



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/24032>

Official URL:

<https://patentscope.wipo.int/search/fr/detail.jsf?docId=WO2017216492&redirectedID=true>

To cite this version:

Application filed by Safran Electrical & Power, Centre National De La Recherche Scientifique (Cnrs), Institut National Polytechnique, Universite Des Sciences Et Technologies De Lille, Ecole Nationale Superieure De Chimie De Lille *Non-flammable or low-flammability cooling mixtures, characterised by low relative volatility for two-phase heat-exchange systems.* (2017) WO2017216492A1.

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 2017/216492 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/FR2017/051559

(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 :
1655577 16 juin 2016 (16.06.2016) FR

(71) Déposants : SAFRAN ELECTRICAL & POWER
[FR/FR] ; Parc d'activité d'Andromède 1 Rue Louis Blé-
riot 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). UNI-
VERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE
LILLE [FR/FR] ; 59650 VILLENEUVE D'ASCQ (FR).
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE
LILLE [FR/FR] ; AVENUE MENDELEIEV, 59650 VIL-
LENEUVE D'ASCQ (FR).

(72) Inventeurs : DELALANDRE, Nicolas ; 36 rue Raymond
Grimaud, A l'attention de François Gogé, 31700 BLA-
GNAC (FR). JOOSSEN, Benjamin Roland Stanislas ; 14
Résidence Eugène Roland, 62500 TATINGHEM (FR). AU-
BRY, Jean-Marie ; 13 rue Casimir Beugnet, 62590 OI-
GNIES (FR). GERBAUD, Vincent ; 201 chemin de peou-
liayres, 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).

(54) Title: NON-FLAMMABLE OR LOW-FLAMMABILITY COOLING MIXTURES, CHARACTERISED BY LOW RELATIVE VOLATILITY FOR TWO-PHASE HEAT-EXCHANGE SYSTEMS

(54) Titre : MÉLANGES RÉFRIGÉRANTS FAIBLEMENT INFLAMMABLES OU ININFLAMMABLES CARACTÉRISÉS PAR UNE FAIBLE VOLATILITE RELATIVE POUR LES SYSTÈMES D'ÉCHANGE THERMIQUE DIPHASIQUE

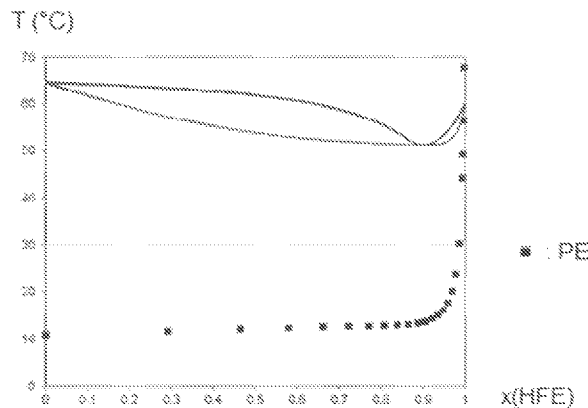


Fig. 1.

(57) Abstract: The present invention relates to a cooling mixture comprising a fluorinated compound and a non-fluorinated compound, wherein the fluorinated compound is a hydrofluoroether and the non-fluorinated compound includes a carbonyl function, which has a flash point no lower than 23 °C and which is characterised by having low relative volatility. The present invention likewise relates to the use of such a mixture as a coolant in a heat-exchange device.

(57) Abrégé : La présente invention a trait à un mélange réfrigérant comprenant un composé fluoré et un composé non fluoré, dans lequel le composé fluoré est un hydrofluoroéther et le composé non fluoré comporte une fonction carbonyle, qui présente un point d'éclair supérieur ou égal à 23°C et qui est caractérisé par une faible volatilité relative. La présente invention concerne également l'utilisation d'un tel mélange comme fluide caloporteur dans un dispositif d'échange de chaleur.



WO 2017/216492 A1

(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), eurasienn (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))

MELANGES REFRIGERANTS FAIBLEMENT INFLAMMABLES OU
ININFLAMMABLES CARACTERISES PAR UNE FAIBLE VOLATILITE
RELATIVE POUR LES SYSTEMES D'ECHANGE THERMIQUE DIPHASIQUE

5

La présente invention concerne le domaine des fluides caloporteurs pour échangeurs de chaleur, tels que des échangeurs diphasiques à pompage capillaire ou mécanique.

Le choix du fluide caloporteur pour un échangeur de chaleur diphasique est de la plus haute importance. En effet, le principe de fonctionnement d'un système d'échange thermique diphasique est fondé sur l'évaporation et la condensation d'un fluide dit caloporteur, en cela qu'il permet les échanges de chaleur. Aussi, la performance du dispositif ainsi que son adéquation à un environnement donné dépendent largement des propriétés du fluide. Dans le cas des échangeurs diphasiques à pompage capillaire par exemple, la mise en mouvement du fluide est directement impactée par sa mouillabilité avec la structure poreuse de l'échangeur.

Les fluides réfrigérants couramment employés dans les systèmes de refroidissement diphasiques sont principalement des corps purs, à savoir l'ammoniac, le méthanol, l'acétone, et l'éthanol. Or, leur utilisation s'avère particulièrement dangereuse, dans la mesure où les deux premiers sont toxiques (la dose létale médiane, DL₅₀, de l'ammoniac n'est que de 350 mg/kg), tandis que les deux autres sont très inflammables (les points d'éclair, notés PE, de l'acétone et de l'éthanol sont respectivement de -20°C et 13°C).

Outre les exigences relatives à la sécurité, 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 conductivité thermique favorisent les échanges thermiques et permettent ainsi de concevoir des échangeurs de chaleur plus compacts et moins lourds, ce qui constitue un avantage indéniable pour des applications dans le domaine des transports (auto, avion, train) notamment.

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 critères que doit vérifier un bon fluide caloporteur. Néanmoins, sa température de fusion (T_f ci-après) est beaucoup trop élevée, ce qui restreint drastiquement ses potentielles applications. En effet, l'eau gèle à 0°C, tandis qu'un fluide doit exister à l'état liquide à des températures inférieures afin de pouvoir envisager son utilisation au sein d'un système de refroidissement faisant partie intégrante d'un véhicule de transport par exemple. Il importe donc que le fluide caloporteur présente une température de fusion suffisamment basse, tout en ayant une température d'ébullition ($T_{éb}$) compatible avec les conditions d'usage souhaitées. Il est notamment nécessaire que le fluide ait une bonne volatilité, ce qui se traduit par une température d'ébullition modérée (typiquement $T_{éb}$ inférieure à 120°C sous une pression de 1 atm) à la pression d'utilisation.

Par conséquent, le nombre de caractéristiques que doit comporter un fluide caloporteur est tel qu'il est difficile de trouver un composé pur qui soit pleinement satisfaisant. De ce fait, le recours à des mélanges s'impose, de façon à pallier les insuffisances d'un fluide pur relativement à une ou plusieurs spécifications.

Ainsi, des mélanges d'eau et d'éthylène glycol sont fréquemment employés dans les systèmes de refroidissement industriels, notamment au sein des radiateurs de véhicules de transport, et ce malgré la toxicité aiguë de l'éthylène glycol, qui fait office d'antigel dans le mélange.

Néanmoins, les mélanges présentent un inconvénient majeur dans la perspective d'une utilisation dans un système d'échange thermique diphasique qui est lié à leur nature même. En effet, lorsqu'un mélange s'évapore, les phases vapeur et liquide en équilibre ont de manière générale des compositions différentes, ce qui peut conduire à des phénomènes de vaporisation ou de condensation partielles, dont il résulte une dégradation des performances thermiques de l'échangeur de chaleur au sein duquel est incorporé ledit mélange.

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. De ce fait, un changement d'état liquide – vapeur à pression constante 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 la société 3M notamment.

Elle a été la première à développer des solvants comprenant des hydrofluoroéthers (HFE) pour diverses applications industrielles, telles que le dégraissage à la vapeur, le nettoyage à froid et les systèmes de refroidissement fondés sur l'utilisation d'un fluide caloporteur. Ces composés ont été proposés en remplacement des hydrofluorocarbures (HFC), qui constituaient eux-mêmes une alternative aux chlorofluorocarbures (CFC) et hydrochlorofluorocarbures (HCFC), largement utilisés par le passé en tant que fluides de réfrigération et propulseurs d'aérosols. Si les HFC ne dégradent pas directement l'ozone stratosphérique contrairement à leurs analogues chlorés, ils font néanmoins partie de la liste des principaux gaz à effet de serre du protocole de Kyoto, du fait de leur contribution au réchauffement climatique quantifiée par un potentiel de réchauffement global (PRG) très élevé.

Des solvants de nouvelle génération comportant un ou plusieurs HFE sont commercialisés par la société 3M comme fluides réfrigérants dans le domaine de l'électronique, mais aussi pour des systèmes de réfrigérations domestiques et industriels tels que les réfrigérateurs, les pompes à chaleur, les climatisations, ainsi que pour la gestion thermique des réacteurs chimiques.

La gamme de fluides caloporteurs 3M™ Novec™ présente de nombreux avantages. Tout d'abord, ils ne constituent pas un danger pour l'homme ou l'environnement, dans la mesure où ils sont ininflammables et non toxiques, ne causent pas de détérioration de la couche d'ozone, et ont un PRG très faible qui s'explique par une durée de vie dans l'atmosphère réduite. En outre, leurs températures de fusion sont extrêmement basses, et selon l'HFE employé, la température d'ébullition peut être très différente, ce qui permet d'envisager des utilisations dans des conditions variées. Ceci étant, ces produits commerciaux

ont une enthalpie de vaporisation inférieure à 150 kJ/kg, ce qui est trop faible pour qu'ils puissent être considérés comme efficaces du point de vue des échanges thermiques. Le tableau 1 ci-dessous récapitule les caractéristiques physico-chimiques de certains HFE de la gamme 3M™ Novec™.

5

3M™ Novec™	PRG	PE (°C)	T _f (°C)	T _{éb} (°C)	ΔH _{vap} (kJ/kg)
HFE 7000 1-méthoxyheptafluoropropane	370	Aucun	-122	34	142
HFE 7100 1-méthoxynonafluorobutane	320	Aucun	-135	61	112
HFE 7200 1-éthoxynonafluorobutane	55	Aucun	-138	76	119
HFE 7300 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-décafluoro- 3-méthoxy-2- trifluorométhylpentane	200	Aucun	-38	98	102
HFE 7500 2-trifluorométhyl- 3-éthoxydodécafluorohexane	210	Aucun	-110	128	88

Tableau 1 : Propriétés des fluides réfrigérants de la gamme 3M™ Novec™

Le fait de mélanger un HFE et un solvant organique non toxique ayant une bonne capacité calorifique peut permettre de pallier les insuffisances du composé fluoré en termes de performances thermiques. En effet, le mélange bénéficie de l'enthalpie de vaporisation d'un solvant organique bien choisi, tandis que le HFE agit en tant que retardateur de flamme et abaisse le point d'éclair du solvant afin de satisfaire à de strictes exigences relatives à la sécurité. Ainsi, il est souhaitable que le mélange 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 .

Des compositions azéotropiques contenant le HFE 3M™ Novec™ 7100, qui correspond en réalité à deux isomères inséparables (le 1-méthoxyperfluorobutane et le 1-méthoxynonafluoroisobutane), en mélange avec différents solvants organiques ont été brevetées par la société 3M (EP 0 828 815 B1 et US 005827812 A). Les solvants organiques employés consistent essentiellement en des alcools, des éthers, des composés chlorés, et des fluoro-alcools. Le tableau 2 ci-dessous indique la composition et la température de certains azéotropes proposés dans le brevet européen précédemment mentionné, ainsi que leur caractère inflammable, ou non (PE supérieur à 60°C).

Solvant	azéotrope		
	T _{éb} (°C)	Fraction massique en HFE	Inflammable ?
Méthanol	45,8	0,896	Oui
Ethanol	52	0,934	Oui
Propanol	56,2	0,974	Non
Iso-butanol	58,3	0,988	Non
Tert-butanol	55,8	0,938	Non
Hexafluoro-Propan-2-ol	52,5	0,575	Non

Tableau 2 : Azéotropes décrits dans le brevet EP 0828815B1

La quasi-totalité des mélanges azéotropiques ininflammables proposés dans le brevet ont une fraction massique (notée x ci-après) en HFE supérieure à 0,9. Il en résulte une enthalpie de vaporisation proche de celle du HFE, qui est par conséquent insatisfaisante.

La demanderesse a calculé les équilibres liquide-vapeur des différents mélanges selon ledit brevet à l'aide du modèle thermodynamique UNIFAC ORIGINAL (Fredenslund et al., *AjChE J.* Vol. 21 1975).

Le diagramme obtenu pour le mélange avec le méthanol (figure 1) met en évidence un inconvénient majeur caractéristique des azéotropes HFE – alcools. En effet, lorsque la composition du mélange s'éloigne légèrement de celle de l'azéotrope, la volatilité relative devient rapidement supérieure à 1,5, si bien que les phases vapeur et liquide ont des compositions sensiblement différentes, ce qui entraîne le phénomène de vaporisation partielle du mélange qui nuit à l'efficacité de l'échangeur thermique qui l'incorporerait. En pratique, la variation de la composition du mélange par rapport au point azéotropique peut résulter d'une simple et faible variation de pression au sein du dispositif.

Le diagramme binaire du mélange breveté le plus prometteur du point de vue de la performance thermique, en cela que la fraction massique en HFE de l'azéotrope est seulement de 0,575, présente une allure radicalement différente (figure 2). En effet, il est à noter que la volatilité relative du mélange constitué de HFE 3M™ Novec™ 7100 (0,35 % de 1-méthoxyperfluorobutane, 0,65 % de 1-méthoxynonafluoroisobutane en poids par rapport au poids total) et d'hexafluoropropan-2-ol est proche de l'unité quelle que soit la composition du mélange, ce qui permet d'éviter le phénomène de vaporisation partielle.

La présente invention a donc pour but de proposer de nouveaux mélanges réfrigérants non-toxiques et respectueux de l'environnement, qui peuvent être utilisés dans des conditions variées sans déroger aux exigences en matière de sécurité, tout en assurant l'efficacité de l'échangeur de chaleur au sein duquel ils sont incorporés.

Cette dernière spécification peut être exprimée sous la forme de deux critères que doivent vérifier les mélanges de l'invention :

- le mélange peut emmagasiner une importante quantité de chaleur, ce qui peut s'exprimer par une enthalpie de vaporisation supérieure à 150 kJ/kg pour un mélange faiblement inflammable (catégorie 3) et supérieure à 100 kJ/kg pour un mélange ininflammable (catégorie 4).
- la composition du mélange ne varie pas sous l'effet d'une faible variation de pression. Ledit mélange doit donc avoir une faible volatilité relative sur une large plage de composition, caractéristique qui se traduit dans un

diagramme composition - température ou composition - pression par un faisceau de courbes de bulle et de rosée écrasé.

Le demandeur a résolu ce problème technique par la mise au point de
5 nouveaux mélanges réfrigérants qui vérifient l'ensemble des critères précédemment énumérés.

Un objet de la présente invention consiste donc en un mélange réfrigérant comprenant un composé fluoré choisi parmi un hydrofluoroéther, un fluoro-alcool et un fluoro-alcane, et un composé non fluoré comportant une
10 fonction carbonyle ou alcool, qui présente un point d'éclair supérieur ou égal à 23°C et qui est caractérisé par une faible volatilité relative, à l'exception d'un mélange constitué d'un hydrofluoroéther et d'un composé non fluoré comportant une fonction alcool.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'un tel mélange
15 comme fluide caloporteur dans un échangeur de chaleur tel qu'un échangeur diphasique.

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.

20 La figure 1 représente le diagramme composition - température de l'équilibre liquide-vapeur du mélange constitué du HFE 3M™ Novec™ 7100 (0,35 % de 1-méthoxyperfluorobutane, 0,65 % de 1-méthoxynonafluoroisobutane en poids par rapport au poids total) et de méthanol. Sur le diagramme est également indiquée la valeur du point d'éclair du
25 mélange en fonction de la fraction massique en HFE, $x(\text{HFE})$.

La figure 2 correspond quant à elle au diagramme composition - température de l'équilibre liquide-vapeur du mélange constitué du HFE 3M™ Novec™ 7100 (0,35 % de 1-méthoxyperfluorobutane, 0,65 % de 1-méthoxynonafluoroisobutane en poids par rapport au poids total) et
30 d'hexafluoropropan-2-ol.

La figure 3 répertorie les diagrammes binaires composition - température des équilibres liquide - vapeur de certains mélanges selon

l'invention, caractérisés par des faisceaux de courbes de rosée et d'ébullition écrasés. Sur un diagramme donné est également indiquée la valeur du point d'éclair du mélange correspondant en fonction de la fraction massique en composé fluoré, $x(F)$. Le modèle thermodynamique UNIFAC ORIGINAL a été
5 utilisé pour le calcul de l'équilibre binaire liquide – vapeur ainsi que pour le calcul de point d'éclair en appliquant la règle de Le Chatelier (Annals of Mines 19, 388–395. 1891) pour les mélanges binaires avec un composant ininflammable (Liaw H-J et al., Fluid Phase Equilibria. 300. 70–82. 2011). L'enthalpie de vaporisation de mélange résultante est calculée par interpolation linéaire en
10 fonction de la composition massique.

- La figure 3.a correspond au diagramme binaire du mélange : 1,1,2,2-tetrafluoroéthyl-2,2,3,3-tétrafluoropropyléther et formiate de butyle.

- La figure 3.b correspond au diagramme binaire du mélange : 1,1,2,2-tetrafluoroéthyl-2,2,3,3-tétrafluoropropyléther et carbonate de diméthyle.

15 - La figure 3.c correspond au diagramme binaire du mélange : 1,1,2,2-tetrafluoroéthyl-2,2,3,3-tétrafluoropropyléther et pentan-3-one.

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
20 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,
25 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 « retardateur de flamme », on entend au sens de la présente invention une substance qui a pour fonction de diminuer le point éclair d'un autre
30 composé.

Un hydrofluoroéther ou HFE, également appelé fluoro-éther dans la littérature, est, au sens de la présente invention, un éther $\text{R}_1\text{-O-R}_2$ dont une partie

ou la totalité des atomes d'hydrogène des chaînes hydrocarbonées R_1 et R_2 sont remplacés par des atomes de fluor.

De manière analogue, par fluoro-alcool, on entend au sens de la présente invention un alcool R_3 -OH dont une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène de la chaîne hydrocarbonée R_3 sont remplacés par des atomes de fluor.

Un fluoro-alcane est, au sens de la présente invention, un alcane, c'est-à-dire un hydrocarbure saturé, dont une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de fluor.

Au sens de la présente invention, le « potentiel de réchauffement global », ou « PRG », est un indice de comparaison associé à un gaz à effet de serre, qui quantifie sa contribution marginale au réchauffement global comparativement à celle du dioxyde de carbone sur une période de 100 ans.

Par mélange ayant une « faible volatilité relative », on entend au sens de l'invention un mélange qui présente une volatilité relative proche de l'unité sur une large plage de composition, ce qui se traduit dans un diagramme d'équilibre liquide-vapeur par des courbes de température d'ébullition et de rosée quasi coïncidentes, qui forment ainsi un faisceau de courbes écrasé, tel que dans les figures 3.a, 3b et 3.c. A noter que l'existence d'un point azéotropique est une condition ni nécessaire, ni suffisante pour qu'un tel écrasement émerge.

La présente invention concerne en premier lieu un mélange réfrigérant comprenant un composé fluoré choisi parmi un hydrofluoroéther, un fluoro-alcool et un fluoro-alcane, et un composé non fluoré comportant une fonction carbonyle ou alcool, qui présente un point d'éclair supérieur ou égal à 23°C et qui est caractérisé par une faible volatilité relative, à l'exception d'un mélange constitué d'un hydrofluoroéther et d'un composé non fluoré comportant une fonction alcool.

Un tel mélange peut comporter un point azéotropique, ou non. Ceci étant, il a nécessairement une faible volatilité relative sur la gamme de composition d'intérêt.

Avantageusement, un mélange réfrigérant selon l'invention peut donc comprendre un composé non fluoré qui comporte une fonction carbonyle,

autrement appelé dans la suite de la description composé carbonylé, tel qu'un ester, un carbonate, une cétone ou un aldéhyde.

Par ester on entend plus particulièrement un composé $R_4\text{-CO-OR}_5$, où R_4 et R_5 sont des chaînes hydrocarbonées qui peuvent, selon l'invention, indépendamment être linéaires ou ramifiées, et comporter entre 1 et 10 atomes de carbone.

Par carbonate on entend plus particulièrement un composé $R_6\text{O-CO-OR}_7$, où R_6 et R_7 sont des chaînes hydrocarbonées qui peuvent, selon l'invention, indépendamment être linéaires ou ramifiées, et comporter entre 1 et 10 atomes de carbone.

Par cétone on entend plus particulièrement un composé $R_8\text{-CO-R}_9$, où R_8 et R_9 sont des chaînes hydrocarbonées qui peuvent, selon l'invention, indépendamment être linéaires ou ramifiées, et comporter entre 1 et 10 atomes de carbone.

Par aldéhyde on entend plus particulièrement un composé $R_{10}\text{-CO-H}$, où R_{10} est une chaîne hydrocarbonée qui peut, selon l'invention, être linéaire ou ramifiée, et comporter entre 1 et 10 atomes de carbone.

En particulier, le composé carbonylé peut être choisi parmi le formiate de butyle, l'acétate de tert-butyle, l'acétate de propyle, le carbonate de méthyle et d'éthyle, le carbonate de diméthyle et la pentan-3-one.

Le composé non fluoré d'un mélange selon l'invention peut, dans un autre mode de réalisation, comporter une fonction alcool.

Par alcool on entend plus particulièrement un composé $R_{11}\text{-OH}$, où R_{11} est une chaîne hydrocarbonée qui peut, selon l'invention, être linéaire ou ramifiée, et comporter entre 1 et 10 atomes de carbone, préférentiellement entre 2 et 6 atomes de carbone.

De façon avantageuse, l'alcool est choisi parmi l'éthanol, le propanol et le propan-2-ol.

Outre un composé non fluoré, un mélange selon l'invention comprend un composé fluoré.

Avantageusement, le composé fluoré peut être un hydrofluoroéther.

Selon un mode de réalisation, les chaînes hydrocarbonées R_1 et R_2 dudit hydrofluoroéther peuvent indépendamment être linéaires ou ramifiées, avantageusement saturées et comporter entre 1 et 10 atomes de carbone.

De manière préférentielle, l'hydrofluoroéther comporte au moins 5 atomes
5 de fluor, et de préférence au moins 8 atomes de fluor.

Dans un mode de réalisation particulier, R_1 est un groupement alkyle comprenant de 1 à 3 atomes de carbone, et notamment un groupement méthyle.

Dans un autre mode de réalisation, R_2 est une chaîne hydrocarbonée perfluorée, c'est-à-dire une chaîne hydrocarbonée au sein de laquelle tous les
10 atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de fluor. R_2 comporte alors de préférence au moins 3 atomes de carbone, et de manière encore plus préférée son nombre d'atomes de carbone est compris entre 5 et 8.

Dans une variante de réalisation, R_1 est un groupement alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone, tel qu'un méthyle, et R_2 est une chaîne
15 hydrocarbonée perfluorée qui comprend de préférence un nombre d'atomes de carbone compris entre 3 et 8, notamment entre 4 et 6, telle que le perfluorobutyle, perfluorohexyle et le perfluoro-2-méthylpentyle.

Alternativement, R_1 et R_2 peuvent chacune indépendamment comporter au moins un atome d'hydrogène.

20 Selon un mode de réalisation, R_1 et R_2 sont des chaînes hydrocarbonées partiellement fluorées qui comporte de 1 à 8 atomes de carbone, plus avantageusement de 2 à 5 atomes de carbone.

De manière préférentielle, R_1 correspond alors au groupement $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$, et plus avantageusement R_2 est choisi parmi $\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$ et
25 $\text{CF}_2\text{-CFH-CF}_3$.

En particulier, l'hydrofluoroéther peut être choisi parmi le 1-méthoxyperfluoropentane, le 1-méthoxyperfluorohexane, le 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-décafluoro-3-méthoxy-2-trifluorométhylpentane, le 1,1,2,2-tétrafluoroéthyl-2,2,3,3-tétrafluoropropyléther et le
30 1H,1H,2H',3H-décafluoro-dipropyléther.

Le composé fluoré peut également être un fluoro-alcool, soit au sens de la présente invention un alcool $\text{R}_3\text{-OH}$ dont une partie ou la totalité des atomes

d'hydrogène de la chaîne hydrocarbonée R_3 sont remplacés par des atomes de fluor.

Selon un mode de réalisation, la chaîne hydrocarbonée R_3 peut être linéaire ou ramifiée, avantageusement saturée et comporter entre 1 et 10 atomes
5 de carbone.

De manière préférentielle, le fluoro-alcool comporte au moins 3 atomes de fluor, et de préférence au moins 5 atomes de fluor.

Selon une variante de réalisation, l'atome de carbone qui porte la fonction alcool n'est pas substitué par un atome de fluor. Préférentiellement, ledit atome
10 de carbone est alors lié à au moins un atome d'hydrogène, et de manière préférée à 2 atomes d'hydrogène, ou alternativement un atome d'hydrogène et un groupement alkyle qui comporte de 1 à 3 atomes de carbone, tel qu'un méthyle.

En particulier, le fluoro-alcool peut être choisi parmi le
15 pentafluoropropanol, l'heptafluorobutanol et l'heptafluoropentan-2-ol.

Selon un autre mode de réalisation, le composé fluoré peut être un fluoro-alcane à chaîne linéaire ou ramifiée comportant entre 1 et 10 atomes de carbone.

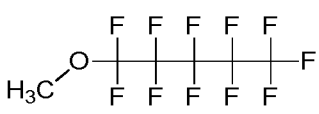
De manière encore plus avantageuse, un mélange selon l'invention peut
20 comprendre un hydrofluoroéther et un composé carbonylé, pouvant être plus particulièrement tels que définis précédemment.

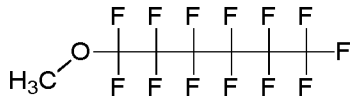
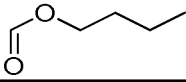
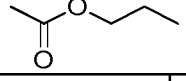
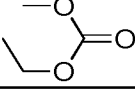
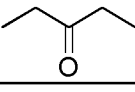
De tels mélanges sont caractérisés par l'existence de fortes liaisons hydrogène intermoléculaires : l'hydrofluoroéther est, de par l'important effet électroattracteur de l'atome de fluor, donneur d'hydrogène, tandis que le
25 groupement carbonyle est accepteur. Ces fortes interactions électrostatiques favorisent la formation d'un azéotrope à température d'ébullition maximale. Cette déviation azéotropique négative, que l'on ne trouve dans aucun des mélanges réfrigérants de la littérature, est particulièrement intéressante dans la mesure où le point d'éclair d'un mélange a tendance à être d'autant plus élevé que sa
30 température d'ébullition est grande, du fait du lien intrinsèque entre ces deux grandeurs. Si le mélange ne comporte pas de composition azéotropique, le

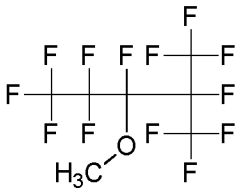
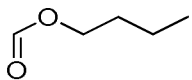
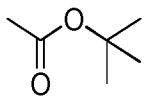
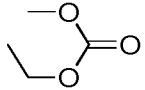
faisceau de courbes de rosée et d'ébullition est néanmoins également concave, ce qui a donc les mêmes effets sur le point d'éclair.

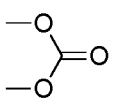
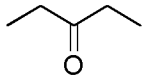
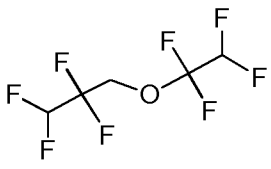
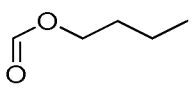
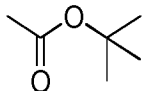
Préférentiellement, un mélange réfrigérant selon l'invention comprend un hydrofluoroéther et un composé carbonylé, ledit hydrofluoroéther étant choisi
 5 parmi le 1-méthoxyperfluoropentane, le 1-méthoxyperfluorohexane, le 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-décafluoro-3-méthoxy-2-trifluorométhylpentane, le 1,1,2,2-tétrafluoroéthyl-2,2,3,3-tétrafluoropropyléther et le 1H,1H,2H',3H-décafluoro-dipropyléther, et le composé carbonylé étant choisi
 10 parmi le formiate de butyle, l'acétate de tert-butyle, l'acétate de propyle, le carbonate de méthyle et d'éthyle, le carbonate de diméthyle et la pentan-3-one, ledit mélange présentant un point d'éclair supérieur ou égal à 23°C et étant caractérisé par une faible volatilité relative..

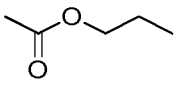
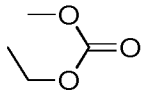
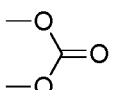
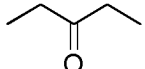
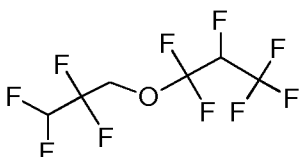
Le tableau 3 répertorie les compositions et caractéristiques de certains mélanges selon l'invention, particulièrement avantageux. Lorsque le mélange
 15 présente un point azéotrope, celui-ci est précisé.

1-Méthoxyperfluoropentane		PE (en °C)	T _{éb} (en °C)	T _f (en °C)	ΔH _{vap} (kJ/kg)
		aucun	84,9	-69	105
Formiate de butyle		18	106	-90	358
Mélange catégorie 3	X _{HFE} = 0,43	23	-	-	249
Mélange catégorie 4	X _{HFE} = 0,93	60	-	-	123
Carbonate de diméthyle		17	90	4	366
azéotrope	X _{HFE} = 0,64	28	96	-	200
Mélange catégorie 3	X _{HFE} = 0,5	23	96	-	235
Mélange catégorie 4	X _{HFE} = 0,92	60	90	-	126

1-Méthoxyperfluorohexane		PE (en °C)	T _{éb} (en °C)	T _f (en °C)	ΔH _{vap} (kJ/kg)
		aucun	108	-88	95,4
Formiate de butyle		18	106	-90	358
					
azéotrope	X _{HFE} = 0,77	31	112	-	156
Mélange catégorie 3	X _{HFE} = 0,48	23	110	-	232
Mélange catégorie 4	X _{HFE} = 0,93	60	110	-	114
Acétate de propyle		14	102	-95	332
					
azéotrope	X _{HFE} = 0,89	41	109	-	122
Mélange catégorie 3	X _{HFE} = 0,65	23	-	-	178
Mélange catégorie 4	X _{HFE} = 0,96	60	-	-	105
Carbonate de méthyle et d'éthyle		23	107	-53	352
					
azéotrope	X _{HFE} = 0,73	39	114		165
Mélange catégorie 3	X _{HFE} = 0	23	107	-53	352
Mélange catégorie 4	X _{HFE} = 0,90	60	112	-	121
Pentan-3-one		13	102	-39	388
					
azéotrope	X _{HFE} = 0,87	37	109	-	134
Mélange catégorie 3	X _{HFE} = 0,7	23	-	-	184
Mélange catégorie 4	X _{HFE} = 0,96	60	-	-	108

1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-décafluoro-3-méthoxy-2-trifluorométhylpentane		PE (en °C)	T _{éb} (en °C)	T _f (en °C)	ΔH _{vap} (kJ/kg)
		aucun	98	-38	89
Formiate de butyle					
		18	106	-90	358
azéotrope	X _{HFE} = 0,55	25	109	-	210
Mélange catégorie 3	X _{HFE} = 0,47	23	108	-	232
Mélange catégorie 4	X _{HFE} = 0,94	60	102	-	106
Acétate de tert-butyle					
		14	96	-58	285
azéotrope	X _{HFE} = 0,88	36	99	-	112
Mélange catégorie 3	X _{HFE} = 0,67	23	-	-	153
Mélange catégorie 4	X _{HFE} = 0,96	60	-	-	97
Carbonate de méthyle et d'éthyle					
		23	107	-53	352
azéotrope	X _{HFE} = 0,55	31	111	-	207
Mélange catégorie 3	X _{HFE} = 0	23	107	-53	352
Mélange catégorie 4	X _{HFE} = 0,90	60	-	-	116

Carbonate de diméthyle 		17	90	4	366
azéotrope	$X_{HFE} = 0,84$	41	101	-	133
Mélange catégorie 3	$X_{HFE} = 0,8$	23	-	-	144
Mélange catégorie 4	$X_{HFE} = 0,93$	60	-	-	110
Pentan-3-one 		13	102	-39	388
azéotrope	$X_{HFE} = 0,67$	22	105	-	187
Mélange catégorie 3	$X_{HFE} = 0,70$	23	-	-	180
Mélange catégorie 4	$X_{HFE} = 0,96$	60	-	-	101
1,1,2,2-tetrafluoroéthyl- 2,2,3,3-tétrafluoropropyléther 		PE (en °C)	$T_{éb}$ (en °C)	T_f (en °C)	ΔH_{vap} (kJ/kg)
		aucun	93	-94	140
Formiate de butyle 		18	106	-90	358
Mélange catégorie 3	$X_{HFE} = 0,43$	23	104	-	264
Mélange catégorie 4	$X_{HFE} = 0,91$	60	96	-	159
Acétate de tert-butyle 		14	96	-58	285
Mélange catégorie 3	$X_{HFE} = 0,57$	23	-	-	202
Mélange catégorie 4	$X_{HFE} = 0,9$	60	-	-	154

Acétate de propyle 		14	102	-95	332
Mélange catégorie 3	$X_{HFE} = 0,53$	23	-	-	230
Mélange catégorie 4	$X_{HFE} = 0,92$	60	-	-	155
Carbonate de méthyle et d'éthyle 		23	107	-53	352
Mélange catégorie 3	$X_{HFE} = 0$	23	107	-53	352
Mélange catégorie 4	$X_{HFE} = 0,87$	60	-	-	167
Carbonate de diméthyle 		17	90	4	366
azéotrope	$X_{HFE} = 0,73$	35	96	-	201
Mélange catégorie 3	$X_{HFE} = 0,45$	23	94	-	264
Mélange catégorie 4	$X_{HFE} = 0,91$	60	95	-	160
Pentan-3-one 		13	102	-39	388
Mélange catégorie 3	$X_{HFE} = 0,8$	23			189
Mélange catégorie 4	$X_{HFE} = 0,96$	60			150
1H, 1H, 2H', 3H- décafluorodipropyléther 		PE (en °C)	$T_{éb}$ (en °C)	T_f (en °C)	ΔH_{vap} (kJ/kg)
		aucun	105	-11	131

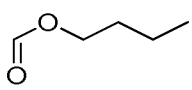
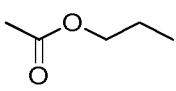
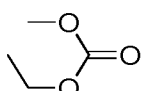
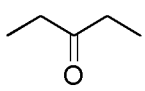
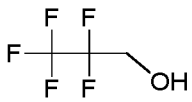
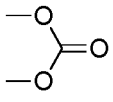
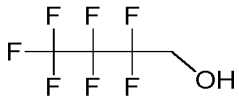
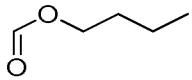
Formiate de butyle 		18	106	-90	358
azéotrope	$x_{HFE} = 0,72$	44	110	-	195
Mélange catégorie 3	$x_{HFE} = 0,47$	23	109	-	251
Mélange catégorie 4	$x_{HFE} = 0,92$	60	108,5	-	149
Acétate de propyle 		14	102	-95	332
azéotrope	$x_{HFE} = 0,93$	50	107	-	145
Mélange catégorie 3	$x_{HFE} = 0,65$	23	-	-	202
Mélange catégorie 4	$x_{HFE} = 0,95$	60	-	-	141
Carbonate de méthyle et d'éthyle 		23	107	-53	352
azéotrope	$x_{HFE} = 0,66$	37	110	-	206
Mélange catégorie 3	$x_{HFE} = 0$	23	107	-53	352
Mélange catégorie 4	$x_{HFE} = 0,89$	60	-	-	156
Pentan-3-one 		13	102	-39	388
azéotrope	$x_{HFE} = 0,84$	35	108	-	172
Mélange catégorie 3	$x_{HFE} = 0,65$	23	-	-	221
Mélange catégorie 4	$x_{HFE} = 0,95$	60	-	-	144

Tableau 3 : Caractéristiques de mélanges HFE – composé carbonylé de l'invention

Avantageusement, un mélange selon l'invention peut comporter un fluoro-alcool et un composé carbonylé, le fluoro-alcool et le composé carbonylé pouvant être plus particulièrement tels que définis précédemment.

De manière avantageuse, le fluoro-alcool est choisi parmi le
5 pentafluoropropanol, l'heptafluorobutanol et l'heptafluoropentan-2-ol, et le composé carbonylé est choisi parmi le formiate de butyle, l'acétate de tert-butyle, le carbonate de méthyle et d'éthyle, le carbonate de diméthyle et la pentan-3-one.

Les compositions et caractéristiques de certains de ces mélanges figurent
10 dans le tableau 4. Lorsque le mélange présente un point azéotropique, celui-ci est précisé.

Pentafluoropropanol		PE (en °C)	T _{éb} (en °C)	T _f (en °C)	ΔH _{vap} (kJ/kg)
		aucun	80	-3	206
Carbonate de diméthyle		17	90	4	366
					
Mélange catégorie 3	X _{HFE} = 0,36	23	-	-	308
Mélange catégorie 4	X _{HFE} = 0,89	60	-	-	223
Heptafluorobutanol		PE (en °C)	T _{éb} (en °C)	T _f (en °C)	ΔH _{vap} (kJ/kg)
		91	96	N.A	195
Formiate de butyle		18	106	-90	358
					
Mélange catégorie 3	X _{HFE} = 0,41	23	103	-	291
Mélange catégorie 4	X _{HFE} = 0,95	60	97	-	203

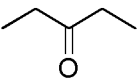
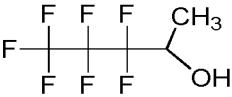
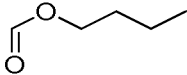
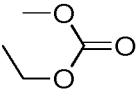
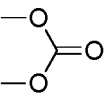
Pentan-3-one 		13	102	-39	388
Mélange catégorie 3	$X_{\text{HFE}} = 0,64$	23	-	-	265
Mélange catégorie 4	$X_{\text{HFE}} = 0,96$	60	-	-	203
Heptafluoropentan-2-ol 		PE (en °C)	$T_{\text{éb}}$ (en °C)	T_{f} (en °C)	ΔH_{vap} (kJ/kg)
		aucun	100	N.A	188
Formiate de butyle 		18	106	-90	358
Mélange catégorie 3	$X_{\text{HFE}} = 0,41$	23	103	-	288
Mélange catégorie 4	$X_{\text{HFE}} = 0,92$	60	-	-	202
Carbonate de méthyle et d'éthyle 		23	107	-53	352
azéotrope	$X_{\text{HFE}} = 0,36$	30	109	-	293
Mélange catégorie 3	$X_{\text{HFE}} = 0$	23	107	-53	352
Mélange catégorie 4	$X_{\text{HFE}} = 0,8$	60	-	-	221
Carbonate de diméthyle 		17	90	4	366
azéotrope	$X_{\text{HFE}} = 0,85$	36	101	-	215
Mélange catégorie 3	$X_{\text{HFE}} = 0,42$	23	-	-	291
Mélange catégorie 4	$X_{\text{HFE}} = 0,9$	60	-	-	206

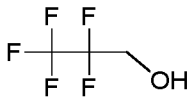
Tableau 4 : Caractéristiques de mélanges fluoroalcool – composé carbonylé de l'invention

Une autre catégorie de mélanges réfrigérants selon l'invention comprend un fluoro-alcool et un alcool, qui peuvent être plus particulièrement tels que définis précédemment.

Les liaisons hydrogène au sein de tels mélanges sont très faibles, puisque
5 les deux constituants sont donneurs d'hydrogène. Cela favorise l'émergence d'une déviation azéotrope positive.

Préférentiellement, le fluoro-alcool est choisi parmi le pentafluoropropan-1-ol, l'heptafluorobutanol et l'heptafluoropentan-2-ol, et l'alcool est choisi parmi l'éthanol, le propanol et le propan-2-ol.

10 Le tableau 5 résume les compositions et caractéristiques de certains de ces mélanges. Lorsque le mélange présente un point azéotrope, celui-ci est précisé.

Pentafluoropropanol		PE (en °C)	T _{éb} (en °C)	T _f (en °C)	ΔH _{vap} (kJ/kg)
		aucun	80	-3	313
éthanol		13	78	-114	837
azéotrope	X _{HFE} = 0,71	19	77	-	465
Mélange catégorie 3	X _{HFE} = 0,77	23	78	-	433
Mélange catégorie 4	X _{HFE} = 0,98	60	-	-	324
Propan-2-ol		11	82	-88	606
Azéotrope	X _{HFE} = 0,8	23	78	-	372
Mélange catégorie 3					
Mélange catégorie 4	X _{HFE} = 0,98	60	-	-	319

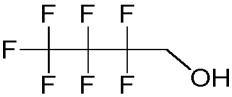
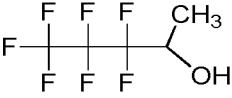
Heptafluorobutanol		PE (en °C)	T _{éb} (en °C)	T _f (en °C)	ΔH _{vap} (kJ/kg)
		91	96	N.A	195
propanol		25	97	-124	690
azéotrope	X _{HFE} = 0,72	29	92	-	334
Mélange catégorie 4	X _{HFE} = 0,98	60	-	-	205
Heptafluoropentane-2-ol		PE (en °C)	T _{éb} (en °C)	T _f (en °C)	ΔH _{vap} (kJ/kg)
		aucun	100	N.A	188
propanol		25	97	-124	690
azéotrope	X _{HFE} = 0,58	29	96	-	399
Mélange catégorie 4	X _{HFE} = 0,97	60	-	-	203

Tableau 5 : Caractéristiques de mélanges fluoroalcool – alcool de l'invention

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

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.

Plus généralement, 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.

REVENDEICATIONS

1. Mélange réfrigérant comprenant un composé fluoré et un composé non fluoré, dans lequel le composé fluoré est un hydrofluoroéther choisi parmi le
5 1-méthoxyperfluoropentane, le 1-méthoxyperfluorohexane, le
1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-décafluoro-3-méthoxy-2-trifluorométhylpentane, le
1,1,2,2-tétrafluoroéthyl-2,2,3,3-tétrafluoropropyléther et le 1H,1H,2H',3H-
décafluoro-dipropyléther, et le composé non fluoré comporte une fonction
10 carbonyle et est choisi parmi le formiate de butyle, l'acétate de tert-butyle,
l'acétate de propyle, le carbonate de méthyle et d'éthyle, le carbonate de
diméthyle et la pentan-3-one, ledit mélange présentant un point d'éclair supérieur
ou égal à 23°C et étant caractérisé par une faible volatilité relative.
2. Utilisation d'un mélange selon la revendication 1 comme fluide caloporteur.
15
3. Utilisation selon la revendication 2 dans un échangeur de chaleur.
4. Utilisation selon la revendication 3, caractérisée en ce que ledit échangeur de
chaleur est un échangeur diphasique à pompage capillaire ou une boucle
20 diphasique à pompage mécanique.
5. Dispositif d'échange de chaleur comprenant un fluide caloporteur, caractérisé
en ce que ledit fluide caloporteur est un mélange selon la revendication 1.
- 25 6. Dispositif d'échange de chaleur selon la revendication 5, caractérisé en ce
que ledit dispositif d'échange de chaleur est un échangeur diphasique à
pompage capillaire ou une boucle diphasique à pompage mécanique.

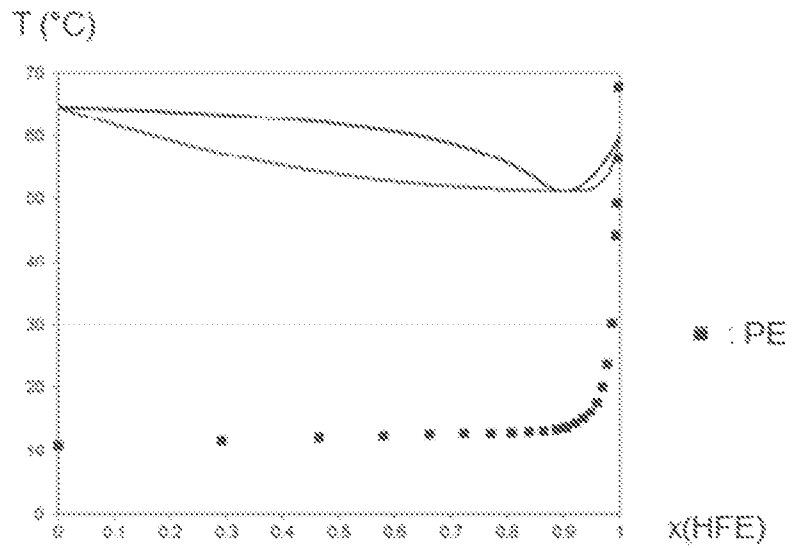


Fig. 1.

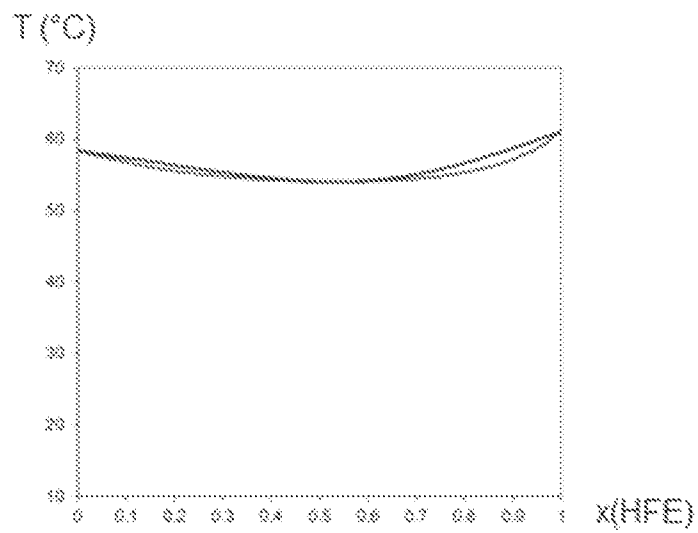


Fig. 2.

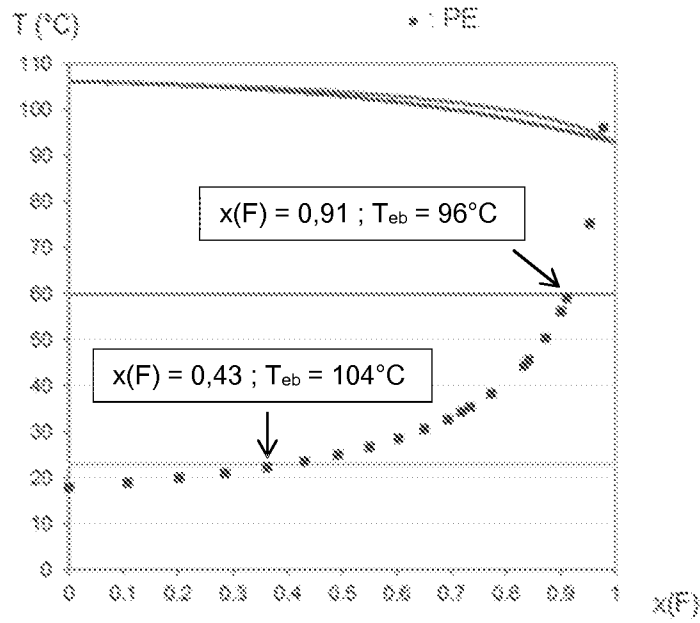


Fig. 3.a

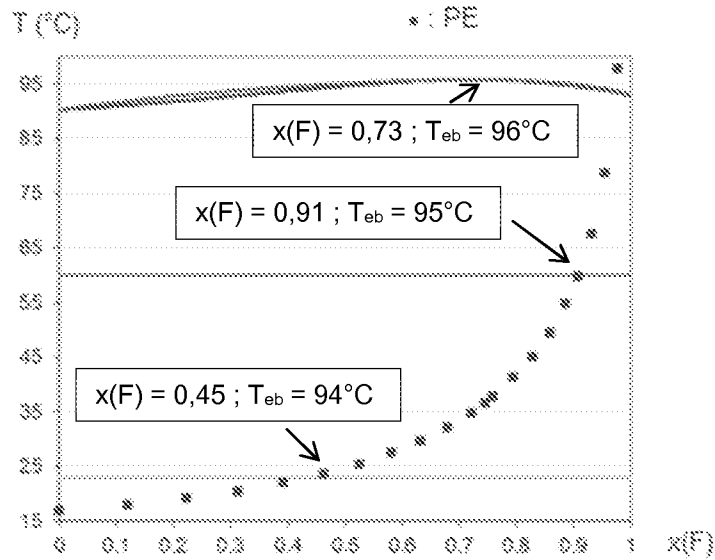


Fig. 3.b

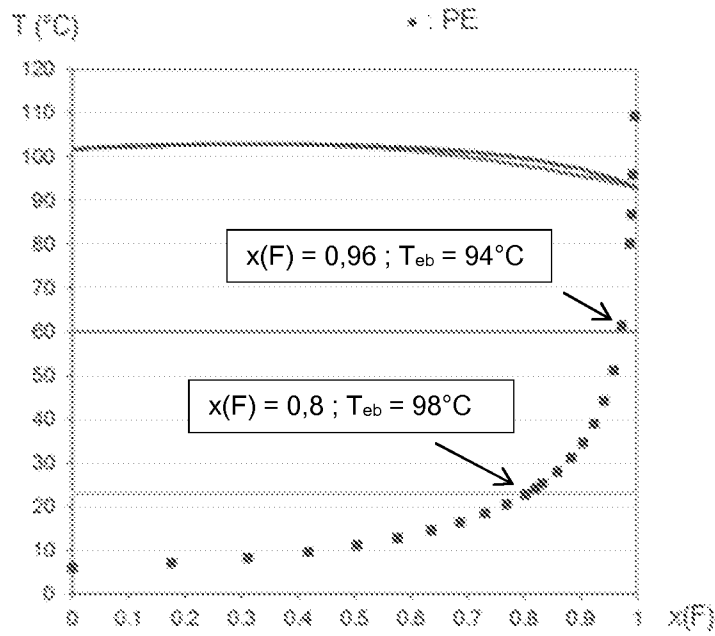


Fig. 3.c

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051559

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.
A	US 6 417 153 B1 (OWENS JOHN G [US]) 9 July 2002 (2002-07-09) colonne 8, lignes 18-20; colonne 10, ligne 43 - colonne 11, ligne 9; table 2	1-6
A	----- WO 00/36046 A1 (SOLVAY [BE]; DOURNEL PIERRE [BE]; BARTHELEMY PIERRE [BE]) 22 June 2000 (2000-06-22) page 2, line 10 - line 12; examples 3, 4	1-6
A	----- EP 0 828 815 B1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 14 October 2009 (2009-10-14) cited in the application paragraph [0049]; table 3 -----	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 21 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 Kappen, Sascha
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2017/051559

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 6417153	B1	09-07-2002	AT 287443 T	15-02-2005
			AU 7706300 A	05-02-2002
			DE 60017612 D1	24-02-2005
			DE 60017612 T2	23-03-2006
			EP 1303584 A1	23-04-2003
			US 6417153 B1	09-07-2002
			WO 0208378 A1	31-01-2002
WO 0036046	A1	22-06-2000	AT 273361 T	15-08-2004
			AU 769440 B2	29-01-2004
			BR 9916132 A	30-10-2001
			CA 2354566 A1	22-06-2000
			CN 1335879 A	13-02-2002
			CZ 20012093 A3	12-12-2001
			DE 69919398 D1	16-09-2004
			DE 69919398 T2	08-09-2005
			EP 1141166 A1	10-10-2001
			ES 2228135 T3	01-04-2005
			HK 1044349 A1	14-10-2005
			HU 0104496 A2	28-03-2002
			IL 143673 A	31-12-2006
			JP 4298924 B2	22-07-2009
			JP 2002532237 A	02-10-2002
			MX PA01005872 A	27-03-2002
			MY 124709 A	30-06-2006
			PL 349426 A1	29-07-2002
			RU 2236484 C2	20-09-2004
			TW I237657 B	11-08-2005
			TW I248971 B	11-02-2006
			US 6660709 B1	09-12-2003
			US 6743765 B1	01-06-2004
			US 2004192573 A1	30-09-2004
			US 2004204330 A1	14-10-2004
			US 2007135326 A1	14-06-2007
			WO 0036046 A1	22-06-2000
EP 0828815	B1	14-10-2009	CA 2219233 A1	21-11-1996
			CN 1184502 A	10-06-1998
			EP 0828815 A1	18-03-1998
			EP 1593734 A2	09-11-2005
			JP 2908033 B2	21-06-1999
			JP H10510579 A	13-10-1998
			KR 100427738 B1	16-07-2004
			US 5827812 A	27-10-1998
WO 9636689 A1	21-11-1996			

TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire 372580D36080	POUR SUITE À DONNER	voir le formulaire PCT/ISA/220 et, le cas échéant, le point 5 ci-après.
Demande internationale n° PCT/FR2017/051559	Date du dépôt international (<i>jour/mois/année</i>) 15 Juin 2017 (15-06-2017)	(Date de priorité (la plus ancienne) <i>(jour/mois/année)</i>) 16 Juin 2016 (16-06-2016)
Déposant SAFRAN ELECTRICAL & POWER		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base

- de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée
- d'une traduction de la demande internationale dans la langue suivante _____, qui est la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (règles 12.3.a) et 23.1.b))

b. Le présent rapport de recherche internationale a été établi en prenant en considération la **rectification d'une erreur évidente** autorisée par ou notifiée à la présente administration vertu de la règle 91 (Règle 43.6*bis*(a)).

c. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale, (le cas échéant), voir le cadre n° I.

2. **Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche** (voir le cadre n° II).

3. **Il y a absence d'unité de l'invention** (voir le cadre n° III).

4. En ce qui concerne le **titre**,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- le texte a été établi par l'administration chargée de la recherche internationale et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- le texte, reproduit dans le cadre n° IV, a été établi par l'administration chargée de la recherche internationale conformément à la règle 38.2. Le déposant peut présenter des observations à l'administration chargée de la recherche internationale dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

6. En ce qui concerne les **dessins**,

a. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la figure n° 1

- proposée par le déposant
- proposée par l'administration chargée de la recherche internationale, parce que le déposant n'a pas proposé de figure
- proposée par l'administration chargée de la recherche internationale, parce que cette figure caractérise mieux l'invention

b. Aucune des figures n'est publiée avec l'abrégé

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051559

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
A	US 6 417 153 B1 (OWENS JOHN G [US]) 9 juillet 2002 (2002-07-09) colonne 8, lignes 18-20; colonne 10, ligne 43 - colonne 11, ligne 9; tableau 2 -----	1-6
A	WO 00/36046 A1 (SOLVAY [BE]; DOURNEL PIERRE [BE]; BARTHELEMY PIERRE [BE]) 22 juin 2000 (2000-06-22) page 2, ligne 10 - ligne 12; exemples 3, 4 -----	1-6
A	EP 0 828 815 B1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 14 octobre 2009 (2009-10-14) cité dans la demande alinéa [0049]; tableau 3 -----	1-6
<input 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 21 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 Kappen, Sascha

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051559

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6417153	B1	09-07-2002	AT 287443 T	15-02-2005
			AU 7706300 A	05-02-2002
			DE 60017612 D1	24-02-2005
			DE 60017612 T2	23-03-2006
			EP 1303584 A1	23-04-2003
			US 6417153 B1	09-07-2002
			WO 0208378 A1	31-01-2002

WO 0036046	A1	22-06-2000	AT 273361 T	15-08-2004
			AU 769440 B2	29-01-2004
			BR 9916132 A	30-10-2001
			CA 2354566 A1	22-06-2000
			CN 1335879 A	13-02-2002
			CZ 20012093 A3	12-12-2001
			DE 69919398 D1	16-09-2004
			DE 69919398 T2	08-09-2005
			EP 1141166 A1	10-10-2001
			ES 2228135 T3	01-04-2005
			HK 1044349 A1	14-10-2005
			HU 0104496 A2	28-03-2002
			IL 143673 A	31-12-2006
			JP 4298924 B2	22-07-2009
			JP 2002532237 A	02-10-2002
			MX PA01005872 A	27-03-2002
			MY 124709 A	30-06-2006
			PL 349426 A1	29-07-2002
			RU 2236484 C2	20-09-2004
			TW I237657 B	11-08-2005
			TW I248971 B	11-02-2006
			US 6660709 B1	09-12-2003
			US 6743765 B1	01-06-2004
			US 2004192573 A1	30-09-2004
			US 2004204330 A1	14-10-2004
			US 2007135326 A1	14-06-2007
			WO 0036046 A1	22-06-2000

EP 0828815	B1	14-10-2009	CA 2219233 A1	21-11-1996
			CN 1184502 A	10-06-1998
			EP 0828815 A1	18-03-1998
			EP 1593734 A2	09-11-2005
			JP 2908033 B2	21-06-1999
			JP H10510579 A	13-10-1998
			KR 100427738 B1	16-07-2004
			US 5827812 A	27-10-1998
WO 9636689 A1	21-11-1996			
