

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



EP 0 989 375 A1 (11)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG (12)

(43) Veröffentlichungstag: 29.03.2000 Patentblatt 2000/13

(21) Anmeldenummer: 99117725.4

(22) Anmeldetag: 08.09.1999

(51) Int. Cl.⁷: **F25J 3/04**, F25J 3/08, F25J 1/00

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 23.09.1998 DE 19843629

(71) Anmelder:

Linde Aktiengesellschaft 65189 Wiesbaden (DE)

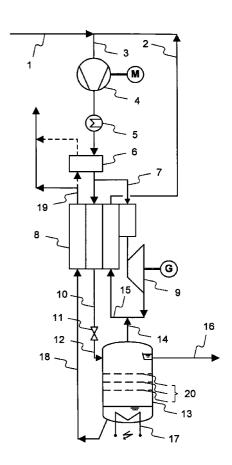
(72) Erfinder:

- · Hahn, Erich, Dipl-Ing. 82547 Eurasburg (DE)
- · Voit, Jürgen, Dipl.-Phys. 86938 Schondorf (DE)
- (74) Vertreter: Kasseckert, Rainer Linde Aktiengesellschaft, Zentrale Patentabteilung 82049 Höllriegelskreuth (DE)

(54)Verfahren und Verflüssiger zur Erzeugung von flüssiger Luft

(57)Die Erfindung betrifft ein Verfahren und einen Verflüssiger zur Erzeugung von flüssiger Luft mit einem Sauerstoffgehalt zwischen 16 und 21 mol% in einem Tieftemperaturprozeß, wobei atmosphärische Luft als Einsatzgas verwendet wird, in einem warmen Teil des Verfahrens Wasserdampf, Kohlendioxid und in der Luft mitgeführte Verunreinigungen durch eine Reinigung entfernt werden, durch Verdichten und arbeitsleistendes Entspannen von Verfahrensströmen Kälte erzeugt und in einem kalten Teil des Verfahrens durch Tieftemperaturrektifikation die flüssige Luft gewonnen wird.

Erfindungsgemäß wird die flüssige Luft unter Verwendung von weniger als vier theoretischen Böden als ein flüssiges Kopfprodukt bei der Rektifikation erzeugt und außerdem ein flüssiges Sumpfprodukt bei der Rektifikation gewonnen, exergetisch genutzt und als warmes Restgas an die Atmosphäre geleitet oder mindestens teilweise bei der Reinigung verwendet.



Figur

EP 0 989 375 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von flüssiger Luft mit einem Sauerstoffgehalt zwischen 16 und 21 mol% in einem Tieftemperaturprozeß, wobei atmosphärische Luft als Einsatzgas verwendet wird, in einem warmen Teil des Verfahrens Wasserdampf, Kohlendioxid und in der Luft mitgeführte Verunreinigungen durch eine Reinigung entfernt werden, durch Verdichten und arbeitsleistendes Entspannen von Verfahrensströmen Kälte erzeugt und in einem kalten Teil des Verfahrens durch Tieftemperaturrektifikation die flüssige Luft gewonnen wird.

[0002] Die Erfindung betrifft außerdem einen Verflüssiger zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9 mit einer Reinigungsstation, mit mindestens einer Vorrichtung zur Verdichtung von Prozeßgas, mit mindestens einer Vorrichtung zur arbeitsleistenden Entspannung von Prozeßgas und mit einer Rektifikationskolonne mit in der Rektifikationskolonne installierten Trennstufen, einer Kopfkühlung und einer Sumpfheizung.

[0003] Aus der Veröffentlichung in Process Engineering (March 1997) "The Air that I Breathe" ist ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und ein Verflüssiger nach dem Oberbegriff des Anspruchs 10 bekannt. Luft wird in einem Tieftemperaturprozeß verflüssigt, einer Tieftemperaturrektifikation unterworfen und ein flüssiges Luftprodukt mit einem Sauerstoffgehalt zwischen 16,5 und 21 % Sauerstoff hergestellt. Diese Luft wird aus einem Sauerstoff- und einem Stickstoffprodukt gemischt (Synthetic Liquid Air, SLA). Nachteilig ist hierbei, daß erst Energie eingesetzt wird, um die Luft zu zerlegen, und daß dann die flüssigen Produkte Sauerstoff und Stickstoff wieder zu SLA vermischt werden.

[0004] Aufgabe der Erfindung ist es daher, die flüssige Luft mit weniger Aufwand so herzustellen, wie sie als Produkt benötigt wird.

[0005] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst von einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und von einem Verflüssiger mit den Merkmalen des Anspruchs 10. Ausführungen der Erfindung sind Gegenstand von Unteransprüchen.

[0006] Kennzeichnend an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß die flüssige Luft unter Verwendung von weniger als vier theoretischen Böden als ein flüssiges Kopfprodukt bei der Rektifikation erzeugt wird und daß außerdem ein flüssiges Sumpfprodukt bei der Rektifikation gewonnen, exergetisch genutzt und als warmes Restgas an die Atmosphäre geleitet oder mindestens teilweise bei der Reinigung verwendet wird. Mußte man bisher um eine Größenordnung mehr theoretische Böden einsetzen um ein Sauerstoff- und ein Stickstoffprodukt zu erzeugen, so ist jetzt nur ein kleiner Bruchteil der Trennarbeit zu verrichten. Die Gewinnung der flüssigen Luft als Kopfprodukt erspart außerdem ein Zwischenspeichern von flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff. Mit dem flüssigen Sumpfprodukt werden Verunreinigungen, beispielsweise Kohlenwasserstoffe, abgezogen. Der Exergieinhalt des Sumpfprodukts wird weitgehend genutzt und das nach der Nutzung anfallende Restgas kann einer weiteren Nutzung zugeführt werden.

[0007] Bei einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Reinigung adsorptiv vorgenommen, wobei das Restgas als Regenerier- und/oder Spülgas verwendet werden kann. Da das flüssige Sumpfprodukt aus der Rektifikation entnommen wird, um eine Anreicherung von Kohlenwasserstoffen bei der Rektifikation und im Luftprodukt zu vermeiden und da für die adsorptive Reinigung Spül- und Regeneriergas benötigt wird, erspart die Nutzung des Restgases eine anderweitige Bereitstellung von Regenerier- und Spülgas.

[0008] Der atmosphärischen Luft kann ein angewärmter Gasstrom aus dem kalten Teil des Verfahrens zugemischt und der resultierende warme Mischstrom auf einen Anfangsdruck für arbeitsleistendes Entspannen verdichtet und danach gereinigt werden.

[0009] Alternativ kann die atmosphärische Luft vorverdichtet, ein angewärmter Gasstrom aus dem kalten Teil des Verfahrens zugemischt und der resultierende warme Mischstrom auf einem Anfangsdruck für arbeitsleistendes Entspannen verdichtet und danach gereinigt werden.

[0010] Bei einer anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die atmosphärische Luft vorverdichtet und danach gereinigt, ein angewärmter Gasstrom aus dem kalten Teil des Verfahrens zugemischt und der resultierende warme Mischstrom auf einen Anfangsduck für arbeitsleistendes Entspannen verdichtet.

[0011] Die jeweils günstigste Ausgestaltung der Verdichtung und Reinigung wird durch Optimieren des Verfahrens und dadurch bestimmt, welche Verdichter am Markt erhältlich sind.

[0012] Bevorzugt wird der auf den Anfangsdruck verdichtete gereinigte warme Mischstrom im Gegenstrom zu einem Kaltgas und dem flüssigen Sumpfprodukt der Rektifikation zu einem Teil auf eine Anfangstemperatur für das arbeitsleistende Entspannen vorgekühlt und durch das arbeitsleistende Entspannen weiter abgekühlt, während ein anderer Teil des besagten warmen Mischstromes im Gegenstrom sowohl vorgekühlt als auch weiter abgekühlt, mindestens teilweise verflüssigt und anschließend isenthalp entspannt und als Drosselstrom der Rektifikation zugeführt wird.

[0013] Dem arbeitsleistend entspannten Teil des Mischstromes kann ein Kopfgas aus der Rektifikation zugeführt und beide zusammen als das Kaltgas für die Kühlung im Gegenstrom verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist diese Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wenn beide Gasströme bei gleichem Druck vorliegen.

[0014] Das flüssige Sumpfprodukt kann bei der Kühlung des warmen Mischstromes verdampft und angewärmt werden. Dabei wird der Kälteinhalt des Sumpfproduktes auf eine günstige Art und Weise genutzt.

EP 0 989 375 A1

[0015] Bei einer anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das flüssige Sumpfprodukt bei der indirekten Kühlung des warmen Mischstromes verdampft, auf eine Eintrittstemperatur einer Restgasturbine erwärmt über die Restgasturbine geleitet, dadurch wieder zurückgekühlt und wieder zur Kühlung des warmen Mischstromes verwendet. Die arbeitsleistende Entspannung in der Restgasturbine hat Vorteile, wenn ein ausreichend großes Druckgefälle zwischen dem Rektifikationsdruck und der Atmosphäre bzw. der Verwendung bei der Reinigung vorliegt.

[0016] Kennzeichnend an dem erfindungsgemäßen Verflüssiger ist, daß die Sumpfheizung der Rektifikationskolonne als indirekte Heizung mit einem Elektroerhitzer oder mit einer Heizrohranordnung ausgeführt ist, wobei die Heizrohranordnung ein geeignetes warmes Fluid, vorzugsweise ein warmes Prozeßgas führt, und daß die Anzahl der Trennstufen einer theoretischen Bodenzahl von weniger als vier theoretischen Böden entspricht.

[0017] Der Elektroerhitzer eignet sich besonders für kleine Anlagen, bei denen ein entsprechend höherer Stromverbrauch nicht ins Gewicht fällt verglichen mit einem Aufwand für die Installation einer Heizrohranordnung mit zugehörigen Prozeßgasleitungen. Die geringe Anzahl von Trennstufen gewährleistet einen geringen Gesamtdruckabfall für den Gasumsatz in der Rektifikationskolonne. Ein Kopfkondensator entfällt, da Flüssigkeit aus dem Drosselstrom den Kolonnenrücklauf bildet. In Verfahren nach dem Stand der Technik hingegen werden Kolonnen mit Kondensatoren und mit einer Vielzahl von Trennstufen eingesetzt. Der erfindungsgemäße Verflüssiger benötigt somit weniger Investition und wegen des geringen Druckabfalls in der Kolonne weniger Energie.

[0018] Die Reinigungsstation ist bevorzugt mit umschaltbaren Molsiebadsorbem ausgeführt, wobei mindestens ein Adsorber mit zu reinigendem Prozeßgas und mindestens ein weiterer Adsorber mit Regeneriergas oder Spülgas beaufschlagt sind, wobei als Regeneriergas oder Spülgas Restgas aus dem Verflüssiger verwendet werden kann.

[0019] Die Vorrichtungen zur Verdichtung sind bevorzugt als Turboverdichter ausgeführt. Sie können bei der Ausgestaltung des Verfahrens mit einer Vorverdichtung der Luft und einer Nachverdichtung (siehe oben) über eine gemeinsame Welle und nur einen Motor angetrieben sein.

[0020] Die Vorrichtungen zur arbeitsleistenden Entspannung sind bevorzugt als Turbinen ausgeführt, wobei die Turbinen besonders bevorzugt in einer Turbinen/Booster-Anordnung oder in einer Turbinen/ Generator-Anordnung integriert sind.

[0021] Die Erfindung wird anhand einer Ausführungsform mit einer Figur näher erläutert. Die Figur zeigt ein erfindungsgemäßes Verfahren mit Zumischen eines angewärmten Gasstromes zur atmosphärischen Luft.

Die Figur zeigt in einer schematischen Darstellung eine Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens und des erfindungsgemäßen Verflüssigers. Atmosphärische Luft 1 wird zusammen mit einem angewärmten Teilstrom 2 aus dem kalten Teil des Verfahrens als warmer Mischstrom 3 über einen Verdichter 4, meist mit Zwischenkühlung zwischen Verdichterstufen (in der Figur nicht dargestellt), und einen Nachkühler 5 mit Wasserabscheider und eine Reinigung 6 mit umschaltbaren Molsiebadsorbern geleitet. Ein Teilstrom 7 wird in einem Wärmeaustauscher 8 auf eine Eintrittstemperatur einer Generatorturbine 9 vorgekühlt und in der Turbine 9 weiter abgekühlt. Ein anderer Teil des warmen Mischstromes 3 wird im Wärmeaustauscher 8 weiter abgekühlt, mindestens teilweise verflüssigt, als Strom 10 in einer Drossel 11 entspannt und als Strom 12 einer Rektifikationskolonne 13 zugeführt. Ein Kopfgas 14 der Rektifikationskolonne 13 bildet zusammen mit dem über die Turbine 9 entspannten Teilstrom 7 ein Kaltgas 15, wird über den Wärmeaustauscher 8 geleitet und bildet als angewärmter Gasstrom 2 mit der atmosphärischen Luft 1 den Mischstrom 3. Eine in der Drossel 11 gebildete flüssige Phase wird teils in der Rektifikationskolonne 13 als Rücklauf genutzt und zu einem anderen Teil am Kopf der Rektifikationskolonne als flüssiges Luftprodukt 16 entnommen. Eine in der Kolonne anfallende Sumpfflüssigkeit wird zur Erzeugung von in der Rektifikationskolonne aufsteigendem Dampf beheizt 17. Ein Teil 18 der Sumpfflüssigkeit wird im Wärmeaustauscher 8 verdampft, angewärmt, als Restgas 19 mindestens teilweise in der Reinigung 6 als Spül- und Regeneriergas genutzt und an die Atmosphäre geleitet. Die Rektifikationskolonne 13 ist mit Einbauten 20 ausgestattet, die einer theoretischen Bodenzahl kleiner als 4 entsprechen. Glockenböden werden bevorzugt.

Beispiel

[0023] Für das erfindungsgemäße Verfahren gemäß Figur sind in der Tabelle Verfahrensdaten angegeben.

Tabelle

Pos.Nr. Menge Nm³/h Temp. K Druck bar N₂ mol% Ar mol% O₂ mol% **Phase** 295 1 1,02 1106 78,118 0,932 20,95 1 2 295 7282 81,000 1 1,02 0,900 18,10 3 295 8388 80,600 0,900 18,50 1 1,02

55

45

50

35

15

EP 0 989 375 A1

Tabelle (fortgesetzt)

Pos.Nr.	Temp. K	Druck bar	Menge Nm ³ /h	N ₂ mol%	Ar mol%	O ₂ mol%	Phase
7	300	19,50	7066	80,600	0,900	18,50	1
10	84,5	19,40	1322	80,600	0,900	18,50	2
14	81,6	1,30	216	93,500	0,400	6,10	1
16	81,6	1,30	1000	80,100	0,900	19,0	2
18	83,6	1,40	105	58,900	1,600	39,50	2

Phase = 1 entspricht einem Dampfanteil = 100 mol%

Phase = 2 entspricht einem Dampfanteil = 0 mol%

Verdampferleistung: 10 kW Verdichterleistung: 1 MW

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Erzeugung von flüssiger Luft mit einem Sauerstoffgehalt zwischen 16 und 21 mol% in einem Tieftemperaturprozeß, wobei atmosphärische Luft als Einsatzgas verwendet wird, in einem warmen Teil des Verfahrens Wasserdampf, Kohlendioxid und in der Luft mitgeführte Verunreinigungen durch eine Reinigung entfernt werden, durch Verdichten und arbeitsleistendes Entspannen von Verfahrensströmen Kälte erzeugt und in einem kalten Teil des Verfahrens durch Tieftemperaturrektifikation die flüssige Luft gewonnen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Luft unter Verwendung von weniger als vier theoretischen Böden als ein flüssiges Kopfprodukt bei der Rektifikation erzeugt wird und daß außerdem ein flüssiges Sumpfprodukt bei der Rektifikation gewonnen, exergetisch genutzt und als warmes Restgas an die Atmosphäre geleitet oder mindestens teilweise bei der Reinigung verwendet wird.
- **2.** Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigung adsorptiv vorgenommen wird, wobei das warme Restgas als Regenerier-und/oder Spülgas verwendet wird.
 - 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der atmosphärischen Luft ein angewärmter Gasstrom aus dem kalten Teil des Verfahrens zugemischt wird und der resultierende warme Mischstrom auf einen Anfangsdruck für arbeitsleistendes Entspannen verdichtet und danach gereinigt wird.
 - 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die atmosphärische Luft vorverdichtet, ein angewärmter Gasstrom aus dem kalten Teil des Verfahrens zugemischt und der resultierende warme Mischstrom auf einem Anfangsdruck für arbeitsleistendes Entspannen verdichtet und danach gereinigt wird.
- 40 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die atmosphärische Luft vorverdichtet und danach gereinigt wird, ein angewärmter Gasstrom aus dem kalten Teil des Verfahrens zugemischt wird und der resultierende warme Mischstrom auf einen Anfangsdruck für arbeitsleistendes Entspannen verdichtet wird.
 - 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der auf den Anfangsdruck verdichtete gereinigte warme Mischstrom im Gegenstrom zu einem Kaltgas und dem flüssigen Sumpfprodukt der Rektifikation zu einem Teil auf eine Anfangstemperatur für das arbeitsleistende Entspannen vorgekühlt und durch das arbeitsleistende Entspannen weiter abgekühlt wird, während ein anderer Teil des besagten warmen Mischstromes im Gegenstrom sowohl vorgekühlt als auch weiter abgekühlt, mindestens teilweise verflüssigt und anschließend isenthalp entspannt und als Drosselstrom der Rektifikation zugeführt wird.
 - 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem arbeitsleistend entspannten Teil des Mischstromes ein Kopfgas aus der Rektifikation zugeführt wird und beide zusammen als das Kaltgas für die Kühlung im Gegenstrom verwendet werden.
- 55 **8.** Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Sumpfprodukt bei der Kühlung des warmen Mischstromes verdampft und angewärmt wird.
 - 9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Sumpfprodukt bei der Kühlung des warmen

5

15

10

35

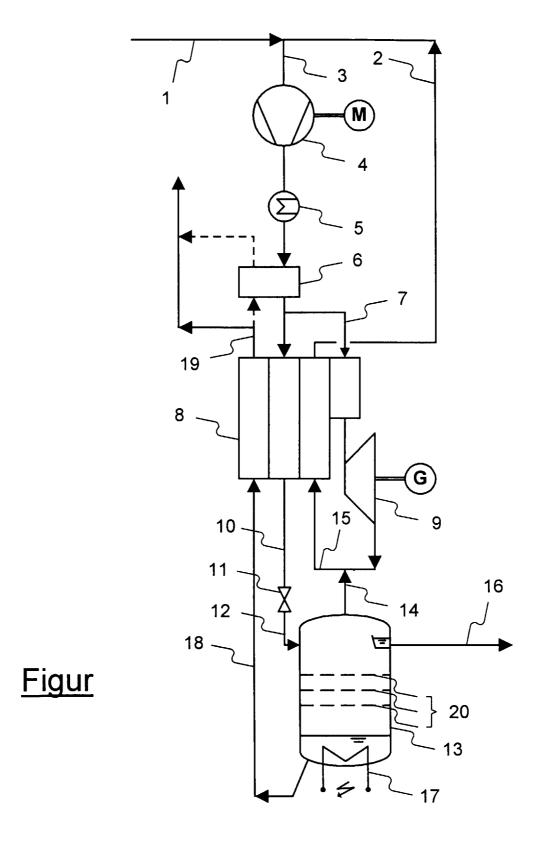
50

45

EP 0 989 375 A1

Mischstromes verdampft, auf eine Eintrittstemperatur einer Restgasturbine erwärmt, über die Restgasturbine geleitet, dadurch wieder zurückgekühlt und wieder zur Kühlung des warmen Mischstromes verwendet wird.

- 10. Verflüssiger zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9 mit einer Reinigungsstation, mit mindestens einer Vorrichtung zur Verdichtung von Prozeßgas, mit mindestens einer Vorrichtung zur arbeitsleistenden Entspannung von Prozeßgas und mit einer Rektifikationskolonne mit in der Rektifikationskolonne installierten Trennstufen, einer Kopfkühlung und einer Sumpfheizung, dadurch gekennzeichnet, daß die Sumpfheizung als indirekte Heizung mit einem Elektroerhitzer oder mit einer Heizrohranordnung ausgeführt ist, wobei die Heizrohranordnung ein geeignetes warmes Fluid, vorzugsweise ein warmes Prozeßgas führt, und daß die Anzahl der Trennstufen einer theoretischen Bodenzahl von weniger als vier theoretischen Böden entspricht.
 - 11. Verflüssiger nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungsstation mit umschaltbaren Molsiebadsorbern ausgeführt ist, wobei mindestens ein Adsorber mit zu reinigendem Prozeßgas und mindestens ein weiterer Adsorber mit Regeneriergas oder Spülgas beaufschlagt sind, wobei als Regeneriergas oder Spülgas Restgas aus dem Verflüssiger verwendet werden kann.
 - **12.** Verflüssiger nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtungen zur Verdichtung als Turboverdichter ausgeführt sind.
- 13. Verflüssiger nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtungen zur arbeitsleistenden Entspannung als Turbinen ausgeführt sind, wobei die Turbinen bevorzugt in einer Turbinen/Booster-Anordnung oder in einer Turbinen/ Generator-Anordnung integriert sind.





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 99 11 7725

	EINSCHLÄGIGE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokun der maßgeblich	nents mit Angabe, soweit erforde en Teile	rlich, Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
Α	US 5 546 765 A (NAG 20. August 1996 (19 * Spalte 2, Zeile 5 Ansprüche; Abbildur * Spalte 4, Zeile 8	1,2, 10-13	F25J3/04 F25J3/08 F25J1/00	
Α	EP 0 856 713 A (B00 5. August 1998 (199 * Spalte 3, Zeile 3 Ansprüche; Abbildun * Spalte 4, Zeile 4	1,10		
Α	US 5 373 699 A (GAS 20. Dezember 1994 (* Spalte 6, Zeile 5 5 *			
Α	DE 43 03 670 A (FOE 11. August 1994 (19 * das ganze Dokumen	94-08-11)	1,10	
Α	EP 0 774 634 A (B0C 21. Mai 1997 (1997- * Spalte 1, Zeile 2 Ansprüche; Abbildun * Spalte 2, Zeile 1	1,10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7) F25J	
A	US 5 507 147 A (FOE 16. April 1996 (199 * Spalte 2, Zeile 4 Ansprüche; Abbildun	1,10		
A	US 4 169 361 A (BAL 2. Oktober 1979 (19 * das ganze Dokumen	79-10-02)	1,10	
Der vo	rliegende Recherchenbericht wu	rde für alle Patentansprüche erst	ellt	
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherc	he	Prüfer
	DEN HAAG	13. Januar 20	000 Lar	eyrere, J
X : von Y : von ande A : tech O : nich	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKI besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kateg nologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung schenliteratur	UMENTE T: der Erfinc E: älteres P nach den n mit einer D: in der An gorie L: aus ande	dung zugrunde liegende atentdokument, das jede A Anmeldedatum veröffe meldung angeführtes Di ren Gründen angeführte der gleichen Patentfamil	Theorien oder Grundsätze och erst am oder ntlicht worden ist okument is Dokument

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 99 11 7725

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-01-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US	5546765	Α	20-08-1996	JP	8086564 A	02-04-199
EP	0856713	Α	05-08-1998	AU CA ZA	5288898 A 2227652 A 9800493 A	13-08-199 31-07-199 01-09-199
US	5373699	A	20-12-1994	FR CA DE DE DE EP EP JP US	2651035 A 2023503 A 69015504 D 69015504 T 69030327 D 69030327 T 0413631 A 0610972 A 3186183 A 5325674 A	22-02-199 19-02-199 09-02-199 01-06-199 30-04-199 30-10-199 20-02-199 17-08-199 14-08-199 05-07-199
DE	4303670	Α	11-08-1994	KEINE		
EP	0774634	Α	21-05-1997	CA JP PL US	2189611 A 9189484 A 317012 A 5697228 A	18-05-199 22-07-199 26-05-199 16-12-199
US	5507147	Α	16-04-1996	DE EP	4415861 A 0681154 A	16-11-199 08-11-199
US	4169361	Α	02-10-1979	DE JP	2548240 A 52055041 A	12-05-197 06-05-197

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82