

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

2 936 956

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

08 56874

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : B 01 D 39/20 (2006.01), F 01 N 3/022, 3/035

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 10.10.08.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 16.04.10 Bulletin 10/15.

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 :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT GOBAIN CENTRE DE  
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société  
anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : AUROY DAVID, BRIOT ANTHONY et  
PINTURAUD DAVID.

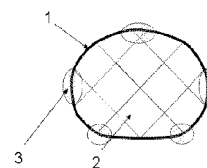
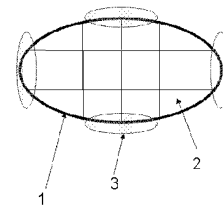
⑦3 Titulaire(s) : SAINT GOBAIN CENTRE DE RECHER-  
CHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

⑤4 DISPOSITIF DE FILTRATION DE PARTICULES.

⑤7 L'invention a pour objet un dispositif de dépollution  
d'un moteur à combustion interne, comprenant un assem-  
blage d'éléments monolithiques du type en nid d'abeilles  
liés par un matériau de jointoiment, chaque élément incor-  
porant un ensemble de canaux adjacents d'axes parallèles  
entre eux séparés par des parois poreuses, lesquels can-  
aux sont obturés par des bouchons à l'une ou l'autre de  
leurs extrémités pour délimiter des chambres d'entrée  
s'ouvrant suivant une face d'admission des gaz et des  
chambres de sortie s'ouvrant sur une face d'évacuation des  
gaz, de telle façon que le gaz à filtrer traverse les parois po-  
reuses, ledit assemblage étant inséré dans une enveloppe  
métallique au moyen d'un mat fibreux compacté. Le dispo-  
sitif est tel que :

- le matériau de jointoiment présente un module de rup-  
ture en flexion trois points compris entre 0,5 et 6 MPa,
- le matériau de jointoiment présente un module de  
Young dynamique inférieur ou égal à 17G Pa,
- le mat présente une densité moyenne à l'état compacté  
comprise entre 0,30 et 0,54,
- l'épaisseur moyenne de mat à l'état compacté est com-  
prise entre 2 et 8 mm.



FR 2 936 956 - A1



## DISPOSITIFS DE FILTRATION DE PARTICULES

5 La présente invention se rapporte au domaine des dispositifs de filtration des particules issues de moteur à combustion interne, comprenant éventuellement une composante catalytique, en particulier installés dans une ligne d'échappement d'un moteur Diesel pour l'élimination des suies produites par la combustion du carburant.

10 Les moteurs Diesel sont connus pour produire une quantité de suies importante. Cela résulte de phénomènes de pyrolyse d'hydrocarbure en l'absence d'oxygène au sein même de la flamme de combustion et à l'insuffisance de la température au sein de la chambre de combustion pour brûler l'intégralité des particules de suies ainsi produites. Ces suies, lorsqu'elles  
15 sont émises à l'extérieur du véhicule, servent de germes sur lesquels viennent condenser les hydrocarbures imbrûlés, constituant ainsi des particules solides pouvant être inhalées et dont la petite taille permet une progression jusqu'aux alvéoles pulmonaires.

Pour limiter l'émission des suies à l'extérieur du véhicule et respecter  
20 les normes environnementales toujours plus sévères, il est connu de disposer sur la ligne d'échappement des dispositifs de filtration, éventuellement associés à des dispositifs catalytiques, ces derniers ayant pour but la transformation d'émissions gazeuses polluantes en gaz inertes. Parmi les émissions gazeuses polluantes figurent notamment les hydrocarbures imbrûlés ainsi que les oxydes  
25 d'azote ( $\text{NO}_x$ ) ou le monoxyde de carbone (CO).

Les dispositifs de filtration de suies comprennent des « filtres à particules » qui sont en général constitués d'un support filtrant en céramique poreuse. Ce support présente généralement une structure en nid d'abeille, une  
des faces de ladite structure permettant l'admission des gaz d'échappement à  
30 filtrer et l'autre face l'évacuation des gaz d'échappement filtrés. Entre ces faces, la structure filtrante présente un ensemble de canaux longitudinaux et parallèles entre eux séparés par des parois poreuses, lesdits canaux étant obturés à l'une de leurs extrémités afin de forcer les gaz d'échappement à traverser lesdites parois poreuses. Pour une bonne étanchéité de l'ensemble, la partie

périphérique de la structure est entourée d'un ciment appelé ciment de revêtement. Le filtre est également entouré d'un gainage, fréquemment appelé « canning » et constitué d'un mat fibreux et d'une enveloppe métallique. Afin de conférer une meilleure résistance aux chocs thermiques, les filtres sont parfois  
5 constitués d'un assemblage d'éléments monolithiques et parallélépipédiques présentant une structure en nid d'abeille, lesdits éléments étant assemblés à l'aide d'un matériau, appelé « matériau de jointoiment ».

Les céramiques le plus souvent utilisées sont la cordiérite ( $Mg_2Al_4Si_2O_{18}$ ) ou le carbure de silicium (SiC), ce dernier étant préféré pour ses  
10 propriétés de conductivité thermique et de résistance à la corrosion. Les filtres en carbure de silicium sont de préférence obtenus par frittage, par exemple des filtres en SiC liés par du Silicium fritté ou ceux obtenus par recristallisation (R-SiC). Des exemples de filtres sont par exemple décrits dans les demandes de brevets EP 816 065, EP 1 142 619, EP 1 455 923 ou encore  
15 WO 2004/065088 auquel on se référera pour plus de précision sur leur structure ou leur mode de synthèse.

Au cours du fonctionnement du moteur, le filtre à particules se charge en particules de suie, lesquelles se déposent sur les parois poreuses. De la même manière que dans la chambre de combustion se pose le problème de la  
20 température minimale nécessaire pour permettre la combustion des suies. Les suies étant retenues dans le filtre, la cinétique de combustion peut être plus lente que dans la chambre de combustion, ce qui permet d'abaisser la température de combustion des suies à environ 600°C. Ce gain est toutefois insuffisant pour assurer une combustion des suies au sein du filtre sur toute la  
25 plage de fonctionnement du moteur. Il est donc nécessaire de prévoir, à la suite d'un cycle de filtration, un cycle de régénération, au cours duquel les suies sont brûlées.

Le filtre à particules fonctionne donc selon les modes suivants :

- filtration et combustion quasi-simultanée des suies lorsque la  
30 température des gaz d'échappement le permet,
- rétention et accumulation des particules de suies dans le filtre lorsque la température des gaz d'échappement est trop faible,
- régénération du filtre avant que les pertes de charge dues à l'accumulation des suies ne deviennent inacceptables.

Le colmatage progressif du filtre lors de la phase de rétention des suies provoque en effet une augmentation de la perte de charge se traduisant par une augmentation de la consommation du moteur, voire une surpression qui peut détériorer le système de combustion.

5 L'étape de régénération se fait par élévation de la température des gaz d'échappement à l'aide d'une post injection, qui consiste à injecter tardivement dans le cycle moteur du carburant qui va brûler dans la ligne d'échappement.

Lors de la régénération, et du fait de la combustion exothermique des suies, le filtre subit des températures élevées, et en outre inhomogènes au sein  
10 du matériau car les particules de suies se déposent préférentiellement dans la partie centrale du filtre ainsi que dans sa partie aval. Le filtre est donc soumis à des contraintes thermomécaniques radiales et tangentielles intenses, susceptibles de générer au sein du matériau des micro-fissurations entraînant une perte partielle voire totale de sa capacité de filtration.

15 De manière générale, l'amélioration des filtres se traduit par l'obtention d'un meilleur compromis possible entre les propriétés qui suivent pour des régimes de moteur équivalents. En particulier l'invention a pour but de fournir un dispositif de filtration formé par l'assemblage d'éléments monolithiques présentant tout à la fois :

- 20 - une faible perte de charge occasionnée par une structure filtrante en fonctionnement, c'est-à-dire typiquement lorsque celle-ci est dans la ligne d'échappement d'un moteur à combustion interne, aussi bien lorsque ladite structure est exempte de suies que lorsqu'elle est chargée en particules,
- un volume de stockage de suies élevé de manière à réduire la fréquence  
25 des régénérations,
- une masse du filtre la plus adaptée pour assurer une masse thermique suffisante afin de minimiser la température maximale de régénération et les gradients subis par le filtre,
- une résistance thermomécanique forte c'est-à-dire permettant une durée  
30 de vie prolongée du dispositif de filtration.

La performance des dispositifs filtrants comportant un filtre inséré dans une enveloppe métallique au moyen d'un mat fibreux est quant à elle caractérisée par les propriétés suivantes :

- l'intégrité mécanique du dispositif : les éléments unitaires monolithiques du filtre, le mat fibreux et l'enveloppe métallique doivent rester solidaires après que le dispositif a été soumis à des vibrations, en particulier des vibrations représentatives de celles subies par un tel dispositif dans une ligne  
5 d'échappement d'un moteur. Une intégrité mécanique insuffisante peut se manifester par une désolidarisation du mat fibreux et du filtre ou du mat vis-à-vis de l'enveloppe métallique, ou encore par une désolidarisation d'un ou plusieurs éléments monolithiques d'un filtre assemblé.

- l'étanchéité des gaz chauds à filtrer : les passages de suies au travers du  
10 mat, entre le mat et le filtre ou encore entre le mat et l'enveloppe métallique doivent être évités.

Il apparaît important de pouvoir obtenir un dispositif permettant de résoudre l'ensemble des problèmes précédemment exposés, en particulier un dispositif présentant une résistance thermomécanique et une intégrité  
15 mécanique améliorées.

Les inventeurs ont mis en évidence les paramètres clefs nécessaires et suffisants pour obtenir un tel dispositif.

Dans sa forme la plus générale, la présente invention a pour objet un dispositif de dépollution d'un moteur à combustion interne, comprenant un  
20 assemblage d'éléments monolithiques du type en nid d'abeilles liés par un matériau de jointoiment, chaque élément incorporant un ensemble de canaux adjacents d'axes parallèles entre eux séparés par des parois poreuses, lesquels canaux sont obturés par des bouchons à l'une ou l'autre de leurs extrémités pour délimiter des chambres d'entrée s'ouvrant suivant une face  
25 d'admission des gaz et des chambres de sortie s'ouvrant sur une face d'évacuation des gaz, de telle façon que le gaz à filtrer traverse les parois poreuses, ledit assemblage étant inséré dans une enveloppe métallique au moyen d'un mat fibreux compacté. Le dispositif selon l'invention est caractérisé en ce que :

30 - le matériau de jointoiment présente un module de rupture en flexion trois points compris entre 0,5 et 6 MPa, de préférence entre 1 et 5 MPa, notamment entre 2 et 4 MPa,

- le matériau de jointoiment présente un module de Young dynamique inférieur ou égal à 17G Pa, de préférence inférieur ou égal à 10 GPa,

- le mat présente une densité moyenne à l'état compacté comprise entre 0,30 et 0,54, de préférence inférieure ou égale à 0,50,
- l'épaisseur moyenne de mat à l'état compacté est comprise entre 2 et 8 mm.

5 C'est en effet grâce à une combinaison judicieuse entre ces différents paramètres que le dispositif de filtration selon l'invention permet de résoudre les différents problèmes évoqués plus haut.

Les parois poreuses sont de préférence constituées d'un matériau céramique, typiquement en cordiérite ( $Mg_2Al_4Si_2O_{18}$ ), en titanate d'aluminium ou  
10 à base de carbure de silicium (SiC), ce dernier étant préféré pour ses propriétés de conductivité thermique et de résistance à la corrosion. Par matériau à base de SiC, il est entendu au sens de la présente description que ledit matériau comprend au moins 30% de SiC en masse, de préférence au moins 70% de SiC en masse et de manière très préférée au moins 98% de SiC en masse.

15 Le matériau constituant les parois présente de préférence une porosité ouverte comprise entre 35 et 65%, et de manière encore plus préférée entre 40% et 60%. Notamment dans l'application filtre à particules, une porosité trop faible conduit à une perte de charge trop élevée. Une porosité trop élevée conduit en revanche à un niveau de résistance mécanique trop faible. Le  
20 diamètre médian  $d_{50}$ , en volume, des pores constituant la porosité du matériau est de préférence compris entre 5 et 25 microns, notamment entre 10 et 30 microns. De manière générale, dans les applications visées, il est généralement admis qu'un trop faible diamètre des pores entraîne une trop forte perte de charge, tandis qu'un diamètre médian de pores trop important entraîne une  
25 mauvaise efficacité de filtration.

En général, la section d'un élément monolithique constituant la structure assemblée est carrée, la largeur de l'élément étant comprise entre 30 mm et 50 mm. Avantageusement, l'épaisseur des parois est comprise entre 200 et 500  $\mu m$ . Le nombre de canaux dans les éléments filtrants est de préférence  
30 compris entre 7,75 et 62 par  $cm^2$ , lesdits canaux ayant une section d'environ 0,5 à 9  $mm^2$ . Les canaux peuvent présenter des formes diverses. Ils peuvent être de formes et de dimensions identiques ou différentes, notamment de forme carrée, hexagonale, octogonale, triangulaire. Les canaux peuvent par exemple être tous carrés et de taille identique. Ils peuvent aussi, par exemple, être

alternativement de forme carrée et hexagonale ou carrée et octogonale. Les canaux peuvent également présenter des formes plus complexes liées à une ondulation des parois, comme par exemple décrit dans la demande WO 05/016491.

5 Les filtres sont de préférence tels que le volume total des chambres d'entrée s'ouvrant suivant la face d'admission des gaz soit supérieur au volume total des chambres de sortie s'ouvrant sur la face d'évacuation des gaz. Par exemple, les canaux d'entrée peuvent être plus nombreux que les canaux de sortie (notamment si les canaux d'entrée et de sortie ont tous la même surface

10 en section transversale) et/ou les canaux d'entrée peuvent présenter une surface en section transversale plus élevée que celle des canaux de sortie (notamment si le nombre de canaux d'entrée est égal au nombre de canaux de sortie). On entend par canaux d'entrée, respectivement de sortie, les canaux ouverts en face d'admission, respectivement en face d'évacuation, des gaz. De

15 tels filtres, dits asymétriques, présentent l'avantage de pouvoir stocker une plus grande quantité de suies, ce qui permet d'augmenter le temps entre deux régénérations successives et de diminuer l'augmentation de perte de charge pendant le chargement en suies. La mise en œuvre de l'invention s'est révélée particulièrement avantageuse dans le cas de ces filtres car les inventeurs ont

20 pu mettre en évidence que de tels filtres étaient plus susceptibles d'être soumis à de plus fortes contraintes thermomécaniques que les filtres standards.

L'épaisseur moyenne du matériau de jointolement est de préférence comprise entre 0,5 et 4 mm, notamment d'au moins 1 mm. Pour les faibles épaisseurs, la tenue mécanique du filtre est faible et la dispersion de planéité

25 des éléments monolithiques peut alors générer des contraintes thermomécaniques locales et réduire la relaxation des contraintes par le matériau de jointolement. Si l'épaisseur est trop élevée, la perte de charge du filtre devient trop forte, d'autant plus que les éléments monolithiques sont nombreux c'est-à-dire que le nombre de joints dans la section du filtre

30 perpendiculaire à l'axe du filtre est élevé.

Le matériau de jointolement est entendu ici comme une composition moulable formée par un mélange particulière et/ou fibreux, sec ou humide, apte à prendre en masse apte à avoir une tenue mécanique suffisante à température ambiante ou après séchage et/ou traitement thermique dont la température

n'excédera pas la température de ramollissement ou d'affaissement qui définit la réfractarité du ou des matériaux constituant les éléments monolithiques.

On entend par moulable une composition apte à une déformation plastique nécessaire pour l'étagage sur la face de joint des éléments monolithiques et présentant une adhésion suffisante vis-à-vis de ces éléments de manière à les rendre solidaires ou à permettre la manipulation du filtre assemblé immédiatement après l'opération de jointoiment, ou si cela est nécessaire, après un traitement thermique ou chimique ou un autre traitement tel qu'une irradiation aux rayons ultraviolets.

Le matériau de jointoiment comprend de préférence des particules et/ou des fibres de céramique ou de matériau réfractaire, choisi parmi les non oxydes, tels que le SiC, le nitrure d'aluminium et/ou de silicium, l'oxynitrure d'aluminium, ou parmi les oxydes, notamment comprenant  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , ou l'un quelconque de leurs mélanges.

De préférence la composition comporte au moins 20% de SiC. Afin de favoriser son durcissement, le matériau de jointoiment comporte de préférence une résine thermodurcissable, en une quantité d'au moins 0,05%, et d'au plus 5% en masse par rapport à la charge minérale. Un agent de catalyseur de prise destiné à accélérer la prise en masse de la résine, de préférence aussi sous forme de poudre peut être ajouté au mélange. Le matériau de jointoiment peut comporter de l'argile pour favoriser la plasticité et son caractère moulable. Le matériau de jointoiment peut également comporter des fibres inorganiques et des liants organiques, et/ou inorganiques. Par liant organique on entend notamment des liants temporaires tels que les dérivés de cellulose ou de la lignine, tels que les carboxyméthylcelluloses, la dextrine ou encore les polyvinyles alcools. Par liant inorganiques, on entend notamment des agents de prise chimique tels que l'acide phosphorique, le monophosphate d'aluminium ou des sols à base de silice et/ou d'alumine et/ou de zircon ou éventuellement des promoteurs de frittage tels que le dioxyde de titane ou l'hydroxyde de magnésium, voire des agents de mise en forme tels que le stéarate de calcium ou de magnésium. Le matériau de jointoiment est de préférence un ciment céramique et/ou réfractaire.

De préférence, les éléments monolithiques filtrants sont à base de SiC et sont assemblés par un matériau de jointoiment dont la conductivité thermique



est supérieure ou égale à 0,1 W/m.K pour toute température comprise entre 20 et 800°C. Une conductivité thermique élevée du matériau de jointoiment permet avantageusement d'homogénéiser les transferts thermiques dans le filtre tandis qu'une conductivité thermique faible, notamment inférieure à  
5 0,1 W/m.K (mesure typiquement réalisée à une température de 600°C) contribue à accroître les gradients thermiques et les contraintes thermomécaniques dans le joint et au sein du filtre.

Les éléments monolithiques sont de préférence assemblés par collage partiel, au sens où l'espace compris entre les éléments monolithiques peut ne  
10 pas être totalement rempli par le matériau de jointoiment, de manière à relaxer les contraintes thermomécaniques sur le filtre, comme cela est par exemple décrit dans les demandes EP 1 726 800 ou FR 2 833 857. Des configurations de matériau de jointoiment telles que décrites dans les demandes WO 2005/084782 ou WO2004/090294, qui font intervenir des zones  
15 d'adhérence faible ou nulle entre le matériau de jointoiment et l'élément filtrant et des zones d'adhérence forte entre le matériau de jointoiment et l'élément filtrant sont également envisageables.

Le filtre assemblé présente de préférence un ciment de revêtement solidaire du filtre assemblé, notamment de même composition minérale que le  
20 matériau de jointoiment afin de réduire les contraintes thermomécaniques.

Le dispositif de dépollution peut comprendre en outre un revêtement catalytique pour le traitement des gaz polluants du type CO ou HC et/ou NOx.

Le mat fibreux est de préférence formé de fibres inorganiques afin de conférer les propriétés d'isolation thermique requises par l'application. Les  
25 fibres inorganiques sont de préférence des fibres céramiques, comme des fibres d'alumine, de mullite, de zircone, d'oxyde de titane, de silice, de carbure ou nitrure de silicium, ou encore des fibres de verre, comme le verre R. Ces fibres peuvent être obtenues par fibrage à partir d'un bain d'oxydes en fusion, ou à partir d'une solution de précurseurs organométalliques (procédé sol-gel).  
30 Le mat fibreux est de préférence non intumescent. Il se présente avantageusement sous la forme d'un feutre aiguilleté.

La densité à l'état compacté du mat dépend en particulier de la masse volumique du matériau constituant ce mat avant compaction et de l'épaisseur de mat après compaction. Des mats susceptibles de présenter des densités à

l'état compacté requises sont par exemple commercialisés par la société Saffil Ltd sous les références 1600, 1250 ou 2400 ou encore par la société Ilden Co., Ltd, sous les références N4-1515 ou N4-1253.

En particulier pour des filtres de section non-circulaire, la densité à l'état compacté et/ou l'épaisseur du mat est avantageusement non uniforme, au sens où elle peut varier en fonction de la zone de l'espace formé entre le filtre et l'enveloppe métallique. Au cours des régénérations, ce type de filtres est en effet susceptible de présenter une hétérogénéité de température au niveau de sa périphérie. L'écart entre la température de certaines zones de la périphérie du filtre et la température au centre du filtre peut ainsi être supérieur de 20% ou plus à l'écart moyen entre la température périphérique et la température au centre du filtre, et cette hétérogénéité de température est susceptible d'entraîner de fortes concentrations de contraintes très localisées au niveau de ces zones. Afin de répartir favorablement les contraintes thermomécaniques, la densité du mat est donc de préférence plus faible que la densité moyenne et/ou l'épaisseur du mat est de préférence plus élevée que l'épaisseur moyenne au contact des zones où peuvent se concentrer les contraintes thermomécaniques durant les phases de régénération. Afin d'optimiser au mieux la résistance thermomécanique globale du dispositif de filtration selon l'invention, l'épaisseur du mat à l'état compacté au niveau des zones périphérique du filtre soumises aux plus fortes contraintes thermomécaniques est de préférence au moins 20%, notamment au moins 50% et même au moins 100% plus élevée que l'épaisseur du mat au niveau des zones périphériques soumises aux plus faibles contraintes thermomécaniques. Alternativement ou cumulativement, la densité du mat à l'état compacté au niveau des zones périphériques du filtre soumises aux plus faibles contraintes est de préférence au moins 20%, notamment au moins 50% et même au moins 100% plus élevée que la densité au niveau des zones soumises aux plus fortes contraintes. Le procédé de type « shrinking » (par contraction de l'enveloppe métallique autour du mat) permet de moduler la densité et/ou l'épaisseur du mat, en créant des zones de plus faible densité et/ou de plus forte épaisseur dans ces zones susceptibles d'être les plus affectées par cette concentration de contraintes. Dans le cas d'un filtre ellipsoïdal ou sensiblement ellipsoïdal, il est notamment préférable que la densité du mat soit plus faible et/ou l'épaisseur du mat plus élevée au niveau

des extrémités du petit et du grand axe de l'ellipse, ces extrémités étant les plus soumises aux contraintes thermomécaniques pendant la régénération.

Dans le cas où la densité à l'état compacté n'est pas uniforme, la mesure réalisée correspond à une valeur moyenne.

5 L'épaisseur moyenne de mat fibreux, à l'état compacté, est déterminée sur le filtre placé dans son enveloppe métallique, par calcul de la moyenne de 4 mesures d'épaisseur réalisées dans un plan perpendiculaire à l'axe du filtre en 4 segments de deux droites perpendiculaires entre elles et passant au centre géométrique du filtre.

10 La densité du mat à l'état compacté peut être mesurée de la façon suivante : le filtre entouré de son mat est sorti de son enveloppe métallique puis déroulé de manière à pouvoir mesurer sa surface, et pesé afin de mesurer sa densité surfacique en  $\text{g}/\text{cm}^2$ . La densité à l'état compactée est obtenue en divisant la densité surfacique déterminée précédemment par l'épaisseur  
15 moyenne de mat en cm.

L'insertion dans l'enveloppe métallique peut se faire selon différents procédés connus par l'homme du métier. On peut notamment citer les méthodes dites du « garrot » (ou « tourniquet »), par contraction (« shrinking »), la méthode « clamshell » ou la méthode « stuffing ».

20 Le module de rupture du matériau de jointolement est mesuré à température ambiante sur une éprouvette de dimensions  $150*25*25 \text{ mm}^3$ . Le montage en flexion 3 points selon la norme NF B41-104 est réalisé avec une distance de 120 mm entre les deux appuis inférieurs et la vitesse de descente du poinçon est égale à 0,5 mm/min. La valeur est une moyenne résultant de  
25 trois mesures successives.

Le module de Young dynamique est mesuré, en conformité avec la norme ASTM C1259-01, sur des éprouvettes de mêmes dimensions que précédemment avec un appareil commercialisé sous la référence Grindosonic MK5 par la société J.W. Lemmens. Le module de Young dynamique est  
30 déterminé par la mesure de la fréquence naturelle de vibration de flexion à la température ambiante d'un échantillon du matériau de joint en mode dit «dynamique ». L'éprouvette est posée sur deux supports de type caoutchouteux de manière à ne pas interagir avec le mode de vibration de l'échantillon à tester. Les supports sont placés symétriquement par rapport au

centre à mi longueur de l'éprouvette. La distance entre supports est de 100mm. L'éprouvette est excitée par une impulsion mécanique au plus près de son centre sur sa face supérieure à l'opposé de la face d'appui sur les supports, par exemple au moyen d'un bâton ou d'un crayon ou d'un petit marteau fourni avec l'appareil, car l'énergie nécessaire d'excitation est faible. Cette excitation induit une vibration au sein du matériau de l'éprouvette. Un détecteur piézo-électrique placé au contact de l'éprouvette enregistre alors cette vibration et la convertit en un signal électrique à partir duquel la fréquence de vibration naturelle est affichée.

On calcule alors le module de Young dynamique E (en GPa) en fonction de la masse m (en g) de l'éprouvette et de la fréquence de résonance en flexion f (en Hz) selon la formule suivante :

$$E = 9,1584.10^{-9} \times m \times f^2$$

Toutes les mesures (densité, épaisseur, modules de rupture et de Young) sont réalisées à température ambiante.

Pour les mesures de modules, l'éprouvette de matériau de jointoiement est préparée par moulage de la composition, puis subit le même traitement (par exemple un traitement thermique) que celui subi par le matériau de jointoiement lorsqu'il est utilisé pour assembler les éléments monolithiques entre eux, et enfin un séchage à 110°C avant refroidissement à température ambiante.

L'invention et ses avantages seront mieux compris à la lecture des exemples qui suivent. Il est bien entendu que ces exemples ne doivent être considérés, sous aucun des aspects décrits, comme limitatifs de la présente invention.

Les Figures 1 et 2 représentent schématiquement des filtres 1 non circulaires, formés à partir d'une pluralité d'éléments 2. Les zones hachurées 3 représentent les zones périphérique pour lesquelles l'écart de température avec la température au centre du filtre est susceptible, au cours d'une régénération, d'être supérieur de 20% ou plus à l'écart moyen entre la température périphérique et la température au centre du filtre. Cette hétérogénéité de température est susceptible d'entraîner de fortes concentrations de contraintes très localisées au niveau de ces zones. Il est donc intéressant que la densité du mat soit plus faible près de cette zone, ou l'épaisseur du mat plus grande.

### Exemples de réalisation

Dans les exemples qui suivent, a été synthétisée une série de dispositifs filtrants selon l'invention et illustrant ses avantages par rapport à une autre série de dispositifs donnés dans un but comparatif et ne répondant pas  
5 aux critères selon l'invention.

Tous les éléments monolithiques filtrants ont été synthétisés selon la méthode qui suit.

Dans un malaxeur, on a d'abord mélangé des poudres de carbure de silicium, un agent porogène du type polyéthylène et un liant organique du type  
10 méthylcellulose. On ajoute de l'eau et on malaxe jusqu'à obtenir une pâte homogène et dont la plasticité permet l'extrusion à travers une filière de structures monolithiques en nid d'abeille de section carrée dont les caractéristiques dimensionnelles sont données dans le tableau 1.

On sèche ensuite les éléments crus obtenus par micro-onde pendant  
15 un temps suffisant pour amener la teneur en eau non liée chimiquement à moins de 1 % en masse.

On bouche alternativement les canaux de chaque face des blocs selon des techniques bien connues, par exemple décrites dans la demande WO 2004/065088.

20 Les éléments sont ensuite cuits selon une montée en température de 20°C/heure jusqu'à atteindre une température de l'ordre de 2200°C qui est maintenue pendant 2 heures.

On obtient finalement une série d'éléments monolithiques filtrants en carbure de silicium dont les caractéristiques microstructurales sont  
25 sensiblement identiques.

|    |                          |   |
|----|--------------------------|---|
|    | Géométrie des canaux     | Carré   |
|    | Densité de canaux        | 180 cpsi<br>(canaux par inch<br>carré,<br>1 inch = 2,54 cm) |
| 5  | Epaisseur des parois     | 350 µm  |
|    | Longueur                 | 15,2 cm   |
|    | Largeur                  | 3,6 cm  |
|    | Porosité                 | Environ 47%   |
| 10 | Diamètre médian de pores | Environ 15µm  |

Tableau 1

15

Conformément à l'enseignement de la demande de brevet EP 816 065, 16 éléments monolithiques filtrants sont ensuite assemblés entre eux par collage au moyen d'un matériau de jointoiment de nature céramique puis usiné, afin de constituer des filtres de diamètre approprié. L'épaisseur du matériau de jointoiment est de 1 mm.

20

Dans le cas des exemples comparatifs C1 à C3 et de l'exemple selon l'invention 1, le matériau de jointoiment est préparé en mélangeant la composition J1 :

25

- 81% poids d'une poudre de SiC de granulométrie comprise entre 10 et 200 µm,
- 4% poids d'une poudre d'alumine calcinée dont le diamètre médian est d'environ 5 micromètres, commercialisée par la société Almatiss,
- 8% poids d'une poudre d'alumine réactive dont le diamètre médian est d'environ 3 micromètres, commercialisée par la société Almatiss,
- 30 - 6% de fumée de silice de type Elkem 971
- 0,8% poids d'un liant temporaire et plastifiant du type cellulose,
- 0,2% poids d'un défloculant du type TPPNa (tripolyphosphate de sodium).

35

On additionne une quantité d'eau correspondant à environ 15% du poids de ce mélange pour obtenir une pâte de viscosité adéquate.

Après usinage du filtre, un ciment de revêtement de même composition minérale que celle du matériau de jointoiment est appliqué sur les filtres de

forme cylindrique et de volume de l'ordre de 2,48 litres. Le filtre assemblé est ensuite soumis à un traitement thermique sous air à 750°C avec maintien de la température maximale pendant 2h. Dans le cas de l'exemple comparatif C3 le traitement thermique a été effectué à une température de 950°C au lieu de  
5 750°C, ce qui a pour effet d'augmenter les modules de rupture et de Young du matériau de jointolement.

Dans le cas de l'exemple comparatif C4 et des exemples selon l'invention 2 et 3, le matériau de jointolement est préparé en mélangeant la composition J2 suivante :

- 10 - 67% poids d'une poudre de SiC de granulométrie comprise entre 10 et 200 µm,
- 3% poids d'une poudre d'alumine réactive commercialisée par la société Almatiss, dont le diamètre médian est d'environ 3 micromètres.
- 24% de sphères creuses commercialisées par Enviro-spheres sous le  
15 nom « e-spheres », qui présentent une composition chimique typique comprenant 60% SiO<sub>2</sub> et 40% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et un diamètre médian de l'ordre de 100 µm,
- 6% de fumée de silice de type Elkem 971,
- 0,8% poids d'un liant temporaire et plastifiant du type cellulose,
- 20 - 0,2% poids d'un défloculant du type TPPNa (tripolyphosphate de sodium).

On additionne une quantité d'eau correspondant à environ 15% du poids de ce mélange pour obtenir une pâte de viscosité adéquate.

Après usinage du filtre, un ciment de revêtement de même composition  
25 minérale que celle du matériau de jointolement est appliqué sur les filtres de forme cylindrique et de volume de l'ordre de 2,48 litres. Le filtre assemblé est ensuite soumis à un traitement thermique sous air à 950°C avec maintien de la température maximale pendant 2 heures.

Les filtres sont ensuite revêtus de différents mat fibreux puis insérés  
30 dans leur enveloppe métallique conformément à l'enseignement associé à la figure 5 de la demande de brevet EP 1 382 374 (méthode dite du « garrot ») afin d'obtenir des densités à l'état compacté et des épaisseurs de mat à l'état compacté rapportées dans le tableau 2.

L'enveloppe métallique est constituée de deux parties formées à partir de feuilles d'acier inoxydable réfractaire à 13% de chrome de 1,5 mm d'épaisseur.

Les dispositifs ainsi obtenus ont été soumis aux tests de caractérisation  
5 suivants.

A) Contrôle de la résistance thermomécanique

Les dispositifs sont montés sur une ligne d'échappement d'un moteur 2.0 L diesel à injection directe mis en marche à pleine puissance (4000  
10 tr/minutes) pendant 30 minutes puis démontés et pesés afin de déterminer leur masse initiale. Les dispositifs sont ensuite remontés sur banc moteur avec un régime à 3000 tr/min et un couple de 50 Nm pendant des durées différentes afin d'obtenir une charge en suies de 8 g/litre (en volume du filtre). Les dispositifs ainsi chargés sont remontés sur la ligne pour subir une régénération  
15 sévère ainsi définie : après une stabilisation à un régime moteur de 1700 tours/minute pour un couple de 95 Nm pendant 2 minutes, une post-injection est réalisée avec 70° de phasage pour un débit de post injection de 18mm<sup>3</sup>/coup. Une fois la combustion des suies initiée, plus précisément lorsque la perte de charge diminue pendant au moins 4 secondes, le régime du moteur  
20 est abaissé à 1050 tours/minute pour un couple de 40 Nm pendant 5 minutes afin d'accélérer la combustion des suies. Les dispositifs sont ensuite soumis à un régime moteur de 4000 tours/minute pendant 30 minutes afin d'éliminer les suies restantes.

Les filtres régénérés sont inspectés après découpe pour révéler la  
25 présence éventuelle de fissures visibles à l'œil nu. La résistance thermomécanique du filtre est appréciée au vu du nombre de fissures, un nombre faible de fissures traduisant une résistance thermomécanique acceptable pour une utilisation comme filtre à particules.

Tel que reporté dans le tableau 2, on a attribué les notes suivantes à  
30 chacun des filtres :

- +++ : présence de très nombreuses fissures,
- ++ : présence de nombreuses fissures,
- + : présence de quelques fissures,
- : pas de fissures ou rares fissures.



La régénération sévère étant caractérisée par des conditions particulièrement extrêmes, la présence de quelques fissures (note « + ») est acceptable. Les notes « ++ » et « +++ » sont en revanche représentatives d'une mauvaise résistance thermomécanique.

5

#### B) Méthode de contrôle de l'intégrité

Le dispositif comprenant le filtre avec son enveloppe métallique et son mat fibreux est placé sur un banc électrodynamique équipé d'accéléromètres placés à différents endroits. Un premier accéléromètre est placé au contact du  
10 filtre au centre d'une des ses faces planes, un deuxième accéléromètre étant placé sur l'enveloppe métallique du gainage. Ces deux accéléromètres au moins bi-axes permettent de mesurer la vibration dans le sens de l'axe du filtre ainsi que les vibrations radiales et un découplage éventuel entre le filtre et son gainage et de contrôler la stabilité de la fixation du filtre gainé au banc  
15 électrodynamique. Le filtre est soumis à un cycle de vibration à une fréquence de 185Hz comprenant des paliers successifs de 15 minutes correspondant chacun à une accélération donnée. Le premier palier correspond à une accélération de 5G, le second à une accélération de 10G, l'accélération étant ensuite augmentée par pas de 10G pour chaque palier successif. Ce test de  
20 vibration peut être réalisé sur un banc électrodynamique commercialisé par la société LDS Test and Measurement LLC, de capacité 35KN et équipé d'un vérin hydraulique d'effort maxi 10KN, travaillant dans la gamme de fréquence 0-500Hz et d'une centrale hydraulique de 200 bars et de débit 21L/min.

Le dispositif est ensuite soumis à un test d'efficacité de filtration.  
25 L'efficacité de filtration du dispositif filtrant après test de vibration est déterminée par la mesure de la quantité de fumée émise en sortie du filtre rapportée à la quantité en entrée. Pour ce faire, on place un fumimètre en amont et en aval du dispositif filtrant, ce dernier étant disposé sur une ligne d'échappement d'un moteur Diesel. Le fumimètre permet de déterminer la  
30 quantité de particules de suie émises grâce à une mesure du noircissement dû à la fumée. Lors de la mesure, le moteur est de préférence placé à son point de fonctionnement correspondant à sa puissance maximale. Si le dispositif filtrant présente les caractéristiques d'intégrité suffisante, l'indice d'efficacité de filtration doit rester supérieur à 85%.

Le tableau 2 ci-après présente, pour les exemples comparatifs C1 à C4 et les exemples selon l'invention 1 à 3 les propriétés suivantes :

- la nature du matériau de jointoiment (J1 ou J2, selon les codes donnés ci-avant),
- 5 - la température (en °C) et la durée (en heures) du traitement thermique après assemblage,
- le module de rupture, appelé « MOR », mesuré selon la méthode décrite ci-avant, et exprimé en MPa,
- le module de Young dynamique, appelé « MOE », mesuré selon la  
10 méthode décrite ci-avant, et exprimé en GPa,
- la densité du mat à l'état compacté, mesurée selon la méthode décrite ci-avant,
- l'épaisseur moyenne du mat à l'état compacté, mesurée selon la méthode décrite ci-avant, et exprimée en mm,
- 15 - les résultats du test de résistance thermomécanique,
- les résultats au test de contrôle d'intégrité après vibration ; le sigle « X » signifie que l'intégrité du filtre n'a pas été affectée par le test, le sigle « 0 » signifiant le contraire,
- l'efficacité du filtre après test de contrôle de l'intégrité, exprimée en %.

|                                       | C1           | C2           | C3           | C4           | 1            | 2            | 3            |
|---------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| matériau de jointoiment               | J1           | J1           | J1           | J2           | J1           | J2           | J2           |
| traitement thermique après assemblage | 750°C<br>2 h | 750°C<br>2 h | 950°C<br>2 h | 950°C<br>2 h | 750°C<br>2 h | 950°C<br>2 h | 950°C<br>2 h |
| MOR (MPa)                             | 3            | 3            | 8            | 3            | 3            | 3            | 3            |
| MOE (GPa)                             | 15           | 15           | 20           | 6            | 15           | 6            | 6            |
| densité mat                           | 0,56         | 0,35         | 0,35         | 0,2          | 0,35         | 0,52         | 0,35         |
| épaisseur mat (mm)                    | 6            | 1,5          | 6            | 3            | 6            | 3            | 6            |
| résistance thermomécanique            | +++          | ++           | +++          | +            | +            | +            | -            |
| test vibration                        | X            | X            | X            | 0            | X            | X            | X            |
| efficacité filtration après vibration | > 85%        | > 85%        | > 85%        | < 65%        | > 85%        | >85%         | >85%         |

Tableau 2

- 5 Les différents exemples et exemples comparatifs illustrent le fait que les quatre caractéristiques essentielles de l'invention doivent être respectées simultanément, donc en combinaison, afin de résoudre l'intégralité des problèmes techniques susmentionnés. Le choix d'une densité de mat à l'état compacté trop élevée (exemple C1) entraîne une très faible résistance
- 10 thermomécanique illustrée par la présence de très nombreuses fissures après une régénération sévère, malgré le choix d'un matériau de jointoiment de faible module de rupture et de Young. Il en est de même lorsque l'épaisseur de mat à l'état compacté est trop faible (exemple C2), malgré le choix d'une densité adéquate. A l'inverse, une trop faible densité (exemple C4) est
- 15 préjudiciable à l'obtention d'une bonne intégrité : le filtre obtenu ne résiste pas aux fortes vibrations, ce qui entraîne une désolidarisation des différents éléments du dispositif et une baisse significative de l'efficacité de filtration. Enfin, le choix d'une épaisseur et d'une densité de mat adéquates ne rend pas

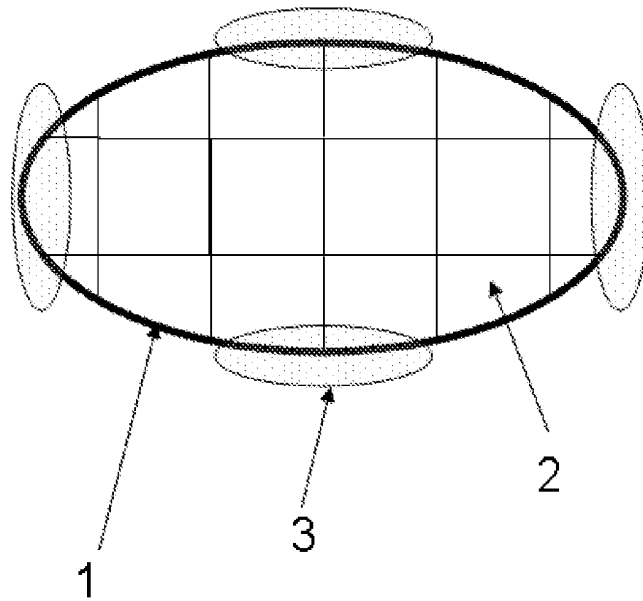
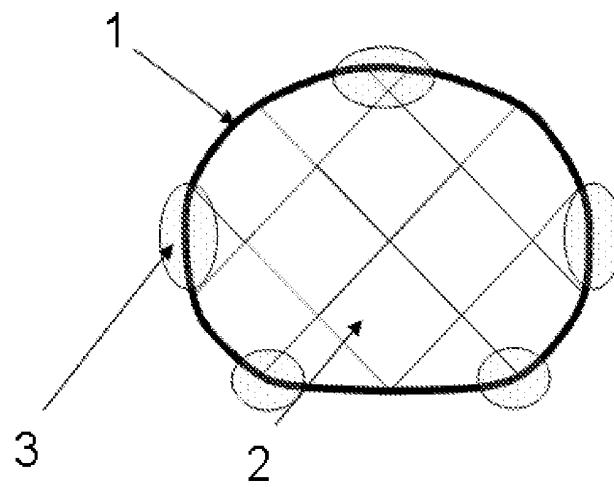
le filtre acceptable en termes de résistance thermomécanique si par ailleurs les modules de rupture et de Young du matériau de jointolement sont trop élevés (exemple C3). Comme illustré par les exemple selon l'invention 1 à 3, c'est bien la combinaison, d'une part d'un mat présentant une densité et une épaisseur  
5 adéquate, et d'autre part d'un matériau de jointolement présentant des modules de Young et de rupture idoines qui permettent d'obtenir un dispositif de filtration réellement performant.

La description qui précède permet d'illustrer quelques modes possibles de réalisation de l'invention. Il est bien entendu que cette description n'est  
10 cependant pas limitative et que l'homme du métier est à même de réaliser d'autres variantes de l'invention sans pour autant sortir de son cadre.

## REVENDICATIONS

1. Dispositif de dépollution d'un moteur à combustion interne, comprenant  
5 un assemblage d'éléments monolithiques du type en nid d'abeilles liés par un  
matériau de jointoiment, chaque élément incorporant un ensemble de canaux  
adjacents d'axes parallèles entre eux séparés par des parois poreuses,  
lesquels canaux sont obturés par des bouchons à l'une ou l'autre de leurs  
extrémités pour délimiter des chambres d'entrée s'ouvrant suivant une face  
10 d'admission des gaz et des chambres de sortie s'ouvrant sur une face  
d'évacuation des gaz, de telle façon que le gaz à filtrer traverse les parois  
poreuses, ledit assemblage étant inséré dans une enveloppe métallique au  
moyen d'un mat fibreux compacté, caractérisé en ce que :
- le matériau de jointoiment présente un module de rupture en flexion  
15 trois points compris entre 0,5 et 6 MPa,
  - le matériau de jointoiment présente un module de Young dynamique  
inférieur ou égal à 17G Pa,
  - le mat présente une densité moyenne à l'état compacté comprise entre  
0,30 et 0,54,
  - 20 - l'épaisseur moyenne de mat à l'état compacté est comprise entre 2 et 8  
mm.
2. Dispositif selon la revendication 1, tel que le module de rupture est  
compris entre 1 et 5 MPa, notamment entre 2 et 4 MPa.
3. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, tel que le module  
25 de Young dynamique est inférieur ou égal à 10 GPa.
4. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, tel que la densité  
moyenne à l'état compacté est inférieure ou égale à 0,50.
5. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, tel que les parois  
poreuses sont constituées d'un matériau céramique à base de carbure de  
30 silicium (SiC).
6. Dispositif selon la revendication précédente, tel que la conductivité  
thermique du matériau de jointoiment est supérieure ou égale à 0,1 W/m.K  
entre 20 et 800°C.

7. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, tel que l'épaisseur moyenne du matériau de jointoiment est comprise entre 0,5 et 4 mm.
8. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, tel que les  
5 éléments monolithiques sont assemblés par collage partiel.
9. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, tel que la densité à l'état compacté et/ou l'épaisseur du mat est non uniforme, notamment tel que la densité du mat est plus faible que la densité moyenne et/ou l'épaisseur du mat est plus élevée que l'épaisseur moyenne au contact des zones où peuvent  
10 se concentrer les contraintes thermomécaniques durant les phases de régénération.
10. Dispositif selon la revendication précédente, tel que l'épaisseur du mat à l'état compacté au niveau des zones périphérique du filtre soumises aux plus fortes contraintes thermomécaniques est au moins 20%, notamment au moins  
15 50% et même au moins 100% plus élevée que l'épaisseur du mat au niveau des zones périphériques soumises aux plus faibles contraintes thermomécaniques et/ou la densité du mat à l'état compacté au niveau des zones périphériques du filtre soumises aux plus faibles contraintes est au moins  
20 20%, notamment au moins 50% et même au moins 100% plus élevée que la densité au niveau des zones soumises aux plus fortes contraintes.
11. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre un revêtement catalytique pour le traitement des gaz polluants du type CO ou HC et/ou NOx.

**1/1****Fig. 1****Fig. 2**



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 714159  
FR 0856874

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS   |  | Revendication(s)<br>concernée(s)   | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI             |
|---|--|--|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication,<br>en cas de besoin,<br>des parties pertinentes  |  |   |
| A   | US 2007/119133 A1 (BEALL DOUGLAS M [US] ET AL BEALL DOUGLAS MUNROE [US] ET AL)<br>31 mai 2007 (2007-05-31)<br>* alinéas [0013], [0062]; revendication 1 *                    | 1-11   | B01D39/20<br>F01N3/022<br>F01N3/035                         |
| A   | EP 0 445 067 A (ALUSUISSE LONZA SERVICES AG [CH] SELEE CORP [US])<br>4 septembre 1991 (1991-09-04)<br>* page 6, ligne 57 - page 7, ligne 60;<br>revendication 1; tableau 1 * | 1-11   |   |
| A   | US 2008/032090 A1 (BEALL DOUGLAS M [US] ET AL) 7 février 2008 (2008-02-07)<br>* alinéa [0004]; revendication 1 *   | 1-11   |   |
| A   | US 2007/141301 A1 (BOOROM JAMES ALBERT [US] ET AL) 21 juin 2007 (2007-06-21)<br>* alinéa [0068]; revendications 1,13-15 *  | 1-11   |   |
| A   | US 2006/021310 A1 (OHNO KAZUSHIGE [JP] ET AL) 2 février 2006 (2006-02-02)<br>* alinéa [0056]; revendication 1; figure 1 *  | 1-11   |   |
| E   | FR 2 914 651 A (JACRET [FR])<br>10 octobre 2008 (2008-10-10)<br>* page 10, ligne 6 - ligne 14 *<br>* page 12, ligne 25 - ligne 30 *  | 1  | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (IPC)<br><br>B01D<br>F01N |
| Date d'achèvement de la recherche   |  | Examineur  |   |
| 8 juin 2009   |  | Tiercet, Marc  |   |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS   |  | T : théorie ou principe à la base de l'invention   |   |
| X : particulièrement pertinent à lui seul   |  | 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. |   |
| Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie |  | D : cité dans la demande   |   |
| A : arrière-plan technologique  |  | L : cité pour d'autres raisons   |   |
| O : divulgation non-écrite  |  | .....  |   |
| P : document intercalaire   |  | & : membre de la même famille, document correspondant  |   |



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0856874 FA 714159**

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 08-06-2009

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<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| US 2007119133                                   | A1 | 31-05-2007             | CN 101316642 A                          | 03-12-2008             |
|   |    |                        | EP 1957180 A1                           | 20-08-2008             |
|   |    |                        | JP 2009517327 T                         | 30-04-2009             |
|   |    |                        | WO 2007064497 A1                        | 07-06-2007             |
| -----   |    |                        |   |                        |
| EP 0445067                                      | A  | 04-09-1991             | BR 9100750 A                            | 29-10-1991             |
|   |    |                        | CA 2036558 A1                           | 27-08-1991             |
|   |    |                        | DE 59105023 D1                          | 04-05-1995             |
|   |    |                        | FI 910903 A                             | 27-08-1991             |
|   |    |                        | NO 910449 A                             | 27-08-1991             |
|   |    |                        | US 5045511 A                            | 03-09-1991             |
| -----   |    |                        |   |                        |
| US 2008032090                                   | A1 | 07-02-2008             | AUCUN                                   |                        |
| -----   |    |                        |   |                        |
| US 2007141301                                   | A1 | 21-06-2007             | CN 101374786 A                          | 25-02-2009             |
|   |    |                        | EP 1973861 A2                           | 01-10-2008             |
|   |    |                        | WO 2007075333 A2                        | 05-07-2007             |
| -----   |    |                        |   |                        |
| US 2006021310                                   | A1 | 02-02-2006             | AUCUN                                   |                        |
| -----   |    |                        |   |                        |
| FR 2914651                                      | A  | 10-10-2008             | AUCUN                                   |                        |
| -----   |    |                        |   |                        |