

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 40659 A1** (51) Cl. internationale : **C09K 5/04**
(43) Date de publication : **31.10.2017**

(21) N° Dépôt : **40659**
(22) Date de Dépôt : **25.11.2014**
(30) Données de Priorité : **19.11.2014 US 14/547,162**
(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/IB2014/066321 25.11.2014**
(71) Demandeur(s) : **PSK RESEARCH, LLC, 341 Raven Circle Wyoming, DE 19934 (US)**
(72) Inventeur(s) : **VERA ALARCON, Sebastian**
(74) Mandataire : **M. MEHDI SALMOUNI-ZERHOUNI**

(54) Titre : **MÉLANGE DE FLUIDES NON AZÉOTROPIQUES POUR DISPOSITIFS DE CLIMATISATION**

(57) Abrégé : Cette invention concerne un mélange de fluides non azéotrope pour appareil de climatisation caractérisé en ce que le mélange comprend les fluides (gaz) frigorigènes suivants dans des proportions données :- 2-méthylpropane (Isobutane) CH(CH₃)₃ (R-600a),- Pentafluoroéthane (R-125),- Tétrafluoroéthane (R-134a),- Difluorométhane (R-32). La composition du mélange contient au moins un agent inhibiteur de polymérisation (hydroquinone, benzotriazole, diméthyl-t-butylphénol).

RÉSUMÉ

Mélange de fluides non azéotropique pour appareils de climatisation caractérisé par le fait que le mélange est constitué des fluides frigorigènes (gaz) suivants, dans des proportions données :

5

.- 2-Méthylpropane (Isobutane) $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ (R-600a),

.- Pentafluoroéthane (R-125),

10

.- Tetrafluoroéthane (R-134a)

.- Difluorométhane (R-32),

15 Dans la composition du mélange entre au moins un agent inhibiteur de la polymérisation (hydroquinone, benzotriazole, diméthyle-t-butylphénol).

**MÉLANGE DE FLUIDES NON AZÉOTROPIQUES POUR DISPOSITIFS DE
CLIMATISATION.**

DESCRIPTION

5

OBJET DE L'INVENTION

L'invention préconisée se réfère à un mélange de fluides non azéotropique pour dispositifs de climatisation, utilisé dans ces dispositifs comme véhicule de refroidissement de ces derniers.

10 **DOMAINE DE L'INVENTION**

Le domaine de l'invention est celui de l'industrie chimique et, plus spécifiquement, l'industrie de production de gaz et l'industrie de fabrication de dispositifs de climatisation.

ANTÉCÉDENTS DE L'INVENTION

15 Il y a de nombreux antécédents concernant l'emploi de gaz pour divers usages.

Il existe également quelques antécédents concernant le mélange de fluides pour l'industrie de la climatisation.

20 Des exemples de ces antécédents peuvent être reflétés dans le document de brevet.

COMPOSITION DE L'AGENT DE REFROIDISSEMENT. Numéro de publication :
ES2354043 T3 (09.03.2011). Publié aussi sous : EP1765953A1 (28.03.2007)
EP1765953B1 (06.10.2010) WO2005083028A1 (09.09.2005)
Pétitionnaire : RPL HOLDINGS LIMITED (GB) CIP : C09K5/04 (2006.01)

Résumé : Une composition réfrigérante qui consiste, en poids, essentiellement en : R134a de 53,2 à 39% R125 de 45 à 55% isopentane de 0,6 à 1% butane de 0,6 à 3% isobutane de 0,6 à 2%.

Elle présente effectivement d'importantes différences par rapport à la composition de l'invention préconisée.

COMPOSITION D'UN FLUIDE DE TRAVAIL POUR UNE MACHINE DE

REFROIDISSEMENT. Numéro de publication : ES2082148T3 (16.03.1996)

Publié également sous : EP0475751A1 (18.03.1992)

EP0475751B1 (06.12.1995). Pétitionnaire : KAO CORPORATION (JP)

CIP: C09K5/00 (2006.01)

Cette invention décrit une composition d'un fluide de travail pour une machine de refroidissement qui comprend un hydrofluorocarbone et un ester formé de néopentyle polyol et un acide monocarboxylique aliphatique ramifié et saturé, avec un nombre de carbone de 7 à 9. La composition du fluide de travail de cette invention est excellente en compatibilité, lubrification, stabilité thermique et propriétés isolantes.

Mais les caractéristiques de cette invention sont nouvelles et ne se trouvent toutes unies auparavant dans aucune réalisation, pour les motifs exposés ci-après.

5 Le domaine de la présente invention se réfère à l'usage du mélange de l'invention comme réfrigérant dans des systèmes de climatisation qu'il s'agisse de producteurs de froid que de pompes de chaleur.

10 Ce mélange est appliqué aux circuits de refroidissement à cycle simple avec système de compression de vapeur.

15 Le fonctionnement du mélange a été évalué à travers la charge de refroidissement, la température de décharge, la puissance consommée par le compresseur et le COP, EER, SCOP et SEER.

Le rendement de cycle de la composition de l'invention est amélioré par comparaison avec les réfrigérants conventionnels disponibles tels que R-410A ou R-407C, quand elle est utilisée tant en production de froid que dans un dispositif de pompe de chaleur.

20 Après de multiples essais, la plus haute classification énergétique du mélange frigorigène objet de la présente invention est A+++ .

25 La tendance actuelle dans le domaine des réfrigérants est de produire moins d'impact, voire aucun, sur l'environnement, ce pour quoi l'élimination du chlore dans leur composition donne une valeur zéro dans l'ODP (Ozone Depletion Potential). On s'applique

également à réduire au maximum le GWP (Global Warning Potential), les plus nobles étant les réfrigérants naturels (NH₃, CO₂) ou des mélanges d'hydrocarbures (HC) et enfin, HFC à faible GWP, comme le mélange de la présente invention, lequel a un indice d'ODP = 0 et un GWP très bas.

5

Comme valeur définitive, il n'y a actuellement sur le marché aucune composition comme celle de la présente invention, qui soit aussi efficace du point de vue énergétique, par rapport à d'autres mélanges existants, car il se produit une économie d'énergie d'entre 40% et 60%, ce qui contribue indirectement à réduire le CO₂ dans la production d'électricité.

10

Un autre facteur à considérer est que les réfrigérants actuels, moins polluants, ont des valeurs de toxicité et inflammabilité relativement élevées, qui les rendent peu sûrs dans leur maniement.

15

Le mélange préconisé dans cette invention est très stable, tant thermiquement que chimiquement, dans des conditions sévères de température et de pression.

La valeur de l'AEL (Allowable Exposure Limit) est de 1000 ppm (8 heures TWA).

20

Il se classe donc parmi les réfrigérants à Haute Sécurité.

L'inventeur ne connaît aucun produit précédent qui incorpore les dispositions que présente l'invention actuelle, ni les avantages que comporte cette disposition.

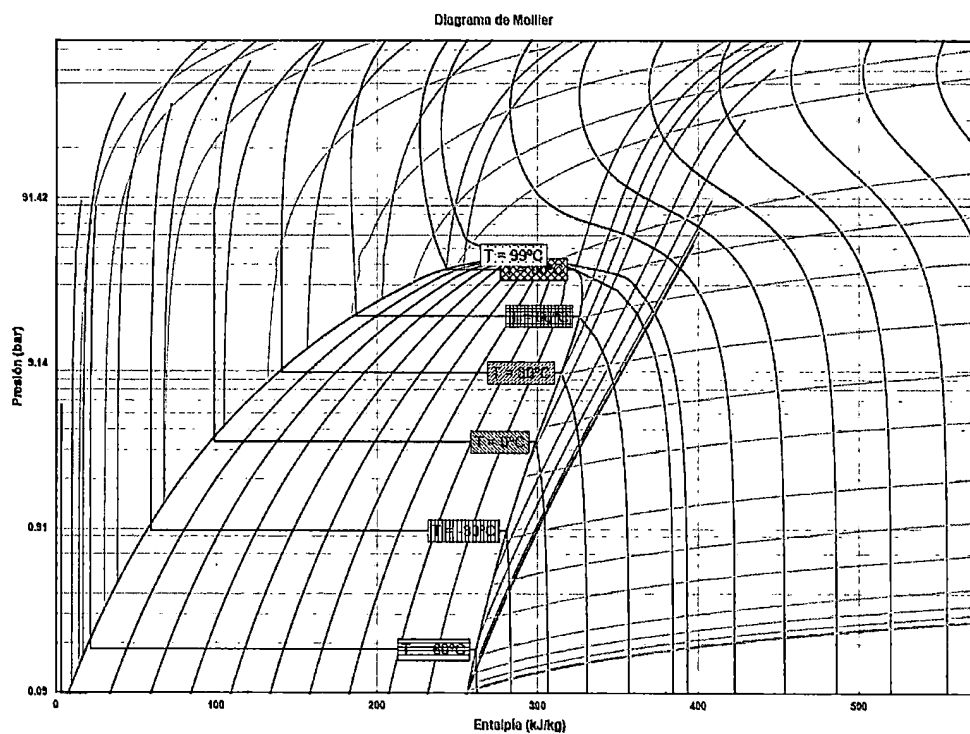
25

DESCRIPTION DE L'INVENTION.

L'invention préconisée se réfère, comme son titre l'indique, à un mélange de fluides non azéotropique pour appareils de climatisation.

30

Pour définir les paramètres importants de la présente invention, une étude exhaustive a été faite sur les relations de la proportion du mélange, qui a révélé les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques qui figurent sur la fiche technique suivante :



De manière plus spécifique, l'invention prévoit le mélange dans différentes proportions des fluides (gaz) frigorigènes suivants :

- 5 .- 2-Méthylpropane (Isobutane) $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ (R-600a),
- .- Pentafluoroéthane (R-125),
- .- Tétrafluoroéthane (R-134a)
- 10 .- Difluorométhane (R-32),

Le mélange dispose au moins dans sa composition d'un agent inhibiteur de la polymérisation (hydroquinone, benzotriazole, diméthyle-t-butylphénol, etc.).

- 15 Et tout cela, pour être utilisé dans des appareils de climatisation et réfrigération, tant à usage domestique qu'industriel, dans leurs applications de froid et de chaud.

20 RÉALISATION PRÉFÉRENTIELLE DE L'INVENTION

L'invention préconisée se réfère à un mélange de fluides non azéotropique pour dispositifs de climatisation, qui est utilisé dans ces dispositifs comme véhicule de refroidissement de ces derniers.

5 Le rendement de cycle de la composition de l'invention est amélioré par comparaison avec des réfrigérants conventionnels disponibles et le mélange, en synthèse, est constitué par les gaz suivants dans les proportions indiquées :

10 .- 2-Méthylpropane (Isobutane) $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$, dénommé commercialement (R-600a), dans une proportion de 0,5 % à 5 %,

.- Pentafluoroéthane, dénommé commercialement (R-125), dans une proportion de 1 % à 10 %,

15 .- Tétrafluoroéthane dénommé commercialement (R-134a), dans une proportion de 75% à 95%,

.- Difluorométhane dénommé commercialement (R-32), dans une proportion de 2 % à 20 %

20

.- Inhibiteur de la polymérisation, en quantité de 0,03 à 3 parts en poids pour 100 parts du mélange antérieur -

25 Les agents inhibiteurs de la polymérisation sont principalement hydroquinone, benzotriazole ou diméthyle-t-butylphénol.

Le mélange ainsi obtenu est un mélange ternaire non azéotropique, composé et chimiquement stable. Il a de bonnes propriétés thermodynamiques, un faible impact environnemental et une très faible toxicité.

30

Le mélange est classé A1 groupe L1 des réfrigérants de Haute Sécurité et son glissement de température (Glide) est de 7,2°C.

35 Comme il n'est pas miscible avec des huiles minérales, il doit être utilisé avec des huiles polyesters (POE).

Pour éviter le fractionnement, le produit doit être chargé en phase liquide.

Quant à la toxicité du mélange, elle est très faible, même après exposition. La valeur de l'AEL (Allowable Exposure Limit) est de 1000 ppm. (8 heures TWA).

Le tableau suivant donne un résultat de ses propriétés physiques

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES		
Point moléculaire	(g/mol)	93.4
Température d'ébullition (à 1,013 bar)	(°C)	-30.8
Point de congélation	(°C)	-102
Température critique	(°C)	100.3
Pression critique	(bar abs)	41.09
Densité critique	(kg/m³)	514
Densité du liquide (25°C)	(kg/m³)	1180
Densité du liquide (-25°C)	(kg/m³)	1307
Densité de la vapeur saturée	(kg/m³)	4.9
Pression de la vapeur (25°C)	(bar abs)	7.3
Pression de la vapeur (-25°C)	(bar abs)	2.4
Chaleur de vaporisation au point d'ébullition	(kj/kg)	223
Chaleur spécifique du liquide (25°C) (1,013 bar)	(kj/kg k)	1.48
Chaleur spécifique de la vapeur (25°C) (1,013 bar)	(kj/kg k)	0.84
Conductibilité thermique du liquide (25°C)	(W/mk)	0.085
Conductibilité thermique de la vapeur (1 atm.)	(W/mk)	0.0138
Viscosité du liquide (25°C)	(cP)	0.204
Pression superficielle (25°C)	(mN/m)	8.04
Solubilité dans l'eau (25°C à 1,013 bar)	(wt%)	0.15
Capacité volumétrique réfrigérante (25°C)	(kg/m³)	1196.45

Limite d'inflammabilité dans l'air 1 atm.	(%vol)	aucune
Toxicité (AEL)	(ppm)	1000
PCA (GWP)	-	1263
ODP	-	0
SEER	A+++	15.38

5 Le mélange ainsi obtenu sous forme de fluide frigorigène sera utilisé dans des appareils de climatisation tant domestiques/industriels qu'en industrie automobile et de refroidissement, et il se trouve dans la classification énergétique A+++.

10 Nous sommes devant un mélange dont la composition n'attaque pas la couche d'ozone, qui a peu d'effet sur l'échauffement global, dont l'inflammabilité et la toxicité sont très faibles et qui est très efficace du point de vue énergétique

15 La nature de l'invention étant suffisamment décrite, ainsi que la manière de la porter à la pratique, il y a lieu de faire état que les dispositions indiquées plus haut et représentées sur les dessins ci-joints sont susceptibles de subir des modifications de détail qui n'altèrent pas ses principes fondamentaux, établis aux paragraphes précédents et résumés dans les revendications suivantes :

20

25

30

REVENDEICATIONS

1^a.- Mélange de fluides pour dispositifs de climatisation qui, est utilisé dans ces
5 dispositifs comme véhicule de refroidissement, et caractérisé par le fait qu'il est constitué des
gaz suivants dans les proportions indiquées :

10 .- 2-Méthylpropane (Isobutane) $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$, dénommé commercialement (R-600a),
dans une proportion de 0,5 % à 5 %,

é.- Pentafluoroéthane, dénommé commercialement (R-125), dans une proportion de
1 % à 10 %,

15 .- Tetrafluoroéthane dénommé commercialement (R-134a) dans une proportion de
75% à 95%,

.- Difluorométhane dénommé commercialement (R-32), dans une proportion de 2 % à
20 %

20 .-Inhibiteur de la polymérisation, en quantité de 0,03 à 3 parts en poids pour 100 parts
du mélange précédent-

25 2^a.- Mélange de fluides non azéotropique pour dispositifs de climatisation qui est
utilisé dans ces dispositifs comme véhicule de refroidissement, selon la 1^{ère} revendication,
caractérisé par le fait que les agents inhibiteurs de la polymérisation sont principalement :
hydroquinone, benzotriazole ou diméthyle -t-butylphénol.

30 3^a.- Mélange de fluides non azéotropique pour dispositifs de climatisation qui, est
utilisé dans ces dispositifs comme véhicule de refroidissement, selon la 1^{ère} revendication,
caractérisé par le fait que le mélange ainsi obtenu comme fluide frigorigène a une
classification énergétique A+++.

35



**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 40659	Date de dépôt : 25/11/2014 Date d'entrée en phase nationale : 16/06/2017
Déposant : PSK RESEARCH, LLC	Date de priorité: 19/11/2014
Intitulé de l'invention : MÉLANGE DE FLUIDES NON AZÉOTROPE POUR DISPOSITIFS DE CLIMATISATION	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A. BRINI	Date d'établissement du rapport : 02/11/2017
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
7 Pages
- Revendications
3

Partie 2 : Rapport de recherche**Classement de l'objet de la demande :**

CIB : C09K5/04

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	US6526764B1; HONEYWELL INT INC [US] ; 04-03- 2003 Document en entier	1-3
A	US6355186B1; NIPPON MITSUBISHI OIL CORP [JP]; 12-03-2002 Document en entier	1-3
A	US20040061091A1; TIEKEN JAMES B [US]; 01-04-2004 Document en entier	1-3

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« 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

-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs

-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications 1-3 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-3	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-3 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : US6526764B1

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques telles que décrites dans les revendications 1-3, d'où celles-ci sont nouvelles conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue un mélange de fluide non azéotropique (mélange n° 2 dans le tableau IV à la colonne 6, Ligne 1) pour les appareils de conditionnement d'air. Le mélange n°2 a une composition similaire et sera également azéotropique/non azéotropique, un mélange fluide utilisé dans de tels dispositifs comme moyen de réfrigérer, caractérisé en ce qu'il comprend les gaz suivants, dans les proportions indiquées:

- 2-méthylpropane (isobutane) CH(CH₃)₃ connu commercialement sous le nom de (R-600a)
- 5-45% de pentafluoroéthane commercialement connu sous le nom de (R-125)
- 90% de tétrafluoroéthane commercialement connu sous le nom de (R-134a)
- 5-45% de difluorométhane commercialement connu sous le nom de (R-32)
- inférieur à 5% en poids d'inhibiteur de la polymérisation.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que les proportions des constituants du mélange ne sont pas identiques à celles de D1.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'un mélange de fluides alternatif.

La solution proposée est évidente pour la raison suivante :

Partant du document D1, l'homme du métier pourrait modifier les proportions des constituants du mélange de fluide par une simple application de la pratique de routine dans ce domaine, puisque ces proportions ne produisent aucun effet inattendu.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 n'implique pas d'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications dépendantes 2-3 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elles se réfèrent, définissent un objet

satisfaisant aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, car elles sont déjà divulguées dans le document D1 (Colonne 6, Lignes 17-28; 59-62).

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.