(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
17 juillet 2008 (17.07.2008)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/084161 A2

(51) Classification internationale des brevets : Non classée

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/052533

(22) Date de dépôt international :
17 décembre 2007 (17.12.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06.55613 19 décembre 2006 (19.12.2006) 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) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant *(pour US seulement)* : **RACHED, Wissam** [FR/FR]; 36, rue lieutenant colonel Girard, F-69007 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, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, 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:** COMPOSITIONS THAT CAN BE USED AS REFRIGERANTS

(54) **Titre :** COMPOSITIONS UTILISABLES COMME FLUIDE FRIGORIGENE

(57) **Abstract:** The invention relates to compositions that can be used as refrigerants. More specifically, the invention relates to compositions having a very low contribution to the greenhouse effect, which can be used in the cooling and production of conditioned air. The GWP of the inventive compositions is preferably at most equal to 150.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne des compositions aptes à être utilisées 5 comme fluides frigorigènes. Elle a plus particulièrement pour objet des compositions dont la contribution à l effet de serre est très faible, utilisables dans la réfrigération et la production d air conditionné. Le GWP des compositions selon la présente invention est de préférence au plus égal à 150.

WO 2008/084161 A2

COMPOSITIONS UTILISABLES COMME FLUIDE FRIGORIGENE

La présente invention concerne des compositions aptes à être utilisées comme fluides frigorigènes. Elle a plus particulièrement pour objet des compositions, dont la contribution à l'effet de serre est très faible, utilisables dans la réfrigération et la production d'air conditionné.

Les problèmes posés par les substances appauvrissant la couche d'ozone atmosphérique 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.

La majorité des installations frigorifiques fonctionnent sur le principe du cycle à compression de vapeur. Suivant ce principe, un fluide frigorifique est évaporé à basse pression, en prenant de la chaleur dans un premier milieu environnant. La vapeur ainsi formée est alors compressée au moyen d'un compresseur et passe ensuite dans un condenseur dans lequel elle est transformée à l'état liquide en donnant lieu à un dégagement de chaleur dans une deuxième zone environnante. Le liquide ainsi condensé circule ensuite dans un détendeur à la sortie duquel il se transforme en un mélange diphasique

de liquide et de vapeur, lequel est enfin introduit dans l'évaporateur où le liquide est de nouveau évaporé à basse pression, ce qui complète le cycle. Dans un cycle supercritique, il n'y a pas de condensation et le condenseur est nommé refroidisseur.

La régulation du détendeur permet de contrôler la surchauffe à l'entrée du compresseur et d'optimiser le fonctionnement de l'installation.

Le rendement d'un système à compression dépend des composants, de l'architecture du système, des conditions de fonctionnement et du fluide. Les fluides utilisés peuvent être des corps purs ou bien des mélanges azéotropes ou zéotropes. Le glissement de température d'un fluide (glide) est défini comme la différence de température entre le point de bulle et le point de rosée à pression constante. Dans les systèmes à compression avec un cycle supercritique, le glissement de température est considéré comme la différence de température entre l'entrée et la sortie du refroidisseur.

Dans un cycle à compression théorique les changements de phase (condensation / évaporation) sont à pressions constantes. Avec les fluides monocomposants et les mélanges azéotropes, la condensation et l'évaporation sont à températures constantes. Le glissement de température est alors nul.

Le fonctionnement des climatiseurs, des machines frigorifiques et des pompes à chaleur repose sur les mêmes principes.

Le dioxyde de carbone étant non-toxique, ininflammable et ayant un très faible GWP, a été proposé comme réfrigérant 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.

L'utilisation du dioxyde de carbone seul dans un cycle supercritique ou en combinaison avec d'autres composés, tels que les HFC, dans un système frigorifique ou une pompe à chaleur usuelle peut conduire donc à des baisses d'efficacités énergétiques inacceptables si le milieu environnant (air, eau ou eau glycolée) ne présente pas de glissement de température aussi grand que le fluide utilisé. La conséquence est que l'écart entre la température moyenne du

changement de phase d'un mélange qui comprend du dioxyde de carbone et la température moyenne du milieu environnant s'accroît, entraînant alors un accroissement de l'écart entre les pressions d'évaporation et de refroidissement, ce qui a pour conséquence directe de diminuer l'efficacité énergétique du système frigorifique ou de la pompe à chaleur. Cette efficacité énergétique diminue aussi suite à la dégradation de l'efficacité des échangeurs à cause de la variation de l'écart des températures entre le fluide frigorigène et le milieu environnant à travers l'échangeur.

Le document US 6073454 divulgue l'utilisation d'un co-fluide en combinaison avec le dioxyde de carbone comme réfrigérant pour réduire la pression de mise en œuvre. Toutefois, les performances en réfrigération sont insuffisantes.

Il a maintenant été trouvé des compositions, aptes à être utilisées comme fluides frigorigènes, et ayant un faible GWP. Le GWP des compositions selon la présente invention est de préférence au plus égal à 150.

Les compositions selon la présente invention comprennent au moins un composé (A) choisi dans le groupe constitué des hydrofluorocarbures, des (hydro)fluorooléfines, (hydro)fluoroiodocarbures et des hydrocarbures, au moins un composé (B) choisi dans le groupe constitué des gaz rares, de l'azote, du dioxyde d'azote, du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone et au moins un composé organique fonctionnalisé (C) ayant une température d'ébullition à pression atmosphérique supérieure à 60°C.

Le composé organique fonctionnalisé (C) a de préférence une température de fusion à pression atmosphérique inférieure à –20°C et/ou un point éclair > 50°C et avantageusement > 70°C.

Ces compositions comprennent de préférence de 5 à 90 % en poids de composé(s) (A), de 5 à 40 % en poids de composé(s) (B) et de 5 à 55 % en poids de composé(s) (C).

Ces compositions comprennent avantageusement de 15 à 80 % en poids de composé(s) (A), de 10 à 40 % en poids de composé(s) (B) et de 10 à 45 % en poids de composé(s) (C).

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.

Lorsque le 1,1,1,2 tetrafluoroéthane est présent dans la composition, elle représente de préférence au plus 10 % du poids total.

Comme (hydro)fluorooléfines, on peut citer notamment les (hydro)fluoroéthylènes, les (hydro)fluoropropylènes et les (hydro)fluorobutylènes. Les (hydro)fluoropropylènes 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 de ses stéréoisomères. Le perfluoropropylène peut également convenir. Le 2,3,3,3-tetrafluoropropylène (HFO- 1234yf) est particulièrement préféré.

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

Le dioxyde de carbone est de préférence choisi comme composé (B).

Comme composé organique fonctionnalisé (C), on peut citer notamment l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le propylène glycol, le dipropylène glycol, l'hexylène glycol, le 1,3-butanediol, le diacétone alcool ($C_6H_{12}O_2$), le diéthyl carbonate, le propylène carbonate, le méthyl-4 dioxolane-1,3 one-2, la N,N-diéthylformamide, la cyclohexylamine, l'aniline, la diéthylamine, l'hydroxy-4 méthyl-4 pentanone, le méthyl-2 pentanol-2-one-4, la 3-methoxy-3 méthyl-1 butanol, la méthyldiéthanolamine, l'éthyl amine cétone, le tripropylène glycol méthyl éther, le dipropylène glycol methyl éther, le dipropylène glycol n_propyl éther, le dipropylène glycol n-butyl éther, la méthyl-5 heptanone-3, le diméthylsulfoxide, la diméthyl sulfone, le dibenzyl ester, l'adipate de diméthyl ester, glutarate de diméthyle, succinate de diméthyle, le

diisobutyladipate, le carbonate de glycérol, la γ-butyrolactone, 1,3-benzène diol, le triméthyl phosphate, les polyoxyméthylènes, le 1-éthylpyrrolidin-2-one, le méthyl-1-pyrrolidone-2, le dipropylèneglycol méthyl éther acetate, le 5-méthyl-2-propan-2-yl-cyclohexan-1-ol, le dimethyl isosorbide, nonafluorobutyl éthyl éther ($C_4F_9OC_2H_5$), acétate de 2-éthylhexyle, éthyle benzoate, diacétate d'éthylèneglycol, malonate d'éthyle, oxyde de di-2-butoxyéthyle, sulfure de dibutyle, triacétate de glycérine, éthylène glycol monomethyl ether, diethylène glycol monomethyl ether, triethylène glycol monomethyl ether, éthylène glycol dimethyl ether, diethylène glycol dimethyl ether, triethylène glycol dimethyl ether, tetraethylene glycol dimethyl ether, diethylène glycol monoethyl ether, diethylène glycol diethyl ether, éthylène glycol monobutyl ether, diethylène glycol monobutyl ether, propylene glycol methyl ether acetate, propylene glycol methyl ether propionate, ethylene glycol butyl ether acetate, diethylene glycol butyl ether acetate, dipropylène glycol méthyl éther acétate, triethylène glycol monobutyl ether, polyethylène glycol dimethyl ether et les liquides ioniques.

Les composés (C) préférés sont : le carbonate de propylène, le dipropylène glycol n-butyl éther, le tripropylène glycol méthyl éther, le tetraethylene glycol dimethyl éther, diethylène glycol diethyl ether, triethylène glycol monomethyl ether, triethylène glycol monobutyl ether, dipropylène glycol méthyl éther acétate et diacétate d'éthylèneglycol, perfluoro-1,3-dimethylcyclohexane, perfluorooctane, perfluoro-1,3,5-trimethylcyclohexane, perfluorotributylamine, perfluoropolyether $CF_3[(OCF(CF_3)CF_2)_m(OCF_2)_n]OCF_3$ (Galden HT 55, 70, 85, 90, 110).

Les composés (C) avantageusement préférés sont : dipropylène glycol n-butyl ether, 3-methoxy-3-methyl 1-butanol, dipropylène glycol methyl ether, dipropylène glycol propyl ether, dipropylène glycol methyl ether acetate, ethyl diglycol acétate, diethylene glycol butyl ether, ethylhexyl-2-acetate, tetraethylene glycol dimethyl ether, glycéryl triacetate, butoxy-2-ethoxy 2 ethyl acetate, diethyl malonate, diethylène glycol diethyl ether, dimethyl glutarate, ethyl benzoate, triethylène glycol monobutyl ether, butyl sulfide et nonafluorobutyl ethyl ether.

A titre d'exemple de compositions particulièrement préférées on peut citer notamment celles comprenant du

- difluoromethane, du dioxyde de carbone et du diacetate d'éthylène glycol
- difluoroethane, du dioxyde de carbone et du diacetate d'éthylène glycol
- du 2,3,3,3-tetrafluoropropylène (HFO- 1234yf), du dioxyde de carbone et du diacetate d'éthylène glycol.

Les compositions selon la présente invention conviennent aux systèmes à compression, pour des applications de refroidissement (système frigorifique) ou de chauffage (pompe à chaleur) ou dans des machines inversables dites parfois réversibles, produisant du froid pour le rafraîchissement ou de la chaleur pour le chauffage.

Avec les compositions de la présente invention, la présence d'une phase liquide à l'intérieur des échangeurs, comprenant le composé (C), et d'une phase gaz favorise les phénomènes de dissolution et d'évaporation suivant les niveaux de pression. Dans le condenseur, avec l'augmentation de la pression, les composés les plus volatiles, tel que le dioxyde de carbone, se dissolvent dans la phase liquide et c'est la chaleur de dissolution qui va s'ajouter à la chaleur de condensation. Avec la chute de pression à l'évaporateur, les composés les plus volatiles se libèrent de la phase liquide et absorbent la chaleur du milieu extérieur. Cette chaleur absorbée va s'ajouter à la chaleur d'évaporation des composés (A) moins volatiles et augmente ainsi la puissance de refroidissement et les performances du système. Les compositions selon la présente invention présentent également, suivant la nature du composant (C), l'avantage de fonctionner avec une quantité réduite de lubrifiants ou en l'absence de lubrifiant lorsqu'elles sont mises en œuvre dans des compresseurs.

La présente invention a également pour objet l'utilisation des compositions décrites ci-dessus comme fluide de transfert d'énergie et fluide frigorigène, en particulier dans la production d'air conditionné.

Les compositions décrites précédemment conviennent particulièrement comme fluide frigorigène dans la climatisation des véhicules et peuvent remplacer partiellement ou en totalité le 1,1,1,2 tetrafluoroéthane.

PARTIE EXPERIMENTALE

A) Absorption du CO_2

On introduit 64 g de dioxyde de carbone dans un autoclave de 320 ml, équipé d'un capteur de température, d'un capteur de pression et d'un agitateur magnétique. Puis on y introduit progressivement le composé organique fonctionnalisé à l'aide d'une pompe volumétrique. La température de l'autoclave est maintenue à 40°C, à l'aide d'un bain thermostaté, pendant toute la durée des essais.

La pression du mélange résultant est reportée dans le Tableau 1.

Tableau 1

% du composé organique fonctionnalisé (vol/vol)	0	7	15	22	30	37
	Pression (bar)					
carbonate de glycérol	73,38	74,76	76,31	77,87	79,47	81,38
Dipropyleneglycol n-Butyl Ether	72,6	67,7	63,25	59,49	56,32	53,15
Dipropylene Glycol	70,56	70,55	70,39	70,16	70,09	69,75
3-méthoxy-3 méthyl 1 butanol	72,58	67,71	64,71	62,79	59,92	57,29
Dipropylèneglycol Méthyl Ether	73,35	67,15	62,74	59,06	55,95	53,26
diPropylene Glycol propyl ether	72,53	68	63,96	60,5	57,54	54,79
TriPropylene Glycol Methyl ether	75,35	70,71	66,95	63,87	61,23	59,4
tributyl borate	69,59	66,64	65,4	64,84	63	61,32
Dipropylèneglycol Méthyl Ether acétate	72,51	64,89	58,92	54,17	50,16	46,82
Ethyl diglycol acétate	72,04	65,79	60,77	56,3	52,28	49,24
Diethylène glycol dibutyl ether	71,61	66,96	64,86	62,19	59,03	56,41
éthylhexyl-2-acétate	72,72	66,36	61,49	57,51	54,24	51,36
tétraéthylène glycol diméthyl éther	71,79	65,64	62,66	58,17	54,32	50,99
Ethylène glycol diacétate	72,49	63,11	56,14	50,8	46,55	43,17
Glycéryl Triacétate	72,44	67,14	61,42	56,69	52,58	49,24
Butoxy-2-éthoxy-2-éthyle acétate	71,79	66,25	61,57	57,09	53,2	49,87
Diethyle malonate	69,88	62,16	56,46	51,46	47,52	44,28
diéthylèneglycol diéthyléther	71,82	64,57	58,47	53,65	49,53	46,03
diméthyle glutarate	63,49	55,22	49,13	44,43	40,75	37,81
Ethyle benzoate	73,45	68,49	64,69	61,36	58,49	56,08
triéthylèneglycol monobutyl éther	71,61	69,46	68,13	66,55	64,6	62,51
butyl sulfide	72,45	68,48	66,05	63,45	61,16	59,2
nonafluorobutyl éthyl ether	70,98	61,96	55,53	50,87	47,12	44,15

B) Performances thermodynamiques

Le tableau 2 donne les performances d'une composition comprenant du dioxyde de carbone (R744), diacétate d'éthylène glycol (EGDA) et éventuellement du difluoromethane (R32). Les propriétés thermodynamiques utilisées pour calculer les performances peuvent être résumées comme suit :

Le modèle prédictif PSRK (T. Holderbaum et J. Gmehling, « A group contribution equation of state based on UNIFAC », Fluid Phase Equilibrium, 1991, 70,251-265) a été utilisé pour le calcul des équilibres « liquide-vapeur » selon une approche symétrique et basé sur les méthodes de contribution de groupe. Il est composé d'une équation d'état, d'une fonction alpha, d'une règle de mélange et d'un modèle de solution UNIFAC (A. Fredenslund, RL Jones et JM Prausnitz, « Group contribution Estimation of Activity Coefficients in non-ideal liquid mixtures », AIChE J, 1975, 21,1086-1099).

Les paramètres de chacun des constituants (dioxyde de carbone, du difluoromethane et du diacétate d'éthylène glycol) proviennent de la base de donnée Dortmund Data Bank (DDB) (www.ddbst.de).

Nous avons étudié les systèmes binaires puis ternaires.

Les paramètres PSRK UNIFAC du binaire dioxyde de carbone et diacétate d'éthylène glycol sont disponibles dans la base de donnée Dortmund Data Bank (DDB) (www.ddbst.de).

S'agissant du système binaire difluoromethane et dioxyde de carbone, nous avons utilisé les données disponibles (F. Rivollet, A. Chapoy, C. Coquelet et D. Richon, « Fluid phase Equilibrium, 218, 2004, 95-101 » et R.A. Adams et F.P. Stein, « J Chem Eng Data, 16 (1971), 146-149 ».

Ne disposant d'aucune donnée dans la littérature, nous avons effectué des mesures pour le système binaire difluoromethane et diacétate d'éthylène glycol à l'aide de la technique synthétique à volume variable (M. Meskel-Lesavre, D. Richon et H. Renon, Ind. Eng. Chem. Fundam., 20,1981, 284-289).

En utilisant le modèle PSRK et les paramètres obtenus des systèmes binaires, nous avons prédit le point de bulle correspondant à trois mélanges ternaires (dioxyde de carbone, du difluoromethane et du diacétate d'éthylène glycol) et validé ces prédictions avec des valeurs mesurées utilisant la technique synthétique à volume variable.

Les équations d'état développées pour le mélange ternaire sont ensuite utilisées pour déterminer la courbe température-pression ainsi que les performances dans un cycle théorique de compression.

Les conditions sont :

- température extérieure = 35° C
- température intérieure = 5° C
- pas de perte de charge dans les échangeurs
- Compression isotropique
- Sous refroidissement 0°C à la sortie du condenseur
- Echangeur interne : sous refroidissement 25°C
- Titre vapeur à la sortie de l'évaporateur : 0,5 mole/mole

P_{evap} désigne la pression d'évaporation (kPa), P_{cond} désigne la pression de condensation (kPa), $T_{sortie\ comp}$ désigne la température à la sortie du compresseur (°C), COP désigne le coefficient de performance et CAP désigne la capacité volumétrique (kJ/m3).

Tableau 2

R744 % en poids	EGDA % en poids	P évap (kPa)	Pcond (kPa)	Tsortie comp (°C)	COP	CAP (kJ/m3)
60	40	2449	5895	97	2,20	8197,24
50	50	1908	5160	110	1,88	6327,27
40	60	1288	4382	133	1,49	4257,64
30	70	568	3529	202	0,92	1867,87

R744 % en poids	EGDA % en poids	R32 % en poids	P évap (kPa)	Pcond (kPa)	Tsortie comp (°C)	COP	CAP (kJ/m3)
35	35	30	1392	4094	112,9	2,23	5757,66
30	30	40	1293	3788	110	2,42	5699,30
25	25	50	1214	3498	106	2,64	5687,62
20	20	60	1147	3220	101	2,90	5700,29
40	27	33	1640	4477	105	2,45	6847,71
35	23	42	1513	4162	104	2,60	6686,71
30	20	50	1395	3854	102,9	2,73	6488,47
25	17	58	1293	3556	100	2,90	6292,26
20	13	67	1211	3275	97	3,12	6185,94
10	7	83	1058	2721	90	3,64	5888,68
40	13	47	1746	4509	97	2,85	7914,97
35	12	53	1602	4200	98	2,93	7504,62
30	10	60	1478	3900	97	3,03	7189,41
25	8	67	1366	3609	95	3,17	6894,49
20	7	73	1258	3318	94	3,29	6589,8

REVENDICATIONS

1) Compositions comprenant au moins un composé (A) choisi dans le groupe constitué des hydrofluorocarbures, des (hydro)fluorooléfines, (hydro)fluoroiodocarbures et des hydrocarbures, au moins un composé (B) choisi dans le groupe constitué des gaz rares, de l'azote, du dioxyde d'azote, du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone et au moins un composé organique fonctionnalisé (C) ayant une température d'ébullition à pression atmosphérique supérieure à 60°C.

2) Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce qu'elles comprennent de 5 à 90 % en poids de composé(s) (A), de 5 à 40 % en poids de composé(s) (B) et de 5 à 55 % en poids de composé(s) (C).

3) Compositions selon la revendication 1 ou 2 caractérisées en ce qu'elles comprennent de 15 à 80 % en poids de composé(s) (A), de 10 à 40 % en poids de composé(s) (B) et de 10 à 45 % en poids de composé(s) (C).

4) Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisées en que le composé (B) est le dioxyde de carbone.

5) Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisées en que le composé (C) a une température de fusion à pression atmosphérique < –20°C et/ou un point éclair > 50°C et de préférence > 70°C.

6) Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisées en ce que le composé (A) est choisi parmi le difluorométhane, le difluoroéthane et le 2,3,3,3 tetrafluoropropène.

7) Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisées en que le composé (C) est choisi parmi le carbonate de propylène, le dipropylène glycol n-butyl éther, le tripropylène glycol méthyle éther, le tetraethylene glycol dimethyl éther, diethylène glycol diethyl ether, triethylène glycol monomethyl ether, triethylène glycol

monobutyl ether, dipropylène glycol méthyl ether acétate, ethylène glycol diacetate.

8) Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes comme fluide frigorigène.

9) Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes comme fluide de transfert d'énergie.