

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 052 465 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**15.11.2000 Patentblatt 2000/46**

(51) Int Cl. 7: **F25J 3/02, F25J 3/04**

(21) Anmeldenummer: **99112289.6**

(22) Anmeldetag: **25.06.1999**

(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: **12.05.1999 DE 19921949**

(71) Anmelder: **Linde Aktiengesellschaft  
65189 Wiesbaden (DE)**

(72) Erfinder: **Nohlen, Thomas, Dipl.-Ing.  
82041 Oberhaching (DE)**

(74) Vertreter: **Imhof, Dietmar  
Linde AG  
Zentrale Patentabteilung  
Dr.-Carl-von-Linde-Strasse 6-14  
82049 Höllriegelskreuth (DE)**

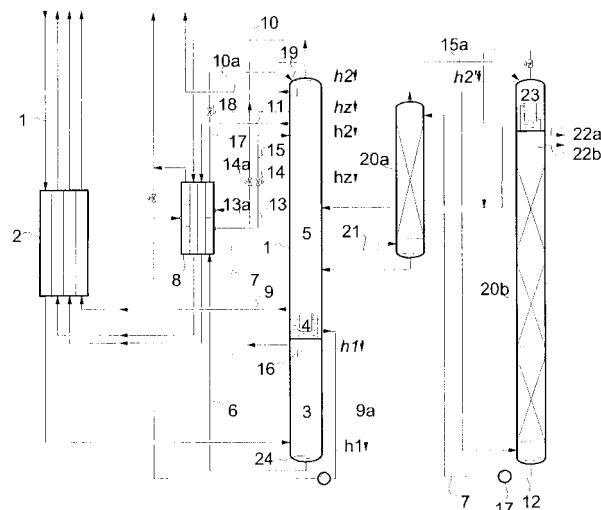
### (54) Verfahren und Vorrichtung zur Tieftemperaturzerlegung von Luft

(57) Das Verfahren und die Vorrichtung dienen zur Tieftemperaturzerlegung von Luft. Einsatzluft (1) wird in eine erste Rektifiziersäule (3) eingeleitet. Eine Überleitungsfraktion (6, 7) der Dichte  $\rho$  wird in flüssigem Zustand aus einem Reservoir (24, 16) innerhalb der ersten Rektifiziersäule (3) entnommen, entspannt (14, 14a, 18) und einem weiteren Verfahrensschritt (5, 23) zugeleitet. Der Flüssigkeitsspiegel in dem Reservoir (24, 16) steht dabei auf einem ersten Niveau  $h_1$  befindet und unter einem ersten Druck  $p_1$ . Die entspannte Überleitungsfraktion wird dem weiteren Verfahrensschritt (5, 23) auf einem zweiten, höheren Niveau  $h_2$  ( $h_2 > h_1$ ) und unter einem zweiten, niedrigeren Druck ( $p_2 < p_1$ ) zugeführt. Die Differenz der beiden Drücke  $\Delta p = p_1 - p_2$  ist kleiner als der durch eine Flüssigkeitssäule der Überleitungs-

fraktion zwischen dem ersten und dem zweiten Niveau erzeugten hydrostatischen Druck ( $p_{hydr} = \rho \cdot g \cdot [h_2 - h_1]$ ):

$$\Delta p = p_1 - p_2 < \rho \cdot g \cdot [h_2 - h_1] \\ (\text{g: Erdbeschleunigung}).$$

Die Entspannung (14, 14a, 18) wird so durchgeführt, daß die beim Entspannen entstehenden Gasblasen die Dichte der Überleitungsfraktion soweit verringern, daß die Druckdifferenz  $\Delta p$  ausreicht, um die Überleitungsfraktion dem weiteren Verfahrensschritt (5, 23) zuzuführen.



**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Tieftemperaturzerlegung von Luft gemäß dem Oberbegriff von Patentanspruch 1.

5 [0002] Einschlägige Luftzerlegungsverfahren und -vorrichtungen sind zum Beispiel in Hausen/Linde, Tieftemperaturtechnik, 2. Auflage 1985, Kapitel 4 (Seiten 281 bis 337) beschreiben. Die Erfindung betrifft insbesondere Zwei- oder Mehrsäulensysteme mit einer Drucksäule und mit einer über der Drucksäule angeordneten Niederdrucksäule und/oder einer angeordneten oder um ein Mehrsäulen-System mit weiteren Trennsäulen zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung. Die Drucksäule stellt in diesem Fall die "erste Rektifiziersäule" im Sinne der Erfindung dar; die Rektifikation in der Niederdrucksäule und/oder die Verdampfung im Kopfkondensator der Rohargonsäule ist der "weitere Verfahrensschritt". Die "Überleitungsfraktion" wird hier durch die Sumpfflüssigkeit oder eine Zwischenflüssigkeit der Drucksäule gebildet, die in die Niederdrucksäule oder in den Verdampfungsraum des Kopfkondensators der Rohargonsäule eingeleitet wird.

10 [0003] Die Erfindung betrifft insbesondere Doppelsäulenverfahren, wie sie in den Bildern 4.21, 4.23, 4.26, 4.28 und 4.34 im Kapitel 4.5 von Hausen/Linde dargestellt sind. Abweichend von den Beispielen in Hausen/Linde wird bei der 15 Erfindung der Stoffaustausch vorzugsweise in mindestens einer Trennsäule (z.B. Niederdruck und/oder Rohargonsäule) mindestens teilweise durch Füllkörper oder geordnete Packung bewirkt.

[0004] Die Überleitungsfraktion sammelt sich innerhalb der ersten Rektifiziersäule in einem Reservoir, das durch den Sumpf dieser Säule oder eine in der Säule befindliche Tasse gebildet wird. Der Flüssigkeitsspiegel in diesem Reservoir legt das "erste Niveau" h1 im Sinne der Erfindung fest. Aus diesem Reservoir wird die Überleitungsfraktion 20 in einen Behälter geleitet, in dem ein weiterer Verfahrensschritt durchgeführt wird, beispielsweise die Niederdrucksäule oder der Verdampfungsraum eines Kondensator-Verdampfers (z.B. Kopfkondensator der Rohargonsäule). Die Stelle der Zuspeisung zu diesem weiteren Verfahrensschritt definiert das "zweite, höhere Niveau" im Sinne der Erfindung.

[0005] Seit einigen Jahren setzt sich der Einsatz von druckverlustarmen Einbauten in Luftzerlegersäulen immer mehr 25 durch, da sie eine Reihe von Vorteilen aufweisen. Luftzerlegungsanlagen, bei denen Packungen im Niederdruckteil einer Doppelsäule eingesetzt werden, sind beispielsweise in EP 321163 A, WO 9319335, WO 9319336 oder EP 628777 A beschrieben.

[0006] Ein Nachteil der Verwendung von Packungen besteht darin, daß sich die Bauhöhe gegenüber Bodenkolonnen spürbar erhöht. In diesem Fall kann die im Patentanspruch angeführte Ungleichung gelten, das heißt, der Druckunterschied zwischen Druck- und Niederdrucksäule beziehungsweise zwischen Drucksäule und Verdampfungsraum des 30 Kopfkondensators der Rohargonsäule reicht nicht mehr aus, um den entsprechenden hydrostatischen Druck einer Flüssigkeitssäule der Überleitungsfraktion zu überwinden. Während diese Situation bei einigen Anlagen auch im Normalbetrieb unter Vollast auftreten kann, erscheint es häufig insbesondere bei speziellen Betriebsfällen, insbesondere bei einem Betrieb unter Unterlast, also mit einer geringeren Produkt- und Einsatzmenge als beim Vollastbetrieb.

[0007] Das Problem wurde bereits in EP 567360 A grundsätzlich erwähnt und durch die Einspeisung eines "Erleichterungsgases" stromabwärts des Ventils gelöst.

[0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das vorgenannte Verfahren und die entsprechende Vorrichtung weiter zu verbessern.

[0009] Diese Aufgabe wird durch das kennzeichnende Merkmal des Patentanspruchs 1 gelöst.

[0010] Im Rahmen der Erfindung hat es sich herausgestellt, daß es möglich ist das "Erleichterungsgas" im Sinne 40 der EP 567360 A unmittelbar aus der Überleitungsfraktion selbst zu gewinnen. Die Nachteile der in EP 567360 A beschriebenen Methode werden dabei vermieden, insbesondere sind bei der Überleitung von sauerstoffangereicherter Flüssigkeit aus der Drucksäule weder ein Verbrauch von Druckluft als "Erleichterungsgas" noch aufwendige zusätzliche Schritte zur Erzeugung von "Erleichterungsgas" aus der Überleitungsfraktion notwendig; auch eine zusätzliche Regelung entfällt.

[0011] Hierfür bedarf es einer Anordnung des Entspannungsventils auf einem geeigneten Zwischenniveau zwischen dem ersten und dem zweiten Niveau. Die konkrete Festlegung dieses Zwischenniveaus ist für jede spezielle Ausführung der Erfindung verschieden, kann aber mit Hilfe der Berechnungswerzeuge, die dem Fachmann zur Verfügung stehen, ohne weiteres ermittelt werden, wenn man die Höhe des Zwischenniveaus als Freiheitsgrad vorgibt. In typischen Fällen wird das Entspannungsventil auf einem Zwischenniveau von

50

$$h_z = h_1 + x \cdot (h_2 - h_1),$$

wobei x 30 bis 80 %, vorzugsweise 40 bis 70 %, beträgt.

[0012] Diese Auslegung muß für einen bestimmten Betriebsfall vorgenommen werden, zum Beispiel für das Anfahren der Anlage. In einem anderen Beispiel wird die Anordnung des Entspannungsventils für den Unterlastfall im stationären Betrieb der Anlage ausgelegt; dann müssen unter Umständen zusätzliche Mittel zum Transport der Überleitungsflüssigkeit zum "weiteren Verfahrensschritt" während des Anfahrens der Anlage vorgesehen sein; dabei können übliche

Methoden zum Transport von Flüssigkeit (mechanische Pumpe, Eindüsen von externem Gas usw.) eingesetzt werden, alternativ oder zusätzlich kann das Druckniveau in der ersten Rektifiziersäule beim Anfahren erhöhte werden.

[0013] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es günstig, wenn die Überleitungsfraktion vor dem Entspannen durch indirekten Wärmeaustausch unterkühlt wird. Dadurch wird die Bildung eines Zweiphasengemischs stromaufwärts des Entspannens ganz oder teilweise vermieden werden, so daß erst beim Entspannen die erfindungsgemäße gezielte Dampfblasenbildung erfolgt. Die Unterkühlung erfolgt in der Regel in der Nähe des ersten Niveaus.

[0014] Vorzugsweise wird gerade so stark unterkühlt, daß die Überleitungsfraktion unmittelbar stromaufwärts des Entspannens vollständig oder im wesentlichen vollständig in flüssiger Form vorliegt, aber nicht mehr unterkühlt ist.

[0015] Bei der Auslegung einer Anlage wird dies praktisch so durchgeführt, daß zunächst die Unterkühlung festgelegt wird. Das Maß der Unterkühlung der Überleitungsfraktion wird in der Regel unabhängig vom Flüssigkeitstransportvorgang bestimmt und ist von anderen Kriterien bestimmt, beispielsweise dem Bestreben, relativ wenig Flashgas beim Einspeisen in den zweiten Behälter zu erzeugen. Der Entspannungsvorgang, insbesondere die Anordnung des Entspannungsventils, wird anschließend so bestimmt, daß bei der vorgegebenen Unterkühlung die Überleitungsfraktion unmittelbar vor dem Entspannen gerade noch im einphasigen flüssigen Zustand vorliegt und weder eine nennenswerte Unterkühlung noch Dampfblasen in nennenswertem Umfang vorliegen.

[0016] Die Erfindung betrifft außerdem eine Vorrichtung zur Tieftemperaturzerlegung von Luft gemäß den Patentansprüchen 4 bis 6.

[0017] Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden im folgenden anhand eines in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbeispiel näher erläutert. In dem Ausführungsbeispiel ist sowohl die Überleitung von Drucksäulen-Sumpflüssigkeit und Drucksäulen-Stickstoff in die Niederdrucksäule als auch die Argongewinnung mit Überführung der Drucksäulen-Sumpflüssigkeit in den Kopfkondensator einer Rohargonsäule gezeigt.

[0018] Bei dem in dem Schema dargestellten Verfahren wird gereinigte Luft 1 unter einem Druck von 4 bis 20 bar, vorzugsweise 5 bis 12 bar in einem Wärmetauscher 2 gegen Produktströme auf etwa Taupunkt abgekühlt und in die Drucksäule 3 einer zweistufigen Rektifiziereinrichtung eingespeist. Die Drucksäule 3 steht über einen gemeinsamen Kondensator-Verdampfer 4 in Wärmeaustauschbeziehung mit einer Niederdrucksäule 5.

[0019] Sumpflüssigkeit 6 und Stickstoff 7 werden aus der Drucksäule 3 abgezogen, in einem Gegenströmer 8 unterkühlt und mindestens teilweise in die Niederdrucksäule 5 eingedrosselt. Aus der Niederdrucksäule werden Sauerstoff 9, Stickstoff 10 und unreiner Stickstoff 11 gasförmig entnommen. Die Produkte können auch mindestens teilweise flüssig entnommen werden (Sauerstoff 9a, Stickstoff 10a).

[0020] In der Drucksäule bildet der Sumpf ein Reservoir 24 für die vom untersten Stoffaustauschabschnitt ablaufende Kolonnenflüssigkeit. Die Sumpflüssigkeit, die sich in diesem Reservoir sammelt bildet die Überleitungsfraktion im Sinne der Erfindung. Das "erste Niveau" h1 ist durch den Flüssigkeitsspiegel im Sumpf der Drucksäule bestimmt. Die Überleitungsfraktion 6 wird in dem Gegenströmer 8 unterkühlt. Die unterkühlte Überleitungsfraktion strömt zu einem ersten Teil 13 einem Entspannungsventil 14 zu, das auf dem Niveau hz angeordnet ist. Beim Entspannen 14 wird soviel Dampf erzeugt, daß der verbleibende Druckunterschied ausreicht, um die Überleitungsfraktion als Zweiphasengemisch 15 in die Niederdrucksäule zu drücken, und zwar auf dem "zweiten Niveau" h2. In einem konkreten Zahlenbeispiel gilt:

$$h1 = 3100 \text{ mm}$$

$$h2 = 22100 \text{ mm}$$

$$hz = 46100 \text{ mm}$$

[0021] Die erfindungsgemäß Methode der Überführung einer Flüssigkeit kann genauso auf den flüssigen Stickstoff 7 vom Kopf der Drucksäule als (weitere) "Überleitungsfraktion" angewandt werden. Das "erste Niveau" wird dabei durch den Flüssigkeitsspiegel innerhalb der Tasse 16 gebildet, in der die von Hauptkondensator 4 kommende Flüssigkeit aufgefangen wird. Unterkühlt wird wiederum im Gegenströmer 8. Der unterkühlte Stickstoff 17 fließt zu einem Entspannungsventil 18, das auf einem Zwischeniveau hz' angeordnet ist und schließlich weiter zu der Einspeisestelle 19 ("zweites Niveau" h2') am Kopf der Niederdrucksäule.

[0022] Wird zusätzlich Argon gewonnen, wie es in der Zeichnung dargestellt ist, kann die Erfindung auch auf den Transport einer flüssigen Überleitungsfraktion in den Verdampfungsraum des Kopfkondensators einer Rohargonsäule angewandt werden. Die Rohargonsäule wird in dem Beispiel durch zwei Abschnitte 20a, 20b gebildet, deren Funktion im europäischen Patent EP 628777 B1 und in dem korrespondierenden US-Patent US 5426946 ausführlich beschrieben ist. Die Erfindung kann bei jeder bekannten Art der Rohargongewinnung eingesetzt werden, bei der eine argonhaltige Sauerstofffraktion 21 aus der Niederdrucksäule 5 in eine Rohargonsäule eingeleitet wird, wobei im oberen Bereich der Rohargonsäule ein an Sauerstoff abgereichertes Argonprodukt 22a, 22b in gasförmigem und/oder flüssigem Zustand anfällt.

[0023] Die weitere Überleitungsfraktion wird in dem in der Zeichnung dargestellten Beispiel durch einen Teil 13a der unterkühlten Sumpflüssigkeit 6 aus der Drucksäule 5 gebildet. Sie wird in einem Entspannungsventil 14a entspannt,

das auf einem Zwischenniveau angeordnet ist. Dieses Zwischenniveau liegt in dem Beispiel auf derselben oder etwa derselben Höhe wie das Zwischenniveau hz. Die in 14a entspannte Überleitungsfraktion 15a von Sumpf 12 der Drucksäule 3 wird auf einem "zweiten Niveau" h2" in den Verdampfungsraum 23 des Kopfkondensators der Rohargonsäule eingeführt.

5

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Tieftemperaturzerlegung von Luft, bei dem Einsatzluft (1) in eine erste Rektifiziersäule (3) eingeleitet wird und eine Überleitungsfraktion (6, 7) der Dichte  $\rho$  in flüssigem Zustand aus einem Reservoir (24, 16) innerhalb der ersten Rektifiziersäule (3) entnommen, entspannt (14, 14a, 18) und einem weiteren Verfahrensschritt (5, 23) zugeleitet wird, wobei

- 15 • sich der Flüssigkeitsspiegel in dem Reservoir (24, 16) auf einem ersten Niveau h1 befindet und unter einem ersten Druck  $p_1$  steht,
- die entspannte Überleitungsfraktion dem weiteren Verfahrensschritt (5, 23) auf einem zweiten, höheren Niveau h2 ( $h_2 > h_1$ ) und unter einem zweiten, niedrigeren Druck ( $p_2 < p_1$ ) zugeführt wird,
- die Differenz der beiden Drücke  $\Delta p = p_1 - p_2$  kleiner ist als der durch eine Flüssigkeitssäule der Überleitungsfraktion zwischen dem ersten und dem zweiten Niveau erzeugten hydrostatischen Druck ( $p_{hydr} = \rho \cdot g \cdot [h_2 - h_1]$ )

20

$$\Delta p = p_1 - p_2 < \rho \cdot g \cdot [h_2 - h_1] \quad (g: \text{Erdbeschleunigung}),$$

25 **dadurch gekennzeichnet**, daß die Entspannung (14, 14a, 18) so durchgeführt wird, daß die beim Entspannen entstehenden Gasblasen die Dichte der Überleitungsfraktion soweit verringern, daß die Druckdifferenz  $\Delta p$  ausreicht, um die Überleitungsfraktion dem weiteren Verfahrensschritt (5, 23) zuzuführen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Überleitungsfraktion (6, 7) vor dem Entspannen (14, 14a, 18) durch indirekten Wärmeaustausch (8) unterkühlt wird.

30

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Unterkühlung (8) so durchgeführt wird, daß die Überleitungsfraktion (13, 13a, 17) unmittelbar stromaufwärts des Entspannens (14, 14a, 18) vollständig oder im wesentlichen vollständig in flüssiger Form vorliegt.

35

4. Vorrichtung zur Tieftemperaturzerlegung von Luft, die für mindestens einen Betriebsfall ausgelegt ist und eine erste Rektifiziersäule (3) mit einem Reservoir (24, 16) für eine flüssige Überleitungsfraktion und eine Flüssigkeitsleitung (6 - 13 - 15, 6 - 13a - 15a, 7 - 17 - 19) aufweist, die auf mit dem Reservoir (24, 16) in der ersten Rektifiziersäule (3) und mit einem weiteren Behälter (5, 23) verbunden ist und zwischen diesen Verbindungen ein Entspannungsventil (14, 14a, 18) aufweist, wobei

40

- in dem Betriebsfall sich der Flüssigkeitsspiegel in dem Reservoir (24, 16) auf einem ersten Niveau h1 befindet und unter einem ersten Druck  $p_1$  steht,
- in dem weiteren Behälter (5, 23) an der die Stelle der Verbindung zwischen Flüssigkeitsleitung (15, 15a, 19) und weiterem Behälter (5, 23) in dem Betriebsfall ein zweiter Druck ( $p_2$ ) herrscht,
- 45 • die Stelle der Verbindung zwischen Flüssigkeitsleitung (15, 15a, 19) und weiterem Behälter (5, 23) auf einem zweiten, höheren Niveau h2 ( $h_2 > h_1$ ) angeordnet ist,
- die Differenz der beiden Drücke  $\Delta p = p_1 - p_2$  in dem Betriebsfall kleiner ist als der durch eine Flüssigkeitssäule der Überleitungsfraktion zwischen dem ersten und dem zweiten Niveau erzeugten hydrostatischen Druck ( $p_{hydr} = \rho \cdot g \cdot [h_2 - h_1]$ ) ist:

50

$$\Delta p = p_1 - p_2 < \rho \cdot g \cdot [h_2 - h_1] \quad g: \text{Erdbeschleunigung}.$$

55 **dadurch gekennzeichnet**, daß das Entspannungsventil (14, 14a, 18) so angeordnet ist, daß in dem Betriebsfall die beim Entspannen entstehenden Gasblasen den beim Entspannen die Dichte der Überleitungsfraktion soweit verringern, daß die Druckdifferenz  $\Delta p$  ausreicht, um die Überleitungsfraktion in dem weiteren Behälter (5, 23) zuzuführen.

**EP 1 052 465 A1**

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, **gekennzeichnet durch** einen Wärmetauscher (8) zur Abkühlung der Überleitungsfraktion durch indirekten Wärmeaustausch, der in der Flüssigkeitsleitung (6 - 13 - 15, 6 - 13a - 15a, 7 - 17 - 19) stromaufwärts des Entspannungsventils (14, 14a, 18) angeordnet ist.
- 5      6. Vorrichtung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wärmetauscher (8) so angeordnet ist, daß in dem Betriebsfall die Überleitungsfraktion unmittelbar stromaufwärts des Entspannungsventils (14, 14a, 18) vollständig oder im wesentlichen vollständig in flüssiger Form vorliegt.

10

15

20

25

30

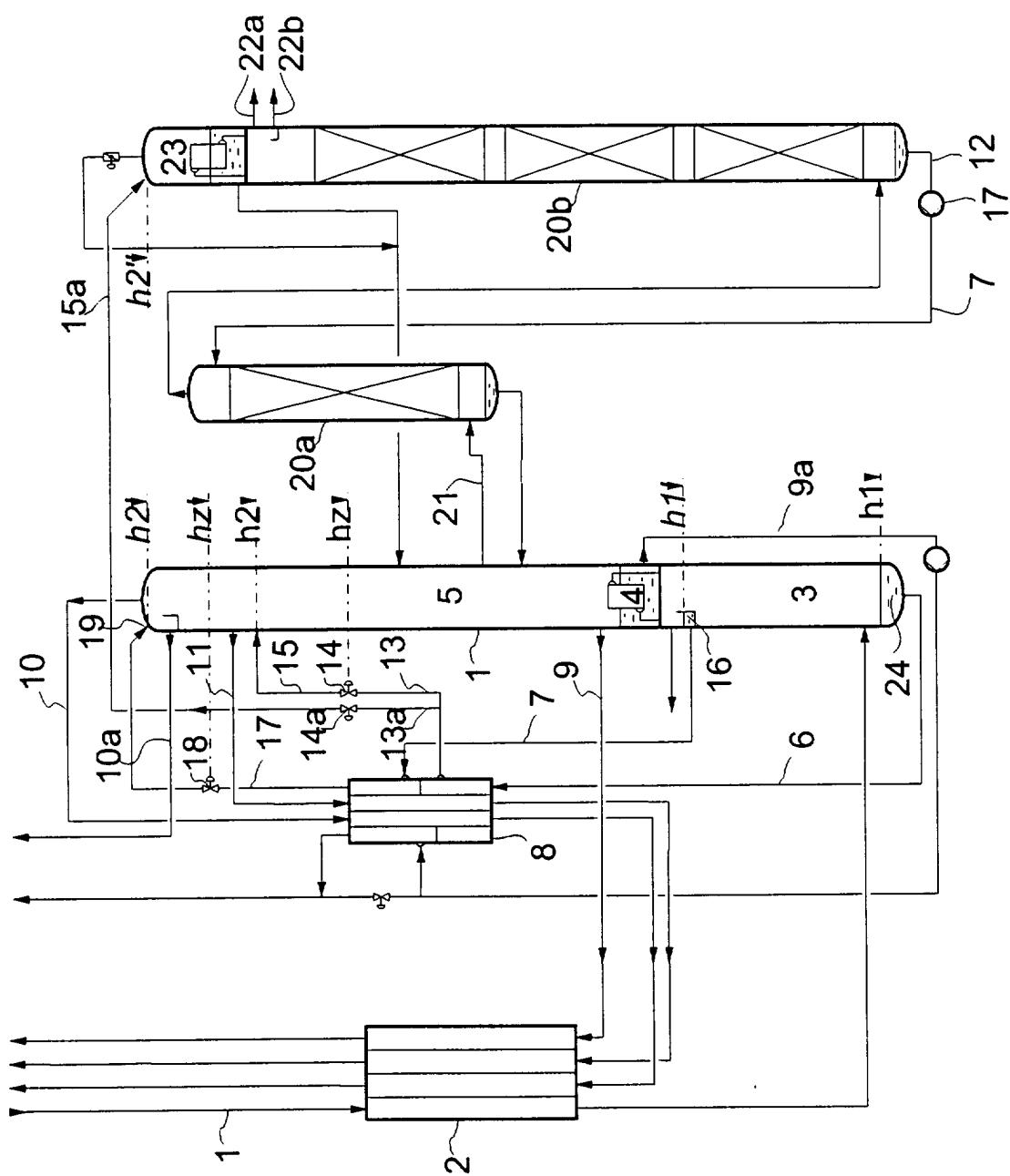
35

40

45

50

55





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 11 2289

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)		
D, A	EP 0 567 360 A (AIR LIQUIDE) 27. Oktober 1993 (1993-10-27) * Spalte 1, Zeile 34 – Zeile 45; Ansprüche; Abbildungen *	1-6	F25J3/02 F25J3/04		
A	EP 0 798 523 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 1. Oktober 1997 (1997-10-01) * das ganze Dokument *	1-6			
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px;">RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">F25J</td> </tr> </table>				RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)	F25J
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)					
F25J					
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	7. Februar 2000	Lapeyrere, J			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie übereinstimmendes Dokument			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 2289

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.

07-02-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0567360 A	27-10-1993	FR 2689223 A CA 2092139 A CN 1076775 A DE 69302619 D DE 69302619 T ES 2086895 T JP 6018162 A US 5337569 A	01-10-1993 25-09-1993 29-09-1993 20-06-1996 26-09-1996 01-07-1996 25-01-1994 16-08-1994
EP 0798523 A	01-10-1997	US 5406800 A BR 9502566 A CA 2150284 A,C CN 1122440 A DE 69501287 D DE 69501287 T EP 0684436 A ES 2110800 T JP 7332845 A	18-04-1995 05-03-1996 28-11-1995 15-05-1996 05-02-1998 09-07-1998 29-11-1995 16-02-1998 22-12-1995