first and second expanded streams, respectively, such that the first expanded stream is returned to the auxiliary condenser and compressor in order to avoid overheating of the compressor.

SUMMARY OF THE INVENTION

WO 02/01120

PCT/US01/20548

The present invention is a nonflammable, chlorine-free, nontoxic, mixed refrigerant (MR) for use with very low temperature throttle-cycle refrigeration systems of various configurations.

The nonflammable, chlorine-free, nontoxic, MR of the present invention is for use in very low temperature refrigeration system or process, such as a mixed-refrigerant system, an auto-refrigerating cascade cycle, a Kleemenko cycle, or a single expansion device system. The refrigeration system is comprised of at least one compressor and a throttle cycle of either a single (no phase separators) or multi stage (at least one phase separator) arrangement. Multi stage throttle cycles are also referred to as auto-refrigerating cascade cycles and are characterized by the use of at least one refrigerant vapor-liquid phase separator in the refrigeration process.

The nonflammable, chlorine-free, nontoxic, MR mixture of the present invention is useful in a refrigeration system having an extended defrost cycle.

An advantage of the present invention is that nonflammable, nontoxic, and chlorine free refrigerant mixtures are disclosed for use in very low temperature refrigeration systems.

A further advantage of this invention is that the appropriate compressor oil for use with HFC refrigerants for use in very low temperature refrigeration systems are disclosed.

WO 02/01120

PCT/US01/20548

Yet another advantage of the invention is that the limits of warm-freezing refrigerants are identified so that the use at these mixtures below the freezing point of said warm-freezing components is disclosed.

Accordingly, an object of the invention was development of improved refrigerant blends which are free of HCFC's and which can be used to provide the same refrigeration performance as a previous blend with HCFC's without requiring changes in the compressor, refrigerant liquid-vapor phase separators, throttle devices and heat exchanger arrangement.

The invention accordingly comprises blends of refrigerants, and the appropriate compressor oil possessing the characteristics, properties and the relation of components which are exemplified in the blends herein-after described, and the scope of the invention will be indicated in the claims.

Still other objects and advantages of the invention will be apparent in the specification.

The invention accordingly comprises the features of construction, combinations of elements, and arrangements of parts, which will be exemplified in the constructions hereinafter set forth, and the scope of the invention will be indicated in the claims.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

For better understanding of the invention, reference is had to the following description taken in connection with the accompanying drawings, in which:

Figure 1 is a schematic of a very low temperature refrigeration system with defrost capability, using an autorefrigerating cascade refrigeration process, operable without hardware modifications using a refrigerant blend in accordance with the invention;

Figure 2 is a partial schematic of an alternative refrigeration process, a single phase separator auto refrigerating cascade, for use in the refrigeration system of Fig. 1 in accordance with the invention;

Figure 3 is a partial schematic of another alternative refrigeration process for use in the refrigeration system of Fig. 1 in accordance with the invention;

Figure 4 is **Table 1** of refrigerant blend compositions in accordance with the invention;

Figure 5 is **Table 2** of comparative refrigeration system performance using refrigerant blends in accordance with the invention;

Figure 6 is **Table 3** of refrigerant blends that can be used to achieve refrigeration down to 105 K without refrigerant freezeout in accordance with the invention;

WO 02/01120

PCT/US01/20548

Figure 7 is Table 4 of refrigerant blends that can be used to achieve refrigeration down to 118 K without refrigerant freezeout in accordance with the invention;

Figure 8 is Table 5 of refrigerant blends that can be used to achieve refrigeration down to 130 K without refrigerant freezeout in accordance with the invention;

Figure 9 is Table 6 of refrigerant blends that can be used to achieve refrigeration down to 140 K without refrigerant freezeout in accordance with the invention;

Figure 10 is Table 7 of refrigerant blends that can be used to achieve refrigeration down to 155 K without refrigerant freezeout in accordance with the invention;

Figure 11 is Table 8 of refrigerant blends that were tested to determine the limits used in Tables 3 - 7 without refrigerant freezeout, in accordance with the invention;

Figure 12 is Table 9 of the temperatures that individual refrigerants and refrigerant blends, can be combined with compressor oil without refrigerant or oil freezeout in accordance with the invention.

DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

In a first embodiment, Figure 1 shows a very low temperature refrigeration system 100 which uses the mixed refrigerant in accordance with the invention. Refrigeration system 100 is a very low temperature refrigeration system that includes a compressor 102 feeding an optional oil separator 124

WO 02/01120

PCT/US01/20548

which feeds condenser 104 via a discharge line 106. A second outlet of oil separator 124 feeds back to compressor suction line 122 at a node between refrigeration process 108 and compressor 102 via an oil return line 130. Condenser 104 feeds a supply inlet of a refrigeration process 108 via a liquid line 110. A supply outlet of a refrigeration process 108 feeds an inlet of an evaporator 112 via a refrigerant supply line 114. In line in refrigerant supply line 114 between refrigeration process 108 and evaporator 112 is a flow metering device (FMD) 116 which in turn feeds solenoid valve 118. An outlet of evaporator 112 feeds a return inlet of refrigeration process 108 via a refrigerant return line 120. A return outlet of refrigeration process 108 closes the loop back to compressor 102 via a compressor suction line 122. In other arrangements solenoid valve 118 is located between the outlet of refrigeration process 108 and the flow metering device 116.

Refrigeration system 100 further includes a defrost supply line 128 which feeds solenoid valve 160 which delivers refrigerant at a node between solenoid valve 118 and evaporator 112.

Oil separator 124 is not needed if an oil free compressor is used. Also, in some cases the oil concentration in the discharge line exiting the compressor is low enough that an oil separator is not needed. In other variations, the oil separator is installed in defrost supply line 128.

WO 02/01120

PCT/US01/20548

Evaporator 112, as shown, is sometimes incorporated as part of the complete refrigeration system 100. In other arrangements evaporator 112 is provided by the customer or other third parties and is assembled upon installation of the complete refrigeration system 100. Fabrication of evaporator 112 is oftentimes very simple and may consist of copper or stainless steel tubing. The main invention is embodied by the specification of the other parts of refrigeration system 100.

Another element common in the construction of the invention are connecting lines enabling evaporator 112 to be located at considerable distance, typically 6 ft to 100 ft away from the other elements of refrigeration system 100. The connecting lines are not shown as a separate element.

Refrigeration process 108 is shown as an auto-refrigerating cascade system and includes a heat exchanger 132, a phase separator 134, a heat exchanger 136, a phase separator 138, a heat exchanger 140, a phase separator 142, a heat exchanger 144, a flow metering device (FMD) 146, an FMD 148, and an FMD 150. The heat exchangers provide heat transfer from the high pressure refrigerant to the low pressure refrigerant. The FMD's throttle the high pressure refrigerant to low pressure and create a refrigeration effect as a result of the throttling process.

The supply refrigerant flow path through refrigeration process 108 is as follows: a supply inlet of heat exchanger 132 is fed by liquid line 110 and a supply outlet of heat exchanger

WO 02/01120

PCT/US01/20548

132 feeds a supply inlet of phase separator 134. A supply outlet of phase separator 134 feeds a supply inlet of heat exchanger 136 and a supply outlet of heat exchanger 136 feeds a supply inlet of phase separator 138. A supply outlet of phase separator 138 feeds a supply inlet of heat exchanger 140 and a supply outlet of heat exchanger 140 feeds a supply inlet of phase separator 142. A supply outlet of phase separator 142 feeds a supply inlet of heat exchanger 144 and a supply outlet of heat exchanger 144 feeds refrigerant supply line 114.

The return refrigerant flow path through refrigeration process 108 is as follows: a return inlet of heat exchanger 144 is fed by refrigerant return line 120 and a return outlet of heat exchanger 144 feeds a return inlet of heat exchanger 140. A return outlet of heat exchanger 140 feeds a return inlet of heat exchanger 136. A return outlet of heat exchanger 136 feeds a return inlet of heat exchanger 132. A return outlet of heat exchanger 132 feeds suction line 122.

Additionally, a second outlet of phase separator 134 feeds FMD 146 which feeds into the refrigerant return path at a node between heat exchanger 136 and heat exchanger 140. A second outlet of phase separator 138 feeds FMD 148 which feeds into the refrigerant return path at a node between heat exchanger 140 and heat exchanger 144. Likewise, a second outlet of phase separator 142 feeds FMD 150 which feeds into refrigerant

WO 02/01120

PCT/US01/20548

return line 120 at a node between heat exchanger 144 and evaporator 112.

In each case phase separators 134, 138, and 142, act to separate the liquid refrigerant from the vapor refrigerant. Separation efficiencies vary from 40% to 100% (that is anywhere from 60% to 0% of the liquid may exit through the first outlet). The first outlet is preferentially vapor. The second outlet is selectively liquid. The liquid from each phase separator is expanded by a throttling device, typically a capillary tube, identified as a flow metering device (FMD). More specifically, liquid from phase separator 134 feeds FMD 146, liquid from phase separator 138 feeds FMD 148 and phase separator 142 feeds FMD 150. Therefore the liquid is at high pressure when exiting phase separators 134, 138, and 142 and at low pressure when mixed with returning low pressure refrigerant.

Refrigeration system 100 further includes a solenoid valve 152 fed by a branch of the first outlet of phase separator 134. An outlet of solenoid valve 152 feeds an expansion tank 154 connected in series with a second expansion tank 156. Additionally, an inlet of an FMD 158 connects at a node between solenoid valve 152 and expansion tank 154. An outlet of FMD 158 feeds into the refrigerant return path at a node between heat exchanger 136 and heat exchanger 132.

Refrigeration system 100 can operate in one of three modes, cool, defrost and standby. The described refrigerant mixtures

WO 02/01120

PCT/US01/20548

enables operation in each of these three modes. If solenoid valves 160 and 118 are both in the closed position, the system is said to be in standby. No refrigerant flows to the evaporator. Refrigerant flows only within the refrigeration process 108 by means of the internal flow metering devices (i.e., FMD 146, FMD 148, and FMD 150) which cause high pressure refrigerant to be delivered to the low pressure side of the process. This permits continuous operation of the refrigeration process 108 that can continue indefinitely. In the case where a single throttle refrigeration process is used, a standby mode of operation is only possible if a means of causing flow to go through a throttle is available during the standby mode to cause the refrigerant to flow from the high pressure side to the low pressure side of the refrigeration process 108. In some arrangements this can be enabled by a pair of solenoid valves to control the flow of refrigerant to the evaporator or back to the refrigeration process. In other arrangements an additional throttle and a solenoid valve are used to enable this internal flow in standby.

By opening solenoid valve 118 the system is in the cool mode. In this mode of operation solenoid valve 160 is in the closed position. Very low temperature refrigerant from the refrigeration process 108 is expanded by FMD 116 and flows through valves 118 and out to the evaporator 112 and is then returned to refrigeration process 108 via refrigerant return

WO 02/01120

PCT/US01/20548

line 120. Refrigeration system 100 can operate indefinitely in this mode.

Refrigeration system 100 is in the defrost mode by opening solenoid valve 160. In this mode of operation solenoid valve 118 is in the closed position. In defrost mode hot gas from compressor 102 is supplied to evaporator 112. Typically defrost is initiated to warm the surface of evaporator 112 to room temperature for the purpose of removing accumulated condensed water vapor (i.e., ice), to prevent condensation on the surface of evaporator 112 when the vacuum chamber is vented to atmosphere, or to eliminate personnel exposure hazards to the very low temperatures. Hot refrigerant flows through the oil separator 124, to solenoid valve 160 via defrost line 128, is supplied to a node between solenoid valve 118 and evaporator 112 and flows to evaporator 112. In the beginning of defrost, evaporator 112 is at very low temperature and causes the hot refrigerant gas to be cooled and fully or partially condensed. The refrigerant then returns to the refrigeration process 108 via refrigerant return line 120. The returning defrost refrigerant is initially at very low temperature quite similar to the temperatures normally provided in the cool mode. As the defrost process progresses evaporator 112 is warmed. Ultimately the temperature of the returning defrost gas is much warmer than provided in the cool mode. This results in a large thermal load on refrigeration process 108. This can be tolerated for brief

WO 02/01120

PCT/US01/20548

periods of time, typically 2 - 7 minutes which is typically sufficient for warming the entire surface of evaporator 112 to room temperature. Typically a temperature sensor, not shown, is in thermal contact to refrigerant return line 120. When the desired temperature is reached at refrigerant return line 120 the temperature sensor causes the control system (not shown) to end defrost, closing the solenoid valve 160 and putting refrigeration system 100 into standby. Typically after the completion of defrost a short period in standby, typically 5 minutes, is required to allow the refrigeration process 108 to lower its temperature before being switched into the cool mode.

Alternative means of providing defrost which enable continuous operation are possible as described in U.S. Patent Application No. 09/870,385..

The interconnection of all elements of refrigeration system 100 as described above is accomplished to enable refrigerant flow. All elements of refrigeration system 100 are well known in the industry (i.e., compressor 102, condenser 104, refrigeration process 108, evaporator 112, FMD 116, solenoid valve 118, oil separator 124, heat exchanger 132, phase separator 134, heat exchanger 136, phase separator 138, heat exchanger 140, phase separator 142, heat exchanger 144, solenoid valve 152, expansion tank 154, expansion tank 156, and FMD 158.). Nevertheless, some brief discussion of the elements is included below.

WO 02/01120

PCT/US01/20548

For the purposes of illustration in this disclosure, refrigeration process 108 of refrigeration system 100 is shown in **Figure 1** as one version of an auto-refrigerating cascade cycle. However, refrigeration process 108 of very low temperature refrigeration system 100 is any very low temperature refrigeration system, using mixed refrigerants.

More specifically, refrigeration process 108 may be the IGC-Polycold Systems (San Rafael, California) auto-refrigerating cascade process, or an IGC-APD Cryogenics (Allentown, PA.) APD system (i.e., single stage cryocooler having no phase separation), Missimer type cycle (i.e., auto-refrigerating cascade, Missimer patent 3,768,273), Kleemenko type (i.e., two phase separator system), single phase separator system, or single expansion device type described by Longworth's Patent 5,441,658. Also refrigeration process 108 may be variations on these processes such as described in Forrest patent 4,597,267 and Missimer patent 4,535,597, or any very low temperature refrigeration process with none, one, or more than one stages of phase separation. A further reference for low temperature and very low temperature refrigeration can be found in Chapter 39 of the 1998 ASHRAE Refrigeration Handbook produced by the American Society of Heating, Refrigeration, and Air Conditioning Engineering. In addition to the number of phase separators used, the number of heat exchangers, and the number of internal

WO 02/01120

PCT/US01/20548

throttle devices used can be increased or decreased in various arrangements as appropriate for the specific application.

Several basic variations of refrigeration process 108 shown in Figure 1 are possible. The refrigeration system 100 shown in Figure 1 associates with a single compressor. However, it is recognized that this same compression effect can be obtained using two compressors in parallel, or that the compression process may be broken up into stages via compressors in series or a two stage compressor. All of these possible variations are considered to be within the scope of this disclosure. The preferred embodiment uses a single compressor since this offers improvements in reliability. Use of two compressors in parallel is useful for reducing energy consumption when the refrigeration system is lightly loaded. A disadvantage of this approach is the additional components, controls, required floor space, and cost, and reduction in reliability. Use of two compressors in series provides a means to reduce the compression ratio of each stage of compression. This provides the advantage of reducing the maximum discharge temperature reached by the compressed refrigerant gas. However, this too requires additional components, controls and costs and lowers system reliability. The preferred embodiment uses a single compressor. With a single compressor the compression of the mixed refrigerants in a single stage of compression has been successfully demonstrated without excessive compression ratios or discharge temperatures.

WO 02/01120

PCT/US01/20548

Use of a compressor designed to provide multistage compression and which enables cooling of refrigerant between compression stages retains the benefit of separate compression stages while minimizing the disadvantages of increased complexity since a single compressor is still used.

The refrigeration system 100 shown in **Figure 1** associates with a single evaporator. A common variation is to provide independent control of defrost and cooling control to multiple evaporators. In such an arrangement the evaporators are in parallel, each having a set of valves such as 160 and 118 to control the flow of cold refrigerant or hot defrost gas, and the necessary connecting lines. This makes it possible to have one or more evaporators in the cool, defrost or standby mode, for example, while other evaporators may be independently placed in the cool, defrost or standby mode.

Refrigeration system 100 further includes a solenoid valve 152 fed by a branch from first outlet of phase separator 134. An outlet of solenoid valve 152 feeds an expansion tank 154 connected in series with a second expansion tank 156. Additionally, an inlet of an FMD 158 connects at a node between solenoid valve 152 and expansion tank 154. An outlet of FMD 158 feeds into the refrigerant return path at a node between heat exchanger 136 and heat exchanger 132.

At start up it is typical for most of the refrigerants throughout refrigeration system 100 to be in a gas state since

WO 02/01120

PCT/US01/20548

the entire system is at room temperature. It is important to manage the refrigerant gas such that the cool down time is optimized. Selectively removing gas from circulation in refrigeration system 100 during startup would be beneficial toward this optimization. Additionally, the rate at which the gasses are bled back into refrigeration system 100 also affects the cool down rate.

The system controller (not shown) opens solenoid valve 152 briefly on startup, typically for 10 to 20 seconds. Solenoid valve 152 is, for example, a Sporlan Model B6 valve (Washington Mo.). As a result, during startup, refrigerant gas exits from phase separator 134 and feeds the series combination of expansion tank 154 and expansion tank 156. FMD 158 regulates the flow of refrigerant gas in and out of expansion tanks 154 and 156. Two considerations for setting the flow through FMD 158 is as follows: the flow must be slow enough such that the gas returning to refrigeration system 100 is condensable in the condenser at whatever operating conditions exist at any given time, thereby insuring optimized cool down. It is this initial formation of liquid during the start up process that enables cool down times on the order of 15 - 60 minutes. At the same time however, the rate of flow through FMD 158 must be fast enough to insure that enough refrigerant is flowing in refrigeration system 100 such that a possible shutdown due to low suction pressure is prevented. The flow of gas to and from

WO 02/01120

PCT/US01/20548

expansion tanks 154 and 156 is controlled passively using FMD 158 as shown in Figure 1. Alternatively, a controller in combination with sensors can be used to provide active flow control.

The arrangement of expansion tanks comprise at least one pressure vessel and could have any number or combination of expansion tanks arranged in series and or parallel.

Figure 2 shows an alternative variation of refrigeration process 108 that uses the mixed refrigerant of embodiments one or two in accordance with the invention. Commonly this arrangement is referred to as a single phase separator autorefrigerating cascade process. Refrigeration process 200 of Figure 2 includes a heat exchanger 202, a phase separator 204, a heat exchanger 206, a heat exchanger 208, and an FMD 210.

The supply refrigerant flow path through refrigeration process 200 is as follows: a supply inlet of heat exchanger 202 is fed by liquid line 110 and a supply outlet of heat exchanger 202 feeds a supply inlet of phase separator 204. A supply outlet of phase separator 204 feeds a supply inlet of heat exchanger 206 and a supply outlet of heat exchanger 206 feeds a supply inlet of heat exchanger 208. A supply outlet of heat exchanger 208 feeds refrigerant supply line 114.

The return refrigerant flow path through refrigeration process 200 is as follows: a return inlet of heat exchanger 208 is fed by refrigerant return line 120 and a return outlet of

WO 02/01120

PCT/US01/20548

heat exchanger 208 feeds a return inlet of heat exchanger 206. A return outlet of heat exchanger 206 feeds a return inlet of heat exchanger 202. A return outlet of heat exchanger 202 feeds compressor suction line 122. Additionally, liquid from a second outlet of phase separator 204 flows through FMD 210 and into the refrigerant return path at a node between heat exchanger 206 and heat exchanger 208. The liquid is at high pressure when exiting phase separator 204 and at low pressure when mixed with returning low pressure refrigerant.

Figure 3 shows yet another alternative variation of refrigeration process 108 that that uses the mixed refrigerant of embodiments one or two in accordance with the invention. Refrigeration process 300 of Figure 3 includes only a heat exchanger 302. This arrangement is referred to as a system without phase separation and is similar to the arrangement described by Longworth, cited above.

The supply refrigerant flow path through refrigeration process 300 is as follows: a supply inlet of heat exchanger 302 is fed by liquid line 110 and a supply outlet of heat exchanger 302 feeds refrigerant supply line 114.

The return refrigerant flow path through refrigeration process 300 is as follows: a return inlet of heat exchanger 302 is fed by refrigerant return line 120 and a return outlet of heat exchanger 302 feeds compressor suction line 122.

WO 02/01120

PCT/US01/20548

Refrigeration process 300 requires additional components to enable a defrost or standby mode. As a minimum at least one FMD must be included to provide a return path by which high pressure refrigerant can be throttled to low pressure and thereby return to the compressor. Additional components can be added beyond this, such as a solenoid valve in series with the FMD to enable flow only in the standby mode.

Providing continuous operation of refrigeration system 100 as it is started, and is operated in the standby, defrost, and cool modes requires the proper balancing of the refrigerant components described in this disclosure. If the refrigerant blend does not have the correct components in the correct range of composition, a fault condition will be experienced which causes refrigeration system 100 to be turned off by the control system. Typical fault conditions are low suction pressure, high discharge pressure or high discharge temperature. Sensors to detect each of these conditions are required to be included in refrigeration system 100 and included in the safety interlock of the control system. It has been demonstrated that the types of components described in this application can be used to provide refrigeration at very low temperatures and that they can be used to provide operation in the cool, defrost and standby operating modes. Examples of refrigerant charges developed to provide these three modes of operation (i.e., standby, cool, and defrost modes) are listed in **Table 1 (Fig. 4)** as blends A, B, and C.

WO 02/01120

PCT/US01/20548

These refrigerants were developed for specific manufactured models of equipment which previously used mixtures comprised of HCFC components. The new refrigerant mixtures were used with the old hardware design without change. The same heat exchangers, FMD's, compressor, oil separators and phase separators were used without any required changes to the control settings of the system. The same level of refrigeration performance (heat removal) was provided as with the previous HCFC containing MR. The new HFC MR enabled start up and defrost transients without any operational difficulties. Achieving this extensive range of function without basic hardware modification required much experimental testing and evaluation.

The blends shown in **Table 1** are in accordance with the invention and were developed for use in an auto-refrigerating cascade refrigeration process similar to that shown in **Figure 1** with the exception of the PGC-152. All compositions shown in **Table 1** are the overall blend composition as charged into each model listed.

Four different basic blends are shown in **Table 1** (**Figure 4**). It is expected that the ranges of compositions shown in **Table 1** are applicable to the many different refrigeration cycles as mentioned. Blends A through D are examples of blends that were actually developed in autorefrigerating cascades in evaluating the present invention. Each one is a variant based on particular requirements of the refrigeration unit for which

WO 02/01120

PCT/US01/20548

it was developed. Blends were implemented in four different commercially available refrigeration systems with minor modifications and provide cool, defrost and standby modes of operation similar to the arrangement shown in **Figure 1**. Variations between the different systems are a result of slight differences in the performance specifications for each unit. **Table 2 (Figure 5)** gives important system operating conditions when a refrigeration system was operated alternatively with the prior blend that contained HCFC's and then with Blend A. As evident from the data, performance is closely matched between the two blends. Another example wherein Blend C is a substitute refrigerant, is also included in **Table 2**.

Blend B was developed for a product providing cool, defrost and standby modes of operation similar to the arrangement shown in **Figure 1**.

Blend C was also developed for a product providing cool, defrost and standby modes of operation similar to the arrangement shown in **Figure 1**.

Blend D was developed for a product application that provides gas chilling. The PGC-152 is a variation of the arrangement shown in **Figure 1**. The PGC-152 arrangement lacks the defrost capability provided by components **128**, **160** and **116**. Further the refrigeration process for the PGC-152 lacks elements **142**, **144** and **150**. The primary purpose of the PGC-152 is to cool a gas stream. This is accomplished by having heat exchangers **132**,

WO 02/01120

PCT/US01/20548

136 and 140 configured as three flow heat exchangers where the gas stream flows counter current to and is cooled by the low pressure refrigerant. This precooled gas then flows counter current to the evaporator refrigerant.

Table 2 gives important system operating conditions when the system operated with a prior art blend which contained HCFC's and alternatively with Blend A. As evident from the data, performance is closely matched between the two blends. A similar comparison is presented for Blend D.

Development of a refrigerant blend which is free of HCFC's and which can be used to provide the same refrigeration performance as a previous charge which contained HCFC's, was accomplished without requiring changes in the compressor, throttle devices, refrigerant liquid-vapor phase separators, and without changes to the heat exchanger arrangement.

In addition to developing replacement refrigerant mixtures for prior art systems, new mixed refrigerant systems are being developed. Therefore the appropriate range of composition has been expanded in the column labeled overall range of Table 1, and in the claims, in light of this experience.

Further, new refrigerants have been studied to assess their performance in very low temperature refrigeration systems. The refrigerants are R-245fa, R-134a, E-347 and R-4112. R-245fa has been tested and provides similar performance as R-236fa. In addition, testing of R-134a, E-347 and R-4112 indicate that

WO 02/01120

PCT/US01/20548

these refrigerants can also be used in very low temperature refrigeration systems. Further details are provided in the discussion of tables 3-8.

It is also recognized that since the HCFC containing mixed refrigerants used R-170 (ethane) interchangeably with R-23. Therefore, R-170 can be used in place of R-23 with these new blends. Of course, use of such a flammable component will make the overall mixture flammable if the molar concentration of R-170 is above about 5% to 10%.

In an expanded group of refrigerants in accordance with the invention, an MR formulation for use with low temperature throttle-cycle refrigeration systems comprised of the ingredients listed in **Tables 3** through **7**, with limited ranges on various components to assure that freezeout of the refrigerant components is prevented.

Tables 3 through **7** present various ranges of compositions that work effectively to produce refrigeration down to the minimum temperature listed in the heading for each table without freezeout of any component occurring. In each case the refrigerant compositions shown are the refrigerant compositions in circulation through the evaporator coil. In the case of auto-refrigerating cascade systems the refrigerant composition circulating through the evaporator is different from the composition circulating through the compressor. This difference is due to the intentional separation of refrigerants which

WO 02/01120

PCT/US01/20548

condense at warmer temperatures. Those skilled in the art will recognize that various methods exist to manage the difference between the refrigerant composition at the compressor and the composition at the evaporator. The key criteria is that the refrigerant composition at the evaporator be within the limits described in this application. Within these ranges the number of compositions and their performances are potentially infinite.

In Tables 3 through 7, the use of the refrigerant components R-236fa, R-245fa, R-4112 and E-347 is varied and the low end of the composition range is 0 %. The preferred embodiment uses some small percentage of at least one of these refrigerants. When using these refrigerant mixtures in a system without phase separation, the maximum concentration is strictly limited to prevent freezeout conditions and is a function of the coldest evaporator temperature as described in Tables 3 through 7. When using these refrigerant mixtures in a system with phase separators the concentration of these refrigerant components can be increased above the limits shown in Tables 3 through 7 since the phase separator will reduce the concentration of these refrigerants in the refrigerant mixture flowing through the evaporator to stay within the limits listed in Tables 3 through 7. It is preferred to maximize the concentration of these refrigerant components since higher amounts of liquid will be formed in the condenser and will cause higher levels of heat

WO 02/01120

PCT/US01/20548

rejection. This improves the overall efficiency of the refrigeration system. If these refrigerant components are eliminated from a refrigeration system, the efficiency of the system, and the ability to remove heat at the evaporator will be reduced significantly. For example, elimination of these refrigerant components from the refrigerant mixture can reduce the heat rejected in the condenser by up to about 70%. Since this limits the total amount of heat that the system can reject, the amount of heat removed by the evaporator is reduced significantly. In addition, loss of these refrigerant components causes difficulty starting a system, and causes excessively high pressure during processes such as defrost.

Further, in consideration of using R-236fa, R-245fa, R-4112 and E-347, R-236fa and R-245fa are HFC refrigerants whereas R-4112 and E-347 are not. HFC refrigerants are preferred due to their proven miscibility with POE type oils. R-4112 is fluorocarbon and is not miscible with POE oil and has a relatively high global warming potential. E-347 is an ether refrigerant. It is not readily miscible with POE oil and has a very low global warming potential. When using a compressor lubricated with a POE type oil, some use of R-236fa or R-245fa is recommended to assure good oil return to the compressor and oil/refrigerant management in the compressor. If either E-247 or R-4112 is used with an oil lubricated compressor, special

WO 02/01120

PCT/US01/20548

evaluation is required to assure adequate oil return to the compressor is provided, and that proper lubrication of the internal compressor parts takes place, as is normal practice.

Table 8 shows sample MR formulations (Mol %) and associated Freezeout Temperature (T_{FR}); (Experimental Data) *) (T_{MIN}) - minimal achieved temperature without freeze out. Data has been obtained by testing on a very low temperature system with a single throttle as described in the Longworth patent. This data is the basis for Table 3 through Table 7.

A related invention, disclosed by U.S. Provisional Appln. No. 60/214,565, uses an evaporator pressure regulating valve, installed in the compressor suction line 122, to prevent freezeout of the refrigerant components by acting to maintain at least a minimum suction pressure to the refrigeration process, thereby keeping the suction pressure of the system from dropping too low. As the suction pressure gets lower the temperature gets colder. If a freezeout condition occurs the suction pressure tends to drop creating positive feedback and further reducing the temperature, causing even more freezeout. Such a valve was used with Blends B and C of Table 1 to assure that freezeout was prevented.

With the exception of E-347, and R-4112 all refrigerants listed are designated in accordance with American Society of Heating and Refrigeration and Air Conditioning Engineering (ASHRAE) standard number 34.

E-347 is known as 1-(methoxy)-1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropane (also $\text{CH}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_3$), 3 M product

WO 02/01120

PCT/US01/20548

reference Hydrofluoroether 301. At this time a permissible exposure limit (PEL) is not yet established for this compound. Therefore it is not known if it meets the criteria of a nontoxic refrigerant (PEL > 400ppm). If it is discovered that this compound has a PEL below 400 ppm then it can be diluted with other components to produce a refrigerant mixture that has an overall PEL that is considered nontoxic.

R-4112 is known as dodecafluoropentane (also CF₃CF₂CF₂CF₂CF₃).

A third embodiment, in accordance with the invention, is required for a refrigeration system based on an oil-lubricated compressor operating with one of the nonflammable MR formulations of **Tables 3** through **8** at temperatures below 200 K. Therefore, an oil must be added to the MR formulation, in accordance with the invention. Furthermore, it is required that the oil insure long term compressor operation and avoid freeze out of the refrigerant contaminated with oil.

Compressors designed to operate with mixed refrigerants formulated of HFC components should use either polyolesters (POE) or polyalkylene glycols (PAG) type of oil to insure long term operation. A typical pour point temperature for this oil is higher than 220 K (-53 C). Also in this temperature range oils of this type are miscible with pure and mixed refrigerants formulated of HFCs. For example, POE oil Solest LT-32 has a pour point temperature of 223 K and is fully miscible with pure

WO 02/01120

PCT/US01/20548

R-23. Mixed refrigerants R-404a (combination of R-125, R-143a and R-134a) and R-407c (combination of R-32, R-125 and R-134a) are also fully miscible with this oil at $T > 223 \text{ K}$. Table 9 below shows sample refrigerant formulations and associated freezing temperature, pure and mixed refrigerants with residual oil LT-32 (CPI Engineering, Solest LT-32) are included.

It was found that a small amount of oil LT 32 can be mixed with the mixed refrigerants at very low temperatures without freezeout. This is shown in Table 9. This allows long term operation of the system when equipped with an oil lubricated compressor and properly sized oil separators to keep the oil concentrations below the levels shown in Table 9. Alternatively, in an auto-refrigerating cascade system, the use of phase separators in the refrigeration process can also be used to limit the concentration of oil mixed with very low temperature refrigerant flowing through the coldest parts of the system. The efficiency of the phase separators needs to be sufficiently high that the oil concentration does not exceed the limits shown in Table 9.

Other oils which exhibit similar properties are commercially available and are considered to fall within the scope of this invention.

WO 02/01120

PCT/US01/20548

WHAT IS CLAIMED IS:

1. Refrigerant blends not containing HCFC for use in a very low temperature refrigeration system, said refrigerant blends in mol percent comprising:

Component	Molar Fraction (percent)				Overall range (mole %)
	Blend A	Blend B	Blend C	Blend D	
Argon	13	24	18	8	4 - 36
R-14	34	26	35	24	10 - 55
R-23	28	22	21	32	10 - 50
R-125	11	11	12	11	5 - 20
R-236fa	14	17	14	25	7 - 40

2. Refrigerant blends not containing HCFC's, for use in a very low temperature refrigeration system with low temperature (evaporator) temperature as low as 105K, said refrigerant blends comprising:

WO 02/01120

PCT/US01/20548

	Ingredient Name	Range (% by mol)
1	At least one of neon (Ne) or helium (He)	0.0 - 10.0
2	At least one of argon (Ar) or nitrogen (N ₂)	10.0 - 45.0
3	R-14 (CF ₄)	20.0 - 50.0
4	R-23 (CHF ₃)	10.0 - 30.0
5	R-125 (C ₂ HF ₅)	8.0 - 15.0
6	R-134a	0.0 - 5.0
7	Other high boiling components: at least one of R-236fa, E-347, R-245fa, R-4112	0.0 - 3.0

3. Refrigerant blends not containing HCFC's, for use in a very low temperature refrigeration system with low temperature (evaporator) as low as 118, said refrigerant blends comprising:

	Ingredient Name	Range (% by mole)
1	At least one of argon (Ar) or nitrogen (N ₂)	10.0 - 40.0
2	R-14	20.0 - 50.0
3	R-23	10.0 - 40.0
4	R-125	0.0 - 35.0
5	R-134a	0.0 - 10.0
6	At least one of E-347, R-4112, R-236fa, R-245fa.	0.0 - 6.0

WO 02/01120

PCT/US01/20548

4. Refrigerant blends not containing HCFC's, for use in a very low temperature refrigeration system with low temperature (evaporator) as low as 130K, said refrigerant blends comprising:

	Ingredient Name	Range (% by mole)
1	At least one of argon (Ar) or nitrogen (N ₂)	2.0 - 40.0%
2	R-14	10.0 - 50.0%
3	R-23	10.0 - 40.0%
4	R-125	0.0 - 40.0%
5	R-134a	0.0 - 15.0%
6	At least one of R-245fa, R-236fa, or E-347, or R-4112.	0.0 - 30.0%

5. Refrigerant blends not containing HCFC's, for use in a very low temperature refrigeration system with low temperature (evaporator) as low as 140K, said refrigerant blends comprising:

	Ingredient Name	Range (% by mol)
1	At least one of argon (Ar) or nitrogen (N ₂)	2.0 - 40.0%
2	R-14	10.0 - 50.0%
3	R-23	10.0 - 40.0%
4	R-125	0.0 - 30.0%
5	At least one of R-236fa, R-245fa, E-347, or R-4112.	0.0 - 15.0%

6. Refrigerant blends not containing HCFC's, for use in a very low temperature refrigeration system with low

WO 02/01120

PCT/US01/20548

temperature (evaporator) as low as 155K, said refrigerant blends comprising:

	Ingredient Name	Range (% by mole)
1	At least one of argon (Ar) or nitrogen (N ₂)	0.0 - 40.0%
2	R-14	5.0 - 50.0%
3	R-23	5.0 - 40.0%
4	R-125	0.0 - 40.0%
5	R-134a	0.0 - 30.0%
6	At least one of R-236fa or R-245fa	0.0 - 30.0%
7	At least one of E-347 or R-4112	0.0 - 20.0%

7. Refrigerant blends as in claim 1 and further comprising at least one additional component in each said blend, the components maintaining the same proportions relative to each other after addition of said additional component.

8. Refrigerant blends as in claim 2 and further comprising at least one additional component in each said blend, the components maintaining the same proportions relative to each other after addition of said additional component.

9. Refrigerant blends as in claim 3 and further comprising at least one additional component in each said blend, the

WO 02/01120

PCT/US01/20548

components maintaining the same proportions relative to each other after addition of said additional component.

10. Refrigerant blends as in claim 4 and further comprising at least one additional component in each said blend, the components maintaining the same proportions relative to each other after addition of said additional component.

11. Refrigerant blends as in claim 5 and further comprising at least one additional component in each said blend, the components maintaining the same proportions relative to each other after addition of said additional component.

12. Refrigerant blends as in claim 6 and further comprising at least one additional component in each said blend, the components maintaining the same proportions relative to each other after addition of said additional component.

13. Refrigerant blends as in claim 1, wherein said refrigeration system is a compressor cycle in one of an autorefrigerating cascade having a liquid/vapor phase separator, throttle device refrigeration system, and a Klimenko type system.

WO 02/01120

PCT/US01/20548

14. Refrigerant blends as in claim 2, wherein said refrigeration system is a compressor cycle in one of an autorefrigerating cascade having a liquid/vapor phase separator, throttle device refrigeration system, and a Klimenko type system.

15. Refrigerant blends as in claim 3, wherein said refrigeration system is a compressor cycle in one of an autorefrigerating cascade having a liquid/vapor phase separator, throttle device refrigeration system, and a Klimenko type system.

16. Refrigerant blends as in claim 4, wherein said refrigeration system is a compressor cycle in one of an autorefrigerating cascade having a liquid/vapor phase separator, throttle device refrigeration system, and a Klimenko type system.

17. Refrigerant blends as in claim 5, wherein said refrigeration system is a compressor cycle in one of an autorefrigerating cascade having a liquid/vapor phase separator, throttle device refrigeration system, and a Klimenko type system.

18. Refrigerant blends as in claim 6, wherein said refrigeration system is a compressor cycle in one of an

WO 02/01120

PCT/US01/20548

autorefrigerating cascade having a liquid/vapor phase separator, throttle device refrigeration system, and a Klimenko type system.

19. Refrigerant blends as in claim 1 wherein said refrigerating system alternatively permits flow of cold refrigerant or flow of hot refrigerant to an evaporator.

20. Refrigerant blends as in claim 2 wherein said refrigerating system alternatively permits flow of cold refrigerant or flow of hot refrigerant to an evaporator.

21. Refrigerant blends as in claim 3 wherein said refrigerating system alternatively permits flow of cold refrigerant or flow of hot refrigerant to an evaporator.

22. Refrigerant blends as in claim 4 wherein said refrigerating system alternatively permits flow of cold refrigerant or flow of hot refrigerant to an evaporator.

23. Refrigerant blends as in claim 5 wherein said refrigerating system alternatively permits flow of cold refrigerant or flow of hot refrigerant to an evaporator.

WO 02/01120

PCT/US01/20548

24. Refrigerant blends as in claim 6 wherein said refrigerating system alternatively permits flow of cold refrigerant or flow of hot refrigerant to an evaporator.

25. Refrigerant blends not containing HCF's as in claim 1, said blends operating as a replacement in a refrigeration system to provide substantially the same thermodynamic performance in said system as provided by earlier blends of components, in said earlier blends HCF's being greater than 0 mol percent.

26. Refrigerant blends not containing HCF's as in claim 2, said blends operating as a replacement in a refrigeration system to provide substantially the same thermodynamic performance in said system as provided by earlier blends of components, in said earlier blends HCF's being greater than 0 mol percent.

27. Refrigerant blends not containing HCF's as in claim 1, said blends operating as a replacement in a refrigeration system to provide substantially the same thermodynamic performance in said system as provided by earlier blends of components, in said earlier blends HCF's being greater than 0 mol percent.

WO 02/01120

PCT/US01/20548

28. Refrigerant blends not containing HCF's as in claim 4, said blends operating as a replacement in a refrigeration system to provide substantially the same thermodynamic performance in said system as provided by earlier blends of components, in said earlier blends HCF's being greater than 0 mol percent.

29. Refrigerant blends not containing HCF's as in claim 5, said blends operating as a replacement in a refrigeration system to provide substantially the same thermodynamic performance in said system as provided by earlier blends of components, in said earlier blends HCF's being greater than 0 mol percent.

30. Refrigerant blends not containing HCF's as in claim 6, said blends operating as a replacement in a refrigeration system to provide substantially the same thermodynamic performance in said system as provided by earlier blends of components, in said earlier blends HCF's being greater than 0 mol percent.

31. Refrigerant blends as in claim 1, wherein said refrigeration system includes an object being cooled by the refrigerant, said object being at least one of

- (a) a metal element in a vacuum chamber freezing out and trapping undesired gasses such as water vapor,

WO 02/01120

PCT/US01/20548

- (b) a heat exchanger removing heat from a secondary fluid stream including at least one of a liquid, gas, condensing gas, and condensing gas mixture,
- (c) a metal element having internal refrigerant flow passages and cooling at least one of a silicon wafer, piece of glass, plastic piece and an aluminum disc with or without a magnetic coating on it, and
- (d) a biological freezer to at least one of freeze and store biological tissues.

32. Refrigerant blends as in claim 2, wherein said refrigeration system includes an object being cooled by the refrigerant, said object being at least one of

- (a) a metal element in a vacuum chamber freezing out and trapping undesired gasses such as water vapor,
- (b) a heat exchanger removing heat from a secondary fluid stream including at least one of a liquid, gas, condensing gas, and condensing gas mixture,
- (c) a metal element having internal refrigerant flow passages and cooling at least one of a silicon wafer, piece of glass, plastic piece and an aluminum disc with or without a magnetic coating on it, and
- (d) a biological freezer to at least one of freeze and store biological tissues.

WO 02/01120

PCT/US01/20548

33. Refrigerant blends as in claim 3, wherein said refrigeration system includes an object being cooled by the refrigerant, said object being at least one of

- (a) a metal element in a vacuum chamber freezing out and trapping undesired gasses such as water vapor,
- (b) a heat exchanger removing heat from a secondary fluid stream including at least one of a liquid, gas, condensing gas, and condensing gas mixture,
- (c) a metal element having internal refrigerant flow passages and cooling at least one of a silicon wafer, piece of glass, plastic piece and an aluminum disc with or without a magnetic coating on it, and
- (d) a biological freezer to at least one of freeze and store biological tissues.

34. Refrigerant blends as in claim 4, wherein said refrigeration system includes an object being cooled by the refrigerant, said object being at least one of

- (a) a metal element in a vacuum chamber freezing out and trapping undesired gasses such as water vapor,
- (b) a heat exchanger removing heat from a secondary fluid stream including at least one of a liquid, gas, condensing gas, and condensing gas mixture,
- (c) a metal element having internal refrigerant flow passages and cooling at least one of a silicon wafer,

WO 02/01120

PCT/US01/20548

piece of glass, plastic piece and an aluminum disc
with or without a magnetic coating on it, and
(d) a biological freezer to at least one of freeze and
store biological tissues.

35. Refrigerant blends as in claim 5, wherein said
refrigeration system includes an object being cooled by the
refrigerant, said object being at least one of

- (a) a metal element in a vacuum chamber freezing out and
trapping undesired gasses such as water vapor,
- (b) a heat exchanger removing heat from a secondary fluid
stream including at least one of a liquid, gas,
condensing gas, and condensing gas mixture,
- (c) a metal element having internal refrigerant flow
passages and cooling at least one of a silicon wafer,
piece of glass, plastic piece and an aluminum disc
with or without a magnetic coating on it, and
a biological freezer to at least one of freeze and store
biological tissues.

36. Refrigerant blends as in claim 6, wherein said
refrigeration system includes an object being cooled by the
refrigerant, said object being at least one of

- (d) a metal element in a vacuum chamber freezing out and
trapping undesired gasses such as water vapor,

WO 02/01120

PCT/US01/20548

- (e) a heat exchanger removing heat from a secondary fluid stream including at least one of a liquid, gas, condensing gas, and condensing gas mixture,
- (f) a metal element having internal refrigerant flow passages and cooling at least one of a silicon wafer, piece of glass, plastic piece and an aluminum disc with or without a magnetic coating on it, and a biological freezer to at least one of freeze and store biological tissues.

37. Refrigerant blends as in claim 1, and further comprising lubricating oil in a range of approximately 1% to 10% by weight, said oil being one of POE type and PAG type.

38. Refrigerant blends as in claim 2, and further comprising lubricating oil in a range of approximately 1% to 10% by weight, said oil being one of POE type and PAG type.

39. Refrigerant blends as in claim 3, and further comprising lubricating oil in a range of approximately 1% to 10% by weight, said oil being one of POE type and PAG type.

40. Refrigerant blends as in claim 1, and further comprising lubricating oil in a range of approximately 1% to 10% by weight, said oil being one of POE type and PAG type.

WO 02/01120

PCT/US01/20548

41. Refrigerant blends as in claim 5, and further comprising lubricating oil in a range of approximately 1% to 10% by weight, said oil being one of POE type and PAG type.

42. Refrigerant blends as in claim 6, and further comprising lubricating oil in a range of approximately 1% to 10% by weight, said oil being one of POE type and PAG type.

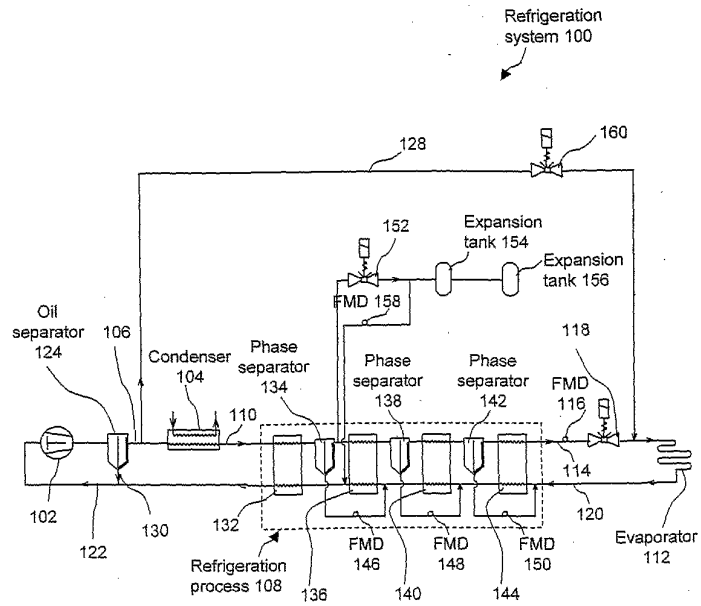


FIG. 1

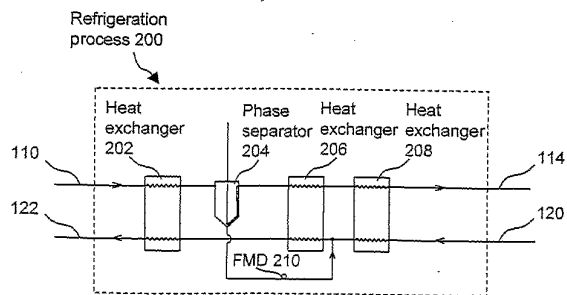


FIG. 2

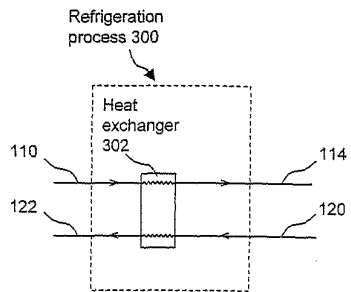
*FIG. 3*

Fig. 4

Table 1. Example blends for Polycold models. Percentage by mole for refrigerant mixture being circulated by compressor system.

	Molar composition (percent) of the overall refrigerant mixture used in representative models				Overall range (mole %)
	Blend A	Blend B	Blend C	Blend D	
Model number	PFC-1102 HC	PFC-662 HC	PFC-552 HC	PGC-152	
Minimum temperature achieved	-133 C	-150 C	-150 C	-133 C	
Refrigerant Component					
Argon	13	24	18	8	4 – 36
R-14	34	26	35	24	10 – 55
R-23	28	22	21	32	10 – 50
R-125	11	11	12	11	5 – 20
R-236fa	14	17	14	25	7 – 40

Table 3: MR formulation for minimal temperature down to 105 K

	Ingredient Name	Range (% by mole)
1	At least one of neon (Ne) or helium (He)	0.0 – 10.0
2	At least one of argon (Ar) or nitrogen (N ₂)	10.0 – 45.0
3	R-14 (CF ₄)	20.0 – 50.0
4	R-23 (CHF ₃)	10.0 – 30.0
5	R-125 (C ₂ HF ₅)	8.0 – 15.0
6	R-134a	0.0 – 5.0
7	Other high boiling components: at least one of R-236fa, E-347, R-245fa, R-4112	0.0 – 3.0

Fig. 6

Table 2. Comparison of performance provided by two new blends without HCFC's compared with prior blends containing HCFC's.

Parameter	Blend containing HCFC's (replaced by Blend A) PFC-1100 HC		Blend A 1102 HC		Blend containing HCFC's (replaced by Blend D) PGC-150		Blend D PGC-150	
	Min. Load (150 W)	Max. Load (3600 W)	Min. Load (150 W)	Max. Load (3600 W)	No Flow	Max. Flow	No Flow	Max. Flow
Evaporator Inlet Temp. C	-134	-108	-135	-109	No data	-120	No data	-118
Evaporator Outlet Temp. C	-128	-97	-134	-91	No data	-108	No data	-106
Compressor Discharge Temp. C	105	124	102	114	100	110	102	110
Liquid Line Temp. C	24	27	25	25	25	28	22	27
Compressor Suction Temp. C	-4	7	13	14	10	14	16	23
Compressor Current, A	12.5	20	13	20	8.6	9.6	8.0	9.1
Voltage, V	460	460	460	460	230	230	230	230
Discharge Pressure, psig	161	350	205	365	180	240	185	255
Suction Pressure, psig	15	44	25	46	18	27	22	32
Gas Inlet Temp., C	NA	NA	NA	NA	25	25	25	25
Gas Flow Rate, SCFH	NA	NA	NA	NA	0	450	0	450
Gas Outlet Temp. C	NA	NA	NA	NA	NA	-115	NA	-115

Fig. 5

Fig. 7**Table 4:** MR formulation for minimal temperature down to 118 K

	Ingredient Name	Range (% by mole)
1	At least one of argon (Ar) or nitrogen (N ₂)	10.0 – 40.0
2	R-14	20.0 – 50.0
3	R-23	10.0 – 40.0
4	R-125	0.0 – 35.0
5	R-134a	0.0 – 10.0
6	At least one of E-347, R-4112, R-236fa, R-245fa.	0.0 – 6.0

Table 5: MR formulation for minimal temperature above 130 K

	Ingredient Name	Range (% by mole)
1	At least one of argon (Ar) or nitrogen (N ₂)	2.0 – 40.0%
2	R-14	10.0 – 50.0%
3	R-23	10.0 – 40.0%
4	R-125	0.0 – 430.0%
5	R-134a	0.0 – 15.0%
6	At least one of R-245fa, R-236fa, or E-347, or R-4112.	0.0 – 10.0%

FIG. 8

Table 6: MR formulation for minimal temperature above 140 K

	Ingredient Name	Range (% by mole)
1	At least one of argon (Ar) or nitrogen (N ₂)	2.0 – 40.0%
2	R-14	10.0 – 50.0%
3	R-23	10.0 – 40.0%
4	R-125	0.0 – 30.0%
5	R-134a	0.0 – 15.0%
6	At least one of R-236fa, R-245fa, or E-347 or R-4112.	0.0 – 10.0%

Fig. 9

Fig. 10

Table 7: MR formulation for minimal temperature above 155 K

	Ingredient Name	Range (% by mole)
1	At least one of argon (Ar) or nitrogen (N ₂)	0.0 - 40.0%
2	R-14	5.0 - 50.0%
3	R-23	5.0 - 40.0%
4	R-125	0.0 - 40.0%
5	R-134a	0.0 - 30.0 %
6	At least one of R-236fa or R-245fa.	0.0 - 30.0%
7	E-347 or R-4112.	0.0 - 20.0%

Table 8: Freeze out Temperature for Selected Blends
 Experimental Data of mixed refrigerant composition flowing through the evaporator

Note: (T_{MIN}) is the minimal achieved temperature without freeze out.

No.	T _{FR} , K (T _{MIN}), K	Blend Composition: Mole %							
		Ar	R-14	R-23	R-125	R-134a	R-236fa	R-4112	Ne
1	(113) *	24.2	46.8	12.5	14.5				
2	(116-117)	41.0	32.0	18.0	9.0				
3	(115-16)	14.0	29.0	48.5					8.5
4	115-116	33.0	23.0	39.0					5.0
5	118-120	27.0	39.0	14.0	14.0		6.0		
15	116-117	25.0	27.0	17.0	R-218-18.0				13.0
6	115	15.0	22.0	37.0	24.2	0.0	1.8		
7	116-117	15.0	22.0	35.7	23.3	1.5	2.5		
8	120	17.3	20.0	33.0	21.5	3.7	5.3		
9	130	19.0	22.0	27.5	19.5	3.0	9.0		
10	125-127	15.2	19.3	31.5	21.0	3.5	9.5		
11	153	29.0	40.0			9.4	17.0	4.6	
12	155	32.3	47.0			5.6	11.7	3.4	
13	170	32.7	49.1				10.3	7.9	
14	135-137	24.0	25.0	23.0	---	12.5	15.5		

Fig. 11

Table 9 Freezing temperatures for pure and mixed refrigerants with a residual oil

LT-32

Blend	Refrigerant	Composition (% by weight); Refrigerant% / Oil LT-32%	Freezing temp, K
1	Pure: R-23	94.9% / 5.1%	166.7
2	Pure: R-125	95.5% / 4.5%	169.6
3	Pure: R-218	96.3% / 3.7%	164.8
4	Pure: R-218	97.9% / 2.1%	150.3
5	MR: R-14/R-23/R-125	96.6% / 3.4%	167.4
6	MR: Ar/R-14/R-23/R- 125/R-236fa	99.0% / 1.0%	150.0

Fig. 12

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/20548
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 F25B9/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 F25B C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 076 372 A (BONAQUIST DANTE PATRICK ET AL) 20 June 2000 (2000-06-20)	1-6, 13-18, 25-36
A	the whole document	7-12, 25-30
X	WO 98 12468 A (MMR TECHNOLOGIES) 26 March 1998 (1998-03-26)	3-6, 15-18, 33-36, 39-42
A	page 8, line 15 - page 10, line 3	1,2, 7-14, 25-30
X	US 5 702 632 A (WENG CHUAN) 30 December 1997 (1997-12-30) column 3, line 39 - line 65	3-6
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 October 2001		Date of mailing of the international search report 07/11/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-2016		Authorized officer Jessen, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		International Application No. PCT/US 01/20548
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 755 753 A (ARMINES) 15 May 1998 (1998-05-15) page 6, line 1 - line 8 -----	3-6
X	US 5 644 502 A (LITTLE WILLIAM A) 1 July 1997 (1997-07-01) claim 3 -----	3-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International Application No.
 PCT/US 01/20548

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6076372	A	20-06-2000	AU 6554199 A
			BR 9905991 A
			CN 1265462 A
			EP 1016839 A2
			HU 9904715 A2
			JP 2000205675 A
			NO 996508 A
			PL 337549 A1
			TR 9903276 A2
			TW 430733 B
WO 9812468	A	26-03-1998	US 5724832 A
			CN 1238031 A
			EP 0948723 A1
			TW 384378 B
			WO 9812468 A1
US 5702632	A	30-12-1997	US 5408848 A
			DE 69520611 D1
			EP 0669505 A2
			JP 7260265 A
FR 2755753	A	15-05-1998	FR 2755753 A1
US 5644502	A	01-07-1997	NONE

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/295,237

(32)優先日 平成13年6月1日(2001.6.1)

(33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,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,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,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 フリン、 ケビン、 ピー.

アメリカ合衆国 94947 カリフォルニア州 ノウヴァート モスウッド コート 15

(72)発明者 ポッチェルナイエヴ、 オウレク

アメリカ合衆国 94947 カリフォルニア州 ノウヴァート ノウヴァート ブールヴァード
50 1811

(72)発明者 ボイアルスキー、 ミーカイル

アメリカ合衆国 18103 ペンシルヴァニア州 アレンタウン トゥエルフス ストリート
840 エスアパートメント 5

(72)発明者 モゴリッヒニー、 ヴラディミル

ロシア国 140160 モスコー リージョン ジュコーフスキー 35 チカーロフ ストリート
アパートメント 12

(72)発明者 アパラオ、タミリサ、 ヴィ. , ヴィ. , アール.

アメリカ合衆国 94555 カリフォルニア州 フリモント アルバータ テラス 34414

(72)発明者 ユーディン、 ボリス

アメリカ合衆国 14072 ニューヨーク州 グレンド アイランズ ベデ ロード 2171
アパートメント 11エー