

(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  
7 janvier 2010 (07.01.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2010/000995 A2**

(51) Classification internationale des brevets :  
C09K 3/30 (2006.01) C08J 9/14 (2006.01)  
C09K 5/04 (2006.01) C11D 7/30 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2009/050891

(22) Date de dépôt international :  
14 mai 2009 (14.05.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0853861 11 juin 2008 (11.06.2008) 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,  
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, ST, 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), eurasiatique (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, MK, 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).

Déclarations 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 (règle 48.2.g)

(54) Title : HYDROFLUOROOLEFIN COMPOSITIONS

(54) Titre : COMPOSITIONS A BASE D'HYDROFLUOROOLEFINES

(57) Abstract : The present invention relates to compositions containing hydrofluoroolefins and to the uses thereof as heat transfer fluids, blowing agents, solvents, and aerosols. More particularly, the invention relates to (quasi)azeotropic compositions having: 10 to 90 wt % of 2,3,3,3 tetrafluoropropene; 5 to 85 wt % of HFC-134a; and 2 to 20 wt % of HFC-152a.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des compositions renfermant des hydrofluorooléfines et leurs utilisations comme fluides de transfert de chaleur, agents d'expansion, solvants et aérosols. Elle a plus particulièrement pour objet des compositions (quasi)azéotropiques comprenant de 10 à 90 % en poids du 2,3,3,3 tétrafluoropropène, de 5 à 85 % en poids du HFC-134a et de 2 à 20 % en poids du HFC-152a.



WO 2010/000995 A2

## COMPOSITIONS À BASE D'HYDROFLUOROLÉFINES

La présente invention concerne des compositions renfermant des hydrofluorooléfines et leurs utilisations comme fluides de transfert de chaleur, agents d'expansion, solvants et aérosols.

5 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  
10 à d'autres produits, dont les hydrochlorofluorocarbures (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.

15 Les (hydro)chlorofluorocarbures utilisés comme agents d'expansion ou solvants ont également été substitués par des HFC.

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,  
20 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.

25 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  
30 technologies existants.

Le document JP 4110388 décrit l'utilisation des hydrofluoropropènes de formule  $C_3H_mF_n$ , avec m, n représentant un nombre entier compris entre 1 et 5

inclus et  $m + n = 6$ , comme fluides de transfert de chaleur, en particulier le tétrafluoropropène et le trifluoropropène.

Le document WO2004/037913 divulgue l'utilisation des compositions comprenant au moins un fluoroalcène ayant trois ou quatre atomes de carbone, notamment le pentafluoropropène et le tétrafluoropropène, de préférence ayant un GWP au plus de 150, comme fluides de transfert de chaleur.

Le document WO 2005/105947 enseigne l'ajout au tétrafluoropropène, de préférence le 1,3,3,3 tétrafluoropropène, d'un co-agent d'expansion tels que le difluorométhane (HFC-32), le pentafluoroéthane (HFC-125), le tétrafluoroéthane, le difluoroéthane, l'heptafluoropropane, l'hexafluoropropane, le pentafluoropropane, le pentafluorobutane, l'eau et le dioxyde de carbone.

Le document WO 2006/094303 divulgue une composition azéotrope contenant 70,4 % en poids du 2,3,3,3 tétrafluoropropène (1234yf) et 29,6 % en poids du 1,1,1,2 tétrafluoroéthane (HFC-134a). Ce document divulgue également une composition azéotrope contenant 91 % en poids du 2,3,3,3 tétrafluoropropène et 9 % en poids du difluoroéthane (HFC-152a).

La demanderesse a maintenant mis au point des compositions renfermant des hydrofluoropropènes ne présentant pas les inconvénients précités et ayant à la fois un ODP nul et un GWP inférieur à celui des HFC existants comme le R407C (mélange ternaire du HFC-134a (52 % en poids), HFC-125 (25 % en poids) et HFC-32 (23 % en poids)).

En outre, ces compositions sont quasi-azéotropiques.

Les compositions selon la présente invention sont caractérisées en ce qu'elles comprennent de 10 à 90 % en poids du 2,3,3,3 tétrafluoropropène, de 5 à 85 % en poids du HFC-134a et de 2 à 20 % en poids du HFC-152a.

Selon un mode préféré de l'invention, les compositions comprennent de 2 à 15 % en poids du HFC-152a, de 15 à 70 % en poids du 2,3,3,3 tétrafluoropropène et de 15 à 70 % en poids du HFC-134a.

Les compositions comprenant 10-11 % en poids du HFC-152a, 82-83 % en poids du 2,3,3,3 tétrafluoropropène et 6-7 % en poids du HFC-134a sont particulièrement intéressantes. Ces compositions sont azéotropiques et ont un point d'ébullition de  $-29,5^{\circ}\text{C}$  (+ ou -  $0,5^{\circ}\text{C}$ ) à la pression de 1 bar absolu.

Avantageusement, les compositions selon la présente invention contiennent essentiellement du 2,3,3,3 tétrafluoropropène, du HFC-134a et du HFC-152a comme hydrofluorocarbures (saturés et insaturés).

Les compositions selon la présente invention peuvent être utilisées  
5 comme fluides de transfert de chaleur et conviennent particulièrement pour les systèmes à compression pour l'air conditionné et le chauffage notamment les pompes à chaleur, de préférence en remplacement du R407C et du HFC-134a. Ces compositions peuvent remplacer le R407C dans les nouvelles installations alors que pour le HFC-134a, le remplacement convient aussi bien pour les  
10 anciennes que pour les nouvelles installations.

Les compositions selon la présente invention peuvent comprendre un stabilisant du 2,3,3,3 tétrafluoropropène. Le stabilisant représente au plus 5 % en poids par rapport à la composition totale.

Comme stabilisants, on peut citer notamment le nitrométhane, l'acide  
15 ascorbique, l'acide téréphtalique, les azoles tels que le toluotriazole ou le benzotriazole, les composés phénoliques tels que le tocophérol, l'hydroquinone, le t-butyl hydroquinone, le 2,6-di-ter-butyl-4-méthylphénol, les époxydes (alkyl éventuellement fluoré ou perfluoré ou alkenyl ou aromatique) tels que les n-  
butyl glycidyl ether, hexanediol diglycidyl ether, allyl glycidyl ether,  
20 butylphénylglycidyl ether, les phosphites, les phosphates, les phosphonates, les thiols et lactones.

Les compositions selon la présente invention peuvent comprendre des lubrifiants tels que l'huile minérale, alkylbenzène, le polyalkylène glycol et polyvinyl éther.

25 Les compositions selon la présente invention sont en outre utilisables comme agents d'expansion, aérosols et solvants.

## PARTIE EXPERIMENTALE

30 Les performances des compositions selon l'invention dans les conditions de fonctionnement pour pompe à chaleur et climatisation sont données dans le

tableau ci-dessous. Les valeurs des différents constituants (1234yf, 134a et 152a) sont données en pourcentage en poids.

	Température d'évaporation	: -5°C
	Température de condensation	: 70°C
5	Température entrée compresseur	: 5°C
	Température du liquide sous refroidi	: 65°C
	Rendement isentropique du compresseur	: 70 %

Evap P : pression à l'évaporateur

10 Cond P : pression au condenseur

Taux : le taux de compression

T sortie comp : température à la sortie compresseur

15 COP : coefficient de performance et est défini, lorsqu'il s'agit d'une pompe à chaleur, comme étant le rapport de la puissance chaude utile fournie par le système sur la puissance apportée ou consommée par le système.

Les valeurs du COP sont supérieures aux valeurs obtenues avec le R407C et en outre, les compositions selon l'invention sont azéotropiques ou quasi-azéotropiques.

Produits			evap P (kpa)	cond P (kPa)	Taux (p/p)	T sortie comp	Capacité (KJ/m3)	COP
R407C			385,68	3442,55	8,93	126,60	1461	2,1
<b>1234yf</b>	<b>134a</b>	<b>152a</b>						
90	5	5	266,96	1987,74	7,45	89,97	965,61	2,3
70	25	5	270,15	1996,67	7,39	90,96	986,45	2,3
50	45	5	266,26	2017,93	7,58	93,53	1010,98	2,3
30	65	5	257,14	2047,39	7,96	97,49	1044,55	2,3
10	85	5	245,44	2081,77	8,48	102,68	1092,91	2,4
80	10	10	268,52	1958,26	7,29	90,62	984,02	2,3
70	20	10	268,44	1958,04	7,29	91,26	992,13	2,3
60	30	10	266,65	1963,44	7,36	92,37	1001,44	2,3
50	40	10	263,40	1973,79	7,49	93,91	1012,82	2,3
40	50	10	258,99	1988,43	7,68	95,84	1027,18	2,3
30	60	10	253,77	2006,73	7,91	98,12	1045,34	2,4
20	70	10	248,05	2028,11	8,18	100,67	1067,93	2,4
10	80	10	242,07	2052,08	8,48	103,64	1095,38	2,4
80	5	15	267,94	1939,06	7,24	91,31	996,91	2,3
60	25	15	264,78	1932,24	7,30	92,94	1009,30	2,3
40	45	15	256,37	1953,90	7,62	96,48	1031,77	2,4
20	65	15	245,22	1998,02	8,15	101,67	1071,57	2,4
70	10	20	266,23	1915,88	7,20	92,71	1016,26	2,3
60	20	20	263,31	1910,88	7,26	93,72	1020,63	2,3
50	30	20	259,20	1914,87	7,39	95,26	1027,88	2,4
40	40	20	254,23	1927,16	7,58	97,26	1039,17	2,4
30	50	20	248,70	1946,87	7,83	99,60	1055,32	2,4
20	60	20	242,88	1973,05	8,12	102,61	1076,89	2,4

Le glissement de température à l'évaporateur est de 4°C pour le R407C tandis  
5 qu'il est au plus de 0,2°C pour les compositions selon l'invention.

## REVENDEICATIONS

- 1 Compositions comprenant de 10 à 90 % en poids du 2,3,3,3  
5 tetrafluoropropène, de 5 à 85 % en poids du HFC-134a et de 2 à 20 % en poids  
du HFC-152a.
2. Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce  
qu'elles comprennent de 2 à 15 % en poids du HFC-152a, de 15 à 70 % en  
poids du 2,3,3,3 tetrafluoropropène et de 15 à 70 % en poids du HFC-134a.
- 10 3. Compositions selon la revendication 1 ou 2 caractérisées en ce  
qu'elles comprennent de 10 à 11 % en poids du HFC-152a, de 82 à 83 % en  
poids du 2,3,3,3 tetrafluoropropène et de 6 à 7 % en poids du HFC-134a.
4. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3  
caractérisées en ce qu'elles sont (quasi)azéotropiques.
- 15 5. Fluides de transfert de chaleur selon l'une quelconque des  
revendications précédentes .
6. Fluides de transfert de chaleur selon la revendication 5  
caractérisés en ce qu'ils sont utilisés dans l'air conditionné et le chauffage en  
remplacement du R407C et HFC-134a.
- 20 7. Agents d'expansion comprenant les compositions selon l'une  
quelconque des revendications 1 à 4.
8. Aérosols comprenant les compositions selon l'une quelconque  
des revendications 1 à 4.
9. Solvants comprenant les compositions selon l'une quelconque  
25 des revendications 1 à 4.