



Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible

This is a Publisher's version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/24031>

Official URL:

<https://patentscope.wipo.int/search/fr/detail.jsf?docId=WO2017216493&redirectedID=true>

To cite this version:

Application filed by Safran Electrical & Power, Centre National De La Recherche Scientifique (Cnrs), Institut National Polytechnique, Ecole Nationale Supérieure De Chimie De Lille, Université Des Sciences Et Technologies De Lille *Coolant mixtures for use in heat-exchange devices in the aerospace field.* (2017) WO2017216493A1.

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/216493 A1

(43) Date de la publication internationale
21 décembre 2017 (21.12.2017)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :
C09K 5/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/051562

(22) Date de dépôt international :
15 juin 2017 (15.06.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1655576 16 juin 2016 (16.06.2016) FR

(71) Déposants : **SAFRAN ELECTRICAL & POWER** [FR/FR] ; Parc d'activité d'Andromède, 1 Rue Louis Blériot CS 80049, 31702 BLAGNAC CEDEX (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)** [FR/FR] ; 3, rue Michel Ange, 75016 PARIS (FR). **INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE** [FR/FR] ; 6, allée Emile Monso, 31000 TOULOUSE (FR). **ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE LILLE** [FR/FR] ; AVENUE MENDELEIEV, 59650 VILLENEUVE D'ASCQ (FR). **UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE** [FR/FR] ; 59650 VILLENEUVE D'ASCQ (FR).

(72) Inventeurs : **DELALANDRE, Nicolas** ; 36 rue Raymond Grimaud, A l'attention de François Gogé, 31700 BLAGNAC (FR). **JOOSSEN, Benjamin Roland Stanislas** ; 14 Résidence Eugène Roland, 62500 TATINGHEM (FR). **AUBRY, Jean-Marie** ; 13 rue Casimir Beugnet, 62590 OIGNIES (FR). **GERBAUD, Vincent** ; 201 chemin de peouliayres, 31330 MERVILLE (FR). **RODRIGUEZ-DONIS, Ivonne** ; 15 rue du Midi Bât B, 31400 TOULOUSE (FR).

(74) Mandataire : **REGIMBEAU** ; 20, rue de Chazelles, 75847 PARIS CEDEX 17 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title: COOLANT MIXTURES FOR USE IN HEAT-EXCHANGE DEVICES IN THE AEROSPACE FIELD

(54) Titre : MELANGES REFRIGERANTS POUR UNE UTILISATION AU SEIN DE DISPOSITIFS D'ECHANGE DE CHALEUR DANS LE DOMAINE DE L'AEROSPATIALE

(57) Abstract: The present invention concerns a coolant mixture comprising water and at least one of the compounds chosen from 1-methoxy-2-propanol and 1-ethoxy-2-propanol in the proportions of the corresponding azeotrope or in near-azeotropic proportions. The present invention also concerns the use of such a mixture as a heat-transfer fluid in a heat-exchange device, which can be incorporated into an aircraft or spacecraft. The invention finally relates to a method for obtaining a mixture according to the invention by fractional distillation.

(57) Abrégé : La présente invention a trait à un mélange réfrigérant comprenant de l'eau et l'un au moins des composés choisis parmi le 1-méthoxy-2-propanol et le 1-éthoxy-2-propanol dans les proportions de l'azéotrope correspondant ou dans des proportions quasi-azéotropiques. La présente invention concerne également l'utilisation d'un tel mélange comme fluide caloporteur dans un dispositif d'échange de chaleur, qui peut être intégré au sein d'un aéronef ou d'un astronef. Enfin, un dernier objet de l'invention est relatif à un procédé d'obtention d'un mélange selon elle par distillation fractionnée.



WO 2017/216493 A1

MELANGES REFRIGERANTS POUR UNE UTILISATION AU SEIN DE
DISPOSITIFS D'ECHANGE DE CHALEUR DANS LE DOMAINE DE
L'AEROSPATIALE

5 La présente invention concerne le domaine des fluides caloporteurs pour les systèmes d'échange de chaleur, notamment les boucles fluides diphasiques, en particulier lorsqu'ils sont utilisés pour le refroidissement de l'électronique de puissance dans l'aérospatiale.

10 La densification des équipements électroniques dits de puissance au sein des avions accroît les exigences relatives à la performance des systèmes de refroidissement. Le recours à des boucles diphasiques à pompage capillaire ou mécanique peut constituer une solution pertinente, à condition que le fluide caloporteur sur lequel repose de tels échangeurs thermiques satisfasse aux contraintes inhérentes au domaine de l'aérospatiale. En effet, le principe de
15 fonctionnement d'un système de refroidissement diphasique est fondé sur l'évaporation et la condensation d'un fluide dit caloporteur, en cela qu'il permet les échanges thermiques. Aussi, la performance de la boucle diphasique ainsi que son adéquation à un environnement donné dépendent largement des propriétés du fluide.

20 A l'heure actuelle, les fluides couramment employés dans les boucles de refroidissement au sein des avions sont l'ammoniac, le méthanol, l'acétone, et l'éthanol. Or, leur utilisation s'avère particulièrement dangereuse, dans la mesure où l'ammoniac est toxique (sa DL_{50} n'est que de 350 mg/kg), tandis que les trois autres sont très inflammables (les points d'éclair, notés PE, du méthanol, de
25 l'acétone et de l'éthanol sont respectivement de 11°C, -20°C et 13°C).

 Outre les exigences en termes de sécurité, particulièrement cruciale au sein des avions, le fluide caloporteur doit présenter des caractéristiques qui garantissent de bonnes performances en tant que liquide réfrigérant. Ainsi, de fortes enthalpies de vaporisation (ΔH_{vap} ci-après), capacité calorifique et
30 conductivité thermique favorisent les échanges thermiques.

 L'eau pourrait apparaître comme étant le candidat idéal. De fait, il s'agit d'un composé non-toxique, ininflammable, et qui présente une enthalpie de vaporisation très élevée, supérieure à 2000 kJ/kg, autant de caractéristiques que

doit comporter un bon fluide caloporteur. Néanmoins, sa température de fusion (T_f ci-après) est beaucoup trop élevée pour permettre son utilisation dans un système de refroidissement faisant partie intégrante d'un aéronef. En effet, l'eau gèle à 0°C , tandis qu'un fluide doit exister à l'état liquide à des températures bien inférieures afin de pouvoir envisager des applications dans un environnement

5 aérospatial. Il importe donc que le fluide caloporteur présente une température de fusion suffisamment basse (typiquement T_f inférieure à -55°C), tout en ayant une température d'ébullition (notée $T_{\text{éb}}$) compatible avec les conditions d'usage souhaitées. Il est notamment nécessaire que le fluide ait une bonne volatilité, ce

10 qui se traduit par une température d'ébullition modérée à la pression d'utilisation. Ceci étant, le dioxyde de carbone est en revanche trop volatil, dans la mesure où sa température d'ébullition est si basse qu'il n'existe qu'à l'état gazeux dans les conditions de pression usuelles.

Finalement, le nombre de critères que doit vérifier un fluide caloporteur employé dans le domaine aérospatial est tel qu'il n'existe pas de composé pur

15 connu qui soit pleinement satisfaisant. Par conséquent, le recours à des mélanges s'impose, de façon à pallier les insuffisances d'un fluide pur relativement à une ou plusieurs spécifications.

Parmi les mélanges réfrigérants commerciaux, nous pouvons citer la

20 gamme JEFFCOOL® de Huntsman, et plus particulièrement les produits E100, E100N ou P200, qui consistent en de l'éthylène glycol, composé très toxique, ou du propylène glycol dilués dans l'eau. Ces produits mettent en œuvre la possibilité d'abaisser la température de fusion de l'eau lorsqu'elle est en mélange avec un composé adéquat, qui fait alors office d'antigel. Néanmoins, aucune

25 application de ces fluides réfrigérants n'a été envisagée dans un contexte aéronautique, ce qui peut s'expliquer d'une part par leur température d'ébullition trop élevée ($T_{\text{éb}}$ supérieure à 100°C), et d'autre part par un inconvénient majeur lié à la nature même des mélanges. En effet, lorsqu'un mélange s'évapore, les phases vapeur et liquide en équilibre ont de manière générale des compositions

30 différentes, ce qui peut conduire à des phénomènes de vaporisation ou de condensation partielles au sein d'une boucle diphasique, dont il résulte une dégradation des performances thermiques de l'échangeur de chaleur.

Ce problème peut être évité en privilégiant l'utilisation de mélanges azéotropiques, ce qui a d'ores et déjà été proposé dans la littérature. Par définition, un azéotrope est un mélange de deux composés ou plus qui se comporte comme un corps pur, en cela qu'à la composition dite azéotropique, les phases vapeur et liquide ont la même composition. Il est à noter que dans ces conditions, les volatilités relatives des constituants azéotropiques pris deux à deux sont égales à l'unité. De ce fait, un changement d'état liquide – vapeur n'entraîne aucune modification de la composition de la phase vapeur. Ainsi, des mélanges azéotropiques binaires ou ternaires sont commercialisés en tant que fluide réfrigérant par les sociétés 3M, Arkema, Dupont et Solvay. Ces mélanges comportent un ou plusieurs hydrofluoroéthers (HFE), qui ont l'avantage d'être ininflammables et respectueux de l'environnement, puisqu'en particulier ils ne causent pas de détérioration de la couche d'ozone. En revanche, ces produits commerciaux ont une enthalpie de vaporisation inférieure à 250 kJ/kg, ce qui est trop faible pour qu'ils puissent être considérés comme efficaces du point de vue des échanges thermiques.

La présente invention a donc pour but de proposer de nouveaux fluides réfrigérants qui ne constituent pas un danger pour l'homme ou l'environnement, qui peuvent être utilisés dans un contexte contraignant tel que l'aérospatiale présentant notamment de strictes exigences relatives à la sécurité, tout en assurant l'efficacité de l'échangeur de chaleur au sein duquel il sont incorporés.

Ces différentes spécifications peuvent être exprimées sous la forme de critères que doivent vérifier certains paramètres caractéristiques du fluide :

- Concernant l'impact sur la santé et l'environnement, il importe que le fluide soit non toxique.
- Afin de garantir la sécurité pour une utilisation dans un aéronef par exemple, il est impératif que le fluide soit faiblement inflammable (catégorie 3 selon la classification européenne), ce qui correspond à un point d'éclair PE tel que $23^{\circ}\text{C} \leq \text{PE} < 60^{\circ}\text{C}$, ou ininflammable (catégorie 4), c'est-à-dire ayant un PE supérieur ou égal à 60°C .
- Dans le domaine aérospatial, il est indispensable que la température de fusion du fluide soit inférieure à -55°C .

- Le fluide peut être considéré comme ayant une bonne volatilité si sa température d'ébullition est inférieure à 100°C.
- Pour ce qui est des performances thermiques, le fluide doit pouvoir emmagasiner une importante quantité de chaleur, ce qui se traduit par une enthalpie de vaporisation supérieure à 500 kJ/kg.

Ces critères sont repris dans le tableau 1, dans lequel figurent également les caractéristiques des fluides réfrigérants actuellement utilisés dans le domaine de l'aérospatiale (acétone, éthanol, méthanol, ammoniac, dioxyde de carbone, et eau), ainsi que celles de constituants de fluides réfrigérants commerciaux tels que le propylène-glycol que l'on retrouve dans certains produits JEFFCOOL® de Huntsman, ou l'éthoxynonafluorobutane, un hydrofluoroéther (HFE) commercialisé sous le nom de 3M™ Novec™ 7100. Les valeurs qui ne satisfont pas aux spécifications sont en gras et en italique.

Critère	Toxicité	PE (en °C)	T_f (en °C)	T_{éb} (en °C)	ΔH_{vap} (kJ/kg)
	Non	≥ 23	< -55	< 100	> 500
Acétone	Non	-20	-95	57	501
Ethanol	Non	13	-114	78	837
Méthanol	Oui	11	-97	64	1098
Ammoniac	Oui	132	-78	-33	1371
Dioxyde de carbone	Non	Aucun	-78	-57	400
Eau	Non	Aucun	0	100	2255
Propylène-glycol	Non	107	-60	187	736
HFE 3M Novec 7100	Non	aucun	-138	76	126

Comme cela a déjà été indiqué, aucun composé pur connu ne satisfait à la totalité des critères imposés par le cahier des charges auquel l'invention se propose de répondre.

En revanche, un mélange comprenant de l'eau et au moins un antigel non toxique bien choisi peut avoir une température de fusion inférieure à 0°C, tout en bénéficiant de l'importante capacité calorifique de l'eau, qui agit en outre en tant que retardateur de flamme.

Par ailleurs, si ledit mélange réfrigérant est un azéotrope ou un quasi-azéotrope, son comportement est similaire à celui d'un fluide pur, ce qui permet de limiter le phénomène de vaporisation partielle du mélange qui nuirait à l'efficacité de l'échangeur thermique qui l'incorporerait.

Le demandeur a résolu ce problème technique par la mise au point de nouveaux mélanges azéotropiques ou quasi-azéotropiques qui vérifient l'ensemble des critères précédemment énumérés pour un fluide réfrigérant qui soit notamment susceptible d'application dans le domaine de l'aérospatiale.

Un objet de la présente invention consiste donc en un mélange réfrigérant comprenant de l'eau et l'un au moins des composés choisis parmi le 1-méthoxy-2-propanol et le 1-éthoxy-2-propanol dans les proportions de l'azéotrope correspondant ou dans des proportions quasi-azéotropiques.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'un tel mélange comme fluide caloporteur, notamment dans un échangeur de chaleur pour une application aérospatiale.

Un objet additionnel de la présente invention a trait à un dispositif d'échange de chaleur comprenant comme fluide caloporteur un mélange selon l'invention.

De surcroît, un tel dispositif peut être intégré au sein d'un aéronef ou d'un astronef, ce qui constitue un autre objet de l'invention.

Enfin, un dernier objet est relatif à un procédé d'obtention d'un mélange de l'invention par distillation fractionnée.

La figure 1 représente le spectre RMN 1H de l'azéotrope binaire constitué de 1-méthoxy-2-propanol et d'eau dans le DMSO deutéré.

La figure 2 correspond quant à elle au spectre RMN 1H de l'azéotrope ternaire constitué de 1-méthoxy-2-propanol, de 1-éthoxy-2-propanol et d'eau dans le DMSO deutéré.

La toxicité d'un composé peut être quantifiée grâce à sa « dose létale médiane » ou « DL50 », qui correspond à la dose dudit composé qui lorsqu'elle est administrée, par voie orale par exemple, entraîne la mort de 50 % d'une population animale donnée. Elle est exprimée en mg de substance active par kg d'animal. Au sens de la présente invention, un fluide est non toxique si sa DL₅₀ orale est supérieure à 500 mg/kg.

Au sens de la présente invention, on entend par « PE » ou « point d'éclair » la température minimale exprimée en degré Celsius à laquelle une substance combustible émet des vapeurs en concentration suffisante pour former avec l'air ambiant un mélange gazeux qui s'enflamme au contact d'une flamme ou d'un point chaud, mais insuffisante pour que la combustion se propage d'elle-même en l'absence de la flamme dite pilote. Selon le règlement (CE) N° 1272/2008, du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, un fluide ayant un PE tel que $23^{\circ}\text{C} \leq \text{PE} < 60^{\circ}\text{C}$ appartient à la catégorie 3 « faiblement inflammable », la catégorie 4 « ininflammable » correspondant à un PE supérieur ou égal à 60°C .

Par « antigel », on entend au sens de la présente invention un composé qui, lorsqu'il est mélangé à l'eau, abaisse la température de fusion de cette dernière.

Au sens de la présente invention, un « retardateur de flamme » est une substance qui a pour fonction de diminuer le point éclair d'un autre composé.

Par « volatilité relative » de deux constituants i et j, on entend au sens de la présentation le rapport $\alpha_{i,j}$ défini selon l'expression suivante :

$$\alpha_{i,j} = \frac{\frac{y_i}{x_i}}{\frac{y_j}{x_j}}$$

où y_i et y_j correspondent respectivement aux fractions molaires des composés i et j dans la phase vapeur, et x_i et x_j correspondent respectivement aux fractions molaires des composés i et j dans la phase liquide.

Au sens de la présente invention, un « quasi-azéotrope » est un mélange
5 de deux composés ou plus qui présente des caractéristiques proches de celles d'un azéotrope. En particulier, au sein d'un mélange quasi-azéotropique les volatilités relatives des constituants de l'azéotrope pris deux à deux sont comprises entre 0,85 et 1,15.

La présente invention concerne en premier lieu un mélange réfrigérant
10 comprenant de l'eau et l'un au moins des composés choisis parmi le 1-méthoxy-2-propanol et le 1-éthoxy-2-propanol dans les proportions de l'azéotrope correspondant ou dans des proportions quasi-azéotropiques.

De manière préférée, le mélange réfrigérant comprend de l'eau, du
1-éthoxy-2-propanol et optionnellement du 1-méthoxy-2-propanol dans les
15 proportions de l'azéotrope correspondant ou dans des proportions quasi-azéotropiques.

Le tableau 2 reprend le cahier des charges que doivent respecter les
mélanges de l'invention, et indique les caractéristiques des antigels selon
l'invention en regard de celles de l'eau, ce qui permet de faire apparaître la
20 possible complémentarité de l'eau avec l'un et/ou l'autre dans antigels que sont le 1-méthoxy-2-propanol et le 1-éthoxy-2-propanol au sein d'un mélange susmentionné.

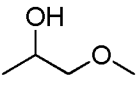
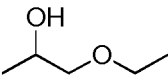
Critère	Toxicité	PE (en °C)	T_f (en °C)	T_{éb} (en °C)	ΔH_{vap} (kJ/kg)
	Non	≥ 23	< -55	< 100	> 500
Eau	Non	Aucun	0	100	2255
1-méthoxy-2-propanol 	Non	34	-97	118	461
1-éthoxy-2-propanol 	Non	42	-100	132	308

Tableau 2 : Caractéristiques de l'eau et des antigels de l'invention

Les deux azéotropes binaires (1-méthoxy-2-propanol / eau et 1-éthoxy-2-propanol / eau), de même que l'azéotrope ternaire constitué de ces trois composés peuvent être préparés par les méthodes classiques bien connues de l'homme du métier, en particulier par distillation fractionnée à partir des mélanges correspondants initialement riches en eau. Pour un azéotrope donné, le mélange obtenu après une première distillation est redistillé. La température azéotrope, ou température d'ébullition de l'azéotrope est alors mesurée comme étant la température de la vapeur en tête de la colonne de distillation. La composition de l'azéotrope en eau peut être déterminée avec une bonne précision par la méthode de Karl Fisher, tandis que les proportions des autres constituants peuvent être analysées par calorimétrie différentielle à balayage. L'azéotrope peut alors être préparé dans les proportions précédemment déterminées, et une nouvelle distillation plus précise peut être effectuée à ladite température azéotrope à pression donnée. La composition de l'azéotrope ainsi préparé est ensuite plus précisément déterminée grâce à une analyse par RMN 1H. Il est à noter que la précision de cette caractérisation est de 1 %.

La température de fusion, de même que l'enthalpie de vaporisation d'un azéotrope donné sont obtenues à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage.

Pour ce qui est du PE, il est déterminé par la méthode TAG ASTM D56 bien connue de l'homme du métier.

Un autre objet de l'invention est donc la préparation d'un mélange selon elle par distillation fractionnée.

5 En particulier, l'invention a trait au procédé d'obtention d'un mélange comprenant de l'eau, du 1-éthoxy-2-propanol et optionnellement du 1-méthoxy-2-propanol dans les proportions de l'azéotrope correspondant ou dans des proportions quasi-azéotropiques par distillation fractionnée d'un mélange
10 comprenant de l'eau, du 1-éthoxy-2-propanol et optionnellement du 1-méthoxy-2-propanol.

De manière préférée, il s'agit du procédé d'obtention du mélange ternaire dans les proportions de l'azéotrope correspondant ou dans des proportions quasi-azéotropiques par distillation fractionnée d'un mélange comprenant de l'eau, du 1-éthoxy-2-propanol et du 1-méthoxy-2-propanol.

15

La caractérisation complète des trois azéotropes de l'invention à la pression atmosphérique figure dans le tableau 3.

Critère	PE (en °C)	T_f (en °C)	T_{éb} (en °C)	ΔH_{vap} (kJ/kg)	Composition (% du poids total du mélange)
	≥ 23	< -55	< 100	> 500	
Azéotrope binaire 1-méthoxy-2-propanol / eau	56	-80	97	1100	1-méthoxy-2-propanol : 65 %
Azéotrope binaire 1-éthoxy-2-propanol / eau	48	-80	97	1136	1-éthoxy-2-propanol : 50 %
Azéotrope ternaire 1-méthoxy-2-propanol / eau / 1-éthoxy-2-propanol	60	-80	97	1195	1-méthoxy-2-propanol : 41 % 1-éthoxy-2-propanol : 28 %

Tableau 3 : Caractérisation des mélanges azéotropiques de l'invention à la pression atmosphérique

Les compositions indiquées dans le tableau 3 correspondent à celles des mélanges azéotropiques. Or, l'invention concerne également des mélanges quasi-azéotropiques, c'est-à-dire, selon elle, des mélanges pour lesquels les volatilités relatives des constituants de l'azéotrope pris deux à deux sont comprises entre 0,85 et 1,15.

Il a été déterminé à l'aide du modèle thermodynamique prédictif UNIFAC ORIGINAL [A. Fredenslund, J. Gmehling, M.L. Michelsen, P. Rasmussen, J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Process Des Dev.* 16 (1977) 450-462] que les mélanges de l'invention ont un comportement quasi-azéotropique lorsque le pourcentage massique d'un constituant k, noté w_k , appartient à une plage de

valeurs centrée sur celle du pourcentage massique dudit constituant au sein du mélange azéotrope, notée $(w_a)_k$, et est tel que $(w_a)_k - 4 \% \leq w_k \leq (w_a)_k + 4 \%$.

Avantageusement, un mélange réfrigérant selon l'invention peut donc être constitué d'eau et de 1-méthoxy-2-propanol, le 1-méthoxy-2-propanol
5 représentant entre 61 et 69 %, de préférence entre 64 et 66 %, et de manière encore plus préférée 65 % du poids total du mélange binaire à la pression atmosphérique.

Un autre mélange particulier de l'invention est constitué d'eau et de 1-éthoxy-2-propanol, le 1-éthoxy-2-propanol représentant entre 46 et 54 %, de
10 préférence entre 49 et 51 %, et de manière encore plus préférée 50 % du poids total du mélange binaire à la pression atmosphérique.

Ces deux mélanges sont faiblement inflammables (catégorie 3).

De manière encore plus avantageuse, un mélange ininflammable (catégorie 4) selon l'invention est constitué d'eau, de 1-méthoxy-2-propanol et de
15 1-éthoxy-2-propanol, et comprend entre 37 et 45 %, de préférence entre 64 et 66 %, et de manière encore plus préférée 41 % en poids de 1-méthoxy-2-propanol, entre 24 et 32 %, de préférence entre 27 et 29 %, et de manière encore plus préférée 28 % en poids de 1-éthoxy-2-propanol et entre 27 et 35 %, de préférence entre 30 et 32 %, et de manière encore plus préférée 31 % en poids
20 d'eau par rapport au poids total du mélange ternaire à la pression atmosphérique.

Il est entendu que la présente invention ne se limite pas aux mélanges susmentionnés considérés à la pression atmosphérique, et que la protection conférée par ce titre s'étend également à ces mélanges sous d'autres conditions de pression. Il est de surcroît évident pour l'homme du métier que la composition
25 et la température d'ébullition d'un mélange azéotrope ou quasi-azéotrope donné dépendent de la pression.

A titre indicatif, la composition et la température d'ébullition de deux des mélanges azéotropiques de l'invention à la pression de 0,5 atm figurent dans le tableau 4 ci-dessous.

Azéotrope	T_{éb} (en °C)	Composition (% du poids total du mélange)
1-méthoxy-2-propanol eau	80	65 35
1-méthoxy-2-propanol 1-éthoxy-2-propanol eau	80	43 26 31

Tableau 4 : Caractérisation de deux des mélanges azéotropiques de l'invention à la pression de 0,5 atm

La présente invention porte en outre sur l'utilisation d'un mélange selon
5 elle comme fluide caloporteur, avantageusement dans un échangeur de chaleur, tel qu'un échangeur diphasique.

De manière préférée, ladite utilisation est envisagée pour une application aérospatiale.

10 En particulier, ledit échangeur de chaleur peut consister en une boucle diphasique à pompage capillaire ou mécanique.

Il peut s'agir d'un échangeur diphasique à pompage capillaire, comme les caloduc, CPL, LHP et thermosyphon, bien connus de l'homme du métier, ou d'une boucle diphasique à pompage mécanique.

15 L'invention concerne également un dispositif d'échange de chaleur comprenant comme fluide caloporteur un mélange selon l'invention.

Ledit dispositif d'échange de chaleur peut notamment consister en un échangeur diphasique à pompage capillaire ou une boucle diphasique à pompage mécanique.

20 Enfin, un dernier objet de l'invention est un aéronef tel qu'un avion, ou un astronef tel qu'un satellite, une fusée, sonde, capsule, station ou navette spatiales, qui intègre un dispositif d'échange de chaleur selon l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Mélange réfrigérant comprenant de l'eau, du 1-éthoxy-2-propanol et optionnellement du 1-méthoxy-2-propanol dans les proportions de l'azéotrope
5 correspondant ou dans des proportions quasi-azéotropiques.
2. Mélange réfrigérant selon la revendication 1, constitué d'eau et de 1-éthoxy-2-propanol, dans lequel le 1-éthoxy-2-propanol représente entre 46 et 54 %, de préférence entre 49 et 51 %, et de manière encore plus préférée 50 %
10 du poids total du mélange binaire à la pression atmosphérique.
3. Mélange réfrigérant selon la revendication 1, constitué d'eau, de 1-méthoxy-2-propanol et de 1-éthoxy-2-propanol, comprenant :
- entre 37 et 45 %, de préférence entre 64 et 66 %, et de manière encore plus préférée 41% en poids de 1-méthoxy-2-propanol,
15
 - entre 24 et 32 %, de préférence entre 27 et 29 %, et de manière encore plus préférée 28% en poids de 1-éthoxy-2-propanol, et
 - entre 27 et 35 %, de préférence entre 30 et 32 %, et de manière encore plus préférée 31 % en poids d'eau par rapport au poids total du mélange
20 ternaire à la pression atmosphérique.
4. Procédé d'obtention d'un mélange selon l'une des revendications 1 à 3 par distillation fractionnée d'un mélange comprenant de l'eau, du 1-éthoxy-2-propanol et optionnellement du 1-méthoxy-2-propanol.
25
5. Utilisation d'un mélange selon l'une des revendications 1 à 3 comme fluide caloporteur.
6. Utilisation selon la revendication 5 dans un échangeur de chaleur pour une
30 application aérospatiale.

7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce que ledit échangeur de chaleur est une boucle diphasique à pompage capillaire ou mécanique.
8. Dispositif d'échange de chaleur comprenant un fluide caloporteur, caractérisé en ce que ledit fluide caloporteur est un mélange selon l'une des revendications 1 à 3.
9. Dispositif d'échange de chaleur selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit dispositif d'échange de chaleur est une boucle diphasique à pompage capillaire ou mécanique.
10. Aéronef ou astronef équipé d'un dispositif d'échange de chaleur selon l'une des revendications 8 ou 9.

1 / 2

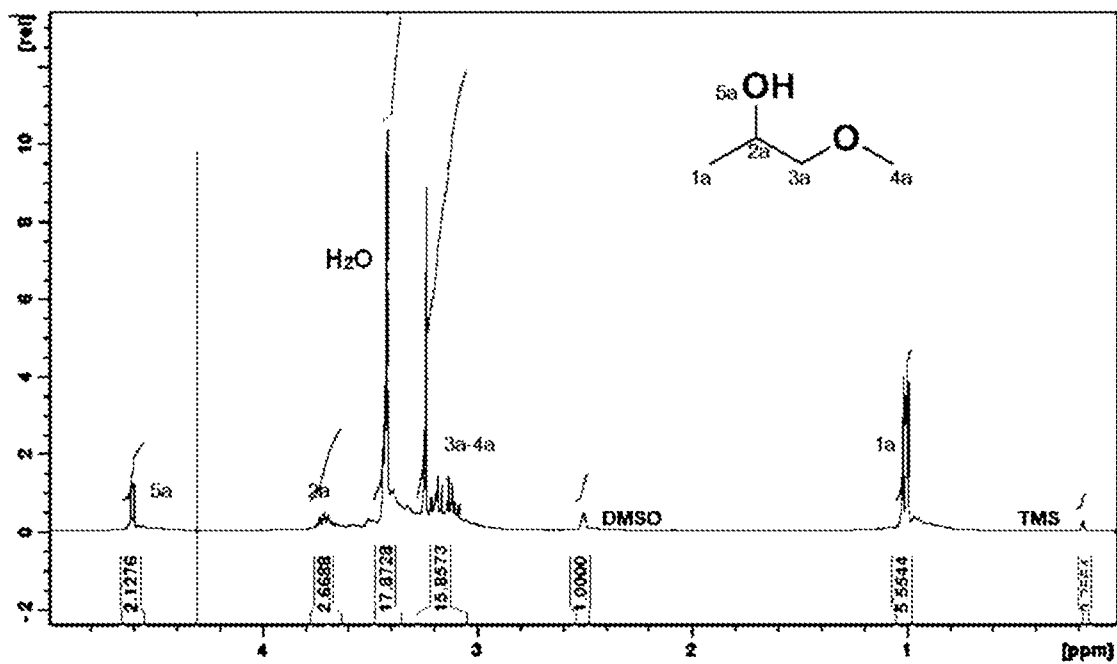


Fig. 1.

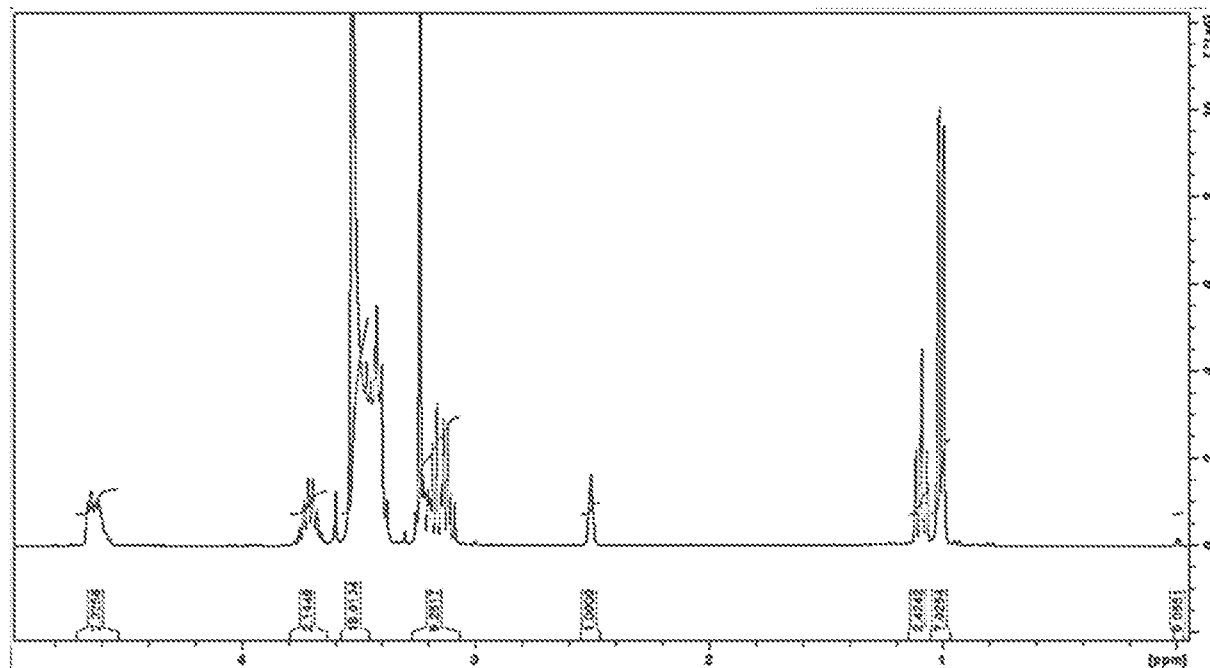


Fig. 2.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09K5/04
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C09K
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	FR 2 246 728 A1 (DOW CHEMICAL CO [US]) 2 May 1975 (1975-05-02) page 1, lines 1-7,21-40 page 2, lines 8-14 tables I,II claim 2 ----- -/--	1,5,8 2-4,6,7, 9,10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 24 August 2017	Date of mailing of the international search report 31/08/2017
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Puetz, Christine
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051562

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>KHOSHSIMA ALI ET AL: "Vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium calculations in mixtures containing non-ionic glycol ether surfactant using PHSC equation", FLUID PHASE EQUILIBRIA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 377, 6 June 2014 (2014-06-06), pages 16-26, XP029013229, ISSN: 0378-3812, DOI: 10.1016/J.FLUID.2014.05.041 page 20 - page 21 tables 1,3</p>	1,5,8
A	<p>FR 2 333 120 A1 (MASCHF AUGSBURG NUERNBERG AG [DE]) 24 June 1977 (1977-06-24) page 1, lines 1-4 page 2, lines 7-31 page 4, lines 1-20 claim 2</p>	1-3,8
A	<p>US 2005/258026 A1 (BASSLER PETER [DE] ET AL) 24 November 2005 (2005-11-24) paragraphs [0001], [0116]; figures</p>	1,4
A	<p>TOCHIGI ET AL: "Isobaric vapor-liquid equilibria for water+propylene glycol monomethyl ether (PGME), water+propyleneglycol monomethyl ether acetate (PGMEA), and PGME+PGMEA at reduced pressures", FLUID PHASE EQUILIBRIA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 260, no. 1, 29 August 2007 (2007-08-29), pages 65-69, XP022219037, ISSN: 0378-3812, DOI: 10.1016/J.FLUID.2007.06.006 section 3.1 figure 1; table 5</p>	1
A	<p>US 2010/129618 A1 (SUWA MITSUHITO [JP]) 27 May 2010 (2010-05-27) synthesis examples 17,19</p>	1,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2017/051562

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR 2246728	A1	02-05-1975	AU 7393474 A	08-04-1976
			CA 1039045 A	26-09-1978
			DE 2447300 A1	17-04-1975
			FR 2246728 A1	02-05-1975
			GB 1481333 A	27-07-1977
			IT 1021700 B	20-02-1978
			JP S5077741 A	25-06-1975
			SE 7412504 A	07-04-1975
			US 3935115 A	27-01-1976

FR 2333120	A1	24-06-1977	FR 2333120 A1	24-06-1977
			GB 1523989 A	06-09-1978
			IT 1064500 B	18-02-1985
			JP S5268083 A	06-06-1977
			NL 7613168 A	01-06-1977

US 2005258026	A1	24-11-2005	AT 319697 T	15-03-2006
			AU 2003251441 A1	09-02-2004
			CA 2493271 A1	29-01-2004
			CN 1678599 A	05-10-2005
			DE 10233388 A1	12-02-2004
			EP 1527055 A1	04-05-2005
			MX 276951 B	29-06-2010
			MY 134371 A	31-12-2007
			US 2005258026 A1	24-11-2005
			WO 2004009566 A1	29-01-2004
			ZA 200500602 B	30-08-2006

US 2010129618	A1	27-05-2010	CN 101542394 A	23-09-2009
			JP 5034901 B2	26-09-2012
			JP 2009015285 A	22-01-2009
			KR 20090084872 A	05-08-2009
			TW 200836011 A	01-09-2008
			US 2010129618 A1	27-05-2010
			WO 2008065944 A1	05-06-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051562

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09K5/04 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y A	FR 2 246 728 A1 (DOW CHEMICAL CO [US]) 2 mai 1975 (1975-05-02) page 1, lignes 1-7,21-40 page 2, lignes 8-14 tableaux I,II revendication 2 ----- -/--	1,5,8 2-4,6,7, 9,10
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 24 août 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 31/08/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Puetz, Christine

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>KHOSHSIMA ALI ET AL: "Vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium calculations in mixtures containing non-ionic glycol ether surfactant using PHSC equation", FLUID PHASE EQUILIBRIA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 377, 6 juin 2014 (2014-06-06), pages 16-26, XP029013229, ISSN: 0378-3812, DOI: 10.1016/J.FLUID.2014.05.041 page 20 - page 21 tableaux 1,3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,5,8
A	<p>FR 2 333 120 A1 (MASCHF AUGSBURG NUERNBERG AG [DE]) 24 juin 1977 (1977-06-24) page 1, lignes 1-4 page 2, lignes 7-31 page 4, lignes 1-20 revendication 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-3,8
A	<p>US 2005/258026 A1 (BASSLER PETER [DE] ET AL) 24 novembre 2005 (2005-11-24) alinéas [0001], [0116]; figures</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,4
A	<p>TOCHIGI ET AL: "Isobaric vapor-liquid equilibria for water+propylene glycol monomethyl ether (PGME), water+propyleneglycol monomethyl ether acetate (PGMEA), and PGME+PGMEA at reduced pressures", FLUID PHASE EQUILIBRIA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 260, no. 1, 29 août 2007 (2007-08-29), pages 65-69, XP022219037, ISSN: 0378-3812, DOI: 10.1016/J.FLUID.2007.06.006 section 3.1 figure 1; tableau 5</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1
A	<p>US 2010/129618 A1 (SUWA MITSUHITO [JP]) 27 mai 2010 (2010-05-27) synthesis examples 17,19</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,4

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051562

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2246728	A1	02-05-1975	AU	7393474 A	08-04-1976
			CA	1039045 A	26-09-1978
			DE	2447300 A1	17-04-1975
			FR	2246728 A1	02-05-1975
			GB	1481333 A	27-07-1977
			IT	1021700 B	20-02-1978
			JP	S5077741 A	25-06-1975
			SE	7412504 A	07-04-1975
			US	3935115 A	27-01-1976

FR 2333120	A1	24-06-1977	FR	2333120 A1	24-06-1977
			GB	1523989 A	06-09-1978
			IT	1064500 B	18-02-1985
			JP	S5268083 A	06-06-1977
			NL	7613168 A	01-06-1977

US 2005258026	A1	24-11-2005	AT	319697 T	15-03-2006
			AU	2003251441 A1	09-02-2004
			CA	2493271 A1	29-01-2004
			CN	1678599 A	05-10-2005
			DE	10233388 A1	12-02-2004
			EP	1527055 A1	04-05-2005
			MX	276951 B	29-06-2010
			MY	134371 A	31-12-2007
			US	2005258026 A1	24-11-2005
			WO	2004009566 A1	29-01-2004
			ZA	200500602 B	30-08-2006

US 2010129618	A1	27-05-2010	CN	101542394 A	23-09-2009
			JP	5034901 B2	26-09-2012
			JP	2009015285 A	22-01-2009
			KR	20090084872 A	05-08-2009
			TW	200836011 A	01-09-2008
			US	2010129618 A1	27-05-2010
			WO	2008065944 A1	05-06-2008
