

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 18.05.21.

30 Priorité : 19.10.20 FR 2010702.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.04.22 Bulletin 22/16.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

72 Inventeur(s) : GARRAIT Dominique et ABBAS
Laurent.

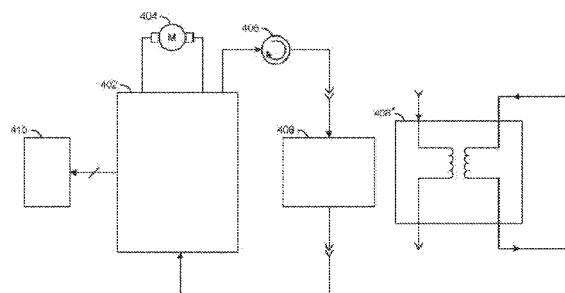
73 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société Anonyme.

74 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

54 Refroidissement d'une batterie par immersion dans une composition avec changement d'état.

57 L'invention concerne l'utilisation d'une composition de transfert de chaleur comprenant de 20 % à moins de 100 % en poids d'un fluide frigorigène comprenant un composé choisi parmi les hydrocarbures halogénés, les composés perhalogénés, les cétones fluorées, les éthers fluorés ainsi que leurs combinaisons, et de plus de 0 % à 80 % en poids d'un fluide diélectrique, pour refroidir une batterie, la batterie comprenant des cellules de stockage d'énergie immergées dans la composition de transfert de chaleur, et la composition de transfert de chaleur subissant une évaporation au contact des cellules de stockage d'énergie.

Figure 1



Description

Titre de l'invention : Refroidissement d'une batterie par immersion dans une composition avec changement d'état

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne l'utilisation d'une composition de transfert de chaleur comprenant au moins un fluide frigorigène et au moins un fluide diélectrique, pour refroidir une batterie. L'invention s'applique en particulier aux batteries de véhicules électriques ou hybrides.

Arrière-plan technique

[0002] Le besoin de dissiper de forts flux thermiques est primordial dans plusieurs applications, notamment le refroidissement des batteries. Le refroidissement par changement de phase liquide-vapeur s'avère une solution efficace pour la dissipation de quantités de chaleur importantes tout en maintenant la température de la batterie dans sa gamme de température optimale et tout en ayant une température uniforme du système.

[0003] En particulier, les batteries des véhicules électriques ou hybrides donnent un rendement maximal dans des conditions d'utilisation spécifiques et surtout dans une plage de température bien spécifique. Ainsi, dans les climats froids, l'autonomie des véhicules électriques ou hybrides pose problème, d'autant plus que les besoins importants de chauffage consomment une grande partie de l'énergie électrique stockée. En outre, à basse température, la puissance disponible de la batterie est faible, ce qui pose un problème de conduite. D'ailleurs, le coût de la batterie contribue fortement au coût du véhicule électrique ou hybride.

[0004] Inversement, le refroidissement de la batterie représente un enjeu de sécurité prépondérant. Différentes huiles diélectriques peuvent être utilisées pour refroidir la batterie d'un véhicule électrique ou hybride. Cependant, lorsque la charge rapide de la batterie est exigée, l'utilisation d'un système de refroidissement monophasique utilisant par exemple des huiles diélectriques seules ne suffit pas pour refroidir efficacement la batterie. Dans ce cas, il faut envisager un système de refroidissement avec changement de phase de la composition de chaleur. Des fluides, comme par exemple les fluides frigorigènes, plus volatils et moins visqueux doivent être utilisés. Cependant, ces fluides présentent des tensions de vapeur supérieures à celles observées dans le cas des huiles diélectriques, ce qui peut nécessiter un renforcement du boîtier de la batterie (et donc une augmentation de son poids) afin de résister à la pression. Ces fluides présentent d'ailleurs un coût supérieur à celui des huiles diélectriques. Ils ont également une densité beaucoup plus élevée que les fluides diélectriques, ce qui

peut alourdir le système.

- [0005] De plus, il est important d'utiliser, à proximité de la batterie, des compositions peu ou non inflammables afin d'éliminer tout risque lié à la sécurité de l'utilisation de ces compositions.
- [0006] Le document FR 2973809 concerne l'utilisation d'un adsorbant zéolithique pour améliorer la stabilité thermique d'une huile soumise à des variations de température dans des compositions de fluides réfrigérants.
- [0007] Le document FR 2962442 concerne une composition stable comprenant du 2,3,3,3-tétrafluoropropène, pour utilisation en réfrigération et climatisation.
- [0008] Le document US 2014/057826 concerne une composition de transfert de chaleur comprenant au moins une hydrochlorofluorooléfine utilisée pour des applications de climatisation, de réfrigération et de pompe à chaleur ou utilisée pour le nettoyage des produits, composants, substrats ou autres articles contenant la substance à nettoyer.
- [0009] Le document WO 2019/242977 concerne un appareillage de commutation isolé par un fluide qui comprend un compartiment de fluide rempli avec un fluide électriquement isolant et un conducteur électrique placé dans le compartiment de fluide et électriquement isolé par le fluide électriquement isolant.
- [0010] Le document WO 2019/162598 concerne l'utilisation d'un fluide frigorigène comprenant du 2,3,3,3-tétrafluoropropène pour le maintien de la température d'une batterie d'un véhicule électrique ou hybride dans une gamme de température.
- [0011] Le document WO 2019/162599 concerne l'utilisation d'un fluide frigorigène comprenant du 2,3,3,3-tétrafluoropropène pour le préchauffage d'une batterie d'un véhicule électrique ou hybride à partir du démarrage du véhicule.
- [0012] Le document WO 2019/197783 concerne un procédé de refroidissement et/ou de chauffage d'un corps ou d'un fluide dans un véhicule automobile, au moyen d'un système comprenant un circuit de compression de vapeur dans lequel circule une première composition de transfert de chaleur et un circuit secondaire dans lequel circule une deuxième composition de transfert de chaleur.
- [0013] Les documents WO 2020/011888, WO 2020/100152, WO 2020/007954, US 9,865,907, US 10,784,545, FR 3037727, FR 3075471, FR 3085542, FR 3085545, FR 3085547, FR 3085556 et EP 3499634 décrivent des systèmes de régulation thermique de batteries par contact direct avec un fluide.
- [0014] Il existe un besoin d'assurer un fonctionnement optimal des batteries, notamment de véhicules électriques ou hybrides, de sorte à fournir des batteries performantes, ayant des durées de vie élevées et sécurisées sans augmenter les coûts.

Résumé de l'invention

- [0015] L'invention concerne en premier lieu l'utilisation d'une composition de transfert de

chaleur comprenant de 20 % à moins de 100 % en poids d'un fluide frigorigène comprenant un composé choisi parmi les hydrocarbures halogénés, les composés perhalogénés, les cétones fluorées, les éthers fluorés ainsi que leurs combinaisons, et de plus de 0 % à 80 % en poids d'un fluide diélectrique, pour refroidir une batterie, la batterie comprenant des cellules de stockage d'énergie immergées dans la composition de transfert de chaleur, et la composition de transfert de chaleur subissant une évaporation au contact des cellules de stockage d'énergie.

- [0016] Dans des modes de réalisation, la composition de transfert de chaleur circule dans un circuit de transfert de chaleur.
- [0017] Dans des modes de réalisation, la batterie comprend un ou plusieurs modules comportant chacun une enceinte dans laquelle sont disposées des cellules de stockage d'énergie, la ou les enceintes faisant partie du circuit de transfert de chaleur.
- [0018] Dans des modes de réalisation, le circuit de transfert de chaleur est thermiquement couplé à un circuit secondaire contenant une composition de transfert additionnelle.
- [0019] Dans des modes de réalisation, le circuit secondaire est le circuit de climatisation d'un véhicule ; et/ou est un circuit de pompe à chaleur réversible.
- [0020] Dans des modes de réalisation, le fluide frigorigène comprend ou est du 1 chloro 3,3,3 trifluoropropène, de préférence sous forme E, ou est un mélange binaire, de préférence azéotropique, de 1 chloro 3,3,3 trifluoropropène sous forme Z et de 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, ou de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ène sous forme Z et de 1,2-dichloroéthylène sous forme E.
- [0021] Dans des modes de réalisation, le fluide diélectrique est choisi parmi les huiles diélectriques minérales, les huiles diélectriques synthétiques, et les huiles diélectriques végétales, et de préférence parmi les hydrocarbures aromatiques choisis parmi les alkylbenzènes, les alkylidiphénylétanes, les alkylnaphtalènes, les méthylpolyaryl-méthanés ainsi que leurs combinaisons, les poly (alpha)oléfinés et les esters de polyol.
- [0022] Dans des modes de réalisation, la batterie est la batterie d'un véhicule électrique ou hybride, de préférence d'une automobile électrique ou hybride.
- [0023] Dans des modes de réalisation, l'utilisation est mise en œuvre lors de la charge de la batterie du véhicule, la batterie du véhicule étant de préférence totalement chargée dans une durée inférieure ou égale à 30 min, et de préférence inférieure ou égale à 15 min à partir de sa décharge totale.
- [0024] L'invention concerne également un ensemble de batterie, notamment pour véhicule électrique ou hybride, comprenant un ou plusieurs modules comportant chacun une enceinte dans laquelle sont disposées des cellules de stockage d'énergie immergées dans une composition de transfert de chaleur, la composition de transfert de chaleur comprenant de 20 % à moins de 100 % en poids d'un fluide frigorigène comprenant un composé choisi parmi les hydrocarbures halogénés, les composés perhalogénés, les

cétones fluorées, les éthers fluorés ainsi que leurs combinaisons, et de plus de 0 % à 80 % en poids d'un fluide diélectrique, l'ensemble de batterie étant configuré de telle sorte que la composition de transfert de chaleur subit une évaporation pour refroidir la batterie.

- [0025] Dans des modes de réalisation, l'ensemble comprend un circuit de transfert de chaleur dans lequel circule la composition de transfert de chaleur, la ou les enceintes du ou des modules étant intégrées à ce circuit de transfert de chaleur.
- [0026] Dans des modes de réalisation, le circuit de transfert de chaleur comprend une pompe ; et/ou le circuit de transfert de chaleur comprend un échangeur de chaleur pour permettre un échange de chaleur de la composition de transfert de chaleur soit avec l'air ambiant, soit avec une composition de transfert de chaleur dans un circuit secondaire.
- [0027] Dans des modes de réalisation, le fluide frigorigène comprend ou est du 1 chloro 3,3,3 trifluoropropène, de préférence sous forme E, ou est un mélange binaire, de préférence azéotropique, de 1 chloro 3,3,3 trifluoropropène sous forme Z et de 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, ou de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ène sous forme Z et de 1,2-dichloroéthylène sous forme E.
- [0028] Dans des modes de réalisation, le fluide diélectrique est choisi parmi les huiles diélectriques minérales, les huiles diélectriques synthétiques, et les huiles diélectriques végétales, et de préférence parmi les alkylbenzènes, les alkyldiphénylétanes, les alkylnaphtalènes, les méthylpolyarylméthanes ainsi que leurs combinaisons, les poly (alpha)oléfines et les esters de polyol.
- [0029] L'invention concerne également un procédé de régulation de la température de la batterie de l'ensemble de batterie décrit ci-dessus, comprenant le refroidissement des cellules de stockage d'énergie par la composition de transfert de chaleur par évaporation partielle de la composition de transfert de chaleur.
- [0030] La présente invention permet de répondre au besoin exprimé ci-dessus. Elle permet en effet d'assurer un fonctionnement optimal de l'équipement, en particulier une batterie de véhicule électrique ou hybride (en particulier la batterie de traction du véhicule), de sorte à fournir des batteries performantes ayant des durées de vie élevées et sécurisées sans augmenter les coûts.
- [0031] Cela est accompli grâce à l'utilisation d'une composition de transfert de chaleur comprenant de 20 % à moins de 100 % en poids d'un fluide frigorigène choisi parmi les hydrocarbures halogénés, les composés perhalogénés, les cétones fluorées, les éthers fluorés ainsi que leurs combinaisons, et de plus de 0 % à 80 % d'un fluide diélectrique, les cellules de stockage d'énergie de la batterie étant immergées dans la composition de transfert de chaleur et la composition de transfert de chaleur subissant une évaporation au contact des cellules de stockage d'énergie.

- [0032] En effet, la combinaison d'un fluide diélectrique avec un fluide frigorigène permet de maintenir des propriétés de transfert de chaleur largement supérieures à celles d'un fluide diélectrique en phase liquide.
- [0033] Par rapport à l'utilisation d'un fluide frigorigène seul, l'invention permet de réduire le coût et le poids sans dégradation notable des performances de la batterie, de la durée de vie, ou de la sécurité.
- [0034] De plus, la tension de vapeur de la composition est généralement inférieure à celle du fluide frigorigène seul, ce qui permet de diminuer les contraintes de renforcement de l'installation.
- [0035] Ainsi, l'invention permet de manière générale d'augmenter l'efficacité et la durée de vie des batteries, notamment lors d'une charge rapide, sans augmenter les coûts.
- [0036] De préférence, le fluide frigorigène a un point d'ébullition inférieur à 50°C, de préférence encore inférieur à 30°C, et notamment inférieur à 25°C ou à 20°C (à 1 bar). Une température d'ébullition relativement faible peut aider à ralentir la propagation en cas d'emballement thermique de la batterie.
- [0037] De préférence, la composition présente une résistivité volumique supérieure ou égale à $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ à 25°C. De préférence, la composition présente une tension de claquage supérieure ou égale à 20 kV à 20°C. Cela assure que les propriétés diélectriques de la composition sont compatibles, du point de vue de la sécurité, avec une utilisation en contact direct avec la batterie.
- [0038] Le fluide frigorigène permet de diminuer la viscosité du fluide diélectrique et éventuellement de rendre la composition plus volatile, et donc plus efficace. Le fluide frigorigène permet également de diminuer la température de saturation liquide de la composition (par rapport à une composition comprenant uniquement du fluide diélectrique) et d'améliorer l'efficacité du refroidissement de la batterie. Par rapport à une composition comprenant uniquement du fluide frigorigène, l'invention permet de diminuer les contraintes liées à la tenue en pression de l'installation.
- [0039] Avantageusement, la combinaison de fluide frigorigène avec le fluide diélectrique permet également d'obtenir des compositions qui sont peu ou non inflammables.

Brève description des figures

- [0040] La [Fig.1] est un schéma qui illustre un mode de réalisation d'un ensemble de batterie selon l'invention.
- [0041] La [Fig.2] est un schéma qui illustre un mode de réalisation d'un ensemble de batterie selon l'invention.
- [0042] La [Fig.3] est un schéma qui illustre un mode de réalisation d'un ensemble de batterie selon l'invention.
- [0043] La [Fig.4] est un schéma qui illustre un mode de réalisation d'un ensemble de

batterie selon l'invention.

- [0044] La [Fig.5] est un diagramme qui illustre la variation de la température de saturation liquide de la composition de transfert de chaleur à une pression de 1 bar, en fonction de la teneur en fluide frigorigène (voir la partie exemples ci-dessous). La température est représentée en ordonnée (°C) et la teneur en fluide diélectrique est représentée en abscisse (% en poids).

Description détaillée

- [0045] L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

Composition de transfert de chaleur

- [0046] La composition de transfert de chaleur selon l'invention comprend au moins un fluide frigorigène et au moins un fluide diélectrique.
- [0047] Par « *fluide frigorigène* », on entend un fluide susceptible d'absorber de la chaleur en s'évaporant à basse température et basse pression et de rejeter de la chaleur en se condensant à haute température et haute pression.
- [0048] Le fluide frigorigène comprend un composé choisi parmi les hydrocarbures halogénés, les composés perhalogénés, les cétones fluorées, les éthers fluorés ainsi que leurs combinaisons.
- [0049] Le fluide frigorigène peut consister en un ou plusieurs tels composés. Alternativement, il peut également comprendre un ou plusieurs composés supplémentaires choisis parmi les hydrocarbures (alcane ou oléfines, notamment propane, butane, isobutane, pentane, isopentane), le CO₂ et les hydrocarbures oxygénés (notamment méthoxyméthane, éthoxyméthane et formate de méthyle).
- [0050] De préférence, le fluide frigorigène est constitué de composés en C1, C2, C3, C4 et/ou C5 ; de préférence encore en C1, C2, C3 et/ou C4.
- [0051] Parmi les hydrocarbures halogénés, on peut citer les hydrofluorocarbures, les hydrochlorofluorocarbures, les hydrofluorooléfines, les hydrochlorooléfines et les hydrochlorofluorooléfines.
- [0052] A titre d'exemple, le fluide frigorigène peut être choisi parmi le 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ène (HFO-1336mzz, isomère E ou Z), le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (HCFO-1233zd, isomère E ou Z), le 3,3,4,4,4-pentafluorobut-1-ène (HFO-1345fz), le 2,4,4,4-tétrafluorobut-1-ène (HFO-1354mfy), le 1,1,2-trifluoroéthylène (HFO-1123), le 2,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234yf), le 1,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234ze, isomère E ou Z, de préférence E), le 1-chloro-2,3,3,3-tétrafluoropropène (HCFO-1224yd, isomère E ou Z, de préférence Z), le difluorométhane (HFC-32), le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), le 1,1,2,2-tétrafluoroéthane (HFC-134), le 1,1-difluoroéthane

(HFC-152a), le pentafluoroéthane (HFC-125), le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa), le 1,1,1,2,3-pentafluoropropane (HFC-245eb), 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane (HFC-236ea), le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc), le fluoroéthane (HFC-161), le 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC-227ea), le 1,1,1-trifluoropropane (HFC-263fb), le 1,2-dichloroéthylène (HCO-1130, isomère E ou Z, de préférence E) et les combinaisons de ceux-ci.

[0053] Des composés préférés sont notamment le HCFO-1233zd (de préférence sous forme E), le HFO-1336mzz (de préférence sous forme Z) et le HCFO-1224yd (de préférence sous forme Z).

[0054] Les composés perhalogénés sont composés d'atomes de carbone et d'atomes d'halogènes uniquement. On peut citer par exemple les composés perfluorés tels que le dodécafluoropentane, le tétradécafluorohexane, l'hexadécafluoroheptane et leurs combinaisons.

[0055] Parmi les cétones fluorées, on peut citer par exemple les mono cétones fluorées, les monocétones perfluorées tels que la

1,1,1,2,2,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorométhyl)-3-pentanone et leurs combinaisons.

[0056] Parmi les éthers fluorés, on peut citer par exemple les hydrofluoroéthers tel que le méthoxynonafluorobutane (HFE7100), l'éthoxy-nonafluorobutane (HFE-7200), le 1-méthoxyheptafluoropropane (HFE-7000), les perfluoropolyethers et leurs combinaisons.

[0057] Le fluide frigorigène peut comprendre plusieurs, par exemple deux, ou trois, ou quatre ou cinq composés tels que décrits ci-dessus.

[0058] Par exemple, le fluide frigorigène peut consister (ou consister essentiellement) en :

- [0059]
- un mélange de HFO-1234yf et de HFC-134a ;
 - un mélange de HFO-1336mzz(Z) et HCO-1130(E) ;
 - un mélange de HFO-1234ze(E) et HFC-227ea ;
 - un mélange de HFO-1234yf, HFC-134a et HFC-152a ;
 - un mélange de HFC-32, HFC-152a et HFO-1234ze(E) ;
 - un mélange de CO₂, HFC-134a et HFO-1234ze(E) ;
 - un mélange de HFC-32, HFO-1234ze(E) et butane ;
 - un mélange de HFC-32, HFC-125 et HFO-1234ze(E) ;
 - un mélange de HFC-32, HFC-125, HFO-1234yf, HFC-134a et HFO-1234ze(E) ;
 - un mélange de HFC-32, HFC-125, HFO-1234yf et HFC-134a ;
 - un mélange de HFC-134a et HFO-1234ze(E) ;
 - un mélange de HFC-32, HFC-125 et HFO-1234yf ;
 - un mélange de HFC-32 et HFO-1234yf ;
 - un mélange de CO₂, HFC-32 et HFO-1234yf ;

- un mélange de HFC-32, HFC-134a et HFO-1234ze(E) ;
- un mélange de HFC-32, HFO-1234yf et HFC-152a ;
- un mélange de HFC-32, HFO-1234yf et HFO-1234ze(E) ;
- un mélange de HFC-32, HFC-125, HFC-134a et HFO-1234ze(E) ;
- un mélange de HFC-32, HFC-125, HFC-134a et HFO-1234ze(E) ;
- un mélange de CO₂, HFC-32, HFC-125, HFO-1234yf et HFC-134a ;
- un mélange de HFC-32, HFC-125, HFO-1234ze(E) et HFC-227ea ; et
- un mélange de HFC-32, propane et HFO-1234yf.

[0060] Ainsi, le fluide frigorigène peut être un corps pur ou un mélange. Lorsqu'il s'agit d'un mélange, il s'agit de préférence d'un mélange azéotropique, ou quasi-azéotropique.

[0061] Des compositions azéotropiques préférées sont les réfrigérants :

- [0062]
- R-513A (56 % de HFO-1234yf et 44 % de HFC-134a) ;
 - R-513B (58,5 % de HFO-1234yf et 41,5 % de HFC-134a) ;
 - R-514A (74,7 % de HFO-1336mzz(Z) et 25,3 % de HCO-1130(E)) ;
 - R-515A (88 % de HFO-1234ze(E) et 12 % de HFC-227ea) ;
 - R-516A (77,5 % de HFO-1234yf, 8,5 % de HFC-134a et 14 % de HFC-152a).

[0063] Alternativement, dans certains modes de réalisation, des compositions zéotropiques peuvent être employées, et notamment les réfrigérants :

- [0064]
- R-444A (12 % de HFC-32, 5 % de HFC-152a et 83 % de HFO-1234ze(E)) ;
 - R-444B (41,5 % de HFC-32, 10 % de HFC-152a et 48,5 % de HFO-1234ze(E)) ;
 - R-445A (6 % de CO₂, 9 % de HFC-134a et 85 % de HFO-1234ze(E)) ;
 - R-446A (68 % de HFC-32, 29 % de HFO-1234ze(E) et 3 % de butane) ;
 - R-447A (68 % de HFC-32, 3,5 % de HFC-125 et 28,5 % de HFO-1234ze(E)) ;
 - R-447B (68 % de HFC-32, 8 % de HFC-125 et 24 % de HFO-1234ze(E)) ;
 - R-448A (26 % de HFC-32, 26 % de HFC-125, 20 % de HFO-1234yf, 21 % de HFC-134a et 7 % de HFO-1234ze(E)) ;
 - R-449A (24,3 % de HFC-32, 24,7 % de HFC-125, 25,3 % de HFO-1234yf et 25,7 % de HFC-134a) ;
 - R-449B (25,2 % de HFC-32, 24,3 % de HFC-125, 23,2 % de HFO-1234yf et 27,3 % de HFC-134a) ;
 - R-449C (20 % de HFC-32, 20 % de HFC-125, 31 % de HFO-1234yf et 29 % de HFC-134a) ;
 - R-450A (42 % de HFC-134a et 58 % de HFO-1234ze(E)) ;
 - R-451A (89,8 % de HFO-1234yf et 10,2 % de HFC-134a) ;
 - R-451B (88,8 % de HFO-1234yf et 11,2 % de HFC-134a) ;

- R-452A (11 % de HFC-32, 59 % de HFC-125 et 30 % de HFO-1234yf) ;
- R-452B (67 % de HFC-32, 7 % de HFC-125 et 26 % de HFO-1234yf) ;
- R-452C (12,5 % de HFC-32, 61 % de HFC-125 et 26,5 % de HFO-1234yf) ;
- R-454A (35 % de HFC-32 et 65 % de HFO-1234yf) ;
- R-454B (68,9 % de HFC-32 et 31,1 % de HFO-1234yf) ;
- R-454C (21,5 % de HFC-32 et 78,5 % de HFO-1234yf) ;
- R-455A (3 % de CO₂, 21,5 % de HFC-32 et 75,5 % de HFO-1234yf) ;
- R-456A (6 % de HFC-32, 45 % de HFC-134a et 49 % de HFO-1234ze(E)) ;
- R-457A (18 % de HFC-32, 70 % de HFO-1234yf et 12 % de HFC-152a) ;
- R-459A (68 % de HFC-32, 26 % de HFO-1234yf et 6 % de HFO-1234ze(E)) ;
- R-459B (21 % de HFC-32, 69 % de HFO-1234yf et 10 % de HFO-1234ze(E)) ;
- R-460A (12 % de HFC-32, 52 % de HFC-125, 14 % de HFC-134a et 22 % de HFO-1234ze(E)) ;
- R-460B (28 % de HFC-32, 25 % de HFC-125, 20 % de HFC-134a et 27 % de HFO-1234ze(E)) ;
- R-460C (2,5 % de HFC-32, 2,5 % de HFC-125, 46 % de HFC-134a et 49 % de HFO-1234ze(E)) ;
- R-460A (12 % de HFC-32, 52 % de HFC-125, 14 % de HFC-134a et 22 % de HFO-1234ze(E)) ;
- R-463A (6 % de CO₂, 36 % de HFC-32, 30 % de HFC-125, 14 % de HFO-1234yf et 14 % de HFC-134a) ;
- R-464A (27 % de HFC-32, 27 % de HFC-125, 40 % de HFO-1234ze(E) et 6 % de HFC-227ea) ; et
- R-465A (21 % de HFC-32, 7,9 % de propane et 71,1 % de HFO-1234yf).

[0065] Tous les pourcentages indiqués sont en poids.

[0066] Dans certains modes de réalisation préférés, le fluide frigorigène comprend le HCFO-1233zd sous forme E ou Z, et encore de préférence sous forme E.

[0067] De préférence, la composition de transfert de chaleur selon l'invention comprend essentiellement un seul composé, en tant que fluide frigorigène. Dans ce cas, il est préférable que ce fluide frigorigène soit du HCFO-1233zd sous forme E ou Z, et encore de préférence sous forme E.

[0068] Des impuretés peuvent être présentes jusqu'à par exemple 1 % en poids au maximum.

[0069] Le fluide frigorigène peut notamment comprendre, en poids :

- [0070]
- au moins 99,5 % de HCFO-1233zd(E), de préférence au moins 99,7 %, de préférence encore au moins 99,8 % ;
 - une teneur en HFC-245fa inférieure ou égale à 500 ppm, de préférence de 1 à

500 ppm, de préférence encore de 2 à 300 ppm ;

- une teneur en HFO-1234ze (E ou Z) inférieure ou égale à 100 ppm, de préférence de 1 à 100 ppm, de préférence encore de 2 à 50 ppm ;
- une teneur en HCFO-1233zd (Z) inférieure ou égale à 100 ppm, de préférence de 1 à 100 ppm, de préférence encore de 2 à 50 ppm.

[0071] D'autres compositions préférées sont :

- [0072]
- un mélange consistant (ou consistant essentiellement) en du HCFO-1233zd(E) et du HFC-245eb, de préférence une composition quasi-azéotropique ou azéotropique ;
 - un mélange consistant (ou consistant essentiellement) en du HFO-1366mzz(Z) et du HCO-1130(E), de préférence une composition quasi-azéotropique ou azéotropique, et de préférence encore le réfrigérant R-514A.

[0073] Le fluide frigorigène selon l'invention peut notamment avoir une viscosité liquide de 0,1 à 2 cP à 20°C, de préférence de 0,2 à 0,9 CP à 20°C. La viscosité peut être mesurée selon la méthode indiquée à l'exemple 2 ci-dessous.

[0074] Le fluide frigorigène selon l'invention peut notamment avoir une température de saturation liquide de 0 à 50°C, de préférence de 10 à 30, notamment de 15 à 25°C, à 1 bar.

[0075] Le fluide frigorigène selon l'invention peut notamment avoir une densité de 1 à 1,7, de préférence de 1 à 1,5, de préférence 1 à 1,4 à 20°C.

[0076] Le fluide frigorigène selon l'invention peut notamment avoir une pression de saturation liquide inférieure ou égale à 2 bar à 30°C.

[0077] Par « *fluide diélectrique* », on entend, au sens de la présente invention, un fluide, généralement une huile, qui ne conduit pas (ou peu) l'électricité mais laisse s'exercer les forces électrostatiques.

[0078] Par « *huile* » on entend un corps gras qui est à l'état liquide à température ambiante et qui est immiscible avec l'eau. Les huiles sont des liquides gras, d'origine végétale, minérale ou synthétique. Elle peut être choisie parmi les huiles appartenant aux groupes I à V comme définis dans la classification API (ou leurs équivalents suivant la classification ATIEL).

[0079] Les huiles isolantes (diélectriques) possèdent des caractéristiques de fluide caloporteurs et participent donc au transfert de chaleur tout comme le fluide frigorigène.

[0080] L'huile comprise dans la composition de transfert de chaleur peut être notamment choisie parmi les huiles diélectriques minérales, les huiles diélectriques synthétiques éventuellement biosourcées, et les huiles diélectriques végétales ainsi que leurs combinaisons.

[0081] De préférence, le fluide diélectrique comprend au moins une huile diélectrique minérale. Des exemples non limitatifs de telles huiles diélectriques minérales com-

prennent les huiles paraffiniques et les huiles naphthéniques, telles que les huiles diélectriques de la famille Nytro, commercialisés par la société Nynas (en particulier Nytro Taurus, Nytro Libra, Nytro 4000X et Nytro 10XN), et Dalia, commercialisé par la société Shell.

- [0082] Les huiles diélectriques minérales peuvent être de préférence des huiles paraffiniques (c'est-à-dire des hydrocarbures saturés linéaires ou ramifiés) telle que l'huile Nytro Taurus commercialisée par la société Nynas et l'huile Dalia commercialisée par la société Shell, ou naphthéniques (c'est-à-dire des paraffines cycliques) telles que les huiles Nytro libra et Nytro 10XN commercialisées par la société Nynas, des composés aromatiques (c'est-à-dire des hydrocarbures insaturés cycliques contenant un ou plusieurs cycles caractérisés par des doubles liaisons alternées avec des liaisons simples) et des composés non hydrocarbures.
- [0083] De préférence, le fluide diélectrique est une huile diélectrique synthétique éventuellement biosourcée. De préférence, il peut s'agir d'hydrocarbures aromatiques, hydrocarbures aliphatiques, huiles silicones, esters et polyesters, notamment esters de polyol, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre elles en toutes proportions.
- [0084] Parmi les hydrocarbures aromatiques, on peut citer, de manière non limitative, les alkylbenzènes, les alkylidiphénylétanes (par exemple phénylxylylthane (PXE), phényléthylphénylthane (PEPE), mono-isopropylbiphényle (MIPB), 1,1-diphénylthane (1,1-DPE)), les alkylnaphtalènes (par exemple di-iso-propylnaphtalène (DIPN)), les méthylpolyarylméthanés (par exemple benzyltoluène (BT) et dibenzyltoluène DBT), et leurs mélanges. Dans lesdits les hydrocarbures aromatiques, il doit être compris qu'au moins un cycle est aromatique et qu'éventuellement un ou plusieurs autres cycle(s) présent(s) peuvent être partiellement ou totalement insaturé(s). On peut citer notamment les fluides diélectriques commercialisés par Soltex Inc, par la société Arkema sous le nom de Jarylec®, et le SAS 60E de la société JX Nippon Chemical Texas Inc.
- [0085] Parmi les hydrocarbures aliphatiques, on peut citer de manière non limitative, les alcanes, les poly (alpha)oléfines (PAO), par exemple les polyisobutènes (PIB) ou les oléfines de type vinylidène, telles que celles commercialisées par exemple par la société Soltex Inc.
- [0086] Les alcanes peuvent notamment comprendre au moins 8 atomes de carbone, par exemple entre 8 et 22 atomes de carbone, de préférence entre 15 et 22 atomes de carbone.
- [0087] Les PAO peuvent être choisies dans le groupe IV et sont par exemple obtenues à partir de monomères comprenant de 4 à 32 atomes de carbone, par exemple à partir d'octène ou de décène. La masse moléculaire moyenne en poids de la PAO peut varier assez largement. De manière préférée, la masse moléculaire moyenne en poids de la

PAO est inférieure à 600 Da. La masse moléculaire moyenne en poids de la PAO peut également aller de 100 à 600 Da, de 150 à 600 Da, ou encore de 200 à 600 Da. Par exemple, les PAO présentant une viscosité cinématique, mesurée à 100°C selon la norme ASTM D445, allant de 1,5 à 8 mm²/s sont vendues commercialement par Ineos sous les marques Durasyn® 162, Durasyn® 164, Durasyn® 166 et Durasyn® 168.

- [0088] Parmi les huiles silicones, on peut citer de manière non limitative, les huiles silicones linéaires de types polydiméthylsiloxanes, telles que par exemple celles commercialisées par la société Wacker sous la dénomination Wacker® AK.
- [0089] Parmi les esters synthétiques, on peut citer de manière non limitative les esters de type phtalique tels que le dioctylphtalate (DOP) ou le di-isononylphtalate (DINP) (commercialisé par exemple par la société BASF).
- [0090] On peut également citer de manière non limitative les esters issus de la réaction entre un polyalcool et un acide organique, en particulier un acide choisi parmi les acides organiques en C₄ à C₂₂, saturés ou insaturés. À titre d'exemples non limitatifs de tels acides organiques, on peut citer l'acide undécanoïque, l'acide heptanoïque, l'acide octanoïque, l'acide palmitique, et leurs mélanges. Parmi les polyols qui peuvent être utilisés pour la synthèse des esters précités, on peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, le pentaérythritol pour la synthèse de l'huile MIVOLT DF7 Midel 7131, et Mivolt DFK de la société M&I Materials.
- [0091] Les esters peuvent par exemple être des diesters de formule R^a-C(O)-O-([C(R)₂]_n-O)_s-C(O)-R^b, dans laquelle chaque R représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C1-C5, linéaire ou ramifié, en particulier un groupe méthyle, éthyle ou propyle, notamment méthyle ; s vaut 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 ; n vaut 1, 2 ou 3 ; étant entendu que, lorsque s est différent de 1, les n peuvent être identiques ou différents ; et R^a et R^b, identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, des groupements hydrocarbonés, saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, présentant un enchainement linéaire de 6 à 18 atomes de carbone. De préférence, lorsque s et n sont identiques et valent 2, au moins l'un des groupes R représente un groupe alkyle en C1-C5, linéaire ou ramifié ; et lorsque s vaut 1 et n vaut 3, au moins l'un des groupes R lié au carbone en position beta des atomes d'oxygène des fonctions esters représente un atome d'hydrogène.
- [0092] Les esters synthétiques issus de la réaction entre un polyalcool et un acide organique sont par exemple le Midel 7131 de la société M&I Materials ou encore les esters de la gamme Nycodiel de la société Nyco.
- [0093] Parmi les esters naturels et les huiles végétales, on peut citer, de manière non limitative, les produits issus de graines huileuses ou d'autres sources d'origine naturelle. On peut citer à titre d'exemple et de manière non limitative le FR3™ ou encore l'Envirotemp™ commercialisés par la société Cargill ou encore le Midel eN 1215

commercialisé par la société M&I Materials.

- [0094] On peut également utiliser un polyalkylène glycol (PAG), notamment obtenu par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 2 à 8 atomes de carbone, en particulier de 2 à 4 atomes de carbone.
- [0095] La composition de transfert de chaleur selon l'invention peut comprendre une huile ou plusieurs, par exemple deux, ou trois, ou quatre ou cinq huiles.
- [0096] Un fluide diélectrique préféré est un ester de polyol fabriqué à partir du pentaérythritol.
- [0097] Un autre fluide diélectrique préféré est une poly (alpha)oléfine (PAO) comprenant majoritairement (c'est-à-dire à plus de 50 % en poids) des isoparaffines comprenant de 4 à 32 atomes de carbone. Ce fluide appartient au groupe IV de la classification API.
- [0098] De préférence, la composition de transfert de chaleur selon l'invention comprend un seul fluide diélectrique.
- [0099] Le fluide diélectrique peut notamment avoir une viscosité de 1 à 60 cP à 20°C selon la norme ISO3104.
- [0100] Le fluide diélectrique peut notamment avoir une température d'ébullition supérieure à 30°C, telle que mesurée par ébulliométrie.
- [0101] Le fluide diélectrique peut être présent dans la composition à une teneur de plus de 0 % à 80 %, de préférence plus de 0 à 65 %, de préférence encore de 10 à 45 % en poids par rapport au poids total de la composition de transfert de chaleur.
- [0102] Par exemple, cette teneur peut être de plus de 0 à 5 % ; ou de 5 à 10 % ; ou de 10 à 15 % ; ou de 15 à 20 % ; ou de 20 à 25 % ; ou de 25 à 30 % ; ou de 30 à 35 % ; ou de 35 à 40 % ; ou de 40 à 45 % ; ou de 45 à 50 % ; ou de 50 à 55 % ; ou de 55 à 60 % ; ou de 60 à 65 % ; ou de 65 à 70 % ; ou de 70 à 75 % ; ou de 75 à 80 %, en poids par rapport au poids total de la composition de transfert de chaleur.
- [0103] Le fluide frigorigène peut être présent dans la composition à une teneur de 20 à moins de 100 %, de préférence de 35 à moins de 100 %, de préférence encore de 55 à 90 % en poids par rapport au poids total de la composition de transfert de chaleur.
- [0104] Par exemple, cette teneur peut être de 20 à 25 % ; ou de 25 à 30 % ; ou de 30 à 35 % ; ou de 35 à 40 % ; ou de 40 à 45 % ; ou de 45 à 50 % ; ou de 50 à 55 % ; ou de 55 à 60 % ; ou de 60 à 65 % ; ou de 65 à 70 % ; ou de 70 à 75 % ; ou de 75 à 80 % ; ou de 80 à 85 % ; ou de 85 à 90 % ; ou de 90 à 95 % ; ou de 95 à moins de 100 %, en poids par rapport au poids total de la composition de transfert de chaleur.
- [0105] Dans certains modes de réalisation, la composition de transfert de chaleur selon l'invention comprend un ester de polyol fabriqué à partir du pentaérythritol et au moins un hydrocarbure fluoré ou fluorochloré, tel que par exemple, de manière non limitative un hydrofluoropropane, un hydrofluoropropène, un hydrochlorofluoropropane, un hydrochlorofluoropropène, ainsi que leurs mélanges en toutes proportions.

- [0106] Dans d'autres modes de réalisation, la composition de transfert de chaleur selon l'invention comprend une poly (alpha)oléfine (PAO) et au moins un hydrocarbure fluoré ou fluorochloré, tel que par exemple, de manière non limitative un hydrofluoropropane, un hydrofluoropropène, un hydrochlorofluoropropane, un hydrochlorofluoropropène, ainsi que leurs mélanges en toutes proportions.
- [0107] De préférence, la composition de transfert de chaleur selon l'invention comprend du HCFO-1233zd (de préférence sous forme E) et un ester de polyol fabriqué à partir du pentaérythritol. Encore plus préférentiellement, la composition de transfert de chaleur selon l'invention consiste essentiellement, voire consiste, en du HCFO-1233zd (de préférence sous forme E) et un ester de polyol fabriqué à partir du pentaérythritol.
- [0108] De préférence, la composition de transfert de chaleur selon l'invention comprend du HCFO-1233zd (de préférence sous forme E) et une poly (alpha)oléfine (PAO). Encore plus préférentiellement, la composition de transfert de chaleur selon l'invention consiste essentiellement, voire consiste, en du HCFO-1233zd (de préférence sous forme E) et une poly (alpha)oléfine (PAO). Elle peut également consister essentiellement, ou consister, en du HCFO-1233zd sous forme Z, du HFC-245eb et une PAO. Elle peut également consister essentiellement, ou consister, en du HFO-1336mzz sous forme Z et une PAO. Elle peut également consister essentiellement, ou consister, en du HFO-1336mzz sous forme Z, du HCO-1130 sous forme E et une PAO.
- [0109] La composition utilisable dans le cadre de la présente invention peut en outre comprendre un ou plusieurs additifs et/ou charges, par exemple choisis parmi, de manière non limitative, les antioxydants, les passivateurs, les abaisseurs de point d'écoulement, les inhibiteurs de décomposition, les parfums et arômes, les colorants, les conservateurs, et leurs mélanges. La présence d'un inhibiteur de décomposition est particulièrement préférée.
- [0110] Parmi les antioxydants qui peuvent être avantageusement utilisés dans la composition, on peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, les antioxydants phénoliques, tels que par exemple le dibutylhydroxytoluène, le butylhydroxyanisole, les tocophérols, ainsi que les acétates de ces anti-oxydants phénoliques ; les antioxydants de type amine, tels que par exemple la phényl- α -naphtylamine, de type diamine, par exemple la N,N'-di-(2-naphtyl)-para-phénylènediamine, l'acide ascorbique et ses sels, les esters de l'acide ascorbique, seuls ou en mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux ou avec d'autres composants, comme par exemple les extraits de thé vert, les extraits de café.
- [0111] Un antioxydant particulièrement adapté est celui disponible dans le commerce auprès de la société Brenntag sous la dénomination commerciale Ionol®.
- [0112] Les passivateurs utilisables dans le cadre de la présente invention sont avantageusement choisis parmi les dérivés du triazole, les benzimidazoles, les imidazoles, le

thiazole, le benzothiazole. À titre d'exemple et de manière non limitative, le dioctylaminométhyl-2,3-benzotriazole et le 2-dodécyldithio-imidazole peuvent être mentionnés.

- [0113] Parmi les abaisseurs de point d'écoulement qui peuvent être présents, on peut citer, à titres d'exemples non limitatifs, les esters d'acides gras de sucrose, les polymères acryliques tels que le poly(méthacrylate d'alkyle) ou encore le poly(acrylate d'alkyle).
- [0114] Les polymères acryliques préférés sont ceux dont le poids moléculaire est compris entre 50000 g.mol⁻¹ et 500000 g.mol⁻¹. Des exemples de ces polymères acryliques incluent des polymères pouvant contenir des groupes alkyles linéaires comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.
- [0115] Parmi ceux-ci, et toujours à titre d'exemples non limitatifs, on peut citer le poly(acrylate de méthyle), le poly(méthacrylate de méthyle), le poly(acrylate d'heptyle), le poly(méthacrylate d'heptyle), le poly(acrylate de nonyle), le poly(méthacrylate de nonyle), le poly(acrylate de undécyle), le poly(méthacrylate de undécyle), le poly(acrylate de tridécyle), le poly(méthacrylate de tridécyle), le poly(acrylate de pentadécyle), le poly(méthacrylate de pentadécyle), le poly(acrylate d'heptadécyle), et le poly(méthacrylate d'heptadécyle).
- [0116] Un exemple d'un tel abaisseur de point d'écoulement est disponible dans le commerce auprès de la société Sanyo Chemical Industries, Ltd, sous la dénomination commerciale Aclube.
- [0117] Selon un aspect tout particulièrement préféré, un inhibiteur de décomposition est présent en tant qu'additif. L'inhibiteur de décomposition peut en particulier être choisi parmi les dérivés carbodi-imides tels que le diphényle carbodi-imide, le di-tolylcarbodi-imide, le bis(isopropylphényl)carbodi-imide, le bis(butylphényl)carbodi-imide ; mais aussi parmi les phénylglycidyl éthers, ou esters, les alkylglycidyl éthers, ou esters, le carboxylate de 3,4-époxy cyclohexylméthyle-(3,4-époxy cyclohexane), les composés de la famille des anthraquinones, tels que par exemple la β -méthylantraquinone commercialisée sous le nom « *BMAQ* », les dérivés époxydés tels que les vinylcyclohexène diépoxydes, le carboxylate de 3,4-époxy-6-méthylcyclohexylméthyle-(3,4-époxy-6-méthylhexane), les résines époxy type phénol novolak, les diglycidyl éther époxy de bisphénol A, tels que la DGEBA ou la CEL 2021P, disponibles notamment auprès de la société Whyte Chemicals.
- [0118] La quantité totale en additifs de préférence n'excède pas 5 % en poids, en particulier 4 %, en plus particulier 3 % et tout particulièrement 2 % en poids voire 1 % en poids de la composition de transfert de chaleur.
- [0119] La composition selon l'invention peut être préparée selon tout moyen bien connu de l'homme du métier, par exemple par simple mélange des divers composants de la com-

position selon l'invention.

- [0120] Dans certains modes de réalisation, la composition de transfert de chaleur contient des impuretés. Lorsqu'elles sont présentes, elles peuvent représenter moins de 1 %, de préférence moins de 0,5 %, de préférence moins de 0,1 %, de préférence moins de 0,05 % et de préférence moins de 0,01 % (en poids) par rapport à la composition de transfert de chaleur.
- [0121] Le choix des différents composants n'est pas limitatif dès lors que la composition de transfert de chaleur selon l'invention présente les propriétés (conductivité thermique, viscosité, résistivité, tension de claquage, ...) requises pour l'application visée. De préférence une résistivité volumique supérieure ou égale à $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ à 25°C , et de préférence supérieure ou égale à $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ou à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. La résistivité d'un matériau, représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique. En d'autres termes, la résistivité volumique est une indication des propriétés diélectriques de la composition. La résistivité volumique est mesurée selon la norme IEC 60247.
- [0122] Par exemple, cette résistivité volumique peut être de 10^6 à $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$; ou de 5×10^6 à $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$; ou de 10^7 à $5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$; ou de 5×10^7 à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$; ou de 10^8 à $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$; ou de 5×10^8 à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$; ou de plus de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.
- [0123] De plus, la composition de transfert de chaleur selon l'invention présente de préférence une tension de claquage à 20°C supérieure ou égale à 20 kV, de préférence supérieure ou égale à 20 kV, de préférence supérieure ou égale à 30 kV, de préférence supérieure ou égale à 50 kV, et encore de préférence supérieure ou égale à 100 kV. Par « *tension de claquage* » on entend la tension électrique minimale qui rend conductrice une portion d'un isolant. Ainsi, ce paramètre est également une indication des propriétés diélectriques de la composition. La tension de claquage est mesurée selon la norme IEC 60156.
- [0124] Par exemple, la tension de claquage à 20°C de la composition selon l'invention peut être de 25 à 30 kV ; ou de 30 à 40 kV ; ou de 40 à 50 kV ; ou de 50 à 60 kV ; ou de 60 à 70 kV ; ou de 70 à 80 kV ; ou de 80 à 90 kV ; ou de 90 à 100 kV ; ou de 100 à 110 kV ; ou de 110 à 120 kV ; ou de 120 à 130 kV ; ou de 130 à 140 kV ; ou de 140 à 150 kV.
- [0125] La composition de transfert de chaleur selon l'invention peut également présenter une température de saturation liquide de 20 à 80°C , et de préférence de 30 à 70°C à une pression de 1 bar. Par exemple, cette température peut être de 20 à 25°C ; ou de 25 à 30°C ; ou de 30 à 35°C ; ou de 35 à 40°C ; ou de 40 à 45°C ; ou de 45 à 50°C ; ou de 50 à 55°C ; ou de 55 à 60°C ; ou de 60 à 65°C ; ou de 65 à 70°C ; ou de 70 à 75°C ; ou de 75 à 80°C .
- [0126] La composition de transfert de chaleur selon l'invention peut notamment avoir une viscosité de 0,1 à 20 cP à 20°C suivant la norme ISO 3104.

- [0127] La composition de transfert de chaleur selon l'invention est de préférence peu inflammable (c'est-à-dire présentant un point éclair élevé, par exemple supérieur à 150°C, ou à 200°C, ou à 250°C, ou à 300°C, selon les normes ISO 3679 et ISO 3680) ou encore de préférence non-inflammable.
- [0128] Utilisation de la composition de transfert de chaleur
- [0129] En faisant référence à la [Fig.1], la batterie 402 peut alimenter au moins un moteur 404, notamment un moteur de véhicule. Le véhicule est de préférence une automobile, ou éventuellement un engin de chantier, scooter, une moto, un camion, un navire, un aéronef...
- [0130] La batterie peut comprendre un ensemble de cellules de stockage d'énergie (ou accumulateurs), qui peuvent être regroupées en un seul ou plusieurs modules. Chaque module peut contenir une pluralité de cellules disposées dans une enceinte hermétique. Chaque enceinte de module peut être configurée pour maintenir les cellules de façon fixe.
- [0131] La batterie peut comprendre des modules identiques ou différents. Les modules peuvent être assemblés entre eux mécaniquement et/ou connectés électriquement, pour former la batterie. Les modules peuvent être électriquement connectés en série, ou en parallèle.
- [0132] Chaque enceinte peut par exemple comprendre une portion supérieure et une portion inférieure reliées entre elles, par exemple par soudage, collage ou vissage.
- [0133] Les cellules peuvent être par exemple de forme cylindrique. Chaque module peut comprendre de 2 à 200 cellules, de préférence de 4 à 100 cellules, de préférence encore de 6 à 50 cellules. Les cellules peuvent être par exemple disposées en N rangées de M cellules dans chaque module. N peut valoir par exemple de 1 à 10, par exemple peut valoir 2. M peut valoir par exemple de 1 à 60, et par exemple peut être un multiple de 3 (à savoir 3, 6, 12, 18, 30...). Dans certains modes de réalisation, les cellules peuvent être rangées selon une disposition tridimensionnelle dans chaque module, avec un empilement de P couches de NxM cellules. Le nombre de couches P peut alors valoir par exemple de 2 à 5. Alternativement, une seule couche est présente.
- [0134] Les cellules peuvent être par exemple des cellules rechargeables nickel-cadmium (NiCd), nickel hydrure de métal (Ni-M-H) ou lithium-ion (Li-ion).
- [0135] Chaque enceinte peut être par exemple fabriquée en matière plastique, notamment en polystyrène, polychlorure de vinyle, polycarbonate, polyéthylène, polypropylène, polymère acrylique et notamment polyméthacrylate de méthyle, résine phénolique... Alternativement, elle peut être fabriquée en matière métallique, par exemple en aluminium.
- [0136] La composition de transfert de chaleur est utilisée pour refroidir une batterie. Ce refroidissement est effectué en plaçant la composition de transfert de chaleur en contact

direct avec des cellules de stockage d'énergie de la batterie, la composition de transfert de chaleur changeant au moins partiellement d'état (subissant une évaporation) au contact des cellules. Autrement dit, les cellules de stockage d'énergie sont immergées dans la composition de transfert de chaleur.

- [0137] Par « *immergées* », on entend que les cellules sont en contact avec la composition de transfert de chaleur. Plus particulièrement, les surfaces extérieures des cellules sont en contact avec la composition de transfert de chaleur. De préférence, elles sont en contact avec la composition de transfert de chaleur essentiellement sous forme liquide.
- [0138] Les cellules peuvent ainsi être disposées dans un bain de composition de transfert de chaleur. La composition de transfert de chaleur peut occuper la totalité de l'espace interne du module, entre les cellules et la paroi de l'enceinte, ou de préférence un ciel gazeux peut être prévu. De préférence, la totalité de la surface des cellules dans l'enceinte est en contact avec la composition sous forme liquide.
- [0139] Alternativement, la surface des cellules peut être recouverte d'un film liquide obtenu grâce à des moyens adaptés (arrosage, projection, jet...) et/ou par traitement spécifique de la surface des cellules.
- [0140] Par exemple, la composition de transfert de chaleur peut être aspergée sur les cellules par des buses monodirectionnelles ou multidirectionnelles. Elles peuvent par exemple être disposées entre les cellules de sorte à projeter la composition de transfert de chaleur sur des faces latérales des cellules. Alternativement, elles sont placées au-dessus des cellules à projeter la composition de transfert de chaleur sur des faces supérieures des cellules. La composition peut être projetée sous la forme d'un jet, ou ruisseler, ou être sous forme d'une brumisation. La composition peut être récupérée dans un réservoir et recirculer grâce à une pompe. Un échangeur de chaleur et/ou un moyen de chauffage (par exemple résistance) peuvent être disposés dans le réservoir, ou en amont ou en aval de la pompe, pour permettre d'apporter ou d'ôter de la chaleur à la composition. Dans cette variante, la mise en contact de la composition liquide avec la surface des cellules peut être effectuée uniquement lorsqu'il y a un besoin de régulation de la température de la batterie. Le reste du temps, et notamment lorsque la batterie n'est pas en fonctionnement, la surface des cellules peut ne pas être en contact avec la composition de transfert de chaleur.
- [0141] Optionnellement, la surface des cellules peut être revêtue d'un film hydrophile pour permettre de distribuer une couche de liquide de composition de transfert de chaleur sur la surface des cellules. Par exemple, un film de SiO_2 nanostructuré peut être employé. Alternativement, une structure filamenteuse ou fibreuse (comprenant une ou des mèches, ou un textile tissé ou non-tissé), ou encore une poudre métallique agglomérée, peut être disposée à la surface des cellules, pour permettre de distribuer une couche de liquide de composition de transfert de chaleur sur la surface des cellules par

capillarité.

- [0142] La composition de transfert de chaleur est totalement ou partiellement vaporisée au contact des cellules (afin de les refroidir).
- [0143] De préférence, le changement d'état est partiel : le fluide diélectrique reste essentiellement à l'état liquide, tandis que le fluide frigorigène subit un changement d'état total ou partiel.
- [0144] Cela permet de tirer au mieux profit des propriétés thermiques de la composition de transfert de chaleur. En effet, le refroidissement par contact direct des cellules de la batterie avec la composition de transfert de chaleur est utile en cas de charge rapide de la batterie, qui implique le réchauffement rapide de celle-ci. Il permet le maintien de la température de manière homogène dans sa gamme de fonctionnement optimale.
- [0145] La composition de transfert de chaleur est contenue dans un dispositif, adapté à permettre l'échange de chaleur de la composition avec les cellules de la batterie, et de préférence également avec une source secondaire.
- [0146] Ce dispositif, avec la batterie elle-même, constitue un ensemble de batterie selon l'invention.
- [0147] La source secondaire peut être l'air ambiant, ou une composition de transfert de chaleur additionnelle. Lorsqu'il s'agit de l'air ambiant, un ou des ventilateurs peuvent être utilisés pour augmenter l'échange de chaleur avec celui-ci.
- [0148] La composition de transfert de chaleur peut être statique ou circulante.
- [0149] Si elle est statique, le dispositif comporte la ou les enceintes contenant des cellules de la batterie, ainsi que la composition de transfert de chaleur en contact avec ces cellules. La composition de transfert de chaleur échange de la chaleur avec l'environnement ou une composition de transfert de chaleur additionnelle *via* l'enceinte elle-même. La paroi interne et/ou la paroi externe de l'enceinte peut ainsi comporter des éléments de dissipation thermique tels que des ailettes ou une autre structure en relief pour faciliter les échanges de chaleur avec l'environnement ou la composition de transfert de chaleur additionnelle. Préférentiellement, la composition de transfert de chaleur peut échanger de la chaleur avec la composition de transfert de chaleur additionnelle, *via* un échangeur de chaleur situé dans l'enceinte, ou directement *via* la paroi de l'enceinte, ou *via* des plaques ou canaux sur la paroi de l'enceinte.
- [0150] Par exemple, un condenseur peut être ménagé dans une paroi supérieure de l'enceinte. Ainsi, la composition de transfert de chaleur qui subit une évaporation en refroidissant les cellules peut être condensée dans ce condenseur, pour revenir sous la forme liquide. Ce condenseur permet un échange de chaleur avec l'air ambiant ou avec une composition de transfert de chaleur additionnelle. Le condenseur peut comprendre des canaux ménagés dans la paroi supérieure de l'enceinte. Des stries, pointes ou autres reliefs peuvent aider la composition de transfert de chaleur condensée à ruisseler

vers la partie inférieure de l'enceinte.

- [0151] La pression dans l'enceinte peut varier en fonction de la température dans l'enceinte. La pression dans l'enceinte peut par exemple demeurer inférieure à 5 bar, ou inférieure à 4 bar, ou inférieure à 2 bar.
- [0152] Lorsque la composition de transfert de chaleur est circulante, le dispositif comporte un circuit principal de transfert de chaleur, comme illustré sur la [Fig.1].
- [0153] Le débit de la composition de transfert de chaleur dans le circuit principal peut être de 0 à 100 L/min de préférence de 5 à 50 L/min.
- [0154] L'enceinte de chaque module peut être pourvue d'au moins une entrée de fluide et au moins une sortie de fluide, pour permettre à la composition de transfert de chaleur de traverser l'enceinte, les cellules étant immergées, de préférence en totalité, dans la composition de transfert de chaleur.
- [0155] Pour éviter les chocs thermiques, il peut être préféré que la température de la composition de transfert de chaleur, à l'entrée de l'enceinte, soit supérieure ou égale à 10°C, par exemple entre environ 20 et environ 30°C.
- [0156] Pour assurer une meilleure homogénéité de la régulation thermique de la batterie, il peut être préféré que glissement de température (différence entre la température de la composition de transfert de chaleur en sortie de l'enceinte et la température de la composition de transfert de chaleur en entrée de l'enceinte) soit, en valeur absolue, inférieur ou égal à 10°C, de préférence à 5°C, de préférence encore à 2°C, de préférence encore à 1°C.
- [0157] Les modules peuvent être fluidiquement connectés en série, ou en parallèle, vis-à-vis de la circulation de la composition de transfert de chaleur.
- [0158] En faisant à nouveau référence à la [Fig.1], le circuit principal de transfert de chaleur peut être configuré pour transporter la composition de transfert de chaleur en provenance d'au moins un échangeur de chaleur 408, 408' vers la batterie 402, et à nouveau de la batterie 402 vers l'au moins un échangeur de chaleur 408, 408'. Le ou les enceintes de module(s) sont intégrées à ce circuit principal. La circulation dans le circuit principal peut se faire par convection. Le circuit principal peut aussi comprendre une ou des conduites pour apporter la composition de transfert de chaleur vers la batterie et pour la collecter ; et éventuellement pour la transporter entre des modules de la batterie. Alternativement, les enceintes des modules peuvent être en contact direct de sorte à permettre l'assemblage des entrées et sorties de fluide respectives des modules. Dans ce cas, des joints peuvent être prévus entre les entrées et sorties assemblées.
- [0159] Des distributeurs et collecteurs peuvent être attachés ou intégrés aux enceintes, lorsque plusieurs entrées et/ou plusieurs sorties de fluide sont prévues dans chaque enceinte. Dans certains modes de réalisation, des portions de distributeurs et collecteurs peuvent être formées dans les enceintes elles-mêmes, de sorte à permettre la

collecte et la distribution de la composition de transfert de chaleur d'un module à l'autre lorsque les enceintes respectives sont assemblées.

- [0160] Lorsque la composition de transfert de chaleur est utilisée pour refroidir la batterie, elle est totalement ou de préférence partiellement vaporisée au passage de la ou des enceintes.
- [0161] De préférence, le changement d'état est effectué entre une composition totalement liquide et une composition biphasique liquide – vapeur lors du passage par la batterie, puis à nouveau vers une composition totalement liquide (au sein de l'échangeur de chaleur 408, 408') avant de revenir vers la batterie.
- [0162] Le transport de la composition de transfert de chaleur dans le circuit principal peut être assuré par une ou plusieurs pompes 406. De préférence, le circuit principal ne comprend pas de compresseur : autrement dit, le circuit de transfert de chaleur n'est pas un circuit de compression de vapeur.
- [0163] L'échangeur de chaleur 408 peut être en particulier un radiateur assurant un échange de chaleur avec l'air ambiant.
- [0164] Alternativement, l'échangeur de chaleur 408' couple le circuit principal avec un circuit secondaire dans lequel circule une composition de transfert de chaleur additionnelle, qui elle-même échange de la chaleur avec une autre source, par exemple avec l'air ambiant.
- [0165] La composition de transfert de chaleur additionnelle peut être identique à ou différente de la composition de transfert de chaleur. Par exemple, il peut s'agir d'un fluide frigorigène tel que décrit ci-dessus, non mélangé avec un fluide diélectrique. Par exemple, la composition peut comprendre du HFO-1234yf, associé le cas échéant à un ou des lubrifiants et autres additifs. Alternativement, il peut s'agir d'un mélange d'eau et de glycol par exemple.
- [0166] Ce circuit secondaire peut être un circuit de réfrigération, comprenant un compresseur, un détendeur, un évaporateur et un condenseur ; ou il peut s'agir d'un simple circuit caloporteur dépourvu de compresseur.
- [0167] Une vanne de détente (par exemple une vanne de détente électronique) peut être prévue en amont de l'échangeur de chaleur 408' dans ce circuit secondaire.
- [0168] Une pompe peut être prévue dans ce circuit secondaire pour faire circuler la composition de transfert de chaleur additionnelle.
- [0169] La composition de transfert de chaleur additionnelle peut optionnellement changer d'état, en totalité ou partiellement, à la traversée de l'échangeur de chaleur 408'. Ainsi, si la composition de transfert de chaleur est refroidie dans l'échangeur de chaleur 408', la composition de transfert de chaleur additionnelle est corrélativement réchauffée et peut s'évaporer en totalité ou en partie (par exemple d'un état totalement liquide à un état biphasique liquide – vapeur). Inversement, si la composition de transfert de

chaleur est réchauffée dans l'échangeur de chaleur 408', la composition de transfert de chaleur additionnelle est corrélativement refroidie et peut se condenser en totalité ou en partie (par exemple d'un état biphasique liquide – vapeur à un état totalement liquide).

[0170] Optionnellement, le circuit secondaire peut être réversible (c'est-à-dire qu'il peut refroidir ou chauffer la composition de transfert de chaleur qui est au contact de la batterie, selon le mode de fonctionnement).

[0171] L'échangeur de chaleur 408' permettant l'échange de chaleur avec la composition de transfert de chaleur additionnelle peut être par exemple à co-courant ou, de préférence, à contre-courant.

[0172] Par « *échangeur de chaleur à contre-courant* », on entend un échangeur de chaleur dans lequel de la chaleur est échangée entre un premier fluide et un deuxième fluide, le premier fluide à l'entrée de l'échangeur échangeant de la chaleur avec le deuxième fluide à la sortie de l'échangeur, et le premier fluide à la sortie de l'échangeur échangeant de la chaleur avec le deuxième fluide à l'entrée de l'échangeur.

[0173] Par exemple, les échangeurs de chaleur à contre-courant comprennent les dispositifs dans lesquels le flux du premier fluide et le flux du deuxième fluide sont dans des directions opposées, ou quasiment opposées. Les échangeurs fonctionnant en mode courant croisé à tendance contre-courant sont également compris parmi les échangeurs de chaleur à contre-courant.

[0174] Les échangeurs de chaleur peuvent être en particulier des échangeurs à tubes en U, à faisceau tubulaire horizontal ou vertical, à spirales, à plaques ou à ailettes.

[0175] La composition de transfert de chaleur additionnelle elle-même peut échanger de la chaleur avec l'environnement, au moyen d'un échangeur de chaleur supplémentaire. Elle peut optionnellement être également utilisée pour chauffer ou refroidir l'air de l'habitacle du véhicule. Ainsi, la chaleur dissipée par la batterie peut être absorbée par le circuit de climatisation du véhicule.

[0176] A cet effet le circuit secondaire peut comporter différentes branches dotées d'échangeurs de chaleur distincts, la composition de transfert de chaleur additionnelle circulant ou non dans ces branches, selon le mode de fonctionnement. Optionnellement, alternativement ou en complément, le circuit secondaire peut comporter des moyens de changement du sens de circulation de la composition de transfert de chaleur additionnelle, comprenant par exemple une ou plusieurs vannes à trois voies ou à quatre voies.

[0177] Le circuit principal peut comprendre un réservoir pour le stockage de la composition de transfert de chaleur sous forme liquide en excès.

[0178] Le circuit secondaire peut comprendre un réservoir pour le stockage de la composition de transfert de chaleur additionnelle sous forme liquide en excès.

[0179] Quand le circuit principal est équipé d'une pompe, une protection peut être prévue

par exemple en amont de la pompe, pour assurer que seul du liquide est pompé vers la batterie. En effet, selon les conditions extérieures (par exemple lorsque le véhicule est chaud au démarrage en raison des conditions météorologiques), la composition de transfert de chaleur peut être biphasique en amont de la pompe, notamment en sortie du réservoir. La protection peut comprendre un système de dérivation, notamment entre le réservoir et la pompe, avec une vanne, un capteur de pression et un capteur de température. Un filtre et un dessiccateur peuvent être prévus pour capturer des impuretés et l'humidité respectivement.

- [0180] Il est possible de prévoir encore un troisième circuit contenant une autre composition de transfert de chaleur additionnelle, connecté thermiquement au circuit secondaire, par un échangeur de chaleur. Ce troisième circuit peut notamment être dédié à la récupération de la chaleur dissipée par le moteur et/ou les composants électriques du véhicule.
- [0181] Il est possible de prévoir deux ou plus de deux circuits principaux opérés en parallèle et contrôlés indépendamment, pour réguler la température de différents modules de la batterie, ou pour contrôler différentes batteries lorsqu'il y en a plusieurs.
- [0182] Un système de gestion de la batterie 410 peut être associé à la batterie 402, afin de mesurer les paramètres électriques (notamment la tension) mais également la température de chaque module (au moyen de capteurs de température), et commander les modules ainsi que le circuit principal (et éventuellement le circuit secondaire), et notamment leurs pompes, afin d'assurer que les paramètres électriques en question et la température se situent dans des gammes souhaitées.
- [0183] Des exemples particuliers de systèmes de régulation thermique comprenant un circuit principal et un circuit secondaire sont à présent décrits plus en détail.
- [0184] En faisant référence à la [Fig.2], un exemple d'ensemble de batterie selon l'invention (utilisable notamment dans un véhicule) comprend un système de régulation thermique 1 qui comprend un circuit principal 2 contenant la composition de transfert de chaleur décrite ci-dessus et un circuit secondaire 3 contenant une composition de transfert de chaleur additionnelle, les deux circuits étant thermiquement connectés par au moins un échangeur de chaleur 4. La composition de transfert de chaleur dans le circuit principal 2 est mise en mouvement par une pompe 7 ou par convection naturelle. La composition de transfert de chaleur additionnelle dans le circuit secondaire 3 est mise en mouvement par une pompe 8. Le circuit secondaire 3 comporte une vanne de détente 9 permettant d'assurer l'évaporation de la composition de transfert de chaleur additionnelle dans l'échangeur de chaleur 4, pour refroidir la composition de transfert de chaleur du circuit principal 2.
- [0185] Au moins un module de batterie 10 (tel que décrit ci-dessus) est fluidiquement intégré au circuit principal 2. Un élément de chauffage 11 peut être associé au module

de batterie 10 ou intégré à celui-ci.

- [0186] Lorsque le circuit est équipé d'une pompe, un réservoir 21 peut être optionnellement prévu dans le circuit principal 2 pour recevoir un excès de composition de transfert de chaleur sous forme liquide.
- [0187] En mode refroidissement de la batterie, la pompe 7 prélève la composition de transfert de chaleur du réservoir 21 et l'envoie vers le module de batterie 10. La composition de transfert de chaleur est à l'état liquide à l'entrée du module de batterie 10. Elle atteint sa température de saturation et est partiellement vaporisée en traversant le module de batterie 10 et en absorbant la chaleur dissipée par les cellules. Elle quitte le module de batterie 10 dans un état biphasique liquide - vapeur. Le module de batterie 10 joue ainsi le rôle d'évaporateur vis-à-vis du circuit principal.
- [0188] La composition de transfert de chaleur biphasique passe ensuite par l'échangeur de chaleur 4. La composition de transfert de chaleur additionnelle est détendue dans la vanne de détente 9 puis se vaporise totalement ou partiellement dans l'échangeur de chaleur 4. La composition de transfert de chaleur se condense en transférant de la chaleur à la composition de transfert de chaleur additionnelle. La composition de transfert de chaleur sous forme liquide revient ensuite vers le réservoir 21.
- [0189] Le circuit secondaire 3 peut être le circuit de climatisation automobile du véhicule (le compresseur n'étant pas illustré sur la figure).
- [0190] En faisant référence aux **figures 3 et 4**, un exemple d'ensemble de batterie selon l'invention (utilisable notamment dans un véhicule) comprend un système de régulation thermique 1 qui comprend un circuit principal 2 comme précédemment décrit et un circuit secondaire 3 susceptible de fonctionner comme une pompe à chaleur réversible. Ainsi, le module de batterie 10 peut être refroidi et chauffé par la composition de transfert de chaleur. Le circuit secondaire a deux modes de fonctionnement : un mode refroidissement, et un mode chauffage. Le mode refroidissement est illustré sur la [Fig.3] et le mode chauffage est illustré sur la [Fig.4].
- [0191] Le circuit secondaire 3 comprend un module HVAC 16 (chauffage, ventilation et climatisation) assurant la régulation thermique de l'air de l'habitacle. Il comprend un condenseur 17 et un évaporateur 18. Le condenseur 17 est utilisé pour chauffer l'air de l'habitacle et l'évaporateur 18 est utilisé pour le refroidir.
- [0192] Le circuit secondaire 3 comprend en outre une vanne de contrôle 19, une vanne d'arrêt 24, un réservoir 37 et un échangeur de chaleur externe 20. Une vanne de détente 9 est disposée en aval de l'échangeur de chaleur externe 20 et un orifice calibré 25 avec fonction d'arrêt est disposé en amont de l'évaporateur 18. La vanne de détente 9, la vanne d'arrêt 24 et l'orifice calibré 25 peuvent être commandés électriquement. La vanne de contrôle 19 peut être une vanne réversible et/ou une vanne à quatre voies pouvant changer la direction de circulation de la composition de transfert de chaleur

additionnelle.

- [0193] En mode refroidissement, la vanne de contrôle 19 est dans une première position telle que l'échangeur de chaleur externe 20 est utilisé comme condenseur tandis que l'échangeur de chaleur 4 et l'évaporateur 18 sont utilisés comme évaporateurs. La vanne d'arrêt 24 et l'orifice calibré 25 sont ouverts dans ce mode. La composition de transfert de chaleur additionnelle dans le réservoir 37 est dans un état biphasique et la pompe 8 la dirige vers l'échangeur de chaleur externe 20. La composition de transfert de chaleur additionnelle se condense dans celui-ci et est dirigée vers l'échangeur de chaleur 4 et l'évaporateur 18. Dans les deux cas, elle est au moins partiellement vaporisée et retournée vers le réservoir 37.
- [0194] En mode chauffage, la vanne de contrôle 19 est dans une deuxième position telle que l'échangeur de chaleur externe 20 est utilisé comme évaporateur tandis que l'échangeur de chaleur 4 et le condenseur 17 sont utilisés comme condenseurs. La vanne d'arrêt 24 et l'orifice calibré 25 sont fermés dans ce mode. La composition de transfert de chaleur additionnelle dans le réservoir 37 est dans un état biphasique et la pompe 8 la dirige vers le condenseur 17 où elle est partiellement condensée. Puis elle se dirige vers l'échangeur de chaleur 4 où elle continue à se condenser. Puis elle passe dans l'échangeur de chaleur externe 20 ayant une fonction d'évaporateur.
- [0195] Optionnellement, un troisième circuit 12 peut être prévu et intervenir en mode chauffage. Le troisième circuit 12 peut permettre de récupérer de la chaleur dissipée par un moteur 26 et/ou des composants électriques 22 du véhicule. Il peut comporter une pompe et un radiateur 28. Une dérivation munie d'une vanne d'arrêt 29 peut permettre le contournement du radiateur 28. Le troisième circuit 12 est thermiquement connecté au circuit secondaire 3 par un deuxième échangeur de chaleur 13. Le troisième circuit peut par exemple comporter un fluide de type mélange d'eau et de glycol. En mode chauffage, la composition de transfert de chaleur additionnelle, en sortie de l'échangeur de chaleur 4, est distribuée dans l'échangeur de chaleur externe 20 et dans le deuxième échangeur de chaleur 13 ayant tous deux une fonction d'évaporateur. Elle absorbe donc la chaleur dissipée par le fluide du troisième circuit 12.
- [0196] Le circuit secondaire 3 peut comprendre deux clapets anti-retour 23 sur la branche du circuit comprenant le deuxième échangeur de chaleur 13 (en parallèle de la branche comprenant l'échangeur de chaleur externe 20), ainsi qu'une vanne de détente 9 en amont du deuxième échangeur de chaleur 13.

Régulation de la température

- [0197] L'invention concerne l'utilisation d'une composition de transfert de chaleur selon l'invention pour refroidir la batterie. Toutefois, la composition peut également être utilisable, à d'autres moments, pour chauffer la batterie et reste principalement sous

forme liquide. Chauffage et refroidissement peuvent être alternés selon les besoins (température extérieure, température de la batterie, mode de fonctionnement de la batterie). Le chauffage de la batterie est utile en particulier au démarrage du véhicule, lorsque la température extérieure est froide (par exemple inférieure à 10°C, ou à 0°C, ou à -10°C, ou à -20°C).

- [0198] Le chauffage peut également être effectué au moins en partie, voire en totalité, au moyen d'un élément de chauffage auxiliaire, par exemple une résistance électrique. L'élément de chauffage auxiliaire peut être monté sur la batterie.
- [0199] Il est ainsi possible de dédier la composition de transfert de chaleur selon l'invention uniquement au refroidissement de la batterie de manière uniforme, tandis que d'autres moyens, par exemple une résistance électrique, sont utilisés pour son chauffage.
- [0200] Alternativement, on peut prévoir un élément de chauffage associé au circuit principal, notamment en amont de la batterie. Dans ce cas, l'élément de chauffage est susceptible de chauffer la composition de transfert de chaleur, qui chauffe ensuite la batterie.
- [0201] Par « *température de la batterie* », on entend généralement la température d'une paroi extérieure d'une ou de plusieurs de ses cellules électrochimiques.
- [0202] La température de la batterie peut être mesurée au moyen d'un capteur de température. Si plusieurs capteurs de température sont présents au niveau de la batterie, la température de la batterie peut être considérée comme étant la moyenne des différentes températures mesurées. L'invention permet de réduire considérablement l'écart entre les températures mesurées en différents points de la batterie.
- [0203] La régulation de la température peut être effectuée lorsque la batterie du véhicule est en charge. Alternativement, elle peut être effectuée lorsque la batterie est en décharge, notamment lorsque le moteur du véhicule est allumé. Elle permet notamment d'éviter que la température de la batterie devienne excessive, en raison de la température extérieure et/ou en raison de l'échauffement propre de cette batterie en fonctionnement.
- [0204] En particulier, la charge de la batterie peut être une charge rapide. Ainsi, lors du chargement complet de la batterie (à partir d'un moment où la batterie est complètement déchargée) pendant une durée inférieure ou égale à 30 min, et de préférence inférieure ou égale à 15 min, l'utilisation de la composition selon l'invention permet de maintenir la température de la batterie dans une gamme de température optimale avec une répartition uniforme. Cela présente un avantage étant donné que lors d'une charge rapide, la batterie a tendance à s'échauffer rapidement et à atteindre des températures élevées avec notamment des points chauds qui peuvent dégrader son fonctionnement, ses performances et diminuer sa durée de vie.
- [0205] Dans certains modes de réalisation, le refroidissement de la batterie est continu sur une certaine durée.

- [0206] Dans certains modes de réalisation, le refroidissement et optionnellement le chauffage permettent de maintenir la température de la batterie dans une gamme de température optimale, en particulier lorsque le véhicule est en fonctionnement (moteur allumé), et notamment lorsque le véhicule se déplace. En effet, si la température de la batterie est trop faible, la performance de celle-ci est susceptible de diminuer de manière importante.
- [0207] Dans certains modes de réalisation, la température de la batterie du véhicule peut ainsi être maintenue entre une température minimale t_1 et une température maximale t_2 .
- [0208] Dans certains modes de réalisation, la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 10°C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 80°C, de préférence la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 15°C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 70°C, et de préférence encore la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 16°C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 50°C. Par exemple, t_1 peut être égale à 20°C (voire supérieure à 20°C) et t_2 peut être égale à 40°C (voire inférieure à 40°C).
- [0209] Une boucle de rétroaction est avantageusement présente, pour modifier les paramètres de fonctionnement de l'installation en fonction de la température de la batterie qui est mesurée, afin d'assurer le maintien de la température qui est souhaité.
- [0210] La température extérieure pendant la durée du maintien de la température de la batterie du véhicule entre la température minimale t_1 et la température maximale t_2 peut notamment être de -60 à -50°C ; ou de -50 à -40°C ; ou de -40 à -30°C ; ou de -30 à -20°C ; ou de -20 à -10°C ; ou de -10 à 0°C ; ou de 0 à 10°C ; ou de 10 à 20°C ; ou de 20 à 30°C ; ou de 30 à 40°C ; ou de 40 à 50°C ; ou de 50 à 60°C ; ou de 60 à 70°C.
- [0211] Par « *température extérieure* » on entend la température ambiante à l'extérieur du véhicule avant et pendant le maintien de la température de la batterie du véhicule entre la température minimale t_1 et la température maximale t_2 .
- [0212] L'invention concerne également l'utilisation de la composition de transfert de chaleur décrite ci-dessus, pour empêcher, pour retarder ou pour limiter les conséquences de l'emballement de la batterie suite à une défaillance (par exemple un court-circuit). La présence d'un emballement est caractérisée par une augmentation de la température non maîtrisée accompagnée d'une génération rapide de gaz causée majoritairement par la décomposition de l'électrolyte, à une température typique de 150 à 200°C, conduisant à la formation de CO, CO₂, HF et d'espèces inflammables telles que H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₅F. La teneur en gaz inflammable peut atteindre au moins 30 mol.% dans les gaz éjectés.
- [0213] Ainsi, la composition de transfert de chaleur décrite ci-dessus peut être utilisée pour maintenir la température de la batterie inférieure à 150°C, de préférence inférieure à 140°C, de préférence encore inférieure à 140°C, de préférence encore inférieure à

130°C, en cas de défaillance.

- [0214] La composition de transfert de chaleur décrite ci-dessus peut aussi être utilisée pour diminuer ou supprimer l'inflammabilité du mélange gazeux éjecté en cas d'emballement de la batterie. En particulier, elle peut être utilisée pour faire en sorte que la teneur en gaz inflammables dans le mélange gazeux éjecté reste relativement faible. Elle peut être utilisée pour faire en sorte que la teneur en fluide frigorigène dans le mélange gazeux éjecté soit supérieure ou égale à 30 mol.%, de préférence supérieure ou égale à 40 mol.%, ou à 50 mol.%, ou à 60 mol.% ou à 70 mol.% ; dans ce mode de réalisation, ce fluide frigorigène est choisi pour être non-inflammable, c'est-à-dire de classe A1 dans la norme ASHRAE 34 ; de préférence le fluide frigorigène comprend ou consiste en le HCFO-1233zdE.

Exemples

- [0215] Exemple 1 – miscibilité et propriétés diélectriques
- [0216] Des compositions ont été préparées en combinant du HCFO-1233zdE en tant que fluide frigorigène avec un mélange de benzyltoluène et de dibenzyltoluène (commercialisé par Arkema sous le nom Jarylec® C101). Il a été préalablement vérifié que les deux produits étaient miscibles en toutes proportions.
- [0217] L'huile a été chargée par pesée dans un autoclave de 0,2 L équipé d'un agitateur magnétique et d'une double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur de manière à homogénéiser la température dans la phase gaz et la phase liquide.
- [0218] L'autoclave a été ensuite refroidi jusqu'à -10°C où le vide a été tiré.
- [0219] Le HCFO-1233zdE contenu dans un cylindre a été transféré en circuit fermé en phase liquide par pesée.
- [0220] Le volume minimal de liquide chargé a été calculé pour que la composition de la phase liquide ne varie pas en fonction de la température.
- [0221] Le mélange final a été porté à la température souhaitée sous agitation afin de l'homogénéiser. L'agitation a ensuite été coupée jusqu'à ce que le mélange atteigne l'équilibre. La température et la pression ont été relevées à l'équilibre.
- [0222] La [Fig.5] illustre l'influence de la teneur en fluide frigorigène sur la température de saturation liquide de la composition à une pression de vapeur saturante de 1 bar. Plus particulièrement, on constate que par rapport à une composition comprenant 100% d'huile, l'ajout de fluide frigorigène dans la composition, même en une faible teneur, permet de diminuer nettement la température de saturation liquide de la composition, ce qui permet d'augmenter la capacité du refroidissement de la batterie.
- [0223] Une composition a été préparée par mélange de 69,2 g de HCFO-1233zd E et de 100,5 g de Jarylec®C101 de la société Arkema, dans les conditions présentées ci-dessus.

[0224] [Tableaux1]

T autoclave (°C)	Pression (bar abs)	Observations
20	0,71	miscible
60	2,5	miscible

[0225] Une autre composition a été préparée par mélange de 35% poids de HCFO-1233zdE et 65% en poids de Jarylec®C101, de la société Arkema, dans les conditions présentées ci-dessous.

[0226] La tension de claquage a été mesurée suivant la norme IEC 60159:1995.

[0227] [Tableaux2]

Jarylec® C101 (% poids)	R1233zd E (% poids)	Résistivité à 10°C	Tension de claquage à 20°C (kV)
100	0	$3,12 \times 10^{13}$	90
65	35	$1,50 \times 10^{12}$	69,7
0	100	$1,56 \times 10^{10}$	47,3

Exemple 2 – viscosité

[0228] Des mesures de viscosité ont été effectuées dans un réacteur autoclave à double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur, d'une contenance de 0,2 L, dans lequel de l'huile Jarylec®C101 a été introduite. Le réacteur est porté refroidi à -10°C et agité magnétiquement. Puis, du HCFO-1233zdE a été introduit par différence de pression. Le réacteur a ensuite été porté à la température de mesure.

[0229] La mesure de viscosité a alors été effectuée, avec un viscosimètre à tige vibrante de marque SOFRASER, modèle MIVI 9601. Une caméra a permis de confirmer la miscibilité de l'huile et du fluide frigorigène dans les conditions de la mesure et de vérifier l'immersion de la tige du viscosimètre, avant d'effectuer la mesure.

[0230] [Tableaux3]

Teneur en HCFO-1233zd E	0 %	10 %	0 %	10 %
T (°C)	20	20	0	0
Viscosité dynamique (cP)	6,0	3,9	12	6,5

[0231] A titre de comparaison, une mesure de viscosité selon la norme ISO 3104 a été effectuée sur l'huile (0 % de HCFO-1233zd E) à 20°C. La valeur obtenue est de 6,5 cP.

Exemple 3 – inflammabilité

[0232] Une mesure de point éclair a été effectuée sur une composition contenant 90 % en

poids d'huile Jarylec®C101 et 10 % en poids de HCFO-1233zdE, ainsi que sur une composition comparative contenant 100 % en poids d'huile Jarylec®C101.

[0233] Le mélange a été préparé à basse température, sous pression atmosphérique. Il est homogène et liquide à température ambiante et pression atmosphérique.

[0234] La mesure du point éclair a été effectuée selon la norme ISO 3679 ou ISO3680, « Essai de point d'éclair de type passe/ne passe pas – méthode rapide à l'équilibre en vase clos. Les tests normalisés sont réalisés avec l'orifice de remplissage laissé libre, donc ouvert et respirant à l'atmosphère, la coupelle étant fermée.

[0235] Les tests ont été adaptés selon les cas en bouchant l'orifice de remplissage de manière à pouvoir simuler un dispositif encore plus confiné lors de l'équilibre en température (2 minutes dans des conditions normalisées). Dans ce cas, les tests sont effectués « couvercle bouché ».

[0236] La gamme de température explorée allait jusqu'à 300°C.

[0237] [Tableaux4]

Teneur en HCFO-1233zd E	0 %	10 %
Point éclair	138°C	Non détecté

[0238] Exemple 4 – coefficient de transfert de chaleur (immersion biphasique)

[0239] Afin d'effectuer des mesures de coefficient de transfert de chaleur, on utilise un dispositif de test placé dans une chambre de régulation thermique, pour mesurer les performances de fluides en faisant varier la température ambiante. Le dispositif de test comprend un récipient doté d'un élément de chauffage et d'un condenseur. Le condenseur est situé en haut du récipient et est refroidi par une boucle d'eau glacée. L'élément de chauffage est un résistor cylindrique d'un diamètre de 15 mm et d'une hauteur de 80 mm dans une gaine en cuivre, qui est immergé verticalement dans un cylindre rempli de liquide saturé afin de le chauffer. Il peut fournir jusqu'à 15 W/cm². Huit capteurs de température sont placés sur la gaine en cuivre pour mesurer la température de surface.

[0240] Deux mélanges différents d'une huile dont les propriétés en particulier la viscosité sont proches de celle de l'huile Jarylec®C101, et dont les propriétés en particulier thermiques (conductivité thermique supérieure à 0,05 W/(m².K) et diélectriques remplissent les spécifications pour cette application, et de HCFO-1233zdE ont été testés. Le HCFO-1233zdE a été introduit d'abord en évitant toute entrée d'humidité ou pollution de l'air. L'huile a été ajoutée par gravité avec un cylindre gradué. La miscibilité et l'homogénéité ont été vérifiées par échantillonnage.

[0241] La température de l'eau de refroidissement (température de 10°C au condenseur) et le débit ont été fixés aux valeurs souhaitées. La température ambiante a été fixée à 26°C. La puissance thermique a été augmentée de 0 à 90 W par incréments de 5 W,

puis diminuée à nouveau pour la détection d'hystérèse. Une valeur moyenne de coefficient de transfert de chaleur a été mesurée durant la montée en température : $H = F / (T_w - T_{sat})$, avec F la densité de flux thermique, T_w la température de la paroi, et T_{sat} la température de saturation liquide de la composition mesurée.

[0242] [Tableaux5]

HCFO-1233zdE (% poids)	30	60	30	60	60
F (W/cm²)	0,5	0,5	1,5	1,5	2,5
H (W/(m².°K))	197	573	441	973	1548

Exemple 5 – prévention de l'emballement

[0243] Un test a été effectué dans un assemblage compact de 8 cellules de stockage d'énergie, logé dans une enceinte étanche remplie d'un fluide A (HCFO-1233zdE pur) ou d'un fluide B (60% de HCFO-1233zdE + 40 % d'huile diélectrique hydrocarbure aliphatique, en masse). L'enceinte est équipée d'une soupape tarée pour une pression supérieure à la tension de vapeur du fluide à 50°C.

[0244] Le test est équipé de thermocouples pour le suivi des températures de paroi des cellules et du fluide. Les gaz éjectés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse après lavage pour enlever les produits acides.

[0245] Les caractéristiques des cellules sont les suivantes :

- [0246]
- Modèle : Samsung INR 18650 35E.
 - Architecture électrique : 1s8p.
 - Capacité : 3,5 A.h.
 - Chimie : LiNiCoMnO₂.
 - Tension électrique : 2,5 V minimum, 3,6 V nominal, 4,2 V maximum.

[0247] Au temps $t=0$, un court-circuit est créé sur l'une des cellules chargée au maximum au moyen d'un clou. La cellule concernée subit alors un emballement thermique, ce qui se traduit par une augmentation de la pression et une ouverture de la soupape de l'enceinte.

[0248] Dans le cas du fluide A, la pression de tarage de la soupape est de 4 bar absolu. La teneur en HCFO-1233zd dans les gaz éjectés est supérieure à 60 mol.%.

[0249] L'analyse des gaz ne révèle pas de dégradation du HCFO-1233zd.

[0250] L'emballement ne se propage pas aux autres cellules, qui demeurent intactes.

[0251] Dans le cas du fluide B, la pression de tarage de la soupape est de 3 bar absolu. La teneur en HCFO-1233zd dans les gaz éjectés est supérieure à 50 mol.%.

L'emballement ne se propage pas aux autres cellules, qui demeurent intactes.

L'analyse des gaz ne révèle pas de dégradation du HCFO-1233zd, ni de réaction avec l'huile.

Revendications

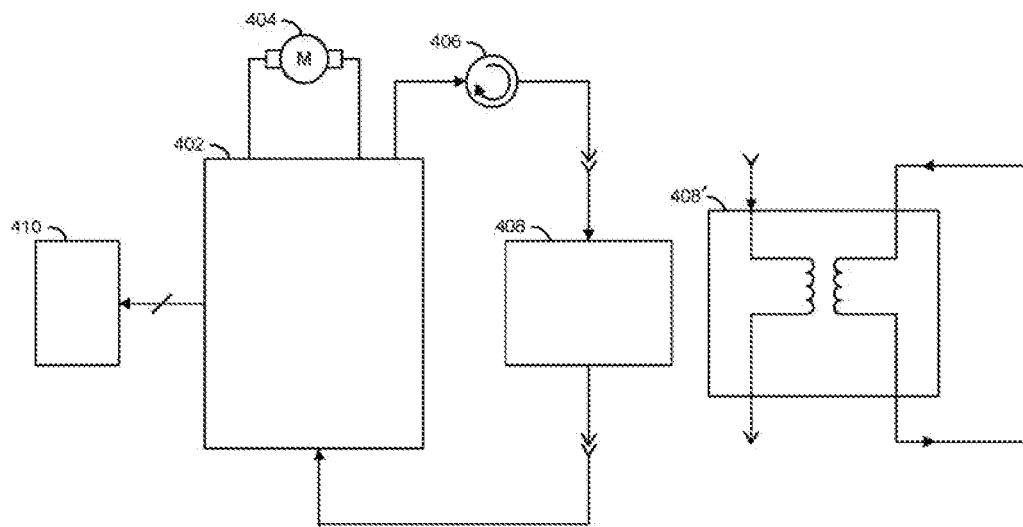
- [Revendication 1] Utilisation d'une composition de transfert de chaleur comprenant de 20 % à moins de 100 % en poids d'un fluide frigorigène comprenant un composé choisi parmi les hydrocarbures halogénés, les composés perhalogénés, les cétones fluorées, les éthers fluorés ainsi que leurs combinaisons, et de plus de 0 % à 80 % en poids d'un fluide diélectrique, pour refroidir une batterie, la batterie comprenant des cellules de stockage d'énergie immergées dans la composition de transfert de chaleur, et la composition de transfert de chaleur subissant une évaporation au contact des cellules de stockage d'énergie.
- [Revendication 2] Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la composition de transfert de chaleur circule dans un circuit de transfert de chaleur.
- [Revendication 3] Utilisation selon la revendication 2, dans laquelle la batterie comprend un ou plusieurs modules comportant chacun une enceinte dans laquelle sont disposées des cellules de stockage d'énergie, la ou les enceintes faisant partie du circuit de transfert de chaleur.
- [Revendication 4] Utilisation selon la revendication 2 ou 3, dans laquelle le circuit de transfert de chaleur est thermiquement couplé à un circuit secondaire contenant une composition de transfert additionnelle.
- [Revendication 5] Utilisation selon la revendication 4, dans laquelle le circuit secondaire est le circuit de climatisation d'un véhicule ; et/ou est un circuit de pompe à chaleur réversible.
- [Revendication 6] Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le fluide frigorigène comprend ou est du 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, de préférence sous forme E, ou est un mélange binaire, de préférence azéotropique, de 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène sous forme Z et de 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, ou de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ène sous forme Z et de 1,2-dichloroéthylène sous forme E.
- [Revendication 7] Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le fluide diélectrique est choisi parmi les huiles diélectriques minérales, les huiles diélectriques synthétiques, et les huiles diélectriques végétales, et de préférence parmi les hydrocarbures aromatiques choisis parmi les alkylbenzènes, les alkylidiphénylétanes, les alkylnaphtalènes, les méthylpolyarylméthanés ainsi que leurs combinaisons, les poly (alpha)oléfines et les esters de polyol.
- [Revendication 8] Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la batterie est la batterie d'un véhicule électrique ou hybride, de préférence

- d'une automobile électrique ou hybride.
- [Revendication 9] Utilisation selon la revendication précédente, mise en œuvre lors de la charge de la batterie du véhicule, la batterie du véhicule étant de préférence totalement chargée dans une durée inférieure ou égale à 30 min, et de préférence inférieure ou égale à 15 min à partir de sa décharge totale.
- [Revendication 10] Ensemble de batterie, notamment pour véhicule électrique ou hybride, comprenant un ou plusieurs modules comportant chacun une enceinte dans laquelle sont disposées des cellules de stockage d'énergie immergées dans une composition de transfert de chaleur, la composition de transfert de chaleur comprenant de 20 % à moins de 100 % en poids d'un fluide frigorigène comprenant un composé choisi parmi les hydrocarbures halogénés, les composés perhalogénés, les cétones fluorées, les éthers fluorés ainsi que leurs combinaisons, et de plus de 0 % à 80 % en poids d'un fluide diélectrique, l'ensemble de batterie étant configuré de telle sorte que la composition de transfert de chaleur subit une évaporation pour refroidir la batterie.
- [Revendication 11] Ensemble de batterie selon la revendication 10, comprenant un circuit de transfert de chaleur dans lequel circule la composition de transfert de chaleur, la ou les enceintes du ou des modules étant intégrées à ce circuit de transfert de chaleur.
- [Revendication 12] Ensemble de batterie selon la revendication 11, dans lequel le circuit de transfert de chaleur comprend une pompe ; et/ou dans lequel le circuit de transfert de chaleur comprend un échangeur de chaleur pour permettre un échange de chaleur de la composition de transfert de chaleur soit avec l'air ambiant, soit avec une composition de transfert de chaleur dans un circuit secondaire.
- [Revendication 13] Ensemble de batterie selon l'une des revendications 10 à 12, dans laquelle le fluide frigorigène comprend ou est du 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, de préférence sous forme E, ou est un mélange binaire, de préférence azéotropique, de 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène sous forme Z et de 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, ou de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ène sous forme Z et de 1,2-dichloroéthylène sous forme E.
- [Revendication 14] Ensemble de batterie selon l'une des revendications 10 à 13 dans laquelle le fluide diélectrique est choisi parmi les huiles diélectriques minérales, les huiles diélectriques synthétiques, et les huiles diélectriques végétales, et de préférence parmi les alkylbenzènes, les al-

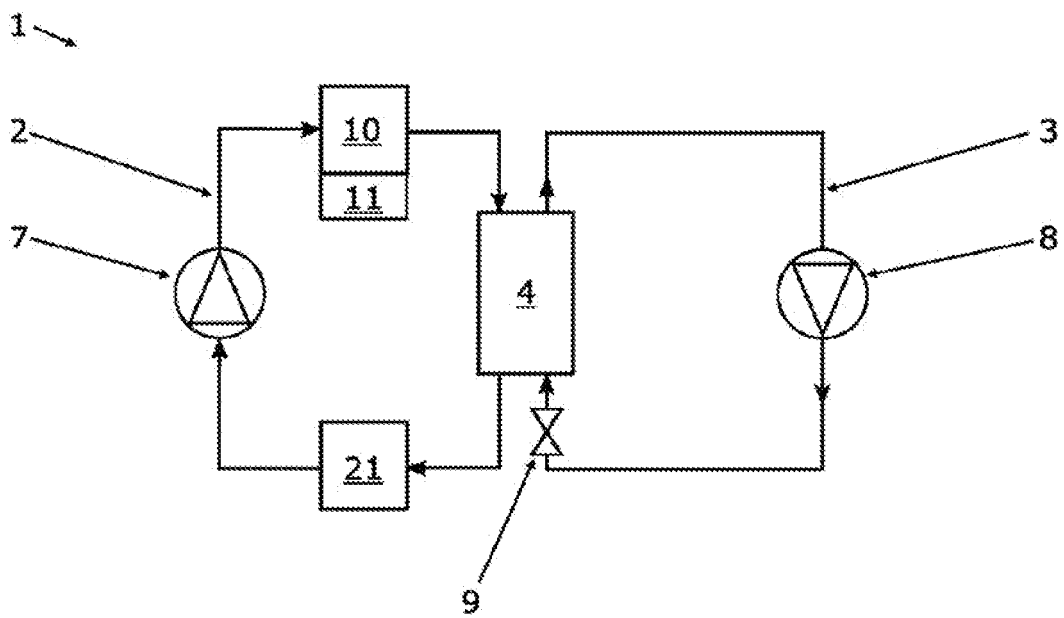
kyldiphényléthanes, les alkylnaphtalènes, les méthylpolyarylméthanes ainsi que leurs combinaisons, les poly (alpha)oléfines et les esters de polyol.

[Revendication 15] Procédé de régulation de la température de la batterie de l'ensemble de batterie selon l'une des revendications 10 à 14, comprenant le refroidissement des cellules de stockage d'énergie par la composition de transfert de chaleur par évaporation partielle de la composition de transfert de chaleur.

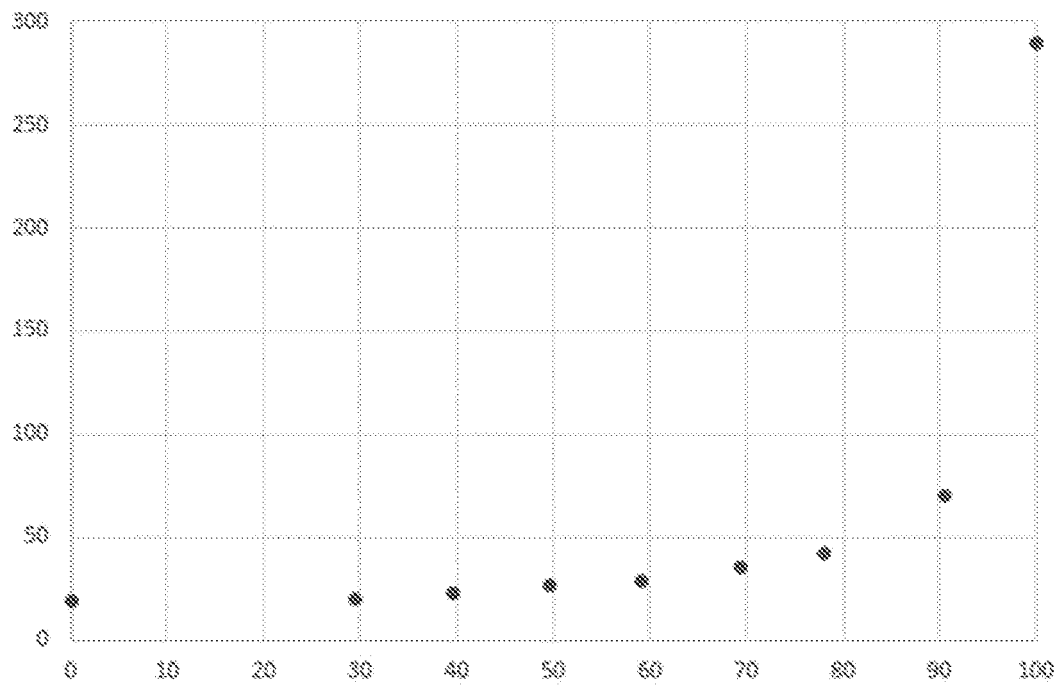
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 5]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 892774
FR 2105144

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2020/205318 A1 (HULSE RYAN J [US] ET AL) 25 juin 2020 (2020-06-25) * alinéas [0012] - [0014], [0107] - [0110], [0150]; revendications; figures; exemples 1,2,9 *	1-15	C09K5/04 B60H1/00 H01M10/625 B60L50/50
X,D	WO 2020/007954 A1 (BP PLC [GB]) 9 janvier 2020 (2020-01-09) * alinéas [0001] - [0009], [0026] - [0033], [0044] - [0045]; figures 1-3 *	1-15	
X,D	WO 2020/049248 A1 (EXOES [FR]) 12 mars 2020 (2020-03-12) * page 1, ligne 5 - page 2, ligne 4 * * page 8, ligne 5 - page 10, ligne 4 * * page 11, ligne 28 - page 13, ligne 32 * * page 24, ligne 10 - page 26, ligne 8; revendications; figures *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09K B60H H01M H01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 novembre 2021		Martinez Marcos, V	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2105144 FA 892774**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-11-2021**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2020205318 A1	25-06-2020	CA 3122707 A1	25-06-2020
		CA 3123450 A1	25-06-2020
		CA 3124814 A1	25-06-2020
		CA 3124816 A1	25-06-2020
		CN 113242876 A	10-08-2021
		CN 113272402 A	17-08-2021
		CN 113272413 A	17-08-2021
		EP 3898797 A1	27-10-2021
		EP 3898878 A1	27-10-2021
		EP 3898922 A1	27-10-2021
		EP 3900502 A1	27-10-2021
		US 2020199427 A1	25-06-2020
		US 2020199501 A1	25-06-2020
		US 2020205318 A1	25-06-2020
		US 2020231774 A1	23-07-2020
		WO 2020132307 A1	25-06-2020
		WO 2020132309 A1	25-06-2020
		WO 2020132319 A1	25-06-2020
		WO 2020132335 A1	25-06-2020
WO 2020007954 A1	09-01-2020	CN 112513221 A	16-03-2021
		EP 3818127 A1	12-05-2021
		JP 2021529223 A	28-10-2021
		KR 20210031425 A	19-03-2021
		US 2021292628 A1	23-09-2021
		WO 2020007954 A1	09-01-2020
WO 2020049248 A1	12-03-2020	EP 3847714 A1	14-07-2021
		FR 3085545 A1	06-03-2020
		WO 2020049248 A1	12-03-2020