

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 mars 2013 (28.03.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/041697 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
H01H 33/22 (2006.01) H02B 13/055 (2006.01)
C09K 3/30 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/068690
- (22) Date de dépôt international :
21 septembre 2012 (21.09.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1158457 22 septembre 2011 (22.09.2011) FR
- (71) Déposant : ALSTOM TECHNOLOGY LTD [CH/CH];
Brown Boveri Strasse 7, CH-5400 Baden (CH).
- (72) Inventeurs : KIEFFEL, Yannick; 4 Lotissement le Co-
teau, F-38440 Saint Jean De Bournay (FR). GIRODET,
Alain; 2 impasse des Myosotis, F-69680 Chassieu (FR).
PICCOZ, Daniel; 144, ancienne Grande Rue, F-69480
Lucenay (FR). MALADEN, Romain; 49 rue Paul Cé-
zanne, F-71000 Macon (FR).
- (74) Mandataire : ILGART, Jean-Christophe; Brevalet, 95
rue d'Amsterdam, F-75378 Paris Cedex 8 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasién (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,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : MIXTURE OF HYDROFLUOROOLEFIN AND FLUOROKETONE FOR USE AS AN INSULATION AND/OR ARC-EXTINGUISHING MEDIUM AND A GAS INSULATED HIGH-VOLTAGE ELECTRICAL DEVICE COMPRISING SAME

(54) Titre : MÉLANGE D'HYDROFLUOROLÉFINE ET DE FLUOROCÉTONE POUR L'UTILISATION COMME MILIEU D'ISOLATION ET/OU D'EXTINCTION D'ARC ET APPAREIL ÉLECTRIQUE HAUTE TENSION A ISOLATION GAZEUSE LE COMPRENANT

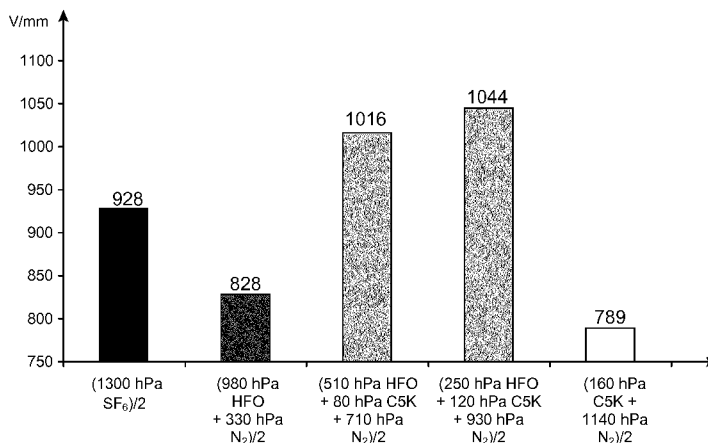


Fig.2B

(57) Abstract : The invention relates to the use of a mixture including a hydrofluoroolefin and a fluoroketone, optionally associated with a dilution gas, as an electric insulating and/or electric-arc-extinguishing medium in a high-voltage electrical device. It also relates to a high-voltage electrical device in which electric insulation and/or electric-arc-extinguishing is/are provided by a mixture comprising a hydrofluoroolefin and a fluoroketone, optionally associated with a dilution gas.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2013/041697 A1

L'invention se rapporte à l'utilisation d'un mélange comprenant une hydrofluorooléfine et une fluorocétone, éventuellement associées à un gaz de dilution comme milieu d'isolation électrique et/ou d'extinction des arcs électriques dans un appareil électrique haute tension. Elle se rapporte également à un appareil électrique haute tension dans lequel l'isolation électrique et/ou l'extinction des arcs électriques est (sont) assurée(s) par un mélange comprenant une hydrofluorooléfine et une fluorocétone, éventuellement associées à un gaz de dilution.

**MÉLANGE D'HYDROFLUOROOLÉFINE ET DE FLUOROCÉTONE POUR L'UTILISATION
COMME MILIEU D'ISOLATION ET/OU D'EXTINCTION D'ARC ET APPAREIL ÉLECTRIQUE
HAUTE TENSION A ISOLATION GAZEUSE LE COMPRENANT**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte au domaine de l'isolation électrique et de
5 l'extinction des arcs électriques dans des appareils haute tension.

Plus précisément, elle se rapporte à l'utilisation d'un mélange comprenant un
alcène particulier, à savoir une hydrofluorooléfine à trois atomes de carbone, et un gaz
vecteur à base d'une fluorocétone, à savoir la décafluoro-2-méthylbutan-3-one, en tant
que milieu d'isolation et/ou d'extinction d'arc dans des appareils électriques de sous-
10 station et, en particulier, dans des appareils haute tension. Le mélange peut comprendre
d'autres gaz dont le potentiel de réchauffement global est inférieur, notamment inférieur
ou égal à un.

Elle se rapporte également à des appareils électriques de sous-station de
haute tension dans lesquels l'isolation électrique et/ou l'extinction d'arc électrique sont
15 assurées par un mélange gazeux comprenant au moins une fluorocétone et une
hydrofluorooléfine, ce dernier composé présentant le plus fort potentiel de
réchauffement global dans le milieu gazeux.

Un tel appareil électrique peut notamment être un transformateur électrique
tel qu'un transformateur d'alimentation ou de mesure, une ligne à isolation gazeuse pour
20 le transport ou la distribution de l'électricité, un jeu de barres ou encore un appareil
électrique de connexion/déconnexion (aussi appelé appareil de coupure) tel qu'un
disjoncteur, un interrupteur, un combiné interrupteur-fusibles, un sectionneur, un
sectionneur de mise à la terre ou un contacteur.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

25 Dans ce qui précède et ce qui suit, les termes « moyenne tension » (MT) et
« haute tension » (HT) sont utilisés dans leur acceptation habituelle, à savoir que le terme

« moyenne tension » désigne une tension qui est supérieure à 1 000 volts en courant alternatif et à 1 500 volts en courant continu mais qui ne dépasse pas 52 000 volts en courant alternatif et 75 000 volts en courant continu, tandis que le terme « haute tension » désigne une tension qui est strictement supérieure à 52 000 volts en courant alternatif et à 75 000 volts en courant continu.

Dans les appareils électriques moyenne ou haute tension, l'isolation électrique et, le cas échéant, l'extinction des arcs électriques sont typiquement assurées par un gaz qui est confiné à l'intérieur d'une enceinte de ces appareils. Actuellement, le gaz le plus souvent utilisé est l'hexafluorure de soufre (SF_6) : ce gaz présente une rigidité diélectrique relativement haute, une bonne conductivité thermique et des pertes diélectriques peu élevées. Il est chimiquement inerte et non toxique pour l'homme et les animaux et, après avoir été dissocié par un arc électrique, il se recombine rapidement et presque totalement. De plus, il est ininflammable et son prix est, encore aujourd'hui, modéré.

Toutefois, le SF_6 a pour inconvénient majeur de présenter un potentiel de réchauffement global (PRG) de 22 800 (relativement au CO_2 sur 100 ans) et une durée de séjour dans l'atmosphère de 3 200 ans, ce qui le place parmi les gaz à fort pouvoir d'effet de serre. Le SF_6 a donc été inscrit par le Protocole de Kyoto (1997) sur la liste des gaz dont les émissions doivent être limitées.

Le meilleur moyen de limiter les émissions du SF_6 consiste à limiter l'utilisation de ce gaz, ce qui a conduit les industriels à chercher des alternatives au SF_6 . De fait, les autres solutions comme les systèmes hybrides associant une isolation gazeuse à une isolation solide (EP 1 724 802 – référence **[1]**) augmentent le volume des appareils électriques par rapport à celui qu'autorise une isolation au SF_6 ; la coupure dans l'huile ou le vide nécessite une refonte des appareillages.

Des gaz diélectriques sont connus : voir par exemple WO 2008/073790 (référence **[2]**). Cependant, les gaz dits simples comme l'air ou l'azote, qui n'ont pas d'impact négatif sur l'environnement, présentent une rigidité diélectrique beaucoup plus faible que celle du SF_6 ; leur utilisation pour l'isolation électrique et/ou l'extinction des arcs électriques dans des appareils HT/MT implique d'augmenter de façon drastique le volume et/ou la pression de remplissage de ces appareils, ce qui va à l'encontre des

efforts qui ont été réalisés au cours de ces dernières décennies pour développer des appareils électriques compacts, à encombrement de plus en plus réduit.

Les perfluorocarbones (C_nF_{2n+2} , $c-C_4F_8$) présentent, d'une manière générale, des propriétés de tenue diélectrique intéressantes, mais leur PRG s'inscrit typiquement dans une gamme allant de 5 000 à 10 000. D'autres alternatives prometteuses d'un point de vue caractéristiques électriques et PRG, comme le trifluoroiodométhane (CF_3I), sont classées parmi les substances cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques de catégorie 3, ce qui est rédhibitoire pour une utilisation à une échelle industrielle.

Des mélanges de SF_6 et d'autres gaz comme l'azote ou le dioxyde d'azote sont utilisés pour limiter l'impact du SF_6 sur l'environnement : voir, par exemple, WO 2009/049144 (référence [3]). Néanmoins, du fait du fort PRG du SF_6 , le PRG de ces mélanges reste très élevé. Ainsi, par exemple, un mélange de SF_6 et d'azote dans un rapport volumique de 10/90 présente une rigidité diélectrique en tension alternative (50 Hz) égale à 59 % de celle du SF_6 mais son PRG est de l'ordre de 8 000 à 8 650. De tels mélanges ne sauraient donc être utilisés comme gaz à faible impact environnemental.

Ainsi donc, seuls les mélanges à PRG important permettent une tenue diélectrique proche de celle du SF_6 à basse température ; tous les mélanges à faible PRG proposés dans l'art antérieur permettent d'atteindre au maximum 80 % des performances des appareils SF_6 pour les températures d'utilisation les plus basses ; pour s'approcher des performances du SF_6 , ces mélanges gazeux nécessitent une nouvelle conception des appareillages MT et/ou HT en prenant des distances d'isolation supérieures et en ajoutant éventuellement des artifices comme des écrans, déflecteurs ou gainages.

Aussi les Inventeurs se sont-ils fixé pour but de trouver un gaz qui, tout en ayant de bonnes propriétés d'isolation électrique et d'extinction des arcs électriques, ait un impact sur l'environnement faible ou nul. Les recherches les ont menés à envisager un nouveau mélange de gaz qui puisse être utilisé dans les appareils électriques moyenne ou haute tension qui sont actuellement commercialisés, en lieu et place du SF_6 dont sont généralement remplis ces appareils, et ce sur toute la gamme de leurs températures d'utilisation, notamment à basses températures.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ces buts et d'autres encore sont atteints par l'invention qui propose, en premier lieu, l'utilisation d'un milieu gazeux comprenant au moins une hydrofluorooléfine et une fluorocétone comme milieu d'isolation électrique et/ou d'extinction des arcs électriques dans un appareil haute tension.

Les fluorocétones utilisées sont des cétones de chaîne carbonée à cinq atomes de carbone, de préférence totalement substituées par du fluor et, mieux encore, de type décafluoro-2-méthylbutan-3-one, qui ne sont pas toxiques, pas corrosives, pas explosives, qui se dégradent très rapidement dans l'atmosphère en raison de la sensibilité aux ultraviolets que présente la double liaison du groupe cétone $-C=O$ et ont donc un PRG proche de 1.

Les hydrofluorooléfines utilisées sont des alcènes fluorés de chaîne carbonée à trois atomes de carbone, de préférence de type $C_3H_2F_4$ ou C_3HF_5 , qui ne sont pas toxiques, pas corrosifs, pas explosifs, ont un potentiel de destruction de l'ozone ODP (« *Ozone Depletion Potential* » selon la terminologie anglosaxonne) de 0, un PRG inférieur à 10.

Ces deux types de composé sont dotés de propriétés diélectriques aptes à leur faire remplacer le SF_6 comme gaz d'isolation et/ou d'extinction d'arc dans les appareils électriques de sous-station de haute tension.

Conformément à l'invention, le mélange est tel que ses composants sont maintenus à l'état de gaz dans les conditions de température et de pression auxquelles il est destiné à être soumis une fois confiné dans l'appareil électrique. Le mélange entre fluorocétone et hydrofluoro-oléfine peut être ainsi utilisé seul ; toutefois, le mélange sera le plus souvent dilué avec au moins un autre gaz qui n'appartient pas à leurs familles, si la température d'ébullition ne permet pas de garantir son maintien à l'état gazeux à une pression totale suffisante pour certaines applications qui, par exemple, peuvent demander plus de 10^5 Pascals (Pa).

Dans ce cas, selon l'invention, les autres gaz utilisés dans le milieu gazeux ont un potentiel de réchauffement global inférieur à celui des hydrofluorooléfines ; le gaz vecteur, ou gaz de dilution, ou gaz tampon, présente de préférence une température

d'ébullition très basse, c'est-à-dire typiquement égale ou inférieure à -50°C à la pression standard, et une rigidité diélectrique qui est au moins égale à celle que présente l'azote ou le dioxyde de carbone. De préférence, le mélange comprend un gaz de type azote, air, avantageusement air sec, oxygène, dioxyde de carbone, ou un mélange de ces gaz. Le PRG global du milieu gazeux est en rapport des pressions partielles de chacun de ses composants, et donc inférieur à 10, et de préférence inférieur à 5.

Avantageusement, de manière à mettre la quantité maximale de chacun des gaz sans générer de phase liquide à la température minimale d'utilisation de l'appareil, la composition du milieu gazeux sera définie selon la loi de Raoult pour la température minimale d'utilisation de l'appareil, voire pour une température légèrement supérieure à cette dernière, notamment de 3°C. en particulier, pour un mélange ternaire fluorocétone (FK)/hydrofluorooléfine (HFO)/ gaz de dilution, les pressions de chaque constituant seront

donc définies par :
$$P_{\text{totale}} = \frac{P_{\text{HFO}} + P_{\text{FK}}}{\frac{P_{\text{HFO}}}{PVS_{\text{HFO}}} + \frac{P_{\text{FK}}}{PVS_{\text{FK}}}} + P_{\text{gazdilution}}$$
, avec PVS = pression de vapeur

saturante du gaz concerné. Ainsi, les propriétés diélectriques du milieu gazeux en ligne directe et en cheminement sont les plus élevées possibles et se rapprochent au mieux de celles du SF₆.

Dans les modes de réalisation préférés, la température minimale d'utilisation T_{min} est choisie parmi : 0, -5, -10, -15, -20, -25, -30, -35, et -40°C. Avantageusement, la pression partielle de fluorocétone est comprise entre 80 et 120 hPa, notamment pour une température minimale d'utilisation de -25°C, avec complément en HFO et N₂ selon la loi de Raoult appliquée à -22°C.

L'invention a également pour objet un appareil électrique de haute tension, qui comprend une enceinte étanche dans laquelle se trouvent des composants électriques ainsi qu'un milieu gazeux assurant l'isolation électrique et/ou l'extinction des arcs électriques au sein de cette enveloppe, ce milieu gazeux comprenant au moins une hydrofluorooléfine et une fluorocétone. Les caractéristiques du milieu gazeux sont telles que précédemment décrites à propos de son utilisation. L'appareil comprend de préférence un tamis moléculaire de CaSO₄.

Conformément à l'invention, cet appareil électrique peut être un transformateur électrique à isolation gazeuse comme, par exemple, un transformateur d'alimentation ou un transformateur de mesure. L'appareil électrique peut également être une ligne à isolation gazeuse, aérienne ou souterraine, ou un jeu de barres pour le transport ou la distribution de l'électricité. Enfin, il peut aussi être un appareil électrique de connexion/déconnexion (aussi appelé appareil de coupure) comme, par exemple, un disjoncteur, un interrupteur, un sectionneur, un combiné interrupteur-fusibles, un sectionneur de mise à la terre ou un contacteur.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

10 D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui suit de modes particuliers de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et nullement limitatifs, représentés dans les figures annexées.

Les figures 1A et 1B montrent la pression de vapeur saturante dans un mélange selon un mode de réalisation préféré de l'invention en fonction de la température : la figure 1A illustre l'évolution de la pression totale de gaz pour un mélange ternaire dont les proportions ont été définies par la loi de Raoult pour une apparition théorique de phase liquide à -25°C , la figure 1B pour une apparition théorique à -22°C .

La figure 2A représente une coupe longitudinale de l'appareil pour les essais de cheminement, dont les résultats sont synthétisés en figure 2B.

20 La figure 3A montre un dispositif dans lequel les tests de tenue diélectrique en ligne directe ont été réalisés avec un milieu gazeux selon l'invention, dont les résultats sont synthétisés en figure 3B.

La figure 4 synthétise les résultats obtenus durant des essais de décharges partielles.

25 La figure 5 synthétise les résultats obtenus durant des essais d'échauffement.

La figure 6 représente la pression de vapeur saturante de deux HFO et de C5K selon la température.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

L'invention est basée sur l'utilisation, avec ou sans gaz de dilution (gaz « tampon » comme N₂, CO₂, air,...), de fluorocétones à cinq atomes de carbone (C5K), et d'hydrofluorooléfines (HFO) à au moins trois atomes de carbone. Les C5K sont des cétones substituées par du fluor, ininflammables et de PRG très faible ; notamment les C5K utilisées ont pour formule brute C₅F₁₀O, et en particulier est sélectionnée la décafluoro-2-méthylbutan-3-one qui répond à la formule semi développée CF₃-CO-CF-(CF₃)₂, avec un potentiel de réchauffement global PRG = 1. Les C5K ne présentent pas de toxicité pour l'homme avec une valeur moyenne d'exposition VME (teneur limite moyenne à laquelle la majorité des travailleurs peut être exposée régulièrement à raison de 8 heures de travail pendant 5 jours par semaine, sans subir d'effet nocif) de 1 000 ppm, et une dose létale DL₅₀ causant la mort de 50 % d'une population animale supérieure à 200 000 ppm.

Les HFO sont des alcènes substitués par du fluor, de formule générale C_n(H,F)_{2n} ; en particulier, les HFO utilisées comprennent 3 atomes de carbone ; elles sont ininflammables et leur PRG est inférieur à 10. Notamment l'hydrofluorooléfine HFO-1234ze, ou *trans*-1,3,3,3-tétrafluoro-1-propène, qui répond à la formule semi développée CHF=CH-CF₃, est utilisée pour les exemples comparatifs suivants. Son impact environnemental est PRG = 6, et elle ne présente pas de toxicité pour l'homme avec une VME = 1 000 ppm et une DL₅₀ > 200 000 ppm. Or dans la plupart des applications classiques à très basse température (-30°C, voire -40°C), HFO est diluée, parfois à moins de 20 %, dans un gaz vecteur neutre de type azote : le mélange n'est donc pas toxique. Les HFO-1234yf, ou 2,3,3,3-tétrafluoro-1-propène, et HFO-1225ye, ou 1,2,2,5-pentafluoro-1-propène, sont également envisagées pour le mélange selon l'invention.

Selon l'invention, le mélange de HFO et C5K est utilisé sous forme gazeuse quelle que soit la température d'utilisation de l'appareillage électrique. Il convient donc que la pression partielle de chacun de ces deux composants soit inférieure ou égale à la pression calculée selon la loi de Raoult. En effet, les molécules de fluorocétones et d'hydrofluorooléfines étant très proches de par leur composition, une limitation à leur pression de vapeur saturante pour une température d'utilisation donnée générerait une

phase liquide à des températures supérieures à la température d'utilisation souhaitée du fait des interactions.

Selon l'appareillage, la pression interne du milieu d'isolation et/ou d'extinction d'arc qui est préconisée varie ; en particulier pour différentes raisons techniques, il est intéressant d'avoir une pression totale suffisamment importante, généralement strictement supérieure à 10^5 Pa. Comme le mélange HFO/C5K est, selon l'invention, entièrement sous forme gazeuse à la température la plus basse de l'appareil électrique, pour remplir les conditions de pressions de remplissage données, un gaz de dilution, ou gaz tampon, est ajouté si besoin. De préférence, le gaz de dilution présente une température d'ébullition très basse, inférieure ou égale à la température minimale T_{\min} d'utilisation de l'appareil, et une rigidité diélectrique supérieure ou égale à celle du CO_2 ou de l'air dans des conditions d'essai identiques (même appareillage, même configuration géométrique, mêmes paramètres opératoires,...) à celles utilisées pour mesurer la rigidité diélectrique dudit gaz. Par ailleurs, selon l'invention, le gaz de dilution utilisé est un gaz à faible PRG de type air ou CO_2 : ainsi, le milieu gazeux utilisé comme isolant et extincteur d'arc dans les appareils électriques a un PRG inférieur ou égal à celui de la HFO de référence. De préférence, pour les appareils à champ inhomogène, le dioxyde de carbone est utilisé ; alternativement, un gaz dilution de PRG nul, l'azote N_2 , est utilisé.

Avantageusement, afin de maximiser la quantité de chacun des gaz fluorés constituant le mélange tout en ne générant pas de phase liquide à la température minimale d'utilisation de l'appareil pour un mélange ternaire fluorocétone C5K, hydrofluorooléfine HFO et gaz de dilution, les pressions de chaque constituant seront donc définies par la formule suivante issue de la loi de Raoult (P_x étant la pression du gaz concerné et PVS_x sa pression de vapeur saturante) :

$$P_{\text{tot}} = \frac{P_{\text{HFO}} + P_{\text{C5K}}}{\frac{P_{\text{HFO}}}{PVS_{\text{HFO}}} + \frac{P_{\text{C5K}}}{PVS_{\text{C5K}}}} + P_{\text{gazdilution}}$$

Par exemple, pour une température minimale d'utilisation $T_{\min} = -25^\circ\text{C}$, plusieurs compositions de mélanges pourraient être utilisées pour remplir sans formation de liquide un appareillage électrique à enceinte étanche dont la pression totale de

remplissage à 20°C est de 1,3 bar, c'est-à-dire $1,3 \cdot 10^5$ Pa, tel que présenté dans le tableau I ci-après.

| P_{C5K} | P_{HFO} | P_{N_2} |
|----------------------|----------------------|-----------------------|
| $0,15 \cdot 10^5$ Pa | $0,05 \cdot 10^5$ Pa | $1,10 \cdot 10^5$ Pa |
| $0,14 \cdot 10^5$ Pa | $0,12 \cdot 10^5$ Pa | $1,04 \cdot 10^5$ Pa |
| $0,13 \cdot 10^5$ Pa | $0,18 \cdot 10^5$ Pa | $0,99 \cdot 10^5$ Pa |
| $0,12 \cdot 10^5$ Pa | $0,25 \cdot 10^5$ Pa | $0,93 \cdot 10^5$ Pa |
| $0,11 \cdot 10^5$ Pa | $0,31 \cdot 10^5$ Pa | $0,88 \cdot 10^5$ Pa |
| $0,10 \cdot 10^5$ Pa | $0,37 \cdot 10^5$ Pa | $0,83 \cdot 10^5$ Pa |
| $0,09 \cdot 10^5$ Pa | $0,43 \cdot 10^5$ Pa | $0,78 \cdot 10^5$ Pa |
| $0,08 \cdot 10^5$ Pa | $0,49 \cdot 10^5$ Pa | $0,73 \cdot 10^5$ Pa |
| $0,07 \cdot 10^5$ Pa | $0,55 \cdot 10^5$ Pa | $0,68 \cdot 10^5$ Pa |
| $0,06 \cdot 10^5$ Pa | $0,62 \cdot 10^5$ Pa | $0,62 \cdot 10^5$ Pa |
| $0,05 \cdot 10^5$ Pa | $0,68 \cdot 10^5$ Pa | $0,57 \cdot 10^5$ Pa |
| $0,04 \cdot 10^5$ Pa | $0,74 \cdot 10^5$ Pa | $0,52 \cdot 10^5$ Pa |
| $0,03 \cdot 10^5$ Pa | $0,8 \cdot 10^5$ Pa | $0,47 \cdot 10^5$ Pa |
| $0,02 \cdot 10^5$ Pa | $0,86 \cdot 10^5$ Pa | $0,42 \cdot 10^5$ Pa |
| 10^3 Pa | $0,92 \cdot 10^5$ Pa | $0,37 \cdot 10^5$ Pa |
| 10^2 Pa | $0,98 \cdot 10^5$ Pa | $0,319 \cdot 10^5$ Pa |

Tableau I : proportions d'un mélange C5K + HFO-1234ze + N₂ à $1,3 \cdot 10^5$ Pa

5 Il apparaît cependant, en remplissant une enceinte équipée d'un hublot transparent avec un tel mélange, qu'il n'y a apparition pour ces mélanges d'une phase liquide que pour une température inférieure ou égale à -28°C : la loi de Raoult ne s'applique donc pas totalement.

10 Or la rigidité diélectrique de chacun des deux composés fluorés utilisés dans le mélange, HFO pur et C5K pur, est meilleure que celle des gaz de dilution (voir aussi figure 3B). Aussi, pour augmenter les propriétés diélectriques du mélange qui dérivent directement de sa composition molaire, selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le mélange est optimisé pour comprendre plus de composé fluoré que la

valeur théorique ci-dessus ; avantageusement, on augmente la composition théorique par un ajout de C5K pour améliorer les propriétés diélectriques du mélange gazeux, notamment en cheminement, dans des proportions telles qu'il n'y a pas d'apparition de phase liquide.

5 En particulier, tel qu'illustré en figure 1A, un mélange comprenant 40 hPa de C5K, 740 hPa de HFO-1234ze et 520 hPa d'azote suit, à température élevée, plus ou moins la courbe définie par la loi des gaz parfaits ; il en diverge à température basse, notamment inférieure à -28°C (et parfois avant en raison des limites d'utilisation des appareils de test à -20°C par exemple), correspondant au croisement avec la courbe
10 illustrant le comportement de ce mélange selon la loi de Raoult. De fait, aux températures les plus faibles, respecter les valeurs données par la loi de Raoult est plus conservateur et permet de s'assurer de la non-apparition d'une phase liquide, zone en dessous de la courbe de Raoult.

Ainsi, en figure 1B est illustré le comportement du mélange précédent dans
15 lequel 20 hPa de C5K ont été ajoutés ; bien entendu, la courbe est décalée d'autant en dessous de la courbe des gaz parfaits aux températures élevées. Si, théoriquement, l'apparition de liquide devait se produire à -22°C , expérimentalement (voir aussi le décrochement de la courbe réelle), la formation de liquide intervient en dessous de -25°C .

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition en chacun
20 des composants du mélange ternaire est déterminée par la loi de Raoult pour qu'il n'y ait pas apparition de phase liquide à une température que l'on peut prendre égale à la température minimale de fonctionnement de l'appareil ou un peu plus, par exemple à ladite température minimale moins 10 %, ou de préférence à la température minimale prévue d'utilisation augmentée de 3°C .

25 Le milieu gazeux selon l'invention remplit les conditions d'utilisation des appareillages actuels et ses propriétés sont supérieures aux mélanges binaires de chaque gaz fluoré, voire même du SF_6 , avec effet synergique entre les deux molécules d'hydrofluorooléfine et de fluorocétone. Notamment, des essais de tenue en cheminement ont été réalisés dans un appareil à $1,3 \div 2$ bars (c'est-à-dire $1300 \div 2$ hPa)
30 illustré en figure 2A, entre deux électrodes distantes de 251 mm, avec des conducteurs en cuivre et une résine époxyde chargée en silice comme isolant. Tel que présenté en figure

2B, on note que les mélanges ternaires constitués de HFO, de C5K et d'un gaz de dilution selon l'invention possèdent une meilleure tenue en cheminement que le SF₆ (plus de 1 000 V/mm comparés à moins de 930 V/mm) sur de l'époxyde chargé en silice et que les mélanges binaires de chacun des composants (ces constituants pris isolément ayant des propriétés plus faibles que le SF₆).

De façon similaire, les essais de tenue diélectrique en ligne directe à 1,3 bar (c'est-à-dire 1300 hPa) montrent que les performances du mélange selon l'invention sont supérieures à celle des composants individuels associés uniquement à un gaz de dilution : la figure 3A illustre l'enceinte époxyde remplie de 1,3 bar (soit 1300 hPa) de SF₆ ou d'un mélange de N₂ avec HFO et/ou C5K pour mesurer la tenue diélectrique entre deux contacts de rayon de 12 mm, distants de 12 mm. Un effet synergique entre HFO et C5K est notable pour la tenue diélectrique mesurée : figure 3B.

L'avantage d'un mélange ternaire selon l'invention comparé à un mélange binaire est également visible pour les décharges partielles (figure 4) : le seuil d'extinction est même supérieur à celui aux 65 kV du SF₆ pour le mélange ternaire, alors qu'il lui était inférieur pour les mélanges binaires.

Au vu des performances du mélange fluoré selon l'invention, seul ou avec un gaz de dilution simple de type air ou azote, une utilisation dans un appareillage existant peut être envisagée. En particulier, après avoir fait le vide (0 à 0,1 kPa) à l'aide d'une pompe à vide à huile, on peut remplir un appareil commercial moyenne tension de type GIS (appareil FBX 24 kV de Schneider Electric par exemple, rempli dans sa version commerciale actuelle, de SF₆ à une pression de 1300 hPa) conçu pour une application -25°C avec un mélange de gaz C5K, HFO-1234ze et de CO₂, préféré dans ce cas où les champs électriques ne sont pas homogènes. Par ailleurs, pour éviter les amorçages entre les dérivations, il est avantageux de les gainer par une gaine thermorétractable.

La pression totale de gaz à l'intérieur de l'appareil avec le mélange selon l'invention est choisie également à 1,3 bar ($P_{\text{tot}} = 1300$ hPa) pour 20°C, et le mélange respecte les conditions définies par la loi de Raoult, par exemple avec une pression partielle comprise entre 80 et 120 hPa pour la C5K dans la mesure du possible. Au vu de la taille de l'enceinte de cet appareil (volume supérieur à 100 litres), il est préférable, pour accélérer l'homogénéisation du mélange gazeux d'utiliser des bulleurs ; cette option n'est

bien entendu pas obligatoire, notamment dans le cas d'appareillages plus petits ou de délai suffisant avant expérimentation.

Par ailleurs, comme outre l'amélioration de la tenue diélectrique en ligne directe, les fluorocétone permettent d'améliorer la tenue diélectrique en cheminement du système, il est préférable de l'adsorber sur les parois des isolants. Dans un premier temps, pour tapisser les parois internes de l'appareil en C5K, ce composé est injecté pur dans l'enceinte, par exemple entre 3 et 10 hPa ; avantageusement entre 80 et 120 hPa de C5K, de préférence à une température supérieure à la température ambiante afin d'accélérer le débit (par exemple, le réservoir contenant le C5K peut être chauffé), sont injectés par l'intermédiaire de la sortie « gaz » de l'appareil. Après cette première étape permettant d'adsorber la fluorocétone sur les parois, le remplissage de l'appareil s'effectue à l'aide d'un mélangeur de gaz avec double bulleur permettant de contrôler le rapport entre C5K, HFO-1234ze et CO₂, ce rapport étant maintenu constant en pression à 20°C tout au long du remplissage grâce à l'utilisation d'un débitmètre massique de précision ; par exemple, C5K est placée dans les deux bulleurs qui sont traversés par le CO₂ et l'hydrofluorooléfine sous pression afin d'atteindre la pleine saturation.

Les essais sur ce type d'appareil traversé par un courant permanent de 630 A RMS ont montré que l'échauffement au niveau des contacts électriques (points les plus chauds) est très proche du SF₆ pour le mélange ternaire selon l'invention (comme pour les mélanges binaires) : voir figure 5, qui donne les résultats en variation de l'échauffement par rapport au SF₆.

Il est à noter par ailleurs que les appareils seront de préférence équipés d'un ou plusieurs tamis moléculaires de type sulfate de calcium (CaSO₄) anhydre, qui adsorbent les petites molécules créées lors de la coupure. La toxicité du gaz n'est donc pas augmentée après décharges partielles par des molécules pouvant présenter une toxicité.

De plus, en fin de vie ou après essais de coupure, le gaz est récupéré par les techniques classiques de récupération utilisant un compresseur et une pompe à vide. L'hydrofluorooléfine HFO-1234ze et la fluorocétone C5K sont alors séparées du gaz tampon en utilisant une zéolithe capable de piéger uniquement le gaz tampon, de taille inférieure ; alternativement, une membrane à séparation sélective laisse s'échapper

l'azote et/ou le CO₂ et/ou l'air et garde C5K et HFO-1234ze dont la taille et la masse molaire sont plus importantes ; toute autre option est envisageable.

Bien que les exemples ci-dessus aient été réalisés avec HFO-1234ze, des alternatives à ce gaz sont possibles. En particulier, l'isomère HFO-1234yf (2,3,3,3-tétrafluoro-1-propène) peut être utilisé, avec les adaptations inhérentes aux propriétés de ce gaz : en particulier, tel qu'illustré en figure 6, comme sa température d'ébullition est de -30°C (contre -19°C pour HFO-1234ze), il est possible pour la même température de fonctionnement de -30°C de mettre 50 % de plus de HFO-1234yf que de HFO-1234ze. Comme pour une pression de remplissage donnée, plus il y a de HFO, et par conséquent moins il y a de gaz tampon, et que les propriétés d'isolation et d'extinction d'arc dépendent du mélange, la rigidité diélectrique est augmentée.

La solution selon l'invention permet ainsi de proposer un mélange gazeux à faible impact environnemental (PRG diminué de plus de 99,9 % par rapport à une isolation au SF₆) compatible avec les températures d'utilisation minimales de l'appareillage électrique et ayant des propriétés diélectrique, de coupure et de dissipation thermique proches de celles obtenues sur les appareils existants. Ce mélange peut directement remplacer le SF₆ utilisé dans les appareils, sans modifier ou presque leur conception : les lignes de production peuvent être gardées, avec simple changement du gaz de remplissage et éventuellement avec un ajout de systèmes d'aide à la coupure ou de matériaux gazogènes.

REFERENCES CITEES

- [1] EP 1 724 802
- [2] WO 2008/073790
- [3] WO 2009/049144

REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'un milieu gazeux comprenant une hydrofluorooléfine à trois atomes de carbone et une fluorocétone à cinq atomes de carbone, comme milieu
5 d'isolation électrique et/ou d'extinction des arcs électriques dans des appareils électriques de sous-station de haute tension.

2. Utilisation d'un milieu selon la revendication 1, dans laquelle l'hydrofluorooléfine est le *trans*-1,3,3,3-tétrafluoro-1-propène (HFO-1234ze), le 2,3,3,3-tétrafluoro-1-propène (HFO-1234yf), ou le 1,2,2,5-pentafluoro-1-propène (HFO-1225ye).
10

3. Utilisation d'un mélange selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle la fluorocétone est la décafluoro-2-méthylbutan-3-one.

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle le milieu gazeux comprend en outre un gaz de dilution.
15

5. Utilisation selon la revendication 4, dans laquelle le gaz de dilution est choisi parmi l'air, l'azote, l'oxygène, le dioxyde de carbone ou un mélange de ces gaz.
20

6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle les pressions partielles de la fluorocétone et de l'hydrofluorooléfine au sein du mélange sont choisies en fonction de la température minimale de l'appareillage de manière à ne pas créer de phase liquide selon la loi de Raoult à une température de 3°C inférieure à la température
25 minimale d'utilisation de l'appareil.

7. Utilisation selon la revendication 6, dans laquelle la pression partielle de fluorocétone est comprise entre 80 et 120 hPa.

8. Utilisation selon la revendication 6 ou la revendication 7, dans laquelle la température minimale (T_{\min}) est choisie parmi -40°C, -35°C, -30°C, -25°C, -20°C, -15°C, -10°C, -5°C et 0°C.

5 9. Appareil électrique haute tension, comprenant une enceinte étanche dans laquelle se trouvent des composants électriques ainsi qu'un milieu gazeux assurant l'isolation électrique et/ou l'extinction des arcs électriques susceptibles de se produire au sein de cette enceinte, caractérisé en ce que le milieu gazeux comprend une hydrofluorooléfine à trois atomes de carbone et une fluorocétone à cinq atomes de
10 carbone.

10 11. Appareil électrique selon la revendication 9, dans lequel l'hydrofluorooléfine est le *trans*-1,3,3,3-tétrafluoro-1-propène (HFO-12134ze) ou le 2,3,3,3-tétrafluoro-1-propène (HFO-1234yf) ou le 1,2,2,5-pentafluoro-1-propène (HFO-1225ye), et la fluorocétone est la décafluoro-2-méthylbutan-3-one.

11. Appareil électrique selon la revendication 9 ou la revendication 10, dans lequel le milieu gazeux comprend en outre un gaz de dilution.

20 12. Appareil électrique selon la revendication 11, dans lequel le gaz de dilution est choisi parmi l'air, l'azote, l'oxygène, le dioxyde de carbone ou un mélange de ces gaz.

25 13. Appareil électrique selon l'une des revendications 9 à 12, dans lequel l'hydrofluorooléfine et la fluorocétone sont présentes dans le milieu avec des proportions définies selon la loi de Raoult pour ne pas créer de phase liquide à une température de 3°C inférieure à la température minimale d'utilisation de l'appareil.

30 14. Appareil électrique selon l'une des revendications 9 à 13, qui est un transformateur électrique à isolation gazeuse, une ligne à isolation gazeuse pour le

transport ou la distribution de l'électricité ou un appareil électrique de connexion/déconnexion.

- 5 **15.** Appareil électrique selon l'une des revendications 9 à 14, qui comprend un tamis moléculaire de CaSO₄.

1/4

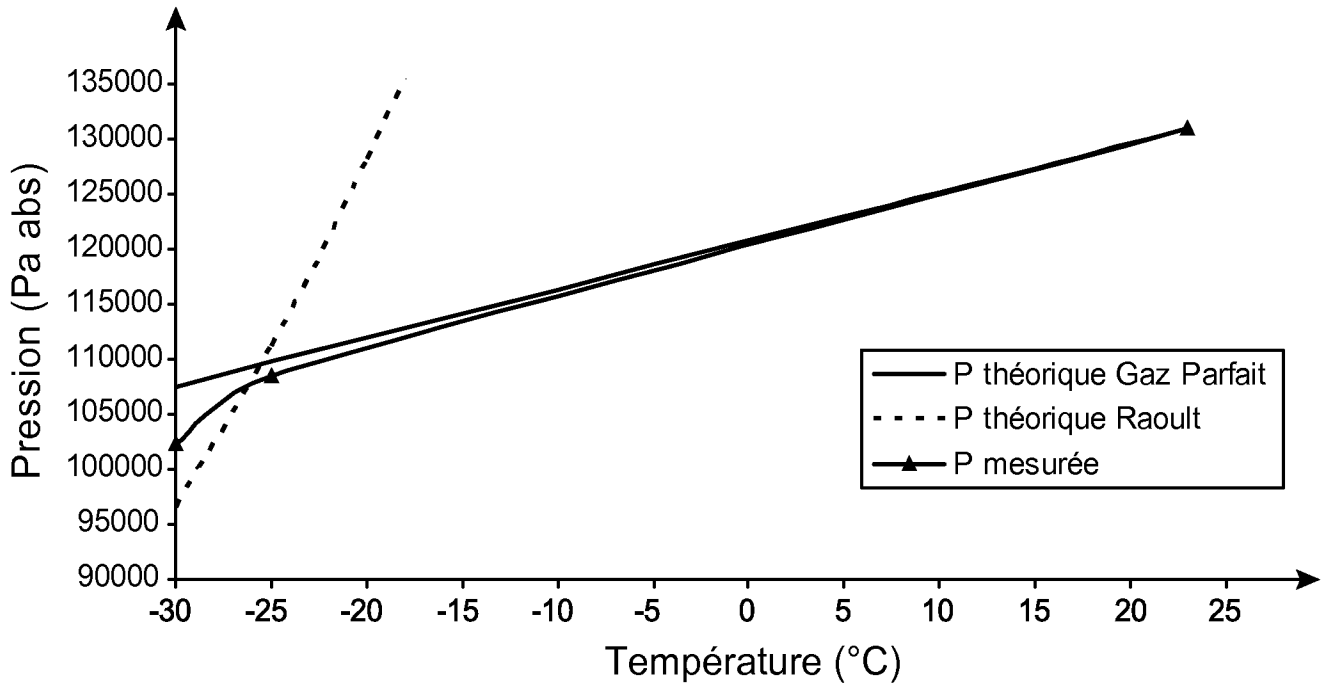


Fig.1A

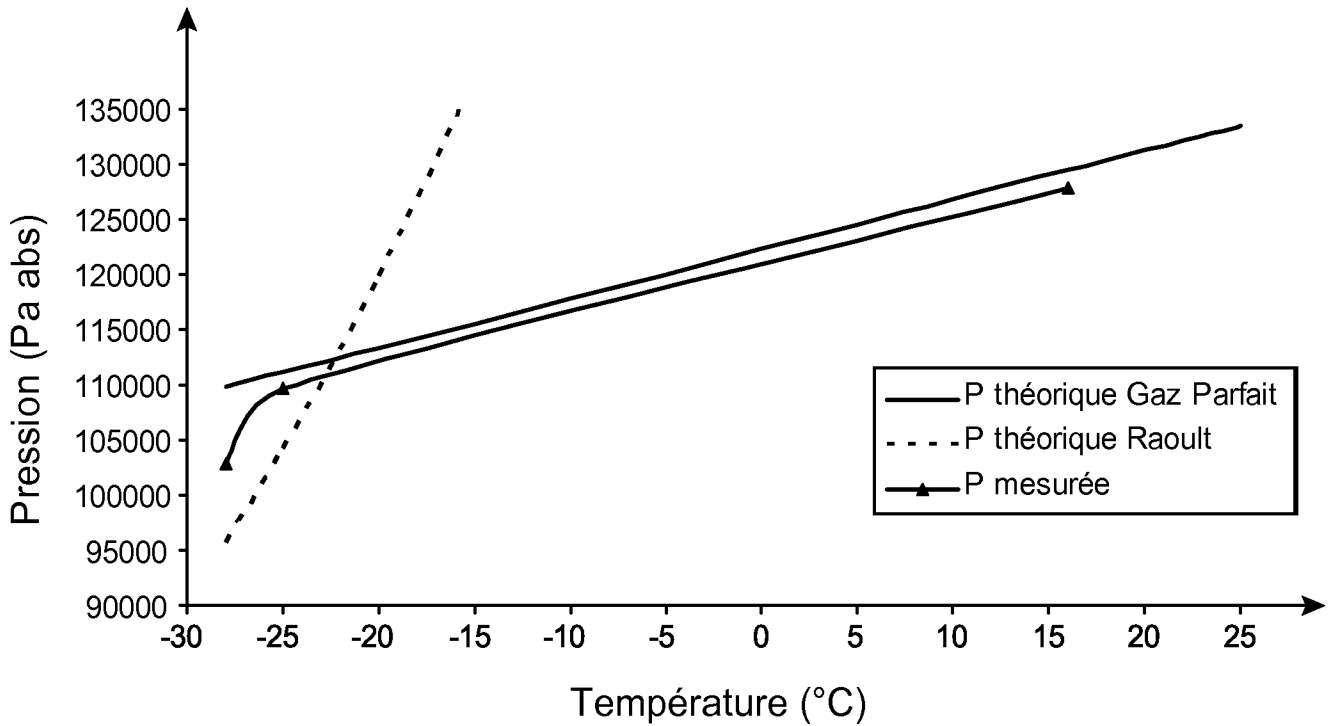


Fig.1B

2/4

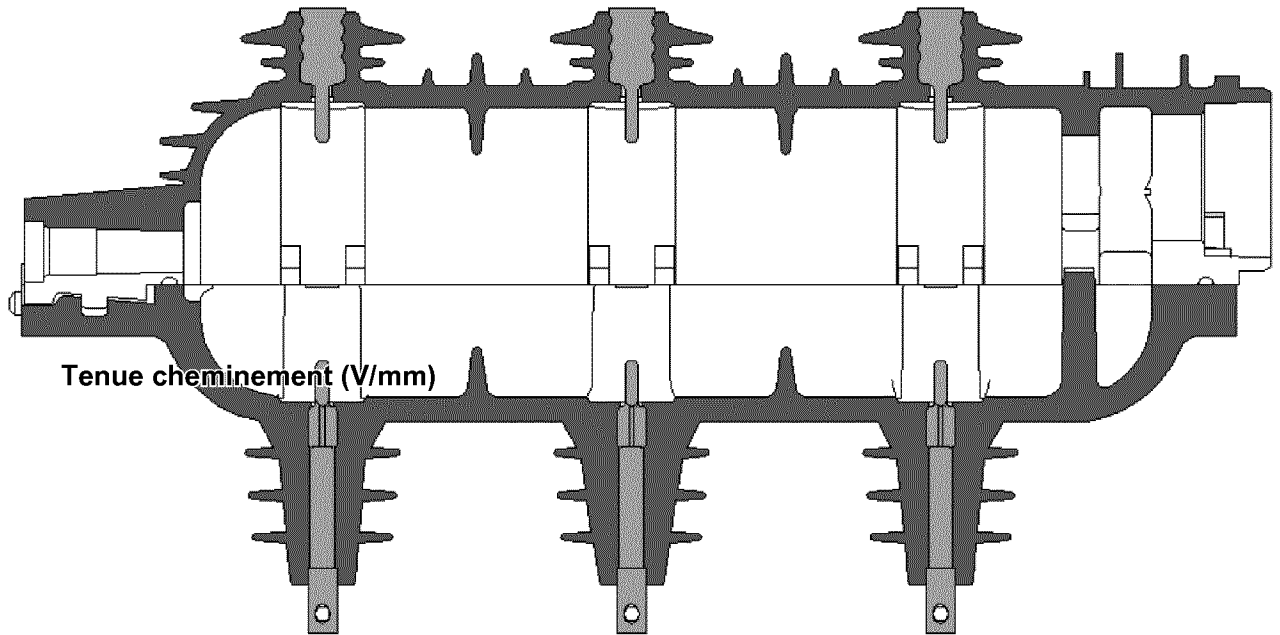


Fig.2A

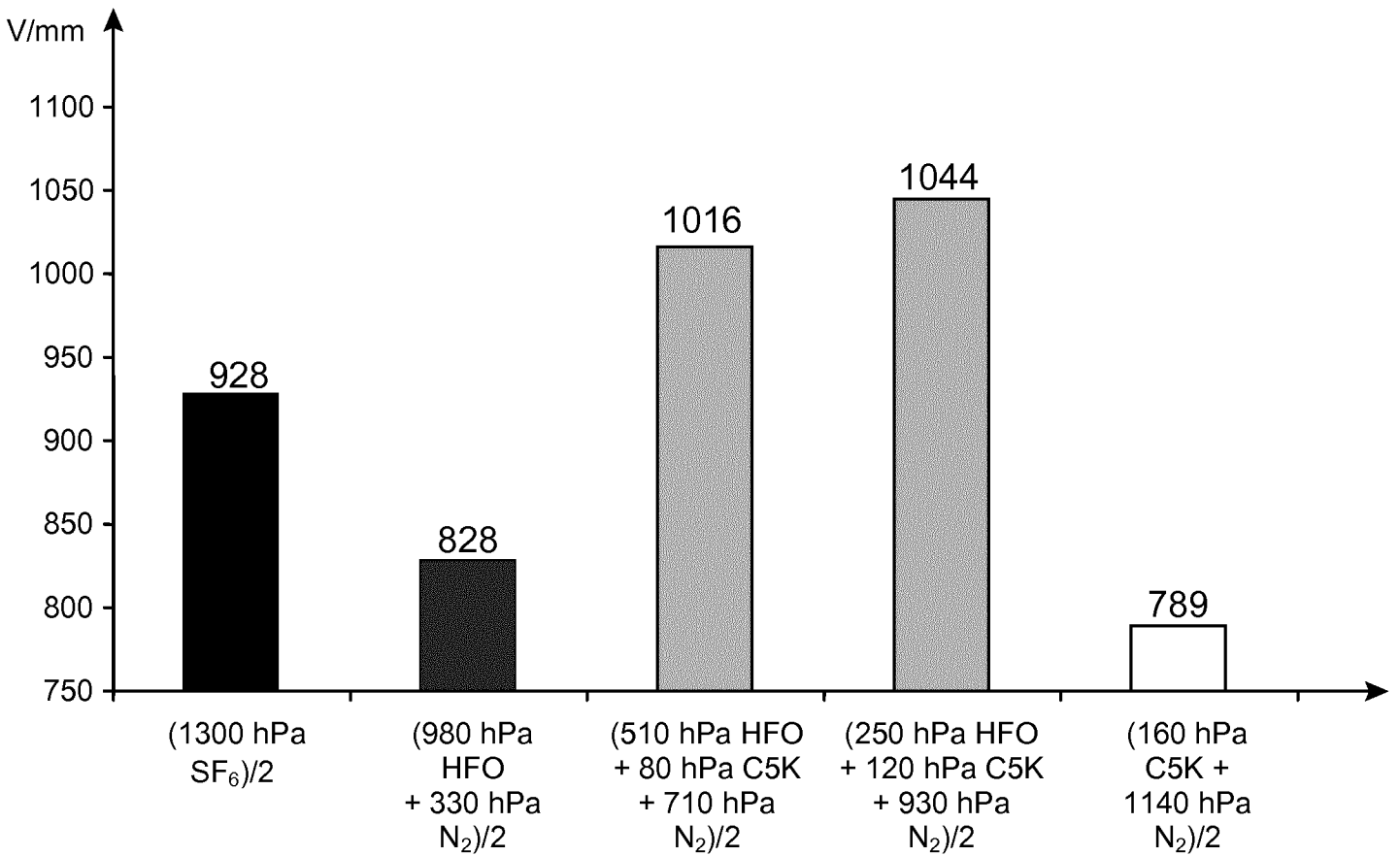


Fig.2B

3/4

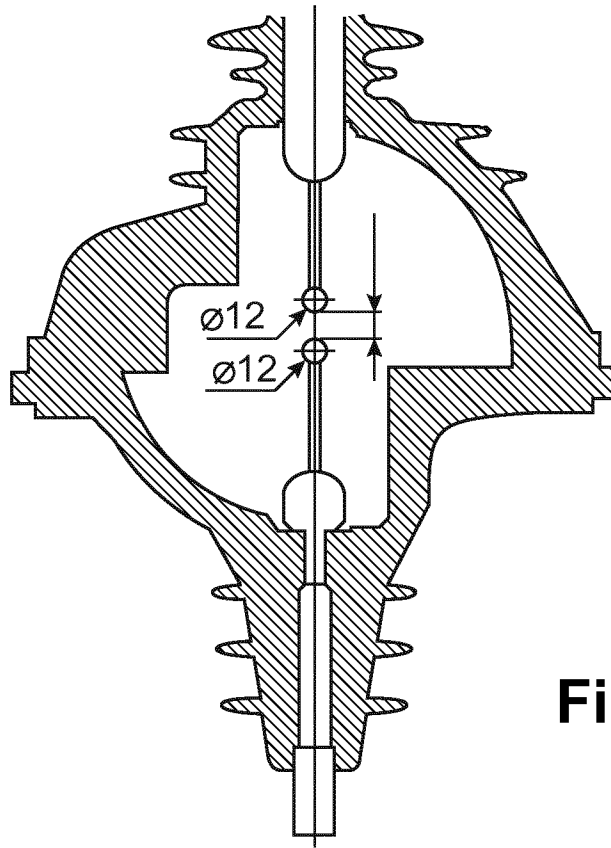


Fig.3A

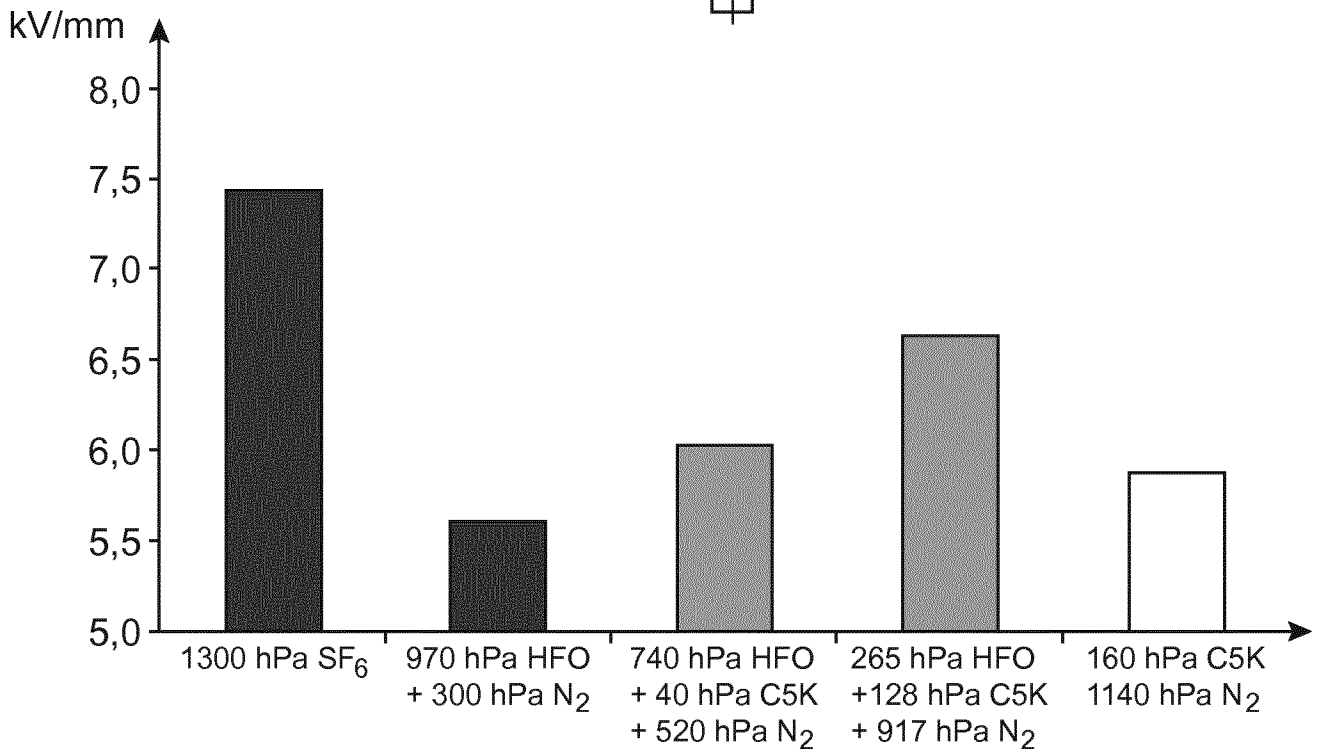
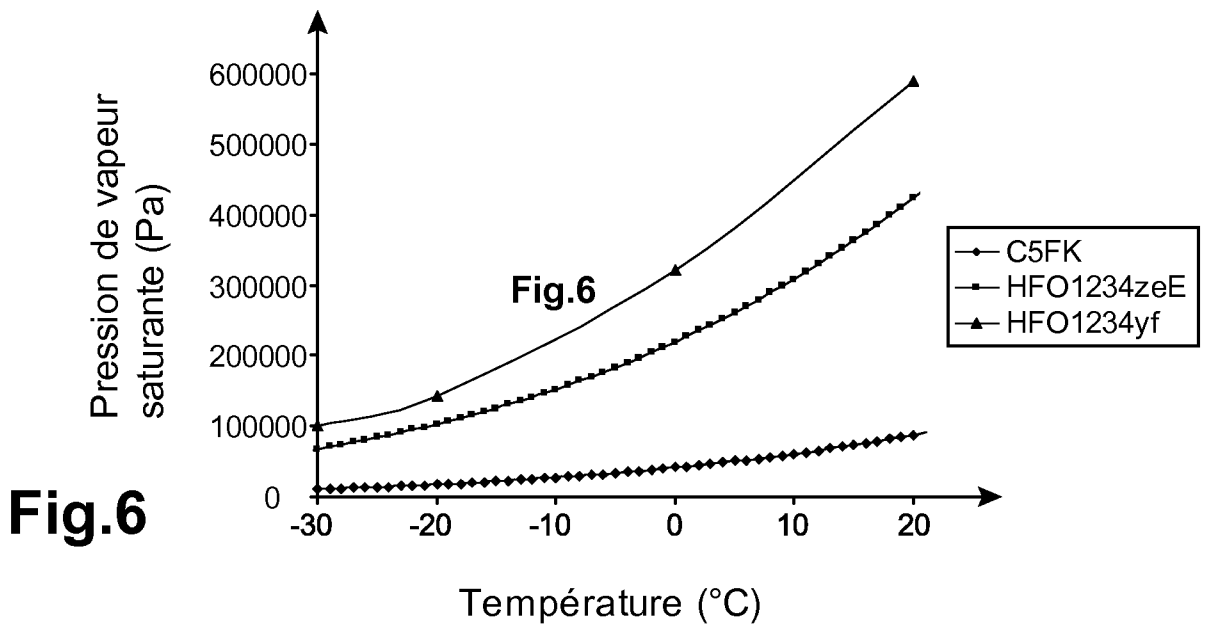
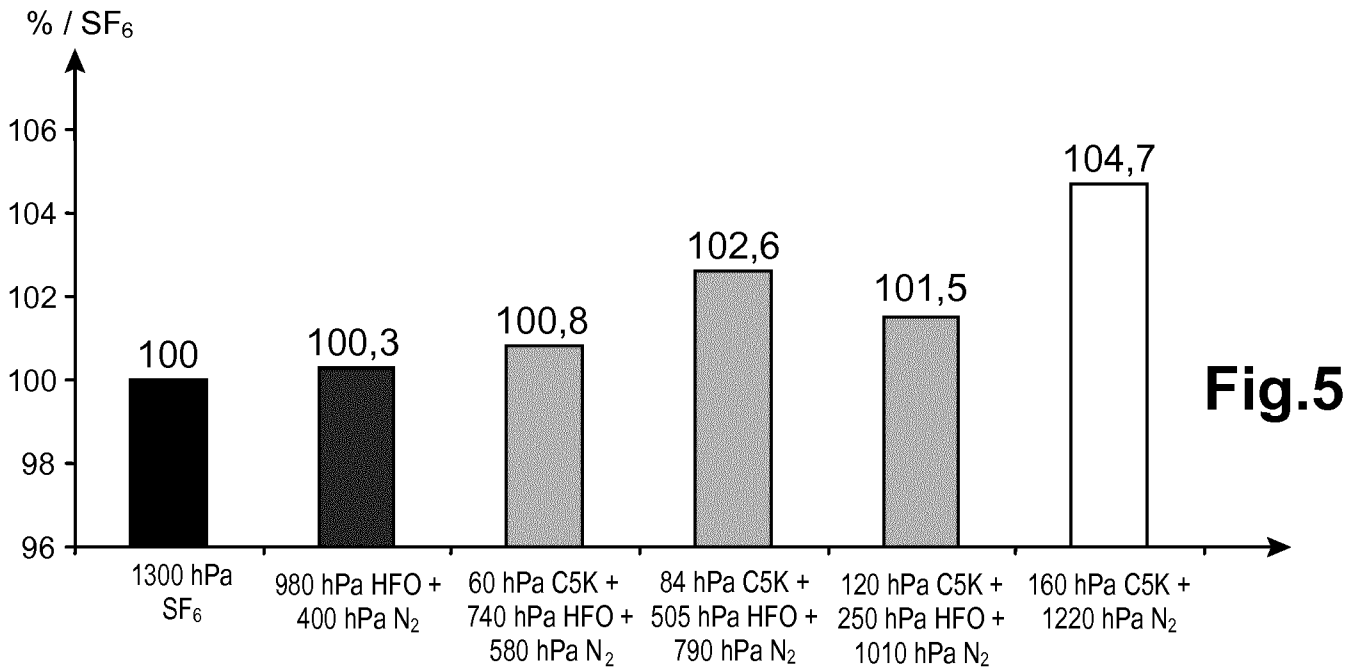
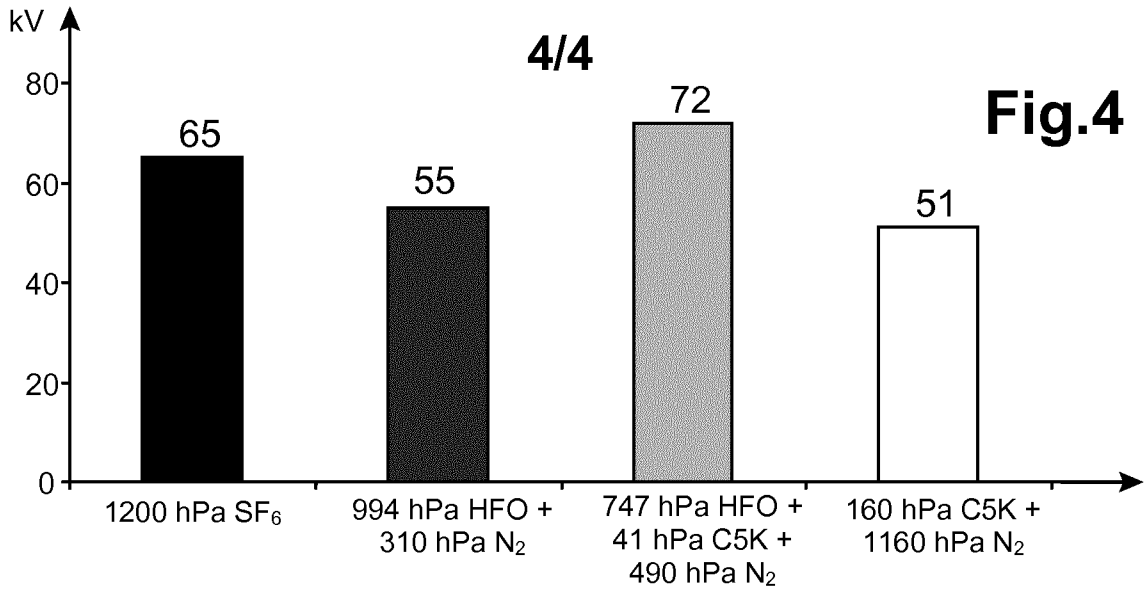


Fig.3B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/068690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01H33/22 C09K3/30 H02B13/055
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)
H01H C09K H02B
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

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | DE 20 2009 009305 U1 (ORMAZABAL GMBH [DE]) 5 November 2009 (2009-11-05) abstract; claims 1,2 paragraph [0016] | 1,4,9 |
| A | US 2010/123095 A1 (MINOR BARBARA HAVILAND [US] ET AL) 20 May 2010 (2010-05-20) abstract | 2,10 |
| A | DE 20 2009 018239 U1 (ABB TECHNOLOGY AG [CH]) 1 June 2011 (2011-06-01) paragraph [0033] | 4-8,11, 12 |
| A | US 7 655 610 B2 (SINGH RAJIV R [US] ET AL) 2 February 2010 (2010-02-02) figures | 4-8,11, 12 |

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 15 November 2012 | Date of mailing of the international search report 22/11/2012 |
|---|--|

| | |
|--|---|
| 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 Socher, Günther |
|--|---|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/068690

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| DE 202009009305 U1 | 05-11-2009 | AU 2010261904 A1 | 12-01-2012 |
| | | CA 2765459 A1 | 23-12-2010 |
| | | CN 102742103 A | 17-10-2012 |
| | | DE 102009025204 B3 | 25-11-2010 |
| | | DE 112010002583 T5 | 30-08-2012 |
| | | DE 202009009305 U1 | 05-11-2009 |
| | | EA 201270025 A1 | 29-06-2012 |
| | | EP 2443712 A1 | 25-04-2012 |
| | | KR 20120034108 A | 09-04-2012 |
| | | SG 177266 A1 | 28-02-2012 |
| | | US 2012145521 A1 | 14-06-2012 |
| | | WO 2010146022 A1 | 23-12-2010 |
| ----- | | | |
| US 2010123095 A1 | 20-05-2010 | AR 074382 A1 | 12-01-2011 |
| | | AU 2009316676 A1 | 27-05-2010 |
| | | CA 2742112 A1 | 27-05-2010 |
| | | CN 102216411 A | 12-10-2011 |
| | | EP 2373756 A1 | 12-10-2011 |
| | | JP 2012509392 A | 19-04-2012 |
| | | KR 20110097849 A | 31-08-2011 |
| | | US 2010123095 A1 | 20-05-2010 |
| | | WO 2010059685 A1 | 27-05-2010 |
| ----- | | | |
| DE 202009018239 U1 | 01-06-2011 | NONE | |
| ----- | | | |
| US 7655610 B2 | 02-02-2010 | AU 2005241046 A1 | 17-11-2005 |
| | | CN 1973016 A | 30-05-2007 |
| | | DE 10181402 T1 | 07-07-2011 |
| | | EP 1743010 A1 | 17-01-2007 |
| | | EP 2261296 A2 | 15-12-2010 |
| | | ES 2358184 T1 | 06-05-2011 |
| | | JP 2007536390 A | 13-12-2007 |
| | | JP 2012111953 A | 14-06-2012 |
| | | KR 20070007370 A | 15-01-2007 |
| | | KR 20120085936 A | 01-08-2012 |
| | | US 2005241805 A1 | 03-11-2005 |
| | | US 2010127209 A1 | 27-05-2010 |
| | | US 2011289748 A1 | 01-12-2011 |
| | | WO 2005108523 A1 | 17-11-2005 |
| ----- | | | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2012/068690

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. H01H33/22 C09K3/30 H02B13/055
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)
H01H C09K H02B

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|------------|---|-------------------------------|
| X | DE 20 2009 009305 U1 (ORMAZABAL GMBH [DE]) 5 novembre 2009 (2009-11-05) abrégé; revendications 1,2 alinéa [0016] | 1,4,9 |
| A | ----- | |
| A | US 2010/123095 A1 (MINOR BARBARA HAVILAND [US] ET AL) 20 mai 2010 (2010-05-20) abrégé | 2,10 |
| A | ----- | |
| A | DE 20 2009 018239 U1 (ABB TECHNOLOGY AG [CH]) 1 juin 2011 (2011-06-01) alinéa [0033] | 4-8,11, 12 |
| A | ----- | |
| A | US 7 655 610 B2 (SINGH RAJIV R [US] ET AL) 2 février 2010 (2010-02-02) figures | 4-8,11, 12 |
| | ----- | |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

| | |
|---|--|
| <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> | <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> |
|---|--|

| | |
|--|---|
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">15 novembre 2012</p> | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">22/11/2012</p> |
|--|---|

| | |
|--|--|
| 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 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Socher, Günther</p> |
|--|--|

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/068690

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| DE 202009009305 U1 | 05-11-2009 | AU 2010261904 A1 | 12-01-2012 |
| | | CA 2765459 A1 | 23-12-2010 |
| | | CN 102742103 A | 17-10-2012 |
| | | DE 102009025204 B3 | 25-11-2010 |
| | | DE 112010002583 T5 | 30-08-2012 |
| | | DE 202009009305 U1 | 05-11-2009 |
| | | EA 201270025 A1 | 29-06-2012 |
| | | EP 2443712 A1 | 25-04-2012 |
| | | KR 20120034108 A | 09-04-2012 |
| | | SG 177266 A1 | 28-02-2012 |
| | | US 2012145521 A1 | 14-06-2012 |
| | | WO 2010146022 A1 | 23-12-2010 |
| | | ----- | |
| US 2010123095 A1 | 20-05-2010 | AR 074382 A1 | 12-01-2011 |
| | | AU 2009316676 A1 | 27-05-2010 |
| | | CA 2742112 A1 | 27-05-2010 |
| | | CN 102216411 A | 12-10-2011 |
| | | EP 2373756 A1 | 12-10-2011 |
| | | JP 2012509392 A | 19-04-2012 |
| | | KR 20110097849 A | 31-08-2011 |
| | | US 2010123095 A1 | 20-05-2010 |
| | | WO 2010059685 A1 | 27-05-2010 |
| ----- | | | |
| DE 202009018239 U1 | 01-06-2011 | AUCUN | |
| ----- | | | |
| US 7655610 B2 | 02-02-2010 | AU 2005241046 A1 | 17-11-2005 |
| | | CN 1973016 A | 30-05-2007 |
| | | DE 10181402 T1 | 07-07-2011 |
| | | EP 1743010 A1 | 17-01-2007 |
| | | EP 2261296 A2 | 15-12-2010 |
| | | ES 2358184 T1 | 06-05-2011 |
| | | JP 2007536390 A | 13-12-2007 |
| | | JP 2012111953 A | 14-06-2012 |
| | | KR 20070007370 A | 15-01-2007 |
| | | KR 20120085936 A | 01-08-2012 |
| | | US 2005241805 A1 | 03-11-2005 |
| | | US 2010127209 A1 | 27-05-2010 |
| | | US 2011289748 A1 | 01-12-2011 |
| | | WO 2005108523 A1 | 17-11-2005 |
| ----- | | | |