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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
12 septembre 2008 (12.09.2008)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/107609 A2

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/050107

(22) Date de dépôt international :
24 janvier 2008 (24.01.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0753184 12 février 2007 (12.02.2007) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **RACHED, Wissam** [FR/FR]; 36, rue lieutenant colonel Girard, F-69007 Lyon (FR). **DEVIC, Michel** [FR/FR]; 22, rue Georges Clemenceau, F-69110 Sainte Foy Les Lyon (FR).

(74) Mandataire : **DANG, Doris**; Arkema France, DRD/Département Propriété Industrielle, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :
— *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii))*

Publiée :
— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

(54) **Title:** LINEAR DIETHER-BASED REFRIGERANT

(54) **Titre :** FLUIDE FRIGORIGENE A BASE DE DIETHER LINEAIRE

(57) **Abstract:** The present invention concerns refrigerants suitable for use in various types of compression systems and particularly in the production of conditioned air. More particularly, it concerns refrigerants having both an ODP of zero or less than 0.02 and a GWP of less than 150, comprising at least one linear diether with three carbon atoms.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne des fluides frigorigènes aptes à être utilisés dans les différents types de systèmes à compression et en particulier dans la production d'air conditionné. Elle a plus particulièrement pour objet des fluides frigorigènes ayant à la fois un ODP nul ou inférieur à 0,02 et un GWP inférieur à 150, comprenant au moins un diéther linéaire à trois atomes de carbone.

WO 2008/107609 A2

FLUIDE FRIGORIGENE A BASE DE DIETHER LINEAIRE

La présente invention concerne des fluides frigorigènes aptes à être utilisés dans les différents types de systèmes à compression et en particulier dans la production d'air conditionné. Elle a plus particulièrement pour objet des fluides frigorigènes dont la contribution à l'effet de serre est très faible.

Les problèmes posés par les substances appauvrissant la couche d'ozone atmosphérique (ODP : ozone depletion potential) ont été traités à Montréal où a été signé le protocole imposant une réduction de la production et de l'utilisation des chlorofluorocarbures (CFC). Ce protocole a fait l'objet d'amendements qui ont imposé l'abandon des CFC et étendu la réglementation à d'autres produits, dont les hydrochlorofluorocarbones (HCFC).

L'industrie de la réfrigération et de la production d'air conditionné a beaucoup investi dans la substitution de ces fluides frigorigènes et c'est ainsi que les hydrofluorocarbures (HFC) ont été commercialisés.

Dans l'industrie automobile, les systèmes de climatisation des véhicules commercialisés dans de nombreux pays sont passés d'un fluide frigorigène au chlorofluorocarbure (CFC-12) à celui de l'hydrofluorocarbure (1,1,1,2 tetrafluoroéthane : HFC-134a), moins nocif pour la couche d'ozone. Cependant, au regard des objectifs fixés par le protocole de Kyoto, le HFC-134a (GWP = 1300) est considéré comme ayant un pouvoir de réchauffement élevé. La contribution à l'effet de serre d'un fluide est quantifiée par un critère, le GWP (Global Warming Potentials) qui résume le pouvoir de réchauffement en prenant une valeur de référence de 1 pour le dioxyde de carbone.

Le dioxyde de carbone étant non-toxique, ininflammable et ayant un très faible GWP, a été proposé comme fluide frigorigène des systèmes de climatisation en remplacement du HFC-134a. Toutefois, l'emploi du dioxyde de carbone présente plusieurs inconvénients, notamment liés à la pression très élevée de sa mise en œuvre en tant que fluide frigorigène dans les appareils et technologies existantes.

Par ailleurs, le document EP 980910 décrit des compositions azéotropiques ou quasi-azéotropiques à base d'hydrofluoropolyéthers en remplacement du CFC-113.

Le document EP 1016839 décrit l'utilisation d'un mélange comprenant au moins un composant provenant du groupe constitué des fluorocarbures, hydrofluorocarbures et fluoroéthers et au moins un composant provenant du groupe constitué des fluorocarbures, hydrofluorocarbures et fluoroéthers et gaz atmosphériques, lesdits composants étant différents pour la production de la réfrigération.

Le document WO 94/26837 décrit des compositions pour la réfrigération comprenant au moins un fluoroéther acyclique.

Il a maintenant été trouvé des fluides frigorigènes ayant à la fois un ODP nul ou inférieur à 0,02 et un GWP inférieur à 150.

Les fluides frigorigènes selon la présente invention comprennent au moins un diéther linéaire à trois atomes de carbone représenté par la formule générale (I) (R_1-O-R_3-O- R_2) dans laquelle R_1 et R_2 identiques ou différents, représentent chacun un radical méthyle pouvant être partiellement ou totalement fluoré et R_3 représente un radical méthylène éventuellement fluoré choisi parmi – CH_2 -, -CHF – et -CF_2-.

Le CF_3-O-CF_2-O-CF_3, le dimethoxymethane(CH_3-O-CH_2-O-CH_3), le (difluoromethoxy)(difluoro)(fluoromethoxy)methane(CHF_2-O-CF_2-O-CH_2F), le methane fluorobis(trifluoromethoxy)-(CF_3-O-CHF-O-CF_3) sont exclus de la formule générale (I).

Comme diéthers de formule générale (I) pouvant convenir à la présente invention, on peut citer notamment le methane fluorodimethoxy-(CH_3-O-CHF-O-CH_3), le fluoro(methoxymethoxy)methane(CH_3-O-CH_2-O-CH_2F), le fluoro(fluoromethoxy)methoxymethane(CH_3-O-CHF-O-CH_2F), le [methanediylbis(oxy)]bis(fluoromethane) (CH_2F-O-CH_2-O-CH_2F), le difluoro(methoxymethoxy)methane (CH_3-O-CH_2-O-CHF_2), le methane difluorodimethoxy-(CH_3-O-CF_2-O-CH_3), le fluoro[bis(fluoromethoxy)]methane(CH_2F-O-CHF-O-CH_2F), le difluoro[(fluoromethoxy)methoxy]methane(CHF_2-O-CH_2-O-CH_2F), le

difluoro(fluoromethoxy)methoxymethane(CH_3-O-CF_2-O-CH_2F), le trifluoro(methoxymethoxy)methane(CH_3-O-CH_2-O-CF_3), le trifluoro[fluoro(methoxy)methoxy]methane(CH_3-O-CHF-O-CF_3), le(difluoromethoxy)(difluoro)methoxymethane(CH_3-O-CF_2-O-CHF_2), le methanediylbis(oxy)]bis(difluoromethane)(CHF_2-O-CH_2-O-CHF_2), le trifluoro[(fluoromethoxy)methoxy]methane(CH_2F-O-CH_2-O-CF_3), le (difluoromethoxy)(fluoro)(fluoromethoxy)methane(CH_2F-O-CHF-O-CHF_2), le difluoro[bis(fluoromethoxy)]methane(CH_2F-O-CF_2-O-CH_2F), le [difluoro(methoxy)methoxy](trifluoro)methane(CF_3-O-CF_2-O-CH_3), le [(difluoromethoxy)methoxy](trifluoro)methane(CF_3-O-CH_2-O-CHF_2), le trifluoro[fluoro(fluoromethoxy)methoxy]methane(CF_3-O-CHF-O-CH_2F), le [difluoro(fluoromethoxy)methoxy](trifluoro)methane(CF_3-O-CF_2-O-CH_2F), le methane bis(trifluoromethoxy)-(CF_3-O-CH_2-O-CF_3), le methane bis(difluoromethoxy)difluoro-(CHF_2-O-CF_2-O-CHF_2), le methane (difluoromethoxy)fluoro(trifluoromethoxy)-(CF_3-O-CHF-O-CHF_2), le methane (difluoromethoxy)difluoro(trifluoromethoxy)-(CF_3-O-CF_2-O-CHF_2).

Les diéthers préférés sont le [difluoro(methoxy)methoxy](trifluoro)methane(CF_3-O-CF_2-O-CH_3), le [(difluoromethoxy)methoxy](trifluoro)methane(CF_3-O-CH_2-O-CHF_2), le trifluoro[fluoro(fluoromethoxy)methoxy]methane(CF_3-O-CHF-O-CH_2F), le [difluoro(fluoromethoxy)methoxy](trifluoro)methane(CF_3-O-CF_2-O-CH_2F), le methane bis(trifluoromethoxy)-(CF_3-O-CH_2-O-CF_3), le methane bis(difluoromethoxy)difluoro-(CHF_2-O-CF_2-O-CHF_2), le methane (difluoromethoxy)fluoro(trifluoromethoxy)-(CF_3-O-CHF-O-CHF_2), le methane (difluoromethoxy)difluoro(trifluoromethoxy)-(CF_3-O-CF_2-O-CHF_2).

Les fluides frigorigènes selon la présente invention peuvent comprendre, en outre, au moins un composé choisi(s) parmi les hydrocarbures, les hydrofluorocarbures, les (hydro)fluorooléfines, les (hydro)fluoro éthers, les cyclo (hydro)fluoro ethers, les (hydro)fluoroolefin ethers, cyclo hydrofluoroolefin ethers, le bis(tri fluoro méthyle) sulfide, le dimethyl éther ou les (hydro)fluoroiodocarbures.

Le dioxyde de carbone, les gaz rares, l'azote, l'ammoniac, le dioxyde d'azote ou le sulfure d'hydrogène peuvent être présents dans les fluides frigorigènes. La quantité totale de ces composés ne doit pas dépasser 10 % du poids total du fluide frigorigène.

Comme hydrocarbures, on peut citer notamment le méthane, l'éthane, le propane, le n-butane, l'isobutane, le 2-methylbutane, n-pentane, l'iso-pentane, le cyclopentane, l'éthylène et le propylène,

Comme (hydro)fluorooléfines, on peut citer notamment les hydrofluoroéthylènes, les hydrofluoropropylènes, et les hydrofluorobutylènes. Les hydrofluoropropylènes sont préférés.

Comme (hydro)fluoropropylènes, on peut citer notamment le difluoropropylène (HFO- 1252), le trifluoropropylène (HFO- 1243), le tetrafluoropropylène (HFO- 1234) et le pentafluoropropylène (HFO- 1225). Les hydrofluoropropylènes préférés sont le 1,3,3,3-tetrafluoropropylène (HFO-1234ze), le 2,3,3,3-tetrafluoropropylène (HFO- 1234yf) et le 1,2,3,3,3-pentafluoropropylène (HFO-1225ye) ainsi que chacun des ses stéréoisomères. Le perfluoropropylène peut également convenir.

Comme hydrofluorocarbures, on peut citer notamment le difluorométhane, le difluoroéthane, le 1,1,1,2 tetrafluoroéthane, le 1,1,2,2 tetrafluoroéthane, le pentafluoroéthane, le pentafluoropropane, l'heptafluoropropane et le pentafluorobutane. Le difluorométhane, le difluoroéthane et le 1,1,1,2 tetrafluoroéthane sont préférés.

Comme (hydro)fluoroiodocarbures on peut citer le trifluoroiodométhane (CF_3I).

Comme (hydro)fluoroethers, on peut citer notamment le fluoromethyl difluoromethyl ether (CH_2FOCHF_2), methyl trifluoromethyl ether (CH_3OCF_3), bis(difluoromethyl) ether (CHF_2OCHF_2), fluoromethyl trifluoromethyl ether (CH_2FOCF_3), difluoromethyl trifluoromethyl ether (CF_3OCHF_2), bis(trifluoromethyl) ether (CF_3OCF_3), 2-(difluoromethoxy)-1,1,1-trifluoroethane ($CF_3CH_2OCHF_2$), 1,1,1,2,2-pentafluoro-2-methoxyethane ($CF_3CF_2OCH_3$), 2-(difluoromethoxy)-1,1,1,2-tetrafluoroethane ($CF_3CHFOCHF_2$), 1,1,1-trifluoro-2-(trifluoromethoxy)ethane ($CF_3CH_2OCF_3$), 1,1,1,2-tetrafluoro-2-

(trifluoromethoxy)ethane ($CF_3CHFOCF_3$), 1-difluoromethoxy-1,1,2,2,2-pentafluoroethane ($CF_3CF_2OCHF_2$), 1,1,1,2,2-pentafluoro-2-(trifluoromethoxy)ethane ($CF_3CF_2OCF_3$).

Comme (hydro)fluoroolefin ether, on peut citer notamment le (trifluoromethoxy)ethylene (CH_2=CH-O-CF_3), 1-(difluoromethoxy)-1-fluoroethene (CH_2=CF-O-CHF_2), 1-(difluoromethoxy)-2-fluoroethene (CHF=CH-O-CHF_2), 1,1-difluoro-2-(fluoromethoxy)ethene (CF_2=CH-O-CH_2F), 1,2-difluoro-1-(fluoromethoxy)ethene (CHF=CF-O-CH_2F), 1,1,2-trifluoro-2-methoxyethene(CF_2=CF-O-CH_3), (Z)-1-fluoro-2-(trifluoromethoxy)ethylene (CHF=CH-O-CF_3), 1-fluoro-1-(trifluoromethoxy)ethene(CH_2=CF-O-CF_3), (Z)-1,2-difluoroethenyl difluoromethyl ether (CHF=CF-O-CHF_2), 2,2-difluoroethenyl difluoromethyl ether (CF_2=CH-O-CHF_2), 1,1,2-trifluoro-2-(fluoromethoxy)ethene(CF_2=CF-O-CH_2F), 1,1-difluoro-2-(trifluoromethoxy)ethylene(CF_2=CHOCF_3), 1-(difluoromethoxy)-1,2,2-trifluoroethene(CF_2=CFOCHF_2), 1,1,2-trifluoro-2-(trifluoromethoxy)ethylene ou (perfluoromethyl vinyl ether) (CF_2=CFOCF_3).

Comme cyclo (hydro)fluoroethers on peut citer notamment le 2,3-difluorooxirane (-CHF-CHF-O-), 2,2-difluorooxirane(-CF_2-CH_2-O-), 2,2,3-trifluorooxirane(-CF_2-CHF-O-), tetrafluorooxirane(-CF_2-CF_2-O-), 2,2,4-trifluorooxetane(-CF_2-CH_2-CHF-O-), 2,3,4-trifluorooxetane(-CHF-CHF-CHF-O-), 2,3,3-trifluorooxetane(-CHF-CF_2-CH_2-O-), 2,2,3,3-tetrafluorooxetane(-CF_2-CF_2-CH_2-O-), 2,2,3,4,4-pentafluorooxetane(-CF_2-CHF-CF_2-O-), 2,2,3,3,4-pentafluorooxetane(-CF_2-CF_2-CHF-O-), hexafluorooxetane(-CF_2-CF_2-CF_2-O-).

Comme cyclo (hydro)fluoroolefin ethers on peut citer notament le 2,2-difluoro-2H-oxete (-CF_2-CH=CH-O-), 2,3-difluoro-2H-oxete(-CHF-CF=CH-O-), 3,4-difluoro-2H-oxete(-CH_2-CF=CF-O-), 2,3,4-trifluoro-2H-oxete(-CHF-CF=CF-O-), 2,2,3-trifluoro-2H-oxete(-CF_2-CF=CH-O-), 2,2,4-trifluoro-2H-oxete(-CF_2-CH=CF-O-), 2,2,3,4-tetrafluoro-2H-oxete(-CF_2-CF=CF-O-).

Les fluides frigorigènes selon la présente invention conviennent particulièrement pour les systèmes de compression dans la fabrication d'air conditionné et plus particulièrement dans la fabrication d'air conditionné des véhicules. Les fluides frigorigènes selon la présente invention sont de

préférence utilisés en remplacement, partiel ou total, du 1,1,1,2-tetrafluoroéthane dans la fabrication d'air conditionné et avantageusement dans la fabrication d'air conditionné des véhicules. Ces fluides frigorigènes permettent en outre d'améliorer les systèmes à compression.

La présente invention a également pour objet un dispositif pour transfert de chaleur dans un système de compression renfermant les fluides frigorigènes décrits précédemment.

REVENDICATIONS

1) Fluide frigorigène, ayant à la fois un ODP nul ou inférieur à 0,02 et un GWP inférieur à 150, comprenant au moins un diéther linéaire à trois atomes de carbone représenté par la formule générale (I) (R_1-O-R_3-O- R_2) dans laquelle R_1 et R_2 identiques ou différents, représentent chacun un radical méthyle pouvant être partiellement ou totalement fluoré et R_3 représente un radical méthylène éventuellement fluoré choisi parmi – CH_2 -, -CHF – et -CF_2- , à l'exclusion du CF_3-O-CF_2-O-CF_3, du dimethoxymethane(CH_3-O-CH_2-O-CH_3), du (difluoromethoxy)(difluoro)(fluoromethoxy)methane(CHF_2-O-CF_2-O-CH_2F), et du methane fluorobis(trifluoromethoxy)-(CF_3-O-CHF-O-CF_3).

2) Fluide frigorigène selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un composé choisi(s) parmi les hydrocarbures, les hydrofluorocarbures, les (hydro)fluorooléfines, les (hydro)fluoro éthers, les cyclo (hydro)fluoro ethers, les (hydro)fluoroolefin ethers, cyclo (hydro)fluoroolefin ethers, le bis(tri fluoro méthyle) sulfide, le dimethyl éther ou les (hydro)fluoroiodocarbures.

3) Dispositif pour transfert de chaleur dans un système de compression renfermant le fluide frigorigène selon la revendication 1 ou 2.

4) Dispositif selon la revendication 3 caractérisé en ce qu'il est utilisé dans la fabrication de l'air conditionné.

5) Fluide frigorigène selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il est utilisé dans la fabrication d'air conditionné.

6) Fluide frigorigène selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il est utilisé en remplacement du 1,1,1,2-tetrafluoroéthane.