

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ DISPOSITIF DE REFROIDISSEMENT ET/OU CHAUFFAGE D'UNE BATTERIE DE VEHICULE
AUTOMOBILE ELECTRIQUE OU HYBRIDE ET CIRCUIT DE REFROIDISSEMENT ET/OU
CHAUFFAGE ASSOCIE.

②② Date de dépôt : 24.11.17.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE Société
anonyme — FR.*

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 31.05.19 Bulletin 19/22.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 15.11.19 Bulletin 19/46.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : RACHED WISSAM et DUFAURE
NICOLAS.

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : BANDPAY & GREUTER.

FR 3 074 362 - B1



**Dispositif de refroidissement et/ou chauffage d'une batterie de
véhicule automobile électrique ou hybride et circuit de
refroidissement et/ou chauffage associé**

5

La présente invention concerne, de manière générale, le domaine des véhicules automobiles de type électrique ou hybride, nécessitant l'utilisation de batteries électriques.

10 L'invention se rapporte, plus précisément, à un dispositif de refroidissement et/ou de chauffage d'une batterie pour véhicule automobile électrique ou hybride.

Par « véhicule automobile électrique », on entend un véhicule tel que défini dans le règlement N°100 des Nations Unies concernant
15 l'homologation des véhicules électriques à batterie.

L'un des buts recherchés dans ce domaine automobile est de proposer des véhicules de moins en moins polluants. Ainsi, les véhicules électriques ou hybrides comportant une batterie visent à remplacer progressivement les véhicules thermiques, tels que les véhicules à
20 essence ou bien à gasoil.

Or, il s'avère que la batterie est un constituant du véhicule relativement complexe. Selon l'emplacement de la batterie dans le véhicule, il peut être nécessaire de la protéger des chocs et de l'environnement extérieur, qui peut être à des températures extrêmes et à
25 une humidité variable. Il est également nécessaire d'éviter tout risque de flammes.

De plus, il est important que sa température de fonctionnement n'excède pas 55°C pour ne pas détériorer les cellules de la batterie et préserver sa durée de vie. A l'inverse, par exemple en hiver, il peut être
30 nécessaire d'élever la température de la batterie de manière à optimiser son fonctionnement.

Le véhicule automobile électrique ou hybride nécessite ainsi un dispositif de refroidissement et/ou de chauffage de la batterie.

Des dispositifs de refroidissement d'une batterie, consistant en la
35 circulation d'un fluide de transfert de chaleur autour de la batterie sont

connus, de même que des batteries comportant un coffre de protection. En particulier, les batteries sont aujourd'hui équipées d'un coffre en métal.

Par ailleurs, les formes conférées à une structure métallique sont
 5 obtenues par un procédé d'emboutissage. Or, lorsque la forme du coffre est complexe, de par son emplacement par exemple, le procédé d'emboutissage n'est pas le plus performant pour obtenir ce type de spécificité.

Ce coffre présente également l'inconvénient d'être relativement
 10 lourd et de se dégrader relativement rapidement dans le temps, notamment s'il est situé dans un environnement humide.

Ainsi, il est recherché des matériaux remplaçant les structures métalliques connues, qui répondent au cahier des charges spécifiques mentionné ci-dessus et visant à améliorer le transfert thermique ayant
 15 lieu entre la batterie et le fluide de transfert de chaleur dans un dispositif de refroidissement d'une batterie.

Ces buts sont atteints grâce à un dispositif de refroidissement et/ou de chauffage d'une batterie de véhicule automobile électrique ou hybride, comprenant un coffre à batterie doté :

20 - d'au moins une enveloppe constituée d'une composition comprenant :

- de 0 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition de fibres de renfort, de préférence de 0,1 à 80%, et plus préférentiellement de 5 à 80%,

25 - de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un composant thermiquement conducteur, de préférence de 0,1 à 20%, et plus préférentiellement de 5 à 20%,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un modifiant choc, de préférence de 0,1 à 20%, et plus préférentiellement de
 30 5 à 20%,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs, de préférence de 0,1 à 15%, et plus préférentiellement de 1 à 15%,

- le complément étant une matrice comprenant majoritairement au moins un polyamide et éventuellement au moins un agent ignifugeant ;

- d'une entrée de fluide de transfert de chaleur; et

- d'une sortie de fluide de transfert de chaleur,

5 le coffre délimitant un volume de refroidissement et/ou de chauffage de la batterie.

Par « coffre à batterie », on entend au sens de la présente invention une enveloppe ou un boîtier, qui se place autour de la batterie. Le coffre défini dans le dispositif de refroidissement et/ou de chauffage de la présente invention n'est pas un élément constitutif de la batterie. Le coffre a une fonction de protection de la batterie. Le terme coffre désigne également un carter. Le terme coffre ne correspond pas au coffre du véhicule, destiné entre autres à accueillir des valises et autres objets.

10 Le dispositif de refroidissement et/ou de chauffage d'une batterie selon l'invention présente l'avantage d'être plus léger qu'un dispositif comprenant une structure métallique. Ce gain de poids participe à l'impact sur l'économie d'énergie ou de carburant recherché pour des véhicules dits propres.

Selon son emplacement dans le véhicule, ce coffre peut se trouver au contact d'un environnement agressif : température élevée en été, température très basse en hiver, au contact de chlorure de zinc, chocs, humidité importante. Il a été observé que le coffre selon l'invention présente une résistance satisfaisante à ces contraintes extérieures.

Par ailleurs, la présence éventuelle d'agents ignifugeants peut répondre aux critères d'inflammabilité requis.

De plus, il a été observé, que selon les constructeurs automobiles, la forme des batteries pouvaient varier. En effet, les constructeurs cherchent à loger cette batterie dans des espaces inutilisés ou relativement inutilisables jusqu'à présent. Or, la mise en forme d'une matière plastique par moulage ou injection est bien plus facile à réaliser que celle d'une plaque métallique.

D'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de la présente invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Il est par ailleurs précisé que les expressions "*compris entre... et...*" et "*de... à...*" utilisées dans la présente description doivent s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.

Le dispositif

5 Le polyamide

Le coffre du dispositif de refroidissement et/ou de chauffage selon l'invention comprend au moins une enveloppe constituée d'une composition comprenant une matrice comprenant au moins un polyamide.

10 Selon la présente invention, le terme "polyamide", également noté PA, vise :

- les homopolymères,
- les copolymères, ou copolyamides, à base de différents motifs amide, tel par exemple le copolyamide 6/12 avec des motifs amide dérivés du lactame-6 et du lactame-12.

15 La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874-1:1992 "*Plastiques - Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion - Partie 1 : Désignation*", notamment en page 3 (tableaux 1 et 2) et est bien connue de l'homme du métier.

20 De manière générale, les polyamides comprennent au moins deux motifs répétitifs identiques ou distincts, ces motifs étant formés à partir des deux monomères, ou comonomères, correspondants. Les polyamides sont donc préparés à partir de deux ou plusieurs monomères, ou comonomères, choisis parmi un aminoacide, un lactame et/ou un diacide carboxylique et une diamine.

25 Le polyamide selon l'invention peut être un homopolyamide et comprendre au moins deux motifs répétitifs identiques obtenus par polycondensation de monomères choisis parmi un aminoacide, un lactame et un motif répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec a représentant le nombre de carbones de la diamine et b représentant le
30 nombre de carbones du diacide, a et b étant chacun compris entre 4 et 36, tels que définis ci-dessous.

Le polyamide selon l'invention peut également être un copolyamide et comprendre au moins deux motifs répétitifs distincts, ces motifs pouvant être obtenus par polycondensation de monomères choisis

parmi un aminoacide, un lactame et un motif répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec a représentant le nombre de carbones de la diamine et b représentant le nombre de carbones du diacide, a et b étant chacun compris entre 4 et 36, tels que définis ci-dessous.

Le polyamide selon l'invention peut être aliphatique, cycloaliphatique, semi-aromatique ou encore aromatique.

Le polyamide selon l'invention peut comprendre au moins un aminoacide choisi parmi l'acide 9-aminononanoïque, l'acide 10-aminodécanoïque, l'acide 12-aminododécanoïque et l'acide 11-aminoundécanoïque ainsi que ses dérivés, notamment l'acide N-heptyl-11-aminoundécanoïque.

Le polyamide selon l'invention peut comprendre au moins un lactame choisi parmi la pyrrolidinone, la piperidinone, le caprolactame, l'énantholactame, le caprylactame, le pelargolactame, le décanolactame, l'undecanolactame, et le laurilactame.

Le polyamide selon l'invention peut comprendre au moins un motif répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide en Cb).

Lorsque le motif (diamine en Ca) est une diamine aliphatique et linéaire de formule $H_2N-(CH_2)_a-NH_2$, la diamine en Ca est choisie parmi la butanediamine (a=4), la pentanediamine (a=5), l'hexanediamine (a=6), l'heptanediamine (a=7), l'octanediamine (a=8), la nonanediamine (a=9), la décanediamine (a=10), l'undécanediamine (a=11), la dodécanediamine (a=12), la tridécanediamine (a=13), la tétradécanediamine (a=14), l'hexadécanediamine (a=16), l'octadécanediamine (a=18), l'octadécènediamine (a=18), l'eicosanediamine (a=20), la docosanediamine (a=22) et les diamines obtenues à partir d'acides gras.

La diamine en Ca peut être une diamine aliphatique ramifiée choisie parmi la méthyl-pentane-méthylène-diamine (MPMD).

Lorsque la diamine est cycloaliphatique, elle est choisie parmi la bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)méthane, la bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)éthane, la bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclo-hexyl)propane, la bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclo-hexyl)butane, la bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM ou MACM), la p-

bis(aminocyclohexyl)-methane (PACM) et l'isopropylidenedi
 (cyclohexylamine) (PACP), la 1,3 bis(aminométhyl)cyclohexane (1,3-
 BAC, N° CAS : 2579-20-6) cis et trans, la 1,4
 bis(aminométhyl)cyclohexane (1,4-BAC, N° CAS : 2549-07-9) cis et
 5 trans.

Elle peut également comporter les squelettes carbonés suivants :
 norbornyl méthane, cyclohexylméthane, dicyclohexylpropane,
 di(méthylcyclohexyl), di(méthylcyclohexyl) propane. Une liste non-
 exhaustive de ces diamines cycloaliphatiques est donnée dans la
 10 publication "Cycloaliphatic Amines" (Encyclopaedia of Chemical
 Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405).

Lorsque la diamine est alkylaromatique, elle est choisie parmi la
 1,3-xylylène diamine et la 1,4-xylylène diamine et leur mélange.

Lorsque le monomère (diacide en Cb) est aliphatique et linéaire, il
 15 est choisi parmi l'acide succinique (y=4),), l'acide pentanedioïque
 (y=5), l'acide adipique (y=6), l'acide heptanedioïque (y=7), l'acide
 octanedioïque (y=8), l'acide azélaïque (y=9), l'acide sébacique (y=10),
 l'acide undécanedioïque (y=11), l'acide dodécanedioïque (y=12), l'acide
 brassylique (y=13), l'acide tétradécanedioïque (y=14), l'acide
 20 hexadécanedioïque (y=16), l'acide octadécanoïque (y=18), l'acide
 octadécénoïque (y=18), l'acide eicosanedioïque (y=20), l'acide
 docosanedioïque (y=22) et les dimères d'acides gras contenant 36
 carbones.

Les dimères d'acides gras mentionnés ci-dessus sont des acides
 25 gras dimérisés obtenus par oligomérisation ou polymérisation d'acides
 gras monobasiques insaturés à longue chaîne hydrocarbonée (tels que
 l'acide linoléïque et l'acide oléïque), comme décrit notamment dans le
 document EP 0 471 566.

Lorsque le diacide est cycloaliphatique, il peut comporter les
 30 squelettes carbonés suivants : norbornyl méthane, cyclohexylméthane,
 dicyclohexylméthane, dicyclohexylpropane, di(méthylcyclohexyl),
 di(méthylcyclohexyl)propane.

Lorsque le diacide est aromatique, il est choisi parmi l'acide
 téréphtalique, isophtalique et le diacide naphtalénique.

A titre d'exemples de copolyamides, on peut citer des copolymères de caprolactame et de lauro lactame (PA 6/12), des copolymères de caprolactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/66), des copolymères de caprolactame, de lauro lactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/12/66), des copolymères de caprolactame, d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine, d'acide amino-11-undécanoïque et de lauro lactame, (PA 6/69/11/12), des copolymères de caprolactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine, d'acide amino-11-undécanoïque et de lauro lactame (PA 6/66/11/12), des copolymères d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine et de lauro lactame (PA 69/12).

De préférence, le polyamide utilisé dans la composition selon l'invention est choisi parmi l'homopolyamide PA6 obtenu par polycondensation du caprolactame ou de l'acide aminocaproïque, l'homopolyamide PA11 obtenu par polycondensation de l'acide amino-11-undécanoïque, l'homopolyamide PA12 obtenu par polycondensation du lauro lactame ou de l'acide amino-12-dodécanoïque, le copolyamide PA66 obtenu par polycondensation de l'hexaméthylènediamine et de l'acide adipique.

Plus particulièrement, les motifs polyamides sont choisis parmi PA6, PA66, PA 6/66, PA46, PA6T/66, PA6T/6I/66, PA610, PA612, PA 69/12, PA 614, PA 6/12, PA11/12, PA12, PA11, PA1010, PA1012, PA618, PA10T, PA 6/12/66, PA 4T, PA 9T, PA12/10T, PA1010/10T, PA 6/6T/10T, PA 11/6T/10T, PA 12/6T/10T, PA 6/69/11/12, PA 6/66/11/12, PA11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T et BACT/10T et leurs mélanges.

On peut utiliser des mélanges de polyamides. Avantageusement, la viscosité relative des polyamides, mesurée en solution à 1% dans l'acide sulfurique à 20°C, est comprise entre 1,5 et 5.

Le polyamide ou le mélange de polyamides est choisi de préférence suffisamment semi-cristallin, c'est-à-dire avec une enthalpie de fusion supérieure ou égale à 25J/g (mesurée par DSC).

Préférentiellement, le polyamide ou le mélange de polyamides doit pouvoir être utilisé à des températures de service élevées. Un critère

possible de choix est de les choisir préférentiellement avec une température de fusion supérieure ou égale à 170°C.

Par majoritaire, on entend au sens de la présente invention une proportion supérieure à 50% au sein de la matrice.

5 Le ou les polyamides représentent de 20 à 80% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Fibres de renfort

La composition constituant une enveloppe selon l'invention comprend de 0 à 80% en poids par rapport au poids total de la
10 composition de fibres de renfort.

Les fibres présentes dans la composition de l'enveloppe peuvent être de dimensions différentes.

Les fibres de renfort peuvent être qualifiées de fibres courtes, longues ou continues. Un mélange de ces fibres de dimensions
15 différentes et/ou de nature différente peut également être utilisé.

De préférence, les fibres dites courtes sont de longueur comprise entre 200 et 400 µm.

Les fibres dites longues présentent une longueur supérieure à 1000 µm.

20 Ces fibres de renfort peuvent être choisies parmi :

- les fibres minérales, celles-ci ayant des températures de fusion Tf' élevées et supérieures à la température de fusion Tf dudit polyamide présent dans la matrice de la composition du coffre selon l'invention et supérieures à la température de polymérisation et/ou de mise en œuvre,
- 25 - les fibres polymériques ou de polymère ayant une température de fusion Tf' ou à défaut de Tf', une température de transition vitreuse Tg', supérieure à la température de polymérisation ou supérieure à la température de fusion Tf dudit polyamide présent dans la matrice de la composition du coffre selon l'invention et supérieure à la température de
30 mise en œuvre,

- les fibres naturelles,
- ou les mélanges des fibres citées ci-haut.

Comme fibres minérales convenables pour l'invention, on peut citer les fibres de carbone, ce qui inclut les fibres de nanotubes ou

nanotubes de carbone (NTC), les nanofibres de carbone ou les graphènes ; les fibres de silice comme les fibres de verre, notamment de type E, R ou S2 ; les fibres de bore ; les fibres céramiques, notamment fibres de carbure de silicium, fibres de carbure de bore, fibres de carbonitrure de bore, fibres de nitrure de silicium, fibres de nitrure de bore, les fibres de basalte ; les fibres ou filaments à base de métaux et/ou de leurs alliages ; les fibres des oxydes métalliques, notamment d'alumine (Al_2O_3) ; les fibres métallisées comme les fibres de verre métallisées et les fibres de carbone métallisées ou les mélanges des fibres précitées.

La longueur des fibres de verre est mesurée selon la norme ISO 22314 :2006(E).

Comme fibres polymériques convenables pour l'invention, on peut citer :

- les fibres à base de polymère thermoplastique amorphe et présentent une température de transition vitreuse T_g supérieure à la T_g du polyamide ou mélange de polyamides, présent(s) dans la matrice, lorsque ce dernier est amorphe ; ou supérieure à la T_f du polyamide ou mélange de polyamides présent(s) dans la matrice, lorsque ce dernier est semi-cristallin.

Avantageusement, elles sont à base de polymère thermoplastique semi-cristallin et présentent une température de fusion T_f supérieure à la T_g du polyamide ou mélange de polyamides présent(s) dans la matrice, lorsque ce dernier est amorphe ; ou supérieure à la T_f du polyamide ou mélange de polyamides présent(s) dans la matrice lorsque ce dernier est semi-cristallin. Ainsi, il n'y a aucun risque de fusion pour les fibres organiques de constitution du matériau de renfort lors de l'imprégnation par la matrice thermoplastique du composite final.

- les fibres de polymères thermodurcissables et plus particulièrement choisies parmi : les polyesters insaturés, les résines époxy, les esters vinyliques, les résines phénoliques, les polyuréthanes, les cyanoacrylates et les polyimides, tels que les résines bis-maléimide, les aminoplastes résultant de la réaction d'une amine telle que la mélamine avec un aldéhyde tel que le glyoxal ou le formaldéhyde,

- les fibres de polymères thermoplastiques et plus particulièrement choisies parmi : le polyéthylène téréphtalate (PET), le polybutylène téréphtalate (PBT),
- les fibres de polyamides,
- 5 - les fibres d'aramides (comme le Kevlar®) et polyamides aromatiques tels que ceux répondant à l'une des formules : PPDT, MPDI, PAA et PPA, avec PPD et MPD étant respectivement la p- et m-phénylène diamine, PAA étant les polyarylamides et PPA étant les polyphthalamides,
- 10 - les fibres de copolymères blocs de polyamide tel que le polyamide/polyéther, les fibres de polyaryléthers cétones (PAEK) telles que la polyétheréther cétone (PEEK), la polyéthercétone cétone (PEKK), la polyéthercétoneéthercétone cétone (PEKEKK).

Parmi les fibres d'origine naturelle, et notamment végétale, on
 15 peut citer les fibres à base de lin, de ricin, de bois, de kénaf, de noix de coco, de chanvre, de jute, de lignine, de bambou, de soie notamment d'araignée, de sisal, et d'autres fibres cellulosiques, en particulier de viscose. Ces fibres d'origine végétale peuvent être utilisées pures, traitées ou bien enduites d'une couche d'enduction, en vue de faciliter
 20 l'adhérence et l'imprégnation de la matrice polymère.

Les fibres de renfort peuvent constituer un matériau fibreux, qui peut également être un tissu, tressé ou tissé avec des fibres.

Il peut également correspondre à des fibres avec des fils de maintien.

25 Ces fibres de constitution peuvent être utilisées seules ou en mélanges. Ainsi, des fibres organiques peuvent être mélangées aux fibres minérales pour être imprégnées de la matrice polymère et former le matériau fibreux pré-imprégné.

Les mèches de fibres organiques peuvent avoir plusieurs
 30 grammages. Elles peuvent en outre présenter plusieurs géométries. Les fibres peuvent se présenter sous forme de fibres courtes, qui composent alors les feutres ou les non tissés pouvant se présenter sous la forme de bandes, nappes, ou morceaux, ou sous forme de fibres continues, qui composent les tissus 2D, les tresses ou mèches de fibres

unidirectionnelles (UD) ou non tissées. Les fibres de constitution du matériau fibreux peuvent en outre se présenter sous forme d'un mélange de ces fibres de renfort de différentes géométries.

De préférence le matériau fibreux est constitué par des fibres
 5 continues de carbone, de verre ou de carbure de silicium ou leur mélange, en particulier des fibres de carbone. Il est utilisé sous forme d'une mèche ou de plusieurs mèches.

Les fibres de renfort courtes préférées sont des fibres courtes choisies parmi les : fibres de carbone, y compris métallisées, fibres de
 10 verre, y compris métallisées de type E, R, S2, fibres d'aramides (comme le Kevlar®) ou de polyamides aromatiques, les fibres de polyaryléthers cétones (PAEK), telle que la polyétheréther cétone (PEEK), fibres de la polyéthercétone cétone (PEKK), fibres de la polyéthercétoneéthercétone cétone (PEKEKK) ou leurs mélanges.

15 De préférence, les fibres de renfort sont sélectionnées parmi les fibres de verre, de carbone, de céramique, d'aramide ou leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation de l'invention, une enveloppe du coffre du dispositif selon l'invention présente des propriétés de conduction de la chaleur. Selon ce mode de réalisation préféré, les fibres
 20 de renforts seront de préférence choisies parmi les fibres de carbone, les fibres de nitrure de bore.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, une enveloppe du coffre présente des propriétés isolantes à la chaleur. Selon ce mode de réalisation préféré, les fibres de renforts seront de préférence choisies
 25 parmi les fibres de verre, les fibres de basalte, les fibres d'aramide.

Plus particulièrement, la teneur en fibres de renfort dans la composition est comprise entre 20 et 80% en poids, en poids par rapport au poids total de la composition.

En fonction de la taille des fibres utilisées : courtes, longues ou
 30 continues, la teneur en fibres de renfort peut être différente dans la composition.

Ainsi, dans le cas de fibres de renfort courtes, la teneur en fibres est préférentiellement comprise entre 15 et 60% en poids de fibres de renfort. Dans, le cas de fibres de renfort longues ou continues, la teneur

en fibres est préférentiellement comprise entre 40 et 80% en poids de fibres de renfort.

Composant thermiquement conducteur

La composition constituant une enveloppe du coffre de batterie du dispositif selon l'invention comprend de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'au moins un composant thermiquement conducteur, de préférence de 0,1 à 20%, et plus préférentiellement de 5 à 20%.

Les composants thermiquement conducteurs permettent de conférer à la matrice polymère, qui les accueille, une conductivité thermique, ou bien d'en augmenter sa conductivité thermique.

Les composants thermiquement conducteurs pourront être choisis parmi le carbone, les fibres de carbone, le noir de carbone comme par exemple celui vendu par la société Imerys sous la dénomination Ensaco 250G, les nanotubes de carbone (noté NTC) comme par exemple ceux vendus par Arkema sous la forme de MB Graphistrength®, le graphite expansé comme par exemple la gamme Timrex®C-THERM™, et notamment le produit de dénomination commerciale Timrex®C-THERM™ 001 vendu par la société Imerys, le nitrure d'aluminium et le nitrure de bore.

Les modifiants chocs

La composition constituant une enveloppe du coffre de batterie du dispositif selon l'invention comprend de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'au moins un modifiant choc.

Le modifiant choc est avantageusement constitué par un polymère présentant un module de flexion inférieur à 100 MPa mesuré selon la norme ISO 178 à 50% HR et de Tg inférieure à 0°C mesurée selon la norme 11357-2 de 2013.

La température de transition vitreuse Tg des polyamides est mesurée à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC), après un deuxième passage en chauffe, suivant la norme ISO 11357-2:2013. La vitesse de chauffage et de refroidissement est de 20°C/min.

De préférence, le modifiant choc est constitué d'une ou plusieurs polyoléfinés, une partie ou la totalité de celles-ci portant une fonction

choisie parmi les fonctions acide carboxylique, anhydride carboxylique et époxyde. Tout particulièrement, la polyoléfine peut être choisie parmi un copolymère d'éthylène et de propylène à caractère élastomère (EPR), un copolymère éthylène-propylène-diène à caractère élastomère (EPDM) et un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle.

La composition peut comprendre jusqu'à 20% en poids, par rapport au poids total de ladite composition, d'une polyoléfine semi-cristalline ou d'un mélange de polyoléfines, présentant un module de flexion, mesuré selon la norme ISO 178 à 50% HR, supérieur à 300 MPa, avantageusement supérieur à 800 MPa.

Ce modifiant choc est une polyoléfine fonctionnalisée (B1).

Selon l'invention, on entend par polyoléfine fonctionnalisée (B1) les polymères suivants.

La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être un polymère d'alpha-oléfine ayant des motifs réactifs : les fonctionnalités. De tels motifs réactifs sont les fonctions acides carboxyliques, anhydrides, ou époxy.

A titre d'exemple, on peut citer comme polyoléfines les homopolymères ou copolymères d'alpha oléfines ou de dioléfines, telles que par exemple, éthylène, propylène, butène-1, octène-1, butadiène, et plus particulièrement :

- les homopolymères et copolymères de l'éthylène, en particulier LDPE, HDPE, LLDPE (linear low density polyethylene, ou polyéthylène basse densité linéaire), VLDPE (very low density polyethylene, ou polyéthylène très basse densité) et le polyéthylène métallocène,

- les homopolymères ou copolymères du propylène,
- les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène /propylène, les EPR (abréviation d'ethylene-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM),

- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS),

- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi les sels ou les esters d'acides carboxyliques insaturés tel que le (méth)acrylate d'alkyle (par exemple acrylate de méthyle), ou les esters

vinyliques d'acides carboxyliques saturés tel que l'acétate de vinyle (EVA), la proportion de comonomère pouvant atteindre 40% en poids.

Ces polyoléfines décrites ci-dessus peuvent être greffées, co-polymérisées ou ter polymérisées par des motifs réactifs (les fonctionnalités), tels que les fonctions acides carboxyliques, anhydrides, ou époxy.

Plus particulièrement, ces polyoléfines sont greffées ou co- ou ter polymérisées par des époxydes insaturés tels que le (méth)acrylate de glycidyle, ou par des acides carboxyliques ou les sels ou esters correspondants tels que l'acide (méth)acrylique (celui-ci pouvant être neutralisé totalement ou partiellement par des métaux tels que Zn, etc.) ou encore par des anhydrides d'acides carboxyliques tels que l'anhydride maléique.

La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être choisie parmi les (co)polymères suivants, greffés avec anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle, dans lesquels le taux de greffage est par exemple de 0,01 à 5% en poids :

- du PE, du PP, des copolymères de l'éthylène avec propylène, butène, hexène, ou octène contenant par exemple de 35 à 80% en poids d'éthylène ;
- les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR (abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM),
- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/ styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS),
- des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA), contenant jusqu'à 40% en poids d'acétate de vinyle,
- des copolymères éthylène et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle,
- des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA) et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de comonomères.

Une polyoléfine fonctionnalisée est par exemple un mélange PE/EPR, dont le ratio en poids peut varier dans de larges mesures, par

exemple entre 40/60 et 90/10, ledit mélange étant co-greffé avec un anhydride, notamment anhydride maléique, selon un taux de greffage par exemple de 0,01 à 5% en poids.

La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être aussi choisie parmi
 5 les copolymères éthylène/propylène majoritaires en propylène greffés par de l'anhydride maléique puis condensés avec du polyamide (ou un oligomère de polyamide) mono aminé (produits décrits dans EP-A-0342066).

La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut aussi être un co- ou ter
 10 polymère d'au moins les motifs suivants :

- (1) éthylène,
- (2) (méth)acrylate d'alkyle ou ester vinylique d'acide carboxylique saturé et
- (3) anhydride tel que anhydride maléique ou acide
 15 (méth)acrylique ou époxy tel que (méth)acrylate de glycidyle.

A titre d'exemple de polyoléfines fonctionnalisées de ce dernier type, on peut citer les copolymères suivants, où l'éthylène représente de préférence au moins 60% en poids et où le termonomère (la fonction) représente par exemple de 0,1 à 12% en poids du copolymère :

- 20 - les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle;
- les copolymères éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle ;
- les copolymères éthylène/acétate de vinyle ou (méth)acrylate
 25 d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle.

Dans les copolymères qui précèdent, l'acide (méth)acrylique peut être salifié avec Zn ou Li.

Le terme "(méth)acrylate d'alkyle" dans (B1) désigne les
 30 méthacrylates et les acrylates d'alkyle en C₁ à C₈, et peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'iso butyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle.

Par ailleurs, les polyoléfines précitées (B1) peuvent aussi être réticulées par tout procédé ou agent approprié (diépoxy, diacide, peroxyde, etc.) ; le terme polyoléfine fonctionnalisée comprend aussi les mélanges des polyoléfines précitées avec un réactif difonctionnel tel que

5 diacide, dianhydride, diépoxy, etc. susceptible de réagir avec celles-ci ou les mélanges d'au moins deux polyoléfines fonctionnalisées pouvant réagir entre elles.

Les copolymères mentionnés ci-dessus (B1) peuvent être copolymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une

10 structure linéaire ou ramifiée.

Le poids moléculaire, l'indice MFI, la densité de ces polyoléfines peuvent aussi varier dans une large mesure, ce que l'homme de l'art appréciera. L'indice MFI, abréviation de Melt Flow Index, est l'indice de fluidité à l'état fondu. On le mesure selon la norme ASTM 1238.

15 Avantageusement, les polyoléfines fonctionnalisées (B1) sont choisies parmi tout polymère comprenant des motifs alpha oléfiniques et des motifs porteurs de fonctions réactives polaires comme les fonctions époxy, acide carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique. A titre d'exemples de tels polymères, on peut citer les ter polymères de

20 l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'anhydride maléique ou de méthacrylate de glycidyle comme les Lotader® de la Demanderesse ou des polyoléfines greffées par de l'anhydride maléique comme les Orevac® de la Demanderesse ainsi que des terpolymères de l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'acide (meth) acrylique. On peut citer aussi les

25 homopolymères ou copolymères du polypropylène greffés par un anhydride d'acide carboxylique puis condensés avec des polyamides ou des oligomères mono aminés de polyamide, comme décrit dans la demande EP 0 342 066.

Plus particulièrement, les polyoléfines fonctionnalisées (B1) sont :

30 - les terpolymères d'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'anhydride maléique ;

- les terpolymères d'éthylène, d'acrylate d'alkyle et de méthacrylate de glycidyle ;

- les polypropylène et polyéthylènes greffés par l'anhydride maléique ;

- les copolymères d'éthylène et de propylène et éventuellement de diène monomère greffés par l'anhydride maléique ;

5 - les copolymères d'éthylène et d'octène greffés par l'anhydride maléique ;

et leur mélange.

La polyoléfine fonctionnalisée (B1) est présente en une teneur comprise entre 0 et 20 % en poids, de préférence entre 1 et 10 % en
10 poids par rapport au poids total de la composition.

Avantageusement, la composition selon l'invention peut comprendre au moins une polyoléfine non fonctionnalisée (B2).

Une polyoléfine non fonctionnalisée (B2) est classiquement un homopolymère ou copolymère d'alpha oléfines ou de dioléfines, telles
15 que par exemple, éthylène, propylène, butène-1, octène-1, butadiène. A titre d'exemple, on peut citer :

- les homopolymères et copolymères du polyéthylène, en particulier LDPE, HDPE, LLDPE (linear low density polyethylene, ou polyéthylène basse densité linéaire), VLDPE (very low density
20 polyethylene, ou polyéthylène très basse densité) et le polyéthylène métallocène,

- les homopolymères ou copolymères du propylène,
- les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène /propylène, les EPR (abréviation d'ethylene-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM),
25

- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS),

- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi
30 parmi les sels ou les esters d'acides carboxyliques insaturés tel que le (méth)acrylate d'alkyle (par exemple acrylate de méthyle), ou les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tel que l'acétate de vinyle (EVA), la proportion de comonomère pouvant atteindre 40% en poids et leur mélange.

Les copolymères mentionnés ci-dessus (B2) peuvent être copolymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une structure linéaire ou ramifiée.

Avantageusement, les polyoléfines (B2) non fonctionnalisées sont
5 choisies parmi les homopolymères ou copolymères du polypropylène et
tout homopolymère de l'éthylène ou copolymère de l'éthylène et d'un
comonomère de type alpha oléfinique supérieur tel que le butène,
l'hexène, l'octène ou le 4-méthyl-1-pentène. On peut citer par exemple
les PP (PolyPropylène), les polyéthylènes de haute densité, polyéthylènes
10 de moyenne densité, polyéthylènes basse densité linéaire, polyéthylènes
basse densité, polyéthylènes de très basse densité. Ces polyéthylènes
sont connus par l'homme de l'art comme étant produits selon un procédé
radicalaire, selon une catalyse de type Ziegler ou, plus récemment, selon
une catalyse dite métallocène. Sont également préférés les copolymères
15 de l'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), tels que ceux commercialisés
sous la dénomination commerciale EVATANE® par la Demanderesse.

Lorsque la composition constituant une enveloppe du dispositif
selon l'invention comprend une ou plusieurs polyoléfines non
fonctionnalisées, le MFI de (A) et les MFI de (B1) et (B2) peuvent être
20 choisis dans une large plage, il est cependant recommandé pour faciliter
la dispersion de (B1) et (B2) que les viscosités de (B1) et (B2) soient
proches.

La polyoléfine non fonctionnalisée est présente en une teneur
comprise entre 0 et 20 % en poids, de préférence entre 1 et 10 % en poids
25 par rapport au poids total de la composition.

Le modifiant choc peut également être un copolymère formé de
blocs polyamide et de blocs polyéther, les blocs polyamide et les blocs
polyéther étant reliés par une fonction ester. Ces produits sont décrits
dans le document FR 2 273 021 et vendus sous le nom commercial
30 PEBAX® par la société ARKEMA.

Les copolymères à blocs polyamide (abrégé ci-dessous PA) et à blocs polyéther (abrégé ci-dessous PE) résultent de la copolycondensation de blocs polyamide à extrémités réactives avec des blocs polyéther à extrémités réactives. Par exemple, on peut faire réagir :

- 5 - du polyéther diol, et un polyamide diacide carboxylique
- de la polyétherdiamine et un polyamide diacide carboxylique,
- du polyétherdiol et un polyamide diamine.

Les blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'un diacide carboxylique régulateur de chaîne. Les blocs polyamides à bouts de chaînes diamine proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'une diamine régulatrice de chaîne. Ainsi, la liaison entre les blocs est soit une liaison ester, soit une liaison amide.

15 Les polymères à blocs PA et à blocs PE peuvent comprendre un seul bloc PA et un seul bloc PE.

Ils peuvent aussi comprendre plusieurs blocs PA identiques en termes de structure du ou des monomères constitutifs du polyamide et PE identiques répartis de façon aléatoire. Lesdits polymères peuvent être préparés par réaction simultanée des blocs PE, et des précurseurs des blocs PA. On obtient alors un polymère ayant des blocs PE et des blocs PA de longueur très variable dépendant du moment au cours duquel le régulateur de chaîne intervient durant la formation du bloc PA, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère.

La composition constituant une enveloppe du coffre de batterie du dispositif selon l'invention comprend de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'au moins un modifiant choc, de préférence de 0,1 à 20%, et plus préférentiellement de 5 à 20%.

30 Additifs

La composition constituant une enveloppe du coffre de batterie du dispositif selon l'invention peut également comprendre de 0 à 20% d'additifs.

De préférence, les additifs présents dans la composition constituant le coffre sont choisis parmi les stabilisants thermiques, les plastifiants, les lubrifiants, les pigments organiques ou inorganiques, les anti-UV, les antistatiques, les charges minérales, et les charges organiques.

5 Ce stabilisant thermique peut être choisi parmi un stabilisant à base de cuivre, un stabilisant organique et leur mélange.

Le stabilisant à base de cuivre peut être constitué d'un ou de plusieurs constituants choisis parmi les composés à base de cuivre tels que le chlorure cuivreux, le chlorure cuivrique, le bromure cuivreux, le
10 bromure cuivrique, l'iodure cuivreux, l'iodure cuivrique, l'acétate cuivreux et l'acétate cuivrique.

On peut citer les halogénures, les acétates d'autres métaux tels l'argent. Ces composés à base de cuivre sont typiquement associés à des halogénures de métaux alcalins. Un exemple bien connu est le mélange
15 de CuI et KI, où le ratio CuI:KI est typiquement compris entre 1:5 à 1:15. Un exemple d'un tel stabilisant est le Polyadd P201 de la société Ciba.

On trouvera de plus amples détails sur les stabilisants à base de cuivre dans le brevet US 2,705,227. Plus récemment, sont apparus des
20 stabilisants à base de cuivre tel les cuivres complexés comme les Bruggolen H3336, H3337, H3373 de la société Brueggemann.

Le stabilisant à base de cuivre est choisi parmi les halogénures de cuivre, l'acétate de cuivre, les halogénures de cuivre ou l'acétate de cuivre en mélange avec au moins un halogénure de métal alcalin, et leurs
25 mélanges, de préférence les mélanges d'iodure de cuivre et d'iodure de potassium (CuI/KI).

Le stabilisant organique peut être choisi, sans que cette liste soit restrictive, parmi :

- les anti-oxydants phénoliques, par exemple l'Irganox 245,
30 l'Irganox 1010, l'Irganox 1098 de la société Ciba, l'Irganox MD1024 de la société Ciba, le Lowinox 44B25 de la société Great Lakes,

- les stabilisants à base de phosphore, comme les phosphites, par exemple l'Irgafos 168 de la société Ciba,

- un absorbeur UV, tel le Tinuvin 312 de la société Ciba,

- un HALS, comme précédemment mentionné,
- un stabilisant de type amine, tel le Naugard 445 de la société Crompton, ou encore de type amine encombrée tel le Tinuvin 770 de la société Ciba,

5 - un stabilisant polyfonctionnel tel le Nylostab S-EED de la société Clariant.

On peut bien évidemment envisager un mélange de deux, ou plus, de ces stabilisants organiques.

10 La quantité de stabilisant(s) thermique(s) au sein de la composition est de préférence comprise entre 0,05 et 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les additifs peuvent notamment être choisis parmi les plastifiants, tels que le BBSA (N-(n-butyl) benzene sulfonamide), les lubrifiants, par exemple l'acide stéarique ; les pigments organiques ou inorganiques ; les
15 anti-UV ; les antistatiques ; les charges minérales, telles que, par exemple, le talc, le carbonate de calcium, le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc et les charges organiques.

Parmi les charges, on peut notamment citer la silice, l'oxyde de titane ou encore les billes de verre.

20 De préférence, les additifs sont présents dans la composition généralement en une teneur de 0,1 à 15% en poids, de préférence 1 à 15 en poids par rapport au poids total de la composition.

Agent ignifugeant

25 La composition constituant une enveloppe du coffre comprend une matrice pouvant comprendre au moins un agent ignifugeant.

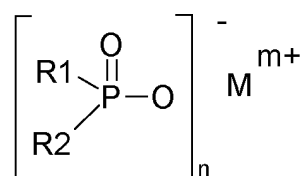
De préférence, l'agent ignifugeant est choisi parmi des agents ignifugeants sans halogène, tels que décrits dans US 2008/0274355 et notamment un sel métallique choisi parmi un sel métallique de l'acide phosphinique, un sel métallique de l'acide diphosphinique, un polymère
30 contenant au moins un sel métallique de l'acide phosphinique, un polymère contenant au moins un sel métallique de l'acide diphosphinique. L'agent ignifugeant peut également être choisi parmi du phosphore rouge, un oxyde d'antimoine, un oxyde de zinc, un oxyde de fer, un oxyde de magnésium, des borates métalliques, tels que un borate

de zinc, des pyrophosphates de mélamine, des cyanurates de mélamine, des agents anti-goutte de nature siliconée ou fluorée.

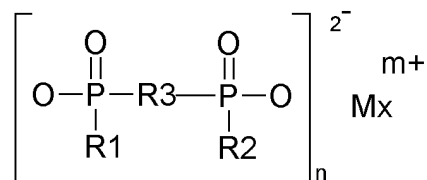
L'agent ignifugeant peut aussi être un mélange des agents précités.

Ils peuvent également être des agents ignifugeants halogénés tels
5 que un polystyrène bromé ou polybromé, un polycarbonate bromé ou un phénol bromé.

De préférence, le sel métallique de l'acide phosphinique selon l'invention est de formule (I) suivante et le sel métallique de l'acide
10 diphosphinique est de formule (II) suivante :



(I)



(II)

avec

R₁ et R₂, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupe
15 alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié, ou un groupe aryle;

R₃ représente un groupe alkylène en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifié, arylène en C₆-C₁₀, alkylarylène en C₆-C₁₀, ou arylalkylène en C₆-C₁₀,

M est un ion Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K et/ou une base amine protonnée

20 m désigne un entier de 1 à 4,

n désigne un entier de 1 à 4,

x désigne un entier de 1 à 4,

n et m étant choisis de manière à ce que le sel soit neutre, c'est-à-dire qu'il ne soit pas porteur d'une charge électrique.

25 De préférence, M représente un ion calcium, magnésium, aluminium ou zinc.

De préférence, R₁ et R₂, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupe méthyle, éthyle, *n*-propyle, *iso*-propyle, *n*-butyle, *tertio*-butyle, *n*-pentyle et/ou phényle.

De préférence, R₃ représente un groupe méthylène, éthylène, *n*-propylène, *iso*-propylène, *n*-butylène, *tertio*-butylène, *n*-pentylène, *n*-octylène, *n*-dodécylène; phénylène, naphthylène; méthylphénylène, éthylphénylène, *tertio*-butylphénylène, méthylnaphthylène, éthylphénylène, *tertio*-butylphénylène; phénylméthylène, phényléthylène, phénylpropylène, or phénylbutylène.

Plus particulièrement, la teneur en agent ignifugeant éventuellement présent dans la matrice de la composition est comprise entre 10 et 30% en poids, de préférence 15 et 25% en poids, et plus particulièrement entre 17 et 22% en poids par rapport au poids total du ou des polyamides présent(s) dans la composition.

Les positions des enveloppes et leur nombre

Le coffre du dispositif peut comprendre une ou plusieurs enveloppes.

Selon un mode de réalisation du dispositif selon l'invention, le dispositif comprend un coffre monocouche, c'est-à-dire consistant en une seule enveloppe. Cette enveloppe est alors qualifiée d'enveloppe externe.

Avantageusement, l'enveloppe présente une conductivité thermique (λ) inférieure ou égale à 10 W/m.K, de préférence comprise entre 10 et 0.3 W/m.K, plus préférentiellement comprise entre 1 et 0,1 W/m.K.

De manière encore plus avantageuse, l'enveloppe externe comprend :

- de 20 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition de fibres de renfort, qui ne présentent pas de propriétés de conduction thermique,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un modifiant choc, de préférence de 0,1 à 20%, et plus préférentiellement de 5 à 20%,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs, de préférence de 0,1 à 15%, et plus préférentiellement de 1 à 15%,

- le complément étant une matrice comprenant majoritairement au moins un polyamide et au moins un agent ignifugeant.

Ce dispositif va permettre de limiter les échanges de chaleur entre la batterie et l'extérieur du dispositif.

Selon un autre mode de réalisation, le dispositif comporte au moins deux enveloppes, une enveloppe interne disposée en regard de la batterie, dont la composition est selon l'invention, et une enveloppe externe formant avec l'enveloppe interne un passage destiné à l'écoulement de fluide de transfert de chaleur.

De préférence, le rapport de la conductivité thermique (λ) de l'enveloppe interne sur la conductivité thermique (λ) de l'enveloppe externe est au moins supérieure à 1,5, de préférence allant de 1,5 à 300, plus particulièrement de 2 à 100, et plus préférentiellement de 2 à 50.

Avantageusement, l'enveloppe interne comprend :

- de 0 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition de fibres de renfort, de préférence de 0,1 à 80%, et plus préférentiellement de 5 à 80%,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un composant thermiquement conducteur, de préférence de 0,1 à 20%, et plus préférentiellement de 5 à 20%,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un modifiant choc, de préférence de 0,1 à 20%, et plus préférentiellement de 5 à 20%,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs, de préférence de 0,1 à 15%, et plus préférentiellement de 1 à 15%,

- le complément étant une matrice comprenant majoritairement au moins un polyamide et au moins un agent ignifugeant et l'enveloppe externe comprend :

- de 20 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition de fibres de renfort, qui ne présentent pas de propriétés de conduction thermique,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un modifiant choc, de préférence de 0,1 à 20%, et plus préférentiellement de 5 à 20%,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs, de préférence de 0,1 à 15%, et plus préférentiellement de 1 à 15%,

- le complément étant une matrice comprenant majoritairement au moins un polyamide.

Selon ce mode de réalisation, un fluide de transfert de chaleur pourra s'écouler entre ces deux enveloppes, l'enveloppe interne permettant de récupérer la chaleur émise par la batterie et l'enveloppe externe permettant de limiter les échanges thermiques avec l'extérieur du dispositif, le dispositif ayant pour but de récupérer au maximum la chaleur dégagée par la batterie.

Lorsque les fibres de renfort présentent des propriétés de conduction thermique, comme par exemple les fibres de carbone, les NTC, les nanofibres de carbone ou les graphènes, alors la présence de composant thermiquement conducteur dans l'enveloppe interne n'est pas indispensable.

Selon un mode de réalisation particulier, l'enveloppe interne comprend :

- de 0 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition de fibres de renfort, qui ne présentent pas de propriétés de conduction thermique, de préférence de 0,1 à 80%, et plus préférentiellement de 5 à 80%,

- de 10 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un composant thermiquement conducteur,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un modifiant choc, de préférence de 0,1 à 20%, et plus préférentiellement de 5 à 20%,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs, de préférence de 0,1 à 15%, et plus préférentiellement de 1 à 15%,

- le complément étant une matrice comprenant majoritairement au moins un polyamide et au moins un agent ignifugeant.

Selon un autre mode de réalisation particulier, l'enveloppe interne comprend :

- de 0 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition de fibres de renfort, qui présentent de propriétés de conduction thermique, de préférence de 0,1 à 80%, et plus préférentiellement de 5 à 80%,

5 - de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un composant thermiquement conducteur, de préférence de 0,1 à 20%, et plus préférentiellement de 5 à 20%,

10 - de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un modifiant choc, de préférence de 0,1 à 20%, et plus préférentiellement de 5 à 20%,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs, de préférence de 0,1 à 15%, et plus préférentiellement de 1 à 15%,

15 - le complément étant une matrice comprenant majoritairement au moins un polyamide et au moins un agent ignifugeant.

Selon une caractéristique, l'enveloppe interne peut être disposée au moins en partie au contact de la batterie.

De manière alternative, un espace peut être ménagé entre la batterie et l'enveloppe interne.

20 Avantageusement, lorsque la batterie comporte une pluralité de packs de cellules adjacents, alors l'enveloppe interne encapsule l'ensemble des cellules par complémentarité de forme.

25 Selon une autre caractéristique, l'enveloppe interne et l'enveloppe externe peut/peuvent être revêtue(s) en interne et/ou en externe d'une couche possédant une faible perméabilité à l'eau.

30 La présence d'une ou plusieurs couches présentant une faible perméabilité à l'eau permet de conférer un effet barrière à l'humidité, c'est-à-dire assurer l'étanchéité de la batterie vis-à-vis, selon son emplacement, du fluide de transfert de chaleur ou de l'environnement extérieur au coffre de batterie.

Par interne, on entend au sens de la présente invention une couche disposée en regard du passage du fluide de transfert de chaleur.

Par externe, on entend au sens de la présente invention une couche disposée en regard de l'extérieur du coffre à batterie ou en regard de la

batterie, à l'inverse d'une couche disposée en regard du passage du fluide de transfert de chaleur.

En particulier, selon un mode de réalisation dans lequel le fluide de transfert de chaleur choisi est liquide, par exemple de l'eau glycolée, la/les couches présentant une faible perméabilité à l'eau permet/permettent d'éviter, selon son/leur emplacement, des fuites du fluide vers la batterie ou vers l'extérieur du dispositif de refroidissement et/ou chauffage.

Selon un mode de réalisation préféré, cette/ces couche(s) peut/peuvent être en EVOH, en polyoléfines, telles que le polypropylène ou les polyéthylènes : PEHD, PEBD.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le coffre comprend au moins deux enveloppes, des couches de faible perméabilité à l'eau étant disposées en interne et en externe de l'enveloppe interne.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le coffre comprend au moins deux enveloppes, des couches de faible perméabilité à l'eau étant disposées en interne et en externe de l'enveloppe interne, et en interne de l'enveloppe externe.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, le coffre comprend au moins deux enveloppes, des couches de faible perméabilité à l'eau étant disposées en interne de l'enveloppe interne et en interne de l'enveloppe externe.

Mesure de la conductivité thermique

Les mesures de conductivité thermique des matériaux sont réalisées suivant la technologie HOT DISK telle que détaillée dans la norme ISO 22007-2.

Procédé de préparation de la composition

L'invention porte également sur un procédé de préparation de la composition telle que définie ci-dessus. Selon ce procédé, la composition peut être préparée par toute méthode, qui rend possible l'obtention d'un mélange homogène contenant la composition selon l'invention, et éventuellement d'autres additifs, tel que l'extrusion à l'état fondu, le compactage, ou encore le malaxeur à rouleau, tout en tenant compte de la taille des fibres de renfort.

On utilise avantageusement les dispositifs habituels de mélange et de malaxage de l'industrie des thermoplastiques tels que les extrudeuses, telles que les extrudeuses de type Double vis, et les malaxeurs, par exemple les co-malaxeurs BUSS.

5 Procédé de fabrication du coffre

Selon la taille des fibres, le coffre de batterie selon l'invention peut être réalisé par différentes techniques.

Lorsque les fibres sont courtes, le coffre de batterie selon l'invention peut être obtenu par injection, extrusion, coextrusion, compression à chaud, multi-injection à partir d'au moins une composition telle que définie ci-dessus.

Lorsque les fibres sont longues ou continues, le coffre de batterie selon l'invention peut être réalisé par différentes techniques choisies parmi : pultrusion, enroulement filamentaire, thermocompression, moulage par infusion, moulage par transfert de résine (RTM), moulage structuré par injection et réaction (S-RIM) ou moulage par injection-compression. Une technique particulière en moule fermé est le RTM ou le S-RIM ou l'injection-compression. Le terme « résine » dans RTM s'identifie ici à la composition selon l'invention sans les fibres de renfort.

Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de fabrication peut comprendre

- une étape d'application des fibres de renfort dans le moule, puis
- au moins une étape d'imprégnation desdites fibres par une composition précurseur de la composition selon l'invention.

Par composition précurseur de la composition selon l'invention, on entend une composition selon l'invention telle que définie ci-dessus, mais qui ne comprendrait pas les fibres de renfort.

Circuit

La présente invention concerne également un circuit de refroidissement et/ou de chauffage d'une batterie de véhicule automobile électrique ou hybride, comprenant une boucle principale de circulation d'un fluide de transfert de chaleur pourvue de moyens destinés à la circulation du fluide de transfert de chaleur dans la boucle principale.

En outre, la boucle principale est raccordée à une pompe à chaleur réversible et à un dispositif de refroidissement et/ou chauffage tel que précédemment décrit.

Selon différents modes de réalisation, le fluide de transfert de chaleur peut être un gaz, par exemple l'air, ou un liquide, par exemple de l'eau glycolée.

Selon une caractéristique de l'invention, le circuit peut comprendre au moins une boucle secondaire raccordée à la boucle principale, la/les boucle(s) secondaire(s) étant raccordée(s) à l'habitacle du véhicule automobile et/ou à un circuit électronique raccordé à un moteur électrique du véhicule automobile et/ou à un moteur à combustion interne du véhicule automobile lorsque le véhicule automobile est de type hybride.

Avantageusement, le circuit peut comprendre un dispositif de commande configuré pour contrôler le transfert thermique de la boucle principale vers l'au moins une boucle secondaire telle que définie précédemment.

D'autres buts, avantages et caractéristiques ressortiront de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple purement illustratif et faite en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une vue en coupe d'un dispositif de refroidissement et/ou chauffage d'une batterie pour véhicule automobile électrique ou hybride selon un premier mode de réalisation de l'invention, le dispositif comprenant un coffre à batterie comportant une enveloppe ;

- la figure 2 est une vue en coupe d'un dispositif de refroidissement et/ou chauffage d'une batterie pour véhicule automobile électrique ou hybride selon un second mode de réalisation de l'invention, le dispositif comprenant un coffre à batterie comportant des enveloppes interne et externe ;

- la figure 3 est une vue en coupe d'une portion d'un dispositif de refroidissement et/ou chauffage d'une batterie pour véhicule automobile électrique ou hybride, le dispositif comprenant un coffre à batterie comportant des enveloppes interne et externe , la figure 3

illustrant une configuration de l'enveloppe externe alternative à l'enveloppe externe illustrée à la figure 2.

Les figures 1 à 3 illustrent deux modes de réalisation d'un dispositif de refroidissement et/ou de chauffage d'une batterie de
5 véhicule électrique ou hybride conforme à l'invention.

A la figure 1, le dispositif de refroidissement et/ou de chauffage, désigné par la référence numérique générale 1, d'une batterie 2 comprend un coffre à batterie 3. Le coffre 3 représenté est doté d'une enveloppe 7
comprenant :

- 10 - de 20 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition de fibres de renfort,
- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un composant thermiquement conducteur, de préférence de 0,1 à 20%, et plus préférentiellement de 5 à 20%,
- 15 - de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un modifiant choc, de préférence de 0,1 à 20%, et plus préférentiellement de 5 à 20%,
- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs, de préférence de 0,1 à 15%, et plus préférentiellement de 1 à
20 15%,
- le complément étant une matrice comprenant majoritairement au moins un polyamide et au moins un agent ignifugeant,
- le coffre 3 délimitant un volume de refroidissement et/ou de chauffage de la batterie.

25 En outre, le dispositif 1 est pourvu d'une entrée et d'une sortie, respectivement 4 et 5, pour le passage d'un fluide de transfert de chaleur 6. La configuration du dispositif 1 illustré permet avantageusement le passage du fluide de transfert de chaleur 6 au contact de la batterie 2 de l'entrée 4 vers la sortie 5.

30 L'enveloppe 7 présente avantageusement une conductivité thermique (λ) inférieure ou égale à 10 W/m.K. L'enveloppe 7 présente alors avantageusement des propriétés d'isolation thermique permettant, notamment, d'éviter une perte de chaleur via l'enveloppe 7.

Par ailleurs, la proportion particulière en fibres de renfort confère à l'enveloppe 7 une résistance mécanique élevée, adaptée à l'emplacement de l'enveloppe 7, c'est-à-dire au contact de l'environnement extérieur.

5 A la figure 2, le dispositif de refroidissement et/ou de chauffage 1 illustré comprend deux enveloppes. Une enveloppe interne 8 est disposée en regard de la batterie 2. Une enveloppe externe 7 forme avec l'enveloppe interne 8 un passage destiné à l'écoulement du fluide de transfert de chaleur 6. Dans cet exemple, le fluide 6 circule entre les
10 enveloppes externe et interne 7 et 8, et non pas au contact de la batterie 2.

L'enveloppe interne 8 comprend :

- de 0 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition de fibres de renfort, de préférence de 0,1 à 80%, et plus
15 préférentiellement de 5 à 80%,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un composant thermiquement conducteur, de préférence de 0,1 à 20%, et plus préférentiellement de 5 à 20%,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un
20 modifiant choc, de préférence de 0,1 à 20%, et plus préférentiellement de 5 à 20%,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs, de préférence de 0,1 à 15%, et plus préférentiellement de 1 à 15%,

25 - le complément étant une matrice comprenant majoritairement au moins un polyamide et au moins un agent ignifugeant.

L'enveloppe externe 7 comprend :

- de 20 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition de fibres de renfort, qui ne présentent pas de propriétés de conduction
30 thermique,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un modifiant choc, de préférence de 0,1 à 20%, et plus préférentiellement de 5 à 20%,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs, de préférence de 0,1 à 15%, et plus préférentiellement de 1 à 15%,

- le complément étant une matrice comprenant majoritairement au moins un polyamide.

En outre, le rapport de la conductivité thermique (λ) de l'enveloppe interne 8 sur la conductivité thermique (λ) de l'enveloppe externe 7 est au moins supérieure à 1,5.

Dans l'exemple illustré, un espace 9 est ménagé entre la batterie 2 et l'enveloppe interne 8. Selon une alternative, on pourra prévoir que l'enveloppe interne 8 soit disposée, au moins en partie, au contact de la batterie de manière à optimiser le transfert thermique entre la batterie 2 et le fluide de transfert de chaleur 6.

Classiquement, la batterie 2 comprend une pluralité de packs de cellules adjacentes. Selon un autre exemple illustré à la figure 3, on pourra envisager que l'enveloppe interne 8 s'intercale entre deux packs de cellules adjacents. La figure 3 représente schématiquement une portion de la batterie 2 comprenant trois packs de cellules 10, 11 et 12 identiques. On se référera aux packs adjacents 10 et 11 comportant chacun quatre parois, respectivement 10a, 10b, 10c, 10d et 11a, 11b, 11c, 11d. Dans l'exemple illustré, l'enveloppe interne 8 est disposée en partie en regard des parois 10a, 10b, 10c, 10d du pack 10 et des parois 11a, 11b, 11c, 11d du pack 11.

L'enveloppe interne 8 s'étend ainsi au plus près des packs de cellules de la batterie 2 de façon à épouser leur forme, permettant ainsi d'améliorer le transfert thermique entre la batterie 2 et le fluide de transfert de chaleur 6 pour une meilleure récupération de l'énergie. La composition en polyamide permet avantageusement de fabriquer facilement et rapidement une telle enveloppe 8 adaptée à la géométrie complexe de la batterie 2.

Avantageusement, les enveloppes internes et externes peut/peuvent être revêtue(s) d'une couche possédant une faible perméabilité à l'eau. La/les couche(s) (non représentée(s) sur les figures) peut/peuvent être interne(s) ou externe(s).

De préférence, au moins une couche possédant une faible perméabilité à l'eau est disposée au contact de l'enveloppe interne 8, en interne, c'est-à-dire au contact du fluide de transfert de chaleur 6.

5 Le fluide de transfert de chaleur (6) a pour fonction de transférer la chaleur entre deux ou plusieurs sources de température. Ce fluide peut être un gaz, de l'air ou bien un liquide.

10 Une composition d'une enveloppe d'un coffre de batterie conforme à l'invention implique un meilleur transfert thermique entre la batterie et le fluide de transfert de chaleur, et donc un refroidissement et/ou un réchauffement de la batterie optimisé.

REVENDICATIONS

1. Dispositif de refroidissement et/ou de chauffage d'une batterie de véhicule automobile électrique ou hybride, comprenant un coffre à batterie (3) doté :

- 5 - d'au moins une enveloppe constituée d'une composition comprenant :
 - de 0 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition de fibres de renfort,
 - de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un
 - 10 composant thermiquement conducteur,
 - de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un modifiant choc,
 - de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs,
 - 15 - le complément étant une matrice comprenant majoritairement au moins un polyamide et éventuellement au moins un agent ignifugeant ;
 - d'une entrée (4) de fluide de transfert de chaleur (6) ; et
 - d'une sortie (5) de fluide de transfert de chaleur (6),
- le coffre (3) délimitant un volume de refroidissement et/ou de chauffage
- 20 de la batterie.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le coffre à batterie (3) est doté d'une enveloppe externe (7) comprenant :

- de 20 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition de fibres de renfort, qui ne présentent pas de propriétés de
- 25 conduction thermique,
- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un modifiant choc,
- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs,
- 30 - le complément étant une matrice comprenant majoritairement au moins un polyamide et au moins un agent ignifugeant.

3. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le coffre comporte au moins deux enveloppes, une enveloppe interne (8)

étant disposée en regard de la batterie (2), dont la composition est telle que définie en revendication 1, une enveloppe externe (7) formant avec l'enveloppe interne (8) un passage destiné à l'écoulement de fluide de transfert de chaleur (6).

5 4. Dispositif selon la revendication 3, caractérisé en ce que le rapport de la conductivité thermique (λ) de l'enveloppe interne sur la conductivité thermique (λ) de l'enveloppe externe est au moins supérieure à 1,5.

10 5. Dispositif selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que l'enveloppe interne (8) comprend :

- de 0 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition de fibres de renfort,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un composant thermiquement conducteur,

15 - de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un modifiant choc,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs,

20 - le complément étant une matrice comprenant majoritairement au moins un polyamide et au moins un agent ignifugeant et l'enveloppe externe (7) comprend :

- de 20 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition de fibres de renfort, qui ne présentent pas de propriétés de conduction thermique,

25 - de 0 à 20% en poids par rapport au poids total d'au moins un modifiant choc,

- de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs,

30 - le complément étant une matrice comprenant majoritairement au moins un polyamide.

6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que l'enveloppe interne (8) est disposée au moins en partie au contact de la batterie (2).

7. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce qu'un espace est ménagé entre la batterie (2) et l'enveloppe interne (8).

5 8. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que lorsque la batterie (2) comporte une pluralité de packs (10, 11, 12) de cellules adjacents, alors l'enveloppe interne (8) encapsule l'ensemble des cellules par complémentarité de forme.

9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisé en ce que l'enveloppe interne (8) et/ou l'enveloppe
10 externe (7) est (sont) revêtue(s) en interne et/ou en externe d'une couche possédant une faible perméabilité à l'eau.

10. Circuit de refroidissement et/ou de chauffage d'une batterie de véhicule automobile électrique ou hybride, comprenant une boucle principale (13) de circulation d'un fluide de transfert de chaleur (6)
15 pourvue de moyens destinés à la circulation du fluide de transfert de chaleur (6) dans la boucle principale, caractérisé en ce que la boucle principale (13) est raccordée à une pompe à chaleur réversible (14) et à un dispositif de refroidissement et/ou chauffage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

20 11. Circuit de refroidissement et/ou de chauffage selon la revendication 10, caractérisé en ce que le fluide de transfert de chaleur (6) est un gaz.

12. Circuit de refroidissement et/ou de chauffage selon la revendication 10, caractérisé en ce que le fluide de transfert de
25 chaleur (6) est l'air.

13. Circuit de refroidissement et/ou de chauffage selon la revendication 10, caractérisé en ce que le fluide de transfert de chaleur (6) est un liquide.

1/1
FIG.1

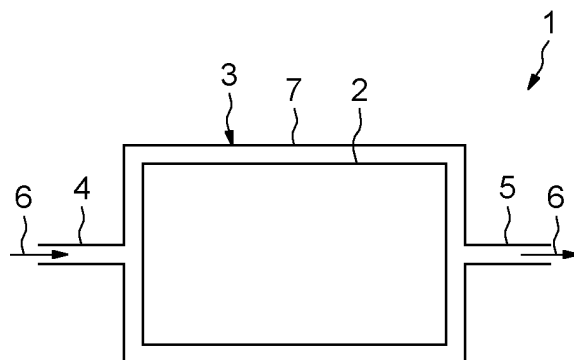


FIG.2

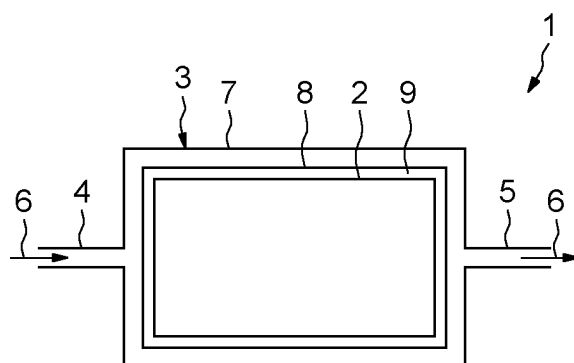
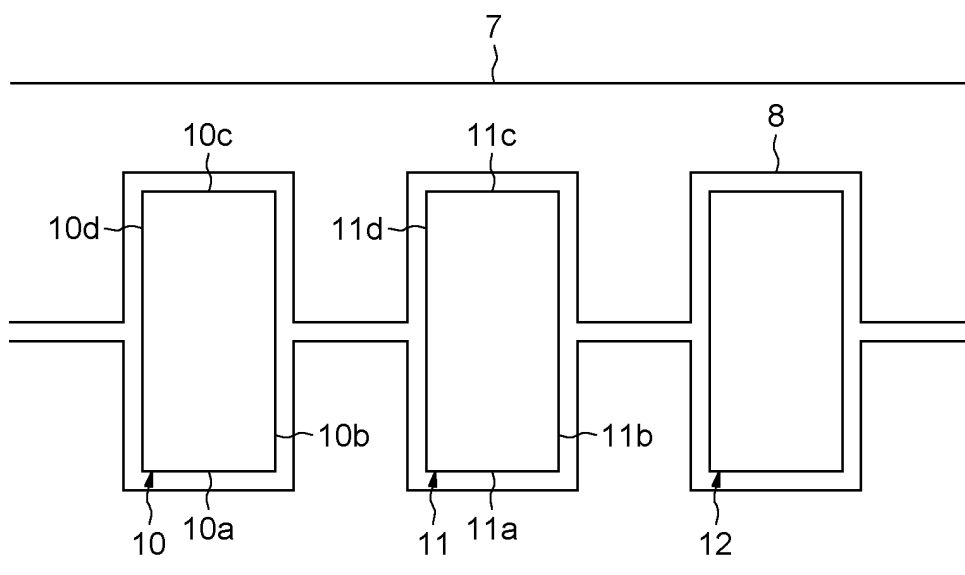


FIG.3



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

US 2004/265660 A1 (REUSCHEL GERHARD [DE] ET AL) 30 décembre 2004 (2004-12-30)

Basf: "ENGINEERING PLASTICS AND POLYUETHANES FOR AUTOMOTIVE ELECTRICS", https://www.albis.com/dam/jcr:6fc61f36-75d-c-4142-a350-29e6389bb86c/Engineering_plastics_E_E_automotive.pdf?cb=Feb22,20189:36:57AM, 31 août 2016 (2016-08-31), pages 38-78, XP55472480, Extrait de l'Internet: URL: https://www.albis.com/dam/jcr:6fc61f36-75dc-4142-a350-29e6389bb86c/Engineering_plastics_E_E_automotive.pdf?cb=Feb22,20189:36:57AM [extrait le 2018-05-03]

Basf: "ENGINEERING PLASTICS AND POLYURETHANES FOR AUTOMOTIVE ELECTRICS", https://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~ru_RU/function/conversions:/publish/common/upload/engineering_plastics/Engineering_plastics_E_E_automotive.pdf, 31 août 2016 (2016-08-31), pages 1-37, XP55472469, Extrait de l'Internet: URL: https://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~ru_RU/function/conversions:/publish/common/upload/engineering_plastics/Engineering_plastics_E_E_automotive.pdf [extrait le 2018-05-03]

EP 2 608 309 A1 (FORTU INTELLECTUAL PROPERTY AG [CH]) 26 juin 2013 (2013-06-26)

THOMASON J L ET AL: "The dimensional stability of glass-fibre reinforced polyamide 66 during hydrolysis conditioning", COMPOSITES PART A: APPLIED SCIENCE AND MANUFACTURING, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 40, no. 5, 1 mai 2009 (2009-05-01), pages 625-634, XP026022010, ISSN: 1359-835X, DOI: 10.1016/J.COMPOSITESA.2009.02.017 [extrait le 2009-04-22]

US 2003/111776 A1 (JOACHIMI DETLEV [DE] ET AL) 19 juin 2003 (2003-06-19)

EP 2 694 588 B1 (RHODIA OPERATIONS [FR]) 22 avril 2015 (2015-04-22)

FR 3 001 341 A1 (VALEO SYSTEMES THERMIQUES [FR]) 25 juillet 2014 (2014-07-25)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT