

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 006 314 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN(43) Date de publication:
07.06.2000 Bulletin 2000/23(51) Int Cl.7: **F23D 11/00, F23M 5/02,
F23L 7/00**(21) Numéro de dépôt: **99402832.2**(22) Date de dépôt: **16.11.1999**

(84) Etats contractants désignés:

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

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI(30) Priorité: **30.11.1998 FR 9815078**(71) Demandeur: **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR****L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES
GEORGES CLAUDE****75321 Paris Cédex 07 (FR)**

(72) Inventeurs:

• **Delabroy, Olivier****75321 Paris Cédex 07 (FR)**• **Bodelin, Pierre****75321 Paris Cédex 07 (FR)**• **Joshi, Michael****75321 Paris Cédex 07 (FR)**• **Labegorre, Bernard****75321 Paris Cédex 07 (FR)**• **Lacas, François****75321 Paris Cédex 07 (FR)**(74) Mandataire: **Vesin, Jacques et al****L'AIR LIQUIDE, S.A.,****Service Propriété Industrielle,****75, Quai d'Orsay****75321 Paris Cédex 07 (FR)**(54) **Système de combustion à combustible liquide**

(57) Procédé de combustion à l'aide d'un combustible liquide et d'un comburant gazeux comportant de 20% à 100% vol. d'oxygène dans lequel le combustible est injecté à l'aide d'un injecteur (2) de hauteur interne d placé à l'intérieur d'un ouvreau (1) de hauteur interne D à son extrémité correspondant à l'éjection du mélange gazeux vers la zone de chauffage d'une charge est caractérisé en ce que l'on maintient un coefficient

$$S = \frac{a_1 V_{\text{équivalent}} - a_2 L}{a_3 d (2 - e^{-L/10D})}$$

avec

$$a_1 = 2.5 \cdot 10^{-11}$$

$$a_2 = 2 \cdot 10^{-9}$$

$$a_3 = 0.00875\gamma + 0.525$$

à une valeur inférieure ou égale à 1 pendant sensible-

ment toute la durée de la combustion, de manière à assurer la stabilité de la flamme,

L étant défini comme la distance entre l'extrémité de l'injecteur de combustible liquide et l'extrémité aval dans le sens d'écoulement des fluides de l'ouvreau (1),

V_{équivalent} étant définie soit comme la vitesse équivalente représentative de la vitesse moyenne du brouillard de gouttes de combustible liquide dans le cas de pulvérisateurs mécaniques et étant égale à $2,4 \text{ m}/(\rho \pi d^2)$, soit une vitesse égale à 0,5 fois **V_{pulvérisation}** dans les autres cas.

γ étant défini comme le pourcentage global (volumique) en oxygène des gaz à la sortie de l'ouvreau (1).

EP 1 006 314 A1

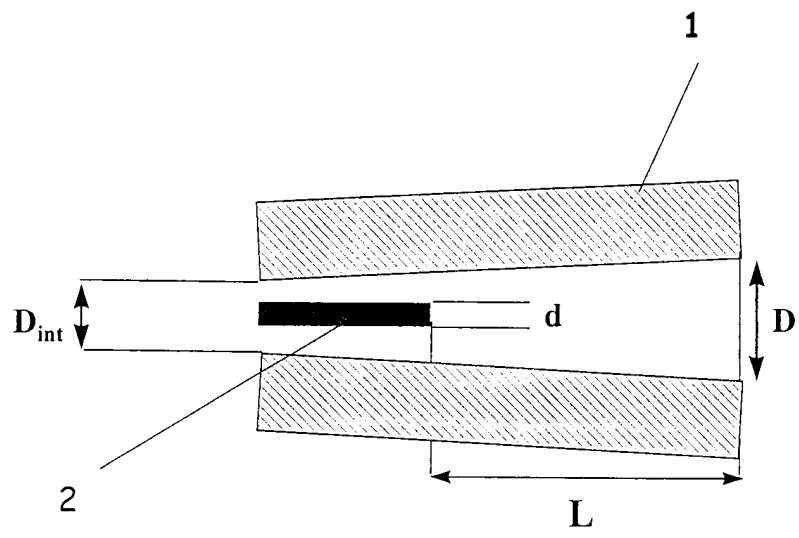


FIG 1

Description

[0001] La présente invention concerne les systèmes de combustion à combustible liquide et à comburant comportant d'environ 20% jusqu'à 100% en volume d'oxygène (air, air enrichi en oxygène, oxygène industriellement pur). Dans ce type de brûleur, la stabilité de la flamme est une *condition sine qua non* de fonctionnement. La présente invention permet de définir la géométrie des brûleurs de ce type pour assurer la stabilité de la flamme ainsi qu'un positionnement correct de la flamme engendrée par ledit brûleur.

[0002] De nombreux procédés à haute-température (four à verre, four de réchauffage, four d'incinération, etc.) utilisent la combustion et en particulier la combustion à l'aide de combustibles liquides. Une des étapes clés dans la combustion de combustible liquide est la pulvérisation : le jet de liquide doit d'abord être transformé en gouttes qui vont se vaporiser puis brûler. Plusieurs moyens sont disponibles pour fabriquer ces gouttes. Un premier exemple est la pulvérisation mécanique dans l'air ambiant essentiellement constituée par l'impact du liquide sur un gaz au repos. Un autre exemple consiste à utiliser l'intervention d'un gaz de pulvérisation en mouvement, tel que l'air, l'oxygène, la vapeur, ou tout autre gaz disponible. Pour plus de détails sur les différentes catégories de pulvérisateur, on pourra se reporter à l'ouvrage de A. Lefebvre intitulé : "*Atomization and Sprays*", 1989, publié chez Taylor & Francis, p. 136 et suivantes.

[0003] Le pulvérisateur est en général placé dans un ouvrage (typiquement en matériau réfractaire) dans lequel s'écoule un gaz comburant. Si rien ne s'oppose en théorie à ce que le pulvérisateur soit positionné en retrait du plan de sortie de l'ouvrage, personne n'a pu jusqu'à présent mettre en évidence une relation quelconque entre la stabilité de la flamme et le positionnement de cet injecteur dans ledit ouvrage.

[0004] Par flamme stable, on entend, selon la présente invention, une flamme dont la position moyenne de sa racine ne varie pas sensiblement dans le temps. Cette position sera typiquement repérée par rapport à l'injecteur.

[0005] En combustion gazeuse, la stabilité de la flamme est gouvernée par les structures de recirculation formées à la frontière du jet gazeux (voir l'article de JE Broadwell, WJA Dahm et MG Mungal, "*Blowout of turbulent diffusion flames*" publié dans le 20th Symposium (International) on Combustion; par The Combustion Institute, pp 303-310, année 1984). La combustion qui a lieu au coeur de ces zones de recirculation va fournir l'énergie nécessaire à la stabilisation de la flamme.

[0006] On a constaté que le problème de la stabilité est plus délicat dans le cas d'une flamme à combustible liquide que dans le cas d'une flamme à combustible gazeux. En effet la vaporisation des gouttes va consommer de l'énergie. Cette énergie ne sera plus disponible pour entretenir la combustion et stabiliser la flamme. On

a donc mis en évidence qu'il fallait tenir compte, pour ce type de flamme, d'un facteur supplémentaire pour la stabilité : les gouttes de petites tailles. En effet, celles-ci répondent à deux critères. D'abord elles ont la capacité de suivre l'écoulement gazeux. Il est alors possible de les piéger dans les zones de recirculation. Ensuite, elles s'évaporent rapidement et peuvent donc alimenter en combustible gazeux ces zones de recirculation et ainsi permettre l'accrochage de la flamme selon les mêmes mécanismes que pour les flammes gazeuses.

[0007] Un moyen de s'assurer de la stabilité d'une flamme est de créer des zones de recirculation additionnelles (différentes des zones de recirculation "naturellement" créées le long du jet). En combustion gazeuse, il est connu de US 5645413 de créer une recirculation interne, tandis qu'il est connu de US 4536152 et US 5791893 d'ajouter au brûleur un accroche flamme.

[0008] Les pulvérisateurs à combustible liquide munis d'un accroche flamme (ou stabilisateur) sont décrits par exemple dans US 4203719 ("disk-shaped baffle") et US 4836772, ("stabilizing ring").

[0009] Toutefois, l'utilisation de pièces accroche-flamme dans les flammes à l'air enrichi ou à l'oxygène pur est généralement impossible car la tenue en température de ce type de pièce dans ce type de flamme serait fortement compromise.

[0010] Selon l'invention, on détermine le retrait nécessaire de l'extrémité de l'injecteur par rapport à l'extrémité aval de l'ouvrage dans le sens de l'écoulement des gaz, pour obtenir la stabilité et un positionnement viable de la flamme, en fonction de caractéristiques générales du système combustible, comburant, pulvérisateur, ouvrage.

[0011] D'une manière générale, on sait qu'il est possible d'analyser la stabilité d'une flamme diphasique (liquide et gaz) à l'aide de trois temps caractéristiques. Ces temps sont un temps chimique, un temps de vaporisation et un temps caractéristique du mélange. On peut trouver des définitions de ces termes dans l'article de D. Stepowski, A. Cessou et P. Goix ("*Flame stabilization and OH fluorescence mapping of the combustion structures in the near field of a spray jet*", Combustion and Flame, volume 99, page 516-522, année 1994).

[0012] Dans le cadre de la présente invention, deux paramètres sont définis, un paramètre de stabilité ("S") et un paramètre d'attachement ("A"). Ces nombres correspondent respectivement au rapport entre un temps de vaporisation et un temps de mélange et au rapport entre un temps chimique et un temps de mélange.

[0013] Il existe deux grandes catégories de pulvérisateur à combustible liquide. Pour chacune de ces deux catégories, on définit une vitesse équivalente $V_{\text{équivalente}}$ représentative de la vitesse moyenne du brouillard de goutte.

[0014] Pour les pulvérisateurs dits assistés, il est possible d'associer une vitesse de pulvérisation, notée ci-après, $V_{\text{pulvérisation}}$. Cette vitesse est la vitesse de l'écoulement gazeux qui assure la pulvérisation. Typi-

quement, les pulvérisateurs internes ont des vitesses de pulvérisation faibles (mini 50 m/s) et les pulvérisateurs externes ont des vitesses de pulvérisation élevées (maxi 250 m/s). La vitesse équivalente est alors reliée à la vitesse de pulvérisation par la relation :

$$V_{\text{équivalent}} = 0.5 \cdot V_{\text{pulvérisation}}$$

[0015] Dans le cas des pulvérisateurs dits mécaniques, la vitesse équivalente du brouillard en fonction du diamètre "d" (défini Fig. 1) et du débit de liquide (noté $\dot{m}$, en kg/s) est donné par la formule :

$$V_{\text{équivalent}} = 2,4 \cdot \dot{m} / (\rho \pi d^2)$$

[0016] Un ordre de grandeur typique pour les pulvérisateurs mécaniques est une vitesse équivalente de 50 m/s..

[0017] Il est possible d'introduire une composante tangentielle dans la vitesse d'injection du liquide ou dans la vitesse d'injection du gaz comburant ("swirl") ce qui tend à réduire la vitesse équivalente.

[0018] Selon l'invention, le procédé de combustion à l'aide d'un combustible liquide et d'un comburant gazeux comportant de 20% à 100% vol. d'oxygène dans lequel le combustible est injecté à l'aide d'un injecteur (2) de hauteur interne d placé à l'intérieur d'un ouvreau (1) de hauteur interne D à son extrémité correspondant à l'éjection du mélange gazeux vers la zone de chauffage d'une charge est caractérisé en ce que l'on maintient le coefficient S défini par la relation :

$$S = \frac{a_1 V_{\text{équivalent}} - a_2 L}{a_3 d (2 - e^{-L/10D})}$$

avec

$$\begin{aligned} a_1 &= 2.5 \cdot 10^{-11} \\ a_2 &= 2 \cdot 10^{-9} \\ a_3 &= 0.00875\gamma + 0.525 \end{aligned}$$

à une valeur inférieure ou égale à 1 pendant sensiblement toute la durée de la combustion, de manière à assurer la stabilité de la flamme,

[0019] L étant défini comme la distance entre l'extrémité de l'injecteur de combustible liquide et l'extrémité aval dans le sens d'écoulement des fluides de l'ouvreau (1),

$V_{\text{équivalent}}$ étant définie soit comme la vitesse équivalente représentative de la vitesse moyenne du brouillard de gouttes de combustible liquide dans le cas de pulvérisateurs mécaniques et étant égale à 2,4 m/ ($\rho \pi d^2$), soit une vitesse égale à 0,5 fois $V_{\text{pulvérisation}}$ dans les autres cas.

[0020] γ étant défini comme le pourcentage global

(volumique) en oxygène des gaz à la sortie de l'ouvreau (1). Dans le cas de brûleurs à flamme étagée ou injections séparées, on ne tiendra compte, pour le calcul de γ , que des gaz alimentant la zone primaire de la flamme ou entourant l'injection séparée de combustible.

[0021] De manière générale, une flamme stable peut être :

1. attachée au nez de l'injecteur,
2. détachée, mais stable dans l'ouvreau,
3. détachée à l'extérieur de l'ouvreau

[0022] La flamme détachée (cas 2 et 3) va se stabiliser à une certaine distance de l'injecteur. Si cette distance augmente, les risques de souffler la flamme augmentent également, mettant en cause l'intégrité de l'installation.

[0023] Le procédé selon l'invention, pour maintenir une flamme attachée au nez de l'injecteur ou détachée mais stable, sans risque que cette flamme soit soufflée est caractérisé en ce que le paramètre défini par la formule

$$A = \frac{\tau \cdot V_{\text{équivalent}}}{d (2 - e^{-L/10D})} \quad \text{avec } \tau = \frac{4.56}{(4\gamma - 50)^2}$$

est inférieur à A_{max} avec

$$A_{\text{max}} = 2 \cdot \frac{\min(D_{\text{in}}, D)}{d}$$

[0024] Afin d'obtenir pendant sensiblement toute la combustion une flamme attachée au nez de l'injecteur, on maintiendra le paramètre A à une valeur inférieure ou égale à 1.

[0025] Dans le cas où la flamme est utilisée dans un environnement chaud, c'est à dire un four de température $\geq 1100^\circ\text{C}$ environ, on pourra utiliser un système de combustion avec un coefficient A compris entre 1 et A_{max} .

[0026] L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples de réalisation suivant, donnés à titre non limitatif, conjointement avec les figures qui représentent :

[0027] La figure 1, une coupe verticale d'un système (ouvreau/pulvérisateur).

[0028] Les figures 2 à 7, différentes courbes définissant les zones de stabilité du brûleur.

[0029] Sur la figure 1, le pulvérisateur (2) est confiné dans l'ouvreau (1). La figure 1 représente aussi bien le cas d'une géométrie axysymétrique que le cas d'un ouvreau/pulvérisateur parallélepédique. Quatre longueurs géométriques sont définies de manière intrinsèque : d, L, D et D_{int} . Le diamètre "d" est mesuré à la sortie du pulvérisateur. La longueur "L" est la distance qui sépare le plan d'injection du pulvérisateur (2) et le plan de sortie de l'ouvreau (1). D_{int} et D sont res-

pectivement les distances caractéristiques en entrée et sortie d'ouveau (diamètre, pour une géométrie axysymétrique).

Exemple 1:

[0030] On réalise un dispositif de combustion comportant un injecteur de liquide combustible de diamètre $d=2,7\text{mm}$, dans un ouvrage sensiblement conique d'ouvrant dans le sens d'écoulement des fluides et ayant un diamètre d'ouverture avale D égale à 86mm . Pour injecter le liquide combustible, on utilise un dispositif de type "pulvérisation interne" tel que défini ci-avant. la vitesse de pulvérisation du fluide est de 50m/s ce qui donne une vitesse équivalente (telle que définie ci-avant) de 25m/s .

[0031] La figure 2 représente deux courbes de variation du coefficient S en fonction du paramètre $L/10D$, pour deux valeurs différentes du coefficient γ (respectivement 20% et 100%). Lorsqu'on fait varier la position de l'injecteur dans l'ouvrage, de telle manière que le rapport $L/10D$ varie entre 0 et $0,6$, le coefficient S conserve une valeur inférieure à $0,35$ ($\gamma=100\%$) et à $0,65$ ($\gamma=20\%$) respectivement et l'on vérifie en pratique la stabilité correspondante de la flamme.

Exemple 2:

[0032] Toutes conditions par ailleurs étant égales à celles de l'exemple 1, on réalise un système de combustion avec une injection de liquide combustible pour pulvérisation externe avec une vitesse de pulvérisation de liquide égale à 250m/s , soit une vitesse équivalente (définie ci-avant) d'environ 125m/s .

[0033] On trace les courbes $S=f(L/10D)$ (figure 3) pour $\gamma=20\%$ et $\gamma=100\%$ (comme précédemment) et l'on vérifie par l'expérience que la flamme n'est jamais stable par $\gamma=20\%$ et n'est stable qu'au delà d'une valeur $L/10D$ d'environ $0,55$ pour $\gamma=100\%$.

Exemple 3:

[0034] Dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, à l'aide d'un dispositif de pulvérisation mécanique et une vitesse équivalente de 50m/s , on obtient les résultats représentés sur la figure 4. Si pour $\gamma=100\%$, on ne remarque pas de problème de stabilité, par contre la flamme commence à devenir instable dès que $L/10D$ est inférieure à $0,2$.

Exemple 4:

[0035] Dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, on a fait varier le pourcentage en oxygène γ entre 20% et 100vol.

[0036] On constate (figure 5) que pour $L/10D=0$, la flamme reste attachée pour une valeur de γ comprise entre 100% et environ 88% et pour une valeur de $L/$

$10D=1$, jusqu'à une valeur d'environ 65% de γ . La flamme est détachée mais dans les limites acceptables de stabilité dans les deux cas.

[0037] On constate cependant que le système de combustion avec $L/10D=0$ n'est pas acceptable s'il fonctionne avec de l'air. Le dispositif décrit dans le présent exemple est particulièrement bien adapté à l'utilisation d'oxygène provenant d'un appareil à adsorption du type VSA (Vacuum Swing Adsorption) dont la pureté peut varier entre environ 88% d'oxygène jusqu'à $98\% \text{ O}_2$, le complément étant essentiellement de l'argon, avec un peu d'azote résiduel.

Exemple 5:

[0038] Cet exemple est réalisé dans les mêmes conditions que l'exemple 2. Dans cet exemple, on constate (figure 6) que la flamme n'est jamais attachée mais qu'elle reste dans une zone acceptable avec de l'air enrichi en oxygène (plus de 30% environ). Exemple 6:

[0039] Les conditions de réalisation de cet exemple sont similaires à celles de l'exemple 3 et les résultats sont représentés sur la figure 7.

[0040] D'autres variantes appartiennent clairement à l'homme de métier. Ainsi, de préférence on évitera de positionner l'injecteur de liquide combustible trop en retrait par rapport à l'extrémité avale de l'ouvrage, de manière à éviter que le jet de fines gouttelettes de combustible liquide viennent au contact direct de parois internes de l'ouvrage. De par la théorie des jets, on sait que l'angle du jet va être de l'ordre de 12° ce qui permet par simple calcul de préférer ainsi un rapport $L/10D < 0,6$.

Revendications

1. Système de combustion à l'aide d'un combustible liquide et d'un comburant gazeux comportant de 20% à 100% vol. d'oxygène dans lequel le combustible est injecté à l'aide d'un injecteur (2) de hauteur interne d placé à l'intérieur d'un ouvrage (1) de hauteur interne D à son extrémité correspondant à l'éjection du mélange gazeux vers la zone de chauffage d'une charge, caractérisé en ce que l'on maintient le coefficient S défini par la relation:

$$S = \frac{a_1 V_{\text{équivalent}} - a_2 L}{a_3 d (2 - e^{-L/10D})}$$

avec

$$\begin{aligned} a_1 &= 2,5 \cdot 10^{-11} \\ a_2 &= 2 \cdot 10^{-9} \\ a_3 &= 0,00875\gamma + 0,525 \end{aligned}$$

à une valeur inférieure ou égale à 1 pendant sensiblement toute la durée de la combustion, de manière-

re à assurer la stabilité de la flamme,

L étant défini comme la distance entre l'extrémité de l'injecteur de combustible liquide et l'extrémité avale dans le sens d'écoulement des fluides de l'ouvrage (1), 5

$V_{\text{équivalent}}$ étant définie soit comme la vitesse équivalente représentative de la vitesse moyenne du brouillard de gouttes de combustible liquide dans le cas de pulvérisateurs mécaniques et étant égale à $2,4 \text{ m}/(\rho\pi d^2)$, soit une vitesse égale à 0,5 fois $V_{\text{pulvérisation}}$ dans les autres cas. 10

γ étant défini comme le pourcentage global (volumique) en oxygène des gaz à la sortie de l'ouvrage (1). 15

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le paramètre défini par la formule :

$$A = \frac{\tau \cdot V_{\text{équivalent}}}{d (2 - e^{-L/10D})} \quad \text{avec } \tau = \frac{4.56}{(4\gamma - 50)^2}$$

est inférieur à A_{max} avec

$$A_{\text{max}} = 2 \cdot \frac{\min(D_{\text{in}}, D)}{d}$$

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que pour maintenir une flamme sensiblement attachée au nez de l'injecteur, on maintient $A \leq 1$. 30
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que $1 < A \leq A_{\text{max}}$ et en ce que la température du four est maintenue à une température $\geq 1100^\circ\text{C}$. 35

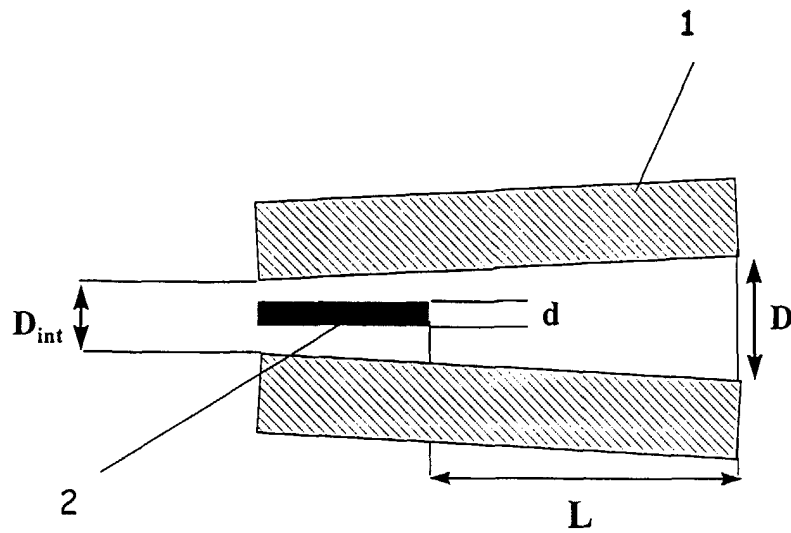


FIG 1

Vpulvérisation = 50 m/s
Véquivalent = 25 m/s

«pulvérisation interne»

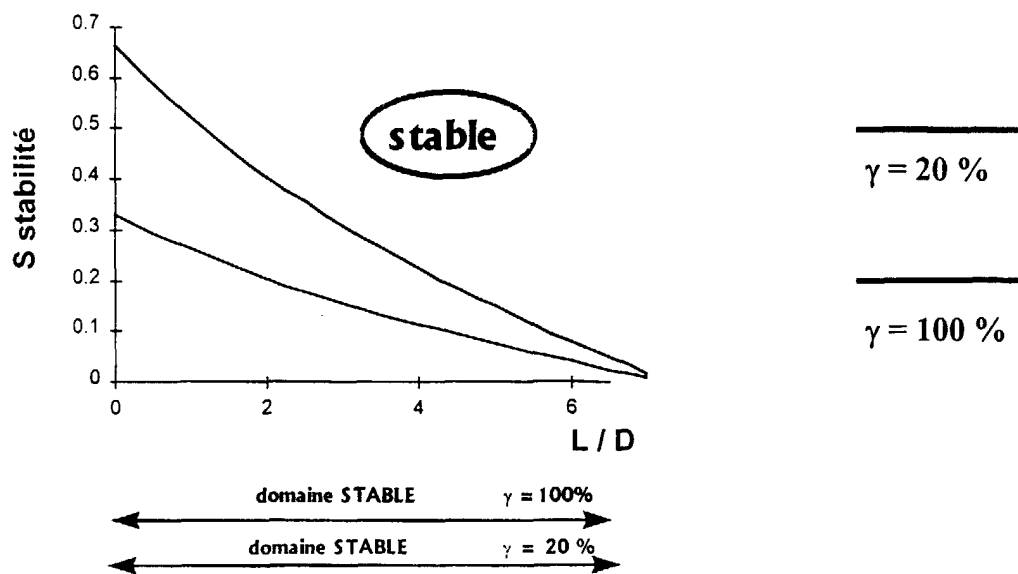


FIG. 2

Vpulvérisation = 250 m/s

Véquivalent = 125 m/s

«pulvérisation externe»

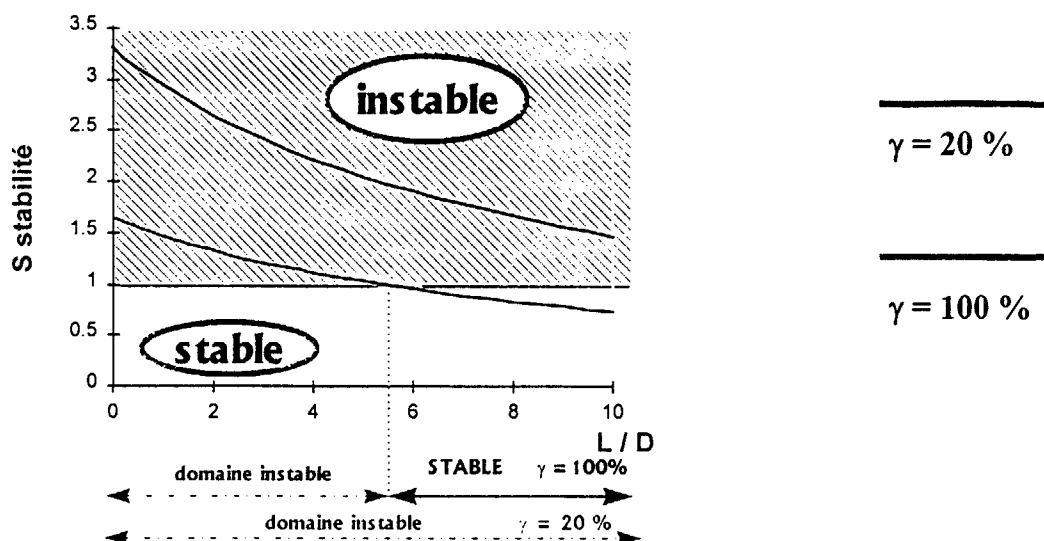


FIG. 3

Véquivalent = 50 m/s

«pulvérisation mécanique»

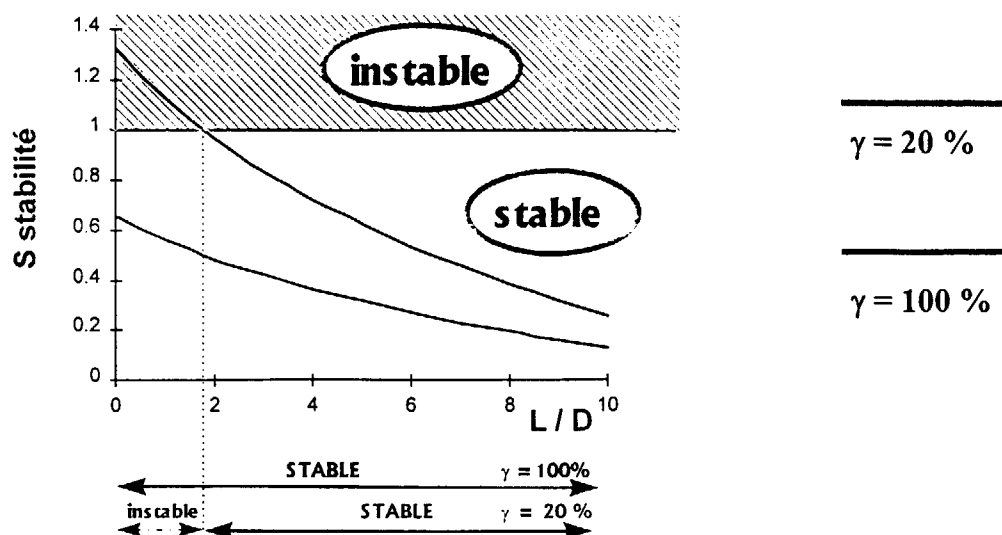


FIG. 4

$V_{\text{pulvérisation}} = 50 \text{ m/s}$

$V_{\text{équivalent}} = 25 \text{ m/s}$

«pulvérisation interne»

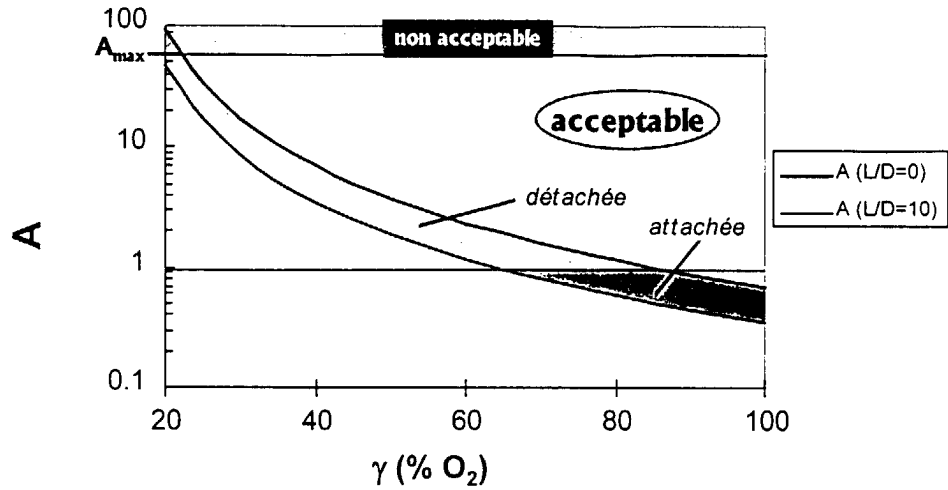


FIG. 5

$V_{\text{pulvérisation}} = 250 \text{ m/s}$

$V_{\text{équivalent}} = 125 \text{ m/s}$

«pulvérisation externe»

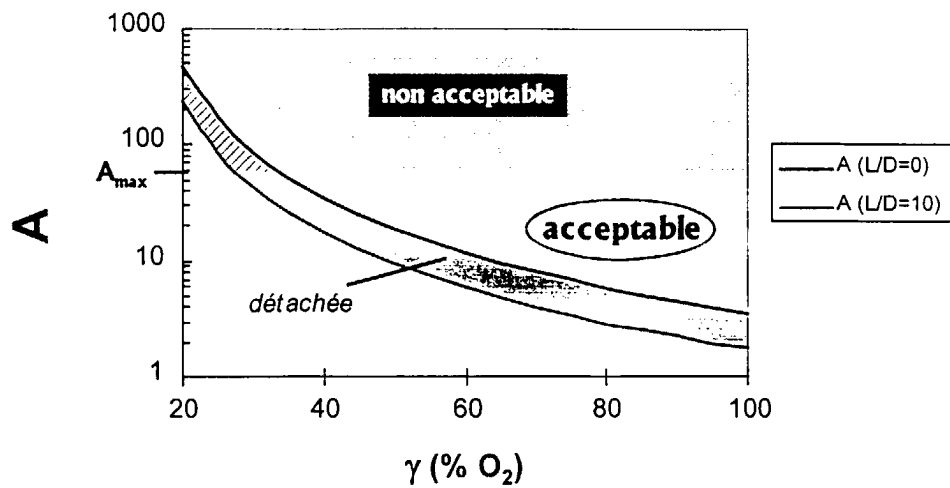


FIG. 6

Véquivalent = 50 m/s

«pulvérisation mécanique»

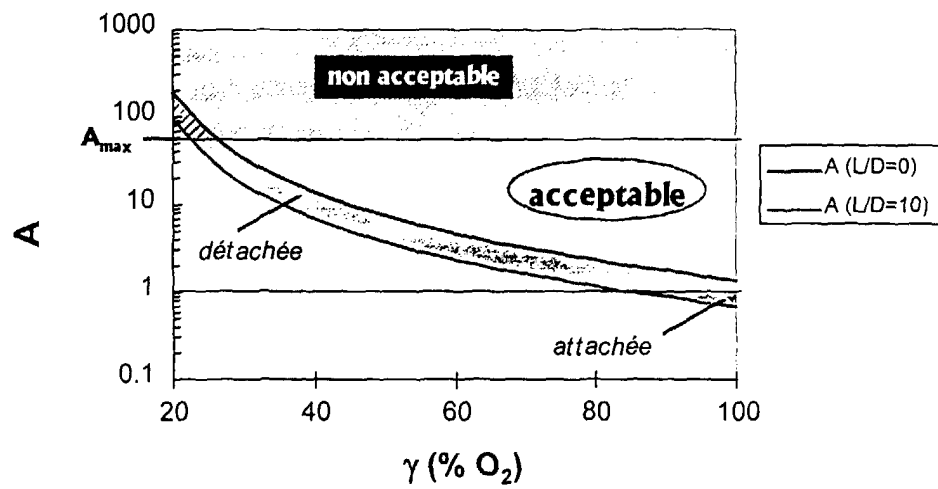


FIG. 7



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 2832

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CL7)
A	EP 0 614 044 A (AIR PROD & CHEM ; COMBUSTION TEC INC (US)) 7 septembre 1994 (1994-09-07) * le document en entier *	1	F23D11/00 F23M5/02 F23L7/00
A	US 5 199 866 A (JOSHI MAHENDRA L ET AL) 6 avril 1993 (1993-04-06) * colonne 8, ligne 33 - colonne 9, ligne 7; figure 1; tableau 2 *	1	
A	WO 97 06386 A (COMBUSTION TEC INC) 20 février 1997 (1997-02-20) * le document en entier *	1	
A	US 5 490 775 A (JOSHI MAHENDRA L ET AL) 13 février 1996 (1996-02-13) * le document en entier *	1	
A, D	J E BROADWELL ET AL.: "Blowout of turbulent diffusion flames" 1984, 20TH SYMPOSIUM (INTERNATIONAL) ON COMBUSTION THE COMBUSTION INSTITUTE, PITTSBURG XP002110038 * page 303 - page 310 *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL7) F23D F23M F23L
A, D	A LEFEBVRE: "Atomisation and sprays" 1898, TAYLOR & FRANCIS XP002110039 * page 136 - page 140 *		
A, D	D STEPOWSKI ET AL.: "Flame stabilisation and OH fluorescence mapping of the combustion structure in the near field of a spray jet" COMBUSTION AND FLAME, vol. 99, 1994, XP002110037 * page 516 - page 522 *		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14 février 2000	Examineur Coli, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antérie-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 2832

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
 Lesdits membres sont contenus au fichier Informatique de l'Office européen des brevets à la date du
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

14-02-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0614044 A	07-09-1994	US 5547368 A	20-08-1996
		BR 9400662 A	18-10-1994
		CA 2116172 A	02-09-1994
		CN 1095811 A	30-11-1994
		CZ 9400457 A	19-10-1994
		JP 7027305 A	27-01-1995
		PL 302385 A	05-09-1994
		SK 25094 A	07-09-1994
		ZA 9401373 A	28-08-1995
US 5199866 A	06-04-1993	CA 2092252 A,C	01-10-1993
		CZ 9300492 A	16-03-1994
		EP 0563793 A	06-10-1993
		JP 2588355 B	05-03-1997
		JP 6101820 A	12-04-1994
		KR 9709481 B	13-06-1997
		PL 298304 A	13-12-1993
WO 9706386 A	20-02-1997	US 5567141 A	22-10-1996
		AU 6686296 A	05-03-1997
		EP 0843796 A	27-05-1998
US 5490775 A	13-02-1996	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82