

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 B1** (51) Cl. internationale : **C09K 5/04**
(43) Date de publication : **31.10.2018**

(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.

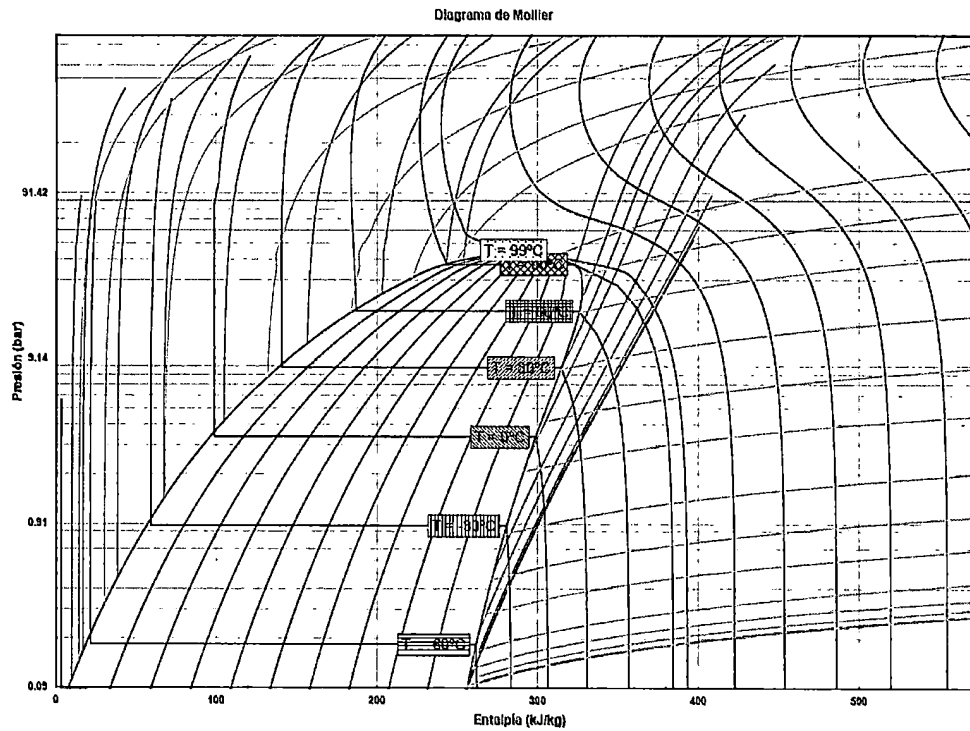
L'inventeur ne connaît aucun produit précédent qui incorpore les dispositions que présente l'invention actuelle, ni les avantages que comporte cette disposition.

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.

5 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

L'invention revendiquée est :

1.- Un mélange de fluides non azéotropes pour les appareils de climatisation, comprenant: un mélange de gaz suivants 0,5 % - 5 % 2-Méthylpropane (Isobutane) $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$, connu commercialement comme (R-600 a), 1 % - 3 % de pentafluoréthane, connu commercialement comme (R-125), 93-95 % 1, 1, 1, 2 - Tetrafluoroethane, connu commercialement comme (R-134 a), et 2-3 % de difluorométhane, connu commercialement comme (R-32), Où le mélange de gaz supplémentaires comprend 0,03- 3 parties en poids d'un inhibiteur de polymérisation pour chaque 100 volumes du mélange de gaz, et dans lequel le mélange de fluides non azéotrope de gaz n'est pas miscible avec les huiles minérales, et il est utilisé avec des huiles de polyester.

2.- Le mélange de fluides non azéotropes comme stipulé par la revendication 1, dans laquelle l'inhibiteur de la polymérisation est principalement l'hydroquinone, benzotriazole ou diméthyl-t-butyl.

3.- Le mélange de fluides non azéotropes comme stipulé par la revendication 1, dans laquelle la classification énergétique du mélange obtenu par ces moyens comme fluide frigorigène est A +++



**RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION
SUR LA BREVETABILITE**

*Établi conformément à l'article 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 AZÉOTROPIQUES POUR DISPOSITIFS DE CLIMATISATION	
Classement de l'objet de la demande :	
CIB : C09K5/04	
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	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A.BRINI	Date d'établissement du rapport : 08/10/2018
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

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

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
- Revendications
3
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
- Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 5: Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

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

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 sera également azéotropique/non azéotropique, un mélange de fluide utilisé dans de tels dispositifs comme moyen de réfrigération comprenant les gaz suivants, dans les proportions indiquées:

- 2-méthylpropane (isobutane) $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ connu commercialement sous le nom de (R-600a)
- 5-45% de pentafluoroéthane commercialement connu sous le nom de (R-125)
- 10-90% 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'un mélange d'additifs (inhibiteur de corrosion, stabilisateurs thermique...).

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 et en ce que l'agent solubilisant est l'isobutane au lieu du butane.

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

La solution proposée n'est pas évidente pour la raison suivante :

Le mélange de fluide non azéotropiques tel que revendiqué dans la présente demande démontre des effets techniques surprenant par rapport au mélange de l'art antérieur D1 en termes de capacité de réfrigération meilleure, une humidité relative supérieure, une consommation électrique beaucoup plus faible et un maintien de la qualité d'air plus optimale. Partant de ceci, l'homme du métier ne serait pas en mesure de prédire que ces modifications dans le mélange de fluide permettraient d'obtenir ces effets inattendus.

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

Les revendications 2-3 dépendent de la revendication 1 et satisfont donc en tant que telles 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.

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.