

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

**2 880 409**

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

②1 N° d'enregistrement national :

**04 53286**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : F 23 D 11/10 (2006.01), F 23 N 5/00, 1/08

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②2 Date de dépôt : 31.12.04.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 07.07.06 Bulletin 06/27.

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) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME  
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCE-  
DES GEORGES CLAUDE — FR.

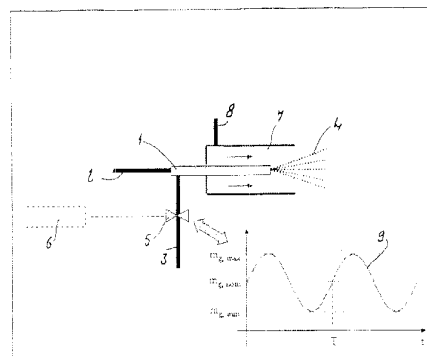
⑦2 Inventeur(s) : LEROUX BERTRAND, RECOURT  
PATRICK et TSIAVA REMI.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 PROCÉDE DE COMBUSTION D'UN COMBUSTIBLE LIQUIDE PAR ATOMISATION A VITESSE VARIABLE.

⑤7 La présente invention se rapporte à un procédé de  
combustion d'un combustible liquide comprenant les étapes  
visant à produire un spray (4) du combustible liquide par in-  
jection d'un gaz d'atomisation au contact du combustible li-  
quide, puis mettre le spray ainsi produit en contact avec un  
comburant (7) de manière à procéder à la combustion du  
spray, ledit procédé étant caractérisé en ce que le gaz d'ato-  
misation est injecté avec une vitesse variable.



FR 2 880 409 - A1



La présente invention se rapporte à un procédé de combustion d'un combustible liquide.

Lors de la mise en place d'un système de combustion pour four industriel par exemple, une des préoccupations majeures est de diminuer au maximum les rejets de polluants atmosphériques de manière à répondre aux normes environnementales en vigueur, tout en respectant les besoins du procédé chauffé en terme de transferts thermiques. Les oxydes d'azote NOx sont l'un des polluants les plus visés par les normes environnementales, et la minimisation de leur émission constitue un problème technique majeur. Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour limiter les émissions de NOx, à savoir des mesures de type primaire visant à réduire la formation des NOx lors de la combustion elle-même, et des mesures de type secondaire visant à éliminer les NOx des effluents post-combustion. Il convient de noter que les mesures de type secondaires nécessitent généralement la mise en place de moyens extrêmement coûteux, et ce d'autant plus que le taux de NOx rejetés à atteindre est faible. Les mesures primaires visent principalement à réduire la formation de monoxyde d'azote NO, constituant majoritaire des NOx, dont le principal mécanisme de formation est un mécanisme thermique radicalaire dépendant principalement des pressions partielles d'oxygène et d'azote, de la température du milieu et du temps de séjour des réactifs en zone de combustion. Le cas de l'oxycombustion, c'est-à-dire une combustion dans laquelle le comburant est l'oxygène, est donc particulièrement problématique, ce type de combustion étant très répandue dans l'industrie. Selon le mécanisme thermique proposé par Zel'dovich en 1947, la vitesse de formation du NO s'écrit :

$$\frac{d[NO]_{th}}{dt} \approx k \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [O_2]^{1/2} [N_2],$$

avec  $k$  une constante d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $E_a$  l'énergie d'activation de la réaction,  $T$  la température locale,  $[O_2]$  et  $[N_2]$  étant les concentrations locales en oxygène et azote. Pour minimiser la vitesse de formation de NO et, par conséquent, la quantité de NO formé, il est connu de diminuer les concentrations locales en azote en utilisant comme comburant de l'air enrichi en oxygène, voire de l'oxygène pur. Cependant, la présence d'azote ne peut être totalement exclue du procédé de combustion, celui-ci pouvant être également introduit dans le milieu par des infiltrations d'air ou par le combustible lui-même. De plus, les températures atteintes par certains procédés peuvent conduire à une formation non négligeable de NO, malgré une faible concentration d'azote dans le milieu.

Des solutions supplémentaires ont donc été développées et notamment des solutions consistant à diluer les réactifs, principalement l'oxydant, avec un gaz peu réactif tel que du CO<sub>2</sub> ou en permettant la recirculation des gaz d'échappement dans la zone de

combustion, par exemple. La recirculation des gaz d'échappement est plus précisément mise en œuvre en injectant la majorité du comburant à une distance relativement importante du combustible, une faible quantité de comburant étant toutefois injectée à proximité de ce dernier pour assurer notamment la stabilisation de la flamme. Ce concept  
5 de forte séparation des jets de combustible et de comburant est toutefois limité à une combustion air / combustible gazeux.

Les brevets EP 0 524 880 et US 5 522 721 décrivent un autre procédé de réduction des NOx appelé combustion oscillante. Un tel procédé consiste à faire osciller la vitesse du comburant ou de combustible de manière à ce que la stœchiométrie des réactifs  
10 s'écarte de 1, conduisant ainsi à une diminution de la température de flamme et donc à une réduction de la formation des NOx. De plus, la fréquence, l'amplitude et les phases d'oscillation peuvent être réglées de manière à également limiter la formation de monoxyde de carbone. Il convient toutefois de noter que les procédés de combustion oscillante concernent la combustion d'un combustible gazeux et ne sont pas directement  
15 applicables à la combustion d'un combustible liquide.

En effet, en combustion diphasique, il est tout d'abord nécessaire de procéder à l'atomisation du combustible liquide au moyen d'un gaz d'atomisation injecté de manière à déstabiliser le flux de combustible liquide et former un spray de combustible présentant une surface de contact accrue avec le comburant, favorisant ainsi la combustion. Il est  
20 ensuite nécessaire que les gouttes de combustible liquide ainsi formées s'évaporent avant que celui-ci ne brûle avec le comburant. Le mélange des réactifs dépend par conséquent des caractéristiques du spray de combustible, notamment de la taille des gouttes de combustible formées. Il a été constaté que l'application des principes de combustion oscillante précédemment décrits pour des combustibles gazeux ne conduit  
25 pas à des résultats satisfaisants dans le cas d'un combustible liquide l'oscillation du débit de comburant nécessitant la mise en place de dispositifs extrêmement coûteux et relativement peu efficaces tandis que la mise en place d'une oscillation du débit de combustible liquide ne permet pas un contrôle suffisamment précis du spray formé.

La présente invention a pour but de remédier aux inconvénients précédemment  
30 évoqués, et plus particulièrement de permettre l'application du principe de combustion oscillante à un combustible liquide, et consiste pour cela en un procédé de combustion d'un combustible liquide comprenant les étapes visant à produire un spray du combustible liquide par injection d'un gaz d'atomisation au contact du combustible liquide, puis mettre le spray ainsi produit en contact avec un comburant de manière à procéder à la  
35 combustion du spray, ledit procédé étant caractérisé en ce que le gaz d'atomisation est injecté avec une vitesse variable. Le terme vitesse variable doit être compris comme signifiant que la vitesse à laquelle le gaz d'atomisation est injecté oscille entre deux

valeurs extrêmes de manière régulière au cours du temps. La courbe de la vitesse d'injection en fonction du temps peut présenter un profil sinusoïdal ou en créneaux, par exemple. Ainsi, en faisant varier la vitesse du gaz d'atomisation, le spray résultant présente des caractéristiques physiques variables, notamment en termes de taille des gouttes formées, et par conséquent des propriétés de combustion également modifiées.

5 Plus précisément, l'augmentation de la vitesse du gaz d'atomisation assure la formation d'un spray de combustible présentant une taille de gouttes plus faible, et donc une meilleure combustion, tandis que la diminution de la vitesse du gaz d'atomisation entraînera la formation d'un spray présentant une taille de gouttes plus importante, et

10 donc une combustion moins efficace. De cette manière, il est possible de contrôler les propriétés physiques du spray de combustible de manière à faire varier les conditions locales de combustion, notamment la longueur de flamme, et donc influencer sur les conditions de formation des NOx. En effet, la variation de la longueur de flamme permet d'augmenter la surface de transfert à la charge chauffée en évitant de créer des zones de

15 haute température, génératrices de NOx. Avantagusement, le gaz d'atomisation est injecté à une vitesse variant autour d'une valeur nominale de vitesse pour laquelle la combustion du combustible est complète. Plus précisément, la vitesse nominale du gaz d'atomisation est déterminée pour un débit de combustible liquide donné. Ainsi, la variation de la vitesse du gaz d'atomisation autour d'une valeur nominale assurant une

20 combustion complète permet d'optimiser la consommation de combustible et de faire varier les propriétés de combustion autour de cette valeur optimale. Pour une géométrie de brûleur donnée, la vitesse du combustible se déduit de la puissance requise et du pouvoir calorifique inférieur (PCI) du gaz. La vitesse nominale du gaz d'atomisation est généralement choisie de manière à ce que le débit massique du gaz d'atomisation soit

25 égal à 0,3 fois le débit massique du combustible. Préférentiellement, le gaz d'atomisation est injecté à une vitesse maximale inférieure à 1,2 fois la valeur nominale de vitesse du gaz d'atomisation. Ainsi, les risques de décrochement de la flamme sont réduits. Préférentiellement encore, le gaz d'atomisation est injecté à une vitesse minimale supérieure à 0,7 fois la valeur nominale de vitesse du gaz d'atomisation. Ainsi, les risques

30 d'une mauvaise combustion sont réduits. De manière avantageuse le gaz d'atomisation est injecté avec une vitesse dont la fréquence de variation est comprise entre 0,1 et 10 Hz. De manière préférentielle, la variation de la vitesse d'injection du gaz d'atomisation est obtenue par pilotage d'une vanne de régulation de débit.

Selon une variante de réalisation, le combustible liquide est pulsé avec une vitesse

35 variable. En effet, la variation du débit de combustible liquide associée à une variation du gaz d'atomisation permet de mieux contrôler les caractéristiques physiques du spray de combustible liquide. Avantagusement, le combustible liquide est pulsé avec une vitesse

variant en phase avec la vitesse d'injection du gaz d'atomisation. L'objectif de cette double variation est de maintenir une taille de gouttes du spray de combustible sensiblement constante. La quantité de combustible liquide délivré s'en trouve néanmoins modifiée, ce qui affecte la stœchiométrie de la combustion en plus de la longueur de  
5 flamme. Dans le cas d'une variation autour d'une valeur nominale pour laquelle la combustion est complète et répond au besoin du procédé chauffé, ces conditions seront maintenues lors des variations. De manière préférentielle, la variation de vitesse du combustible liquide est obtenue par pilotage d'une vanne de régulation de débit.

La mise en œuvre de l'invention sera mieux comprise à l'aide de la description  
10 détaillée qui est exposée ci-dessous en regard du dessin annexé dans lequel :

- la figure 1 est une représentation schématique d'un procédé selon un premier mode de réalisation de l'invention dans lequel la vitesse du gaz d'atomisation varie au cours de la combustion.

- la figure 2 est une courbe de représentation de la variation de la longueur de  
15 flamme en fonction du débit du gaz d'atomisation dans le procédé de la figure 1.

- la figure 3 est une représentation schématique d'un procédé selon un deuxième mode de réalisation dans lequel la vitesse du combustible liquide varie en phase avec la vitesse du gaz d'atomisation au cours de la combustion.

- la figure 4 est une courbe de représentation de la variation de longueur de flamme  
20 en fonction du débit de combustible liquide dans le procédé de la figure 3.

Un procédé de combustion, tel que représenté sur la figure 1, met en œuvre un atomiseur 1 à pulvérisation avec mélange externe (également appelé atomiseur assisté). Cet atomiseur 1 comprend une alimentation en combustible liquide 2 et une alimentation en gaz d'atomisation 3 et délivre un spray 4 de combustible liquide. Plus précisément,  
25 l'alimentation en gaz d'atomisation 3 est équipée d'une vanne de régulation 5 pilotée par un contrôleur 6 et apte à modifier le débit, et par conséquent la vitesse, du gaz d'atomisation. Ce spray 4 est ensuite mis en contact avec de l'oxygène 7 amené par une alimentation en comburant 8 pour procéder à la combustion du combustible. Initialement,  
30 combustion complète pour un débit de combustible liquide donné. Ce débit nominal  $m_{g\ nom}$  du gaz d'atomisation correspond à une vitesse nominale  $U_{g\ nom}$ . Pour ces valeurs, la flamme issue de la combustion possède une longueur de flamme nominale  $L_{f\ nom}$ . Lors de la mise en œuvre du procédé selon l'invention, le contrôleur 6 commande la vanne de régulation 5, de manière à ce que la variation de débit du gaz d'atomisation en fonction du  
35 temps présente une allure sinusoïdale de période T représentée sur la courbe 9, le débit oscillant entre une valeur de débit maximum  $m_{g\ max}$  et une valeur de débit minimal  $m_{g\ min}$ , correspondant respectivement à des vitesses  $U_{g\ max}$  et  $U_{g\ min}$  du gaz d'atomisation. Le débit

$m_f$ , et par conséquent la vitesse  $U_f$ , du combustible liquide sont supposés constants. Lors de l'oscillation du débit de gaz d'atomisation, la longueur de flamme varie en conséquence entre une valeur  $L_{f \max}$  et une valeur  $L_{f \min}$ . La variation de longueur de flamme augmente la surface des transferts thermiques et évite la formation de zones hautes températures. Il convient cependant de s'assurer de la stabilité de la flamme et de la qualité de la combustion lors de la variation du débit du gaz d'atomisation. Afin d'éviter le décrochement de la flamme et son extinction et d'assurer une vaporisation suffisante des gouttes de combustible, on fait osciller la vitesse du gaz d'atomisation entre une borne inférieure  $U_{g \min}$  fixée à 0,7 fois la vitesse nominale et une borne supérieure  $U_{g \max}$  fixée à 1,2 fois la vitesse nominale. La vanne est actionnée par le contrôleur 6 de manière à modifier le débit entre les valeurs  $m_{g \min}$  et  $m_{g \max}$  correspondantes. La variation du débit du gaz d'atomisation en fonction du temps est représentée par la courbe 9 possédant un profil sinusoïdal de période T.

La figure 2 représente la variation de longueur de flamme  $L_f$  en fonction du débit du gaz d'atomisation  $m_g$  pour le cas où le gaz d'atomisation employé est de l'air et où le combustible liquide possède une vitesse de  $2,3 \text{ m.s}^{-1}$ . La valeur nominale de vitesse du gaz d'atomisation permettant d'obtenir une flamme stable et une combustion complète a été déterminée comme étant égale à  $99 \text{ m.s}^{-1}$ . Compte tenu des équations précédentes, la vitesse du gaz d'atomisation varie donc entre  $69 \text{ m.s}^{-1}$  et  $118 \text{ m.s}^{-1}$ . Dans ces conditions la longueur de flamme varie entre 3,2 m et 4,8 m, pour une longueur de flamme nominale de 4 m. Cette gamme de longueurs de flamme permet la couverture d'une surface importante, assurant ainsi des transferts thermiques accrus, et donc une plus grande efficacité énergétique tout en évitant des zones hautes températures génératrices de NOx.

Selon une variante de l'invention, telle que représentée sur la figure 3, l'atomiseur 1 diffère de l'atomiseur de la figure 1 uniquement par le fait que l'alimentation en combustible liquide est équipée d'une vanne de régulation 50 pilotée par le contrôleur 6. Le contrôleur 6 commande alors la vanne de régulation 50, de manière à ce que la variation de débit du combustible liquide en fonction du temps présente une allure sinusoïdale de période T représentée sur la courbe 11, oscillant entre une valeur de débit maximum  $m_{f \max}$  et une valeur de débit minimal  $m_{f \min}$ , correspondant respectivement à des vitesses  $U_{f \max}$  et  $U_{f \min}$  du combustible. De plus, le contrôleur assure également la synchronisation des vannes de régulations 5, 50 de manière à ce que les courbes 9, 11 soient en phase. Cette double oscillation en phase permet de maintenir constante la taille des gouttes, et donc la plupart des caractéristiques physiques dont notamment le temps de vaporisation, du spray 4 de combustible. Ainsi la combustion telle qu'obtenue pour les

conditions nominales, c'est-à-dire une combustion complète, est maintenue lors des variations de débit.

Comme il a été défini des valeurs minimales et maximales de débit et de vitesse pour le gaz d'atomisation, il est défini des valeurs minimales et maximales de débit et de vitesse pour le combustible. Afin d'assurer une taille de goutte constante et la constance du mode d'atomisation, on fait osciller la vitesse du combustible liquide entre une vitesse minimale égale à 0,3 fois la vitesse nominale et une vitesse maximale égale à 1,7 fois la vitesse nominale.

La variation de longueur de flamme  $L_f$  en fonction du débit de combustible liquide est représentée sur la figure 4. Comme pour l'exemple représenté sur la figure 2, le gaz d'atomisation employé est de l'air et le combustible liquide possède une vitesse nominale de  $2,3 \text{ m.s}^{-1}$ . La vitesse du combustible liquide varie donc entre  $0,7 \text{ m.s}^{-1}$  et  $3,9 \text{ m.s}^{-1}$ . La valeur de vitesse nominale du gaz d'atomisation permettant d'obtenir une flamme stable et une combustion complète a été déterminée comme étant égale à  $99 \text{ m.s}^{-1}$ . Compte tenu des équations précédentes, la vitesse du gaz d'atomisation varie donc entre  $67 \text{ m.s}^{-1}$  et  $118 \text{ m/s}$ . Dans ces conditions la longueur de flamme varie entre  $1,7 \text{ m}$  et  $6 \text{ m}$ , pour une longueur de flamme nominale de  $4 \text{ m}$ .

Bien que l'invention ait été décrite en liaison avec des exemples particuliers de réalisation, il est bien évident qu'elle n'y est nullement limitée et qu'elle comprend tous les équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci entrent dans le cadre de l'invention.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de combustion d'un combustible liquide comprenant les étapes visant à produire un spray (4) du combustible liquide par injection d'un gaz d'atomisation au contact du combustible liquide, puis mettre le spray ainsi produit en contact avec un comburant (7) de manière à procéder à la combustion du spray, ledit procédé étant caractérisé en ce que le gaz d'atomisation est injecté avec une vitesse variable.

2. Procédé de combustion selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz d'atomisation est injecté à une vitesse variant autour d'une valeur nominale de vitesse pour laquelle la combustion du combustible est complète.

3. Procédé de combustion selon la revendication 2, caractérisé en ce que le gaz d'atomisation est injecté à une vitesse maximale inférieure à 1,2 fois la valeur nominale de vitesse du gaz d'atomisation.

4. Procédé de combustion selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que le gaz d'atomisation est injecté à une vitesse minimale supérieure à 0,7 fois la valeur nominale de vitesse du gaz d'atomisation.

5. Procédé de combustion selon l'une quelconques des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le gaz d'atomisation est injecté avec une vitesse dont la fréquence de variation est comprise entre 0,1 et 10 Hz.

6. Procédé de combustion selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que la variation de la vitesse d'injection du gaz d'atomisation est obtenue par pilotage d'une vanne de régulation de débit.

7. Procédé de combustion selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le combustible liquide est pulsé avec une vitesse variable.

8. Procédé de combustion selon la revendication 7, caractérisé en ce que le combustible liquide est pulsé avec une vitesse variant en phase avec la vitesse d'injection du gaz d'atomisation.

9. Procédé de combustion selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que la variation de vitesse du combustible liquide est obtenue par pilotage d'une vanne de régulation de débit.

FIG1

1/2

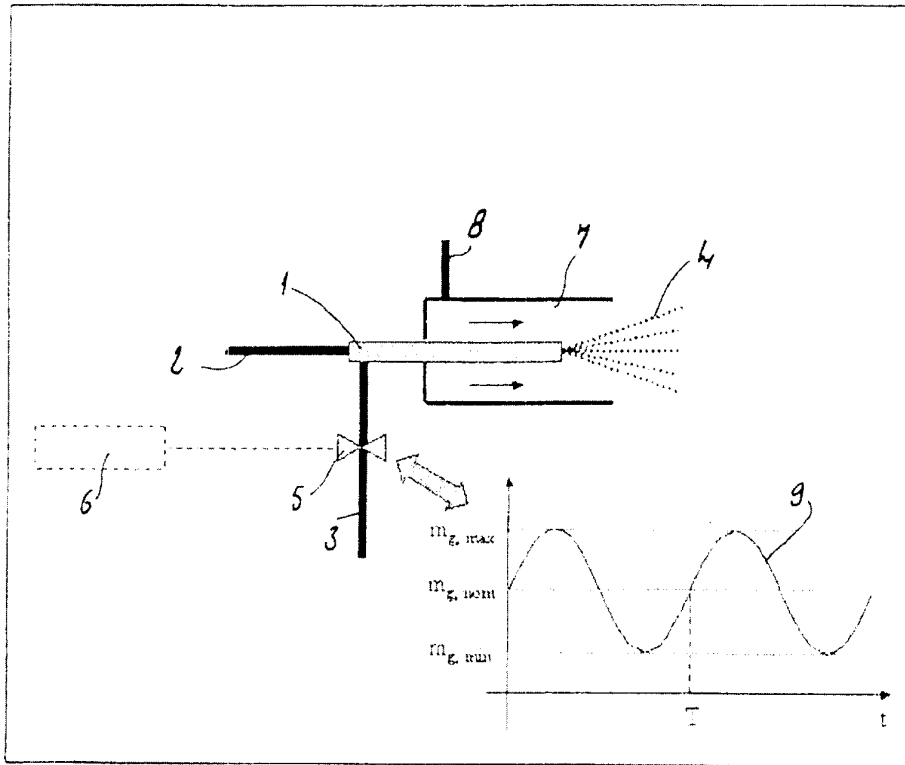


FIG2

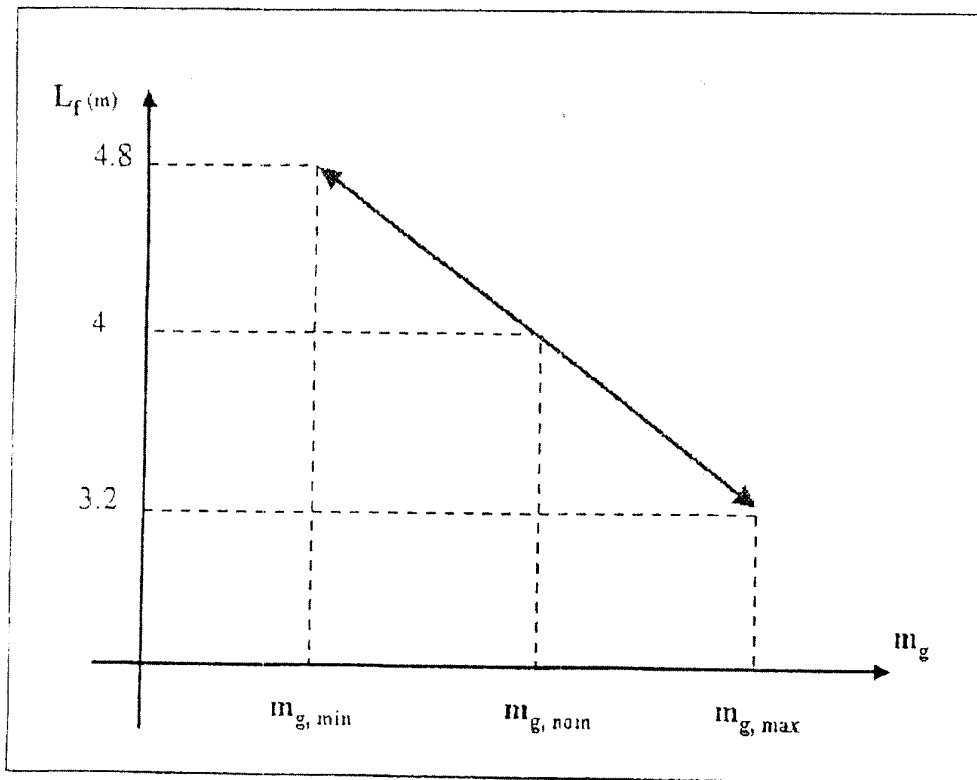


FIG3

2/2

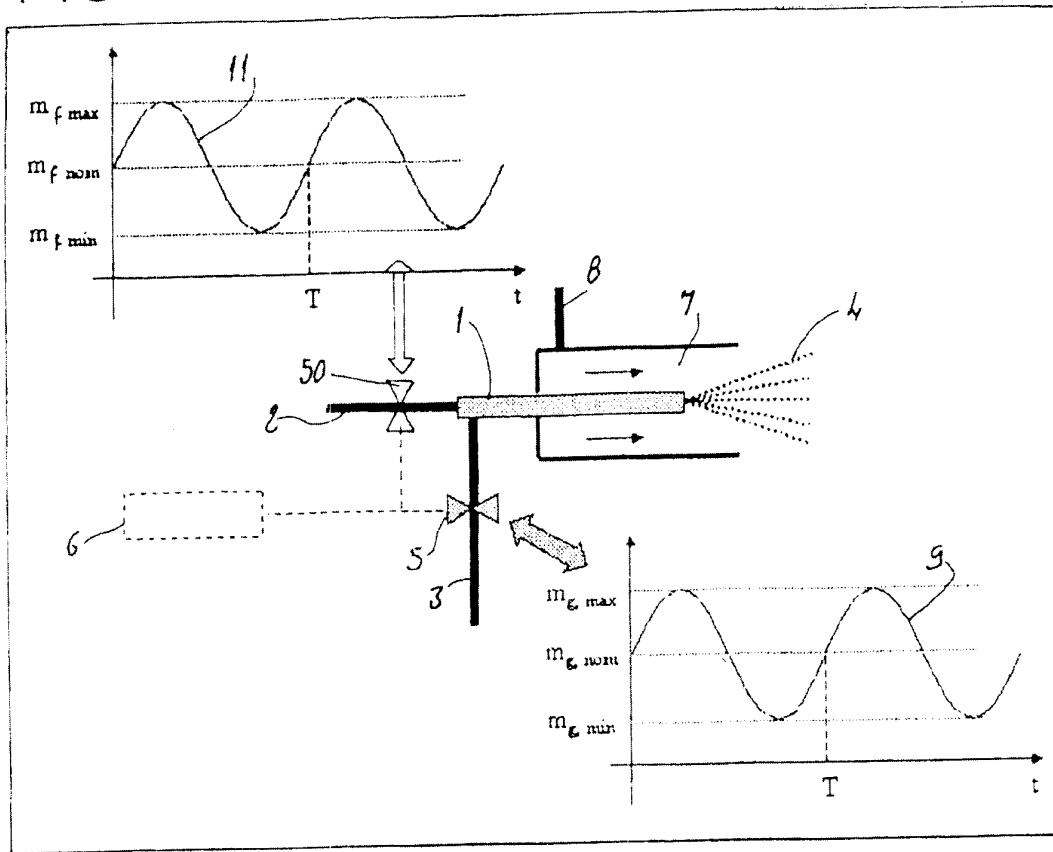
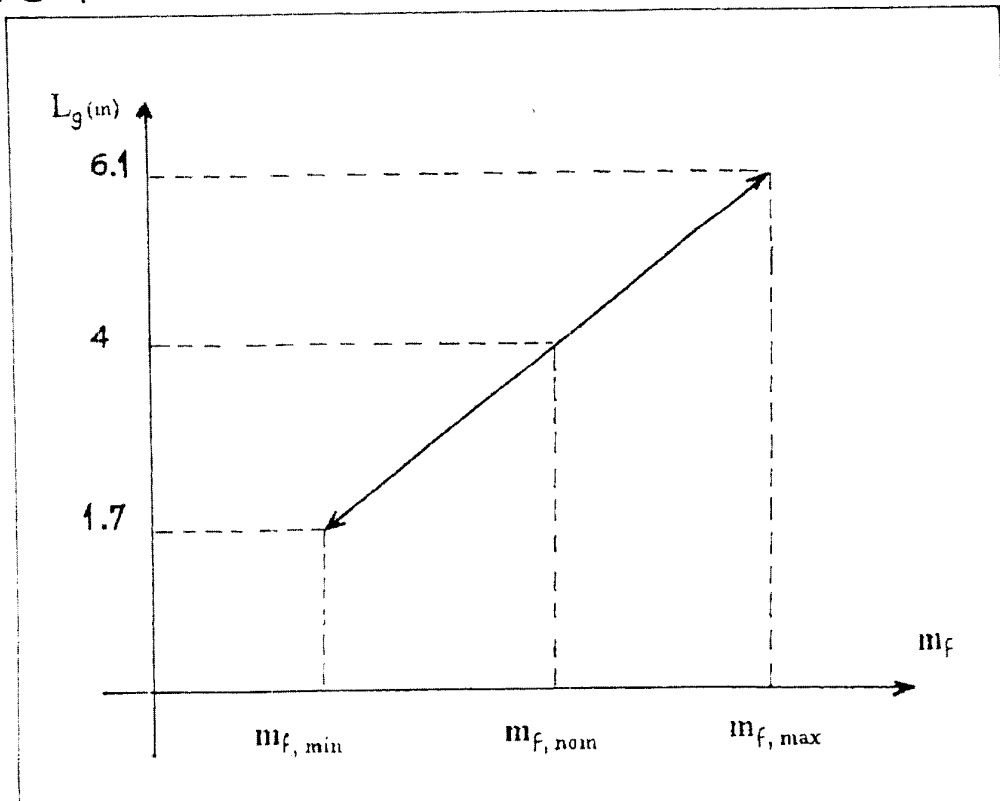


FIG4





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 659095  
FR 0453286

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS   |   | Revendication(s)<br>concernée(s)   | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI |
|---|---|--|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes  |  |   |
| X   | US 4 568 265 A (FIREY ET AL)<br>4 février 1986 (1986-02-04)   | 1,7  | F23N1/08<br>F23N5/00<br>F23D11/10               |
| Y   | * colonne 4, ligne 55 - colonne 5, ligne<br>14 *<br>* colonne 7, ligne 3 - ligne 21 *<br>* colonne 8, ligne 24 - ligne 42 *<br>* revendications 3,11; figure 1 *  | 2,5,6,9  |   |
| Y   | US 4 846 665 A (ABBASI ET AL)<br>11 juillet 1989 (1989-07-11)<br>* colonne 3, ligne 6 - colonne 4, ligne<br>10; figure 1 *  | 2  |   |
| D,Y   | EP 0 524 880 A (L'AIR LIQUIDE, SOCIETE<br>ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES<br>PROC) 27 janvier 1993 (1993-01-27)<br>* colonne 4, ligne 32 - ligne 58 *<br>* revendications 1,2; figures 11,12 * | 5,6,9  |   |
| X   | DE 970 736 C (FA. ALFRED KAERCHER)<br>23 octobre 1958 (1958-10-23)  | 1  | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (Int.CL.7)    |
| A   | * page 2, ligne 33 - page 3, ligne 35 *<br>* figures 1-3 *  | 7  | F23D<br>F23C                                    |
| A   | EP 0 672 862 A (THE BOC GROUP, INC)<br>20 septembre 1995 (1995-09-20)<br>* colonne 3, ligne 31 - colonne 4, ligne<br>58; figures 1,2 *  | 1  |   |
| D,A   | US 5 522 721 A (DROGUE ET AL)<br>4 juin 1996 (1996-06-04)<br>* colonne 1, ligne 55 - colonne 2, ligne<br>24; figure *   | 1  |   |
| Date d'achèvement de la recherche   |   | Examineur  |   |
| 30 mars 2005  |   | Gavriliu, C  |   |
| <p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br/>autre document de la même catégorie<br/>A : arrière-plan technologique<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> |   | <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure<br/>à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date<br/>de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons<br/>.....<br/>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> |   |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0453286 FA 659095**

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 30-03-2005

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 4568265                                      | A | 04-02-1986             | US 4508273 A<br>US 4592328 A  | 02-04-1985<br>03-06-1986   |
| -----   |   |                        |   |  |
| US 4846665                                      | A | 11-07-1989             | AUCUN   |  |
| -----   |   |                        |   |  |
| EP 0524880                                      | A | 27-01-1993             | FR 2679626 A1<br>AR 247015 A1<br>AT 147148 T<br>AU 656206 B2<br>AU 2039592 A<br>BR 9202825 A<br>CA 2074306 A1<br>DE 69216317 D1<br>DE 69216317 T2<br>EP 0524880 A1<br>ES 2096054 T3<br>JP 3209798 B2<br>JP 5215311 A<br>NZ 243665 A<br>US 5302111 A | 29-01-1993<br>31-10-1994<br>15-01-1997<br>27-01-1995<br>28-01-1993<br>23-03-1993<br>24-01-1993<br>13-02-1997<br>24-04-1997<br>27-01-1993<br>01-03-1997<br>17-09-2001<br>24-08-1993<br>26-10-1994<br>12-04-1994 |
| -----   |   |                        |   |  |
| DE 970736                                       | C | 23-10-1958             | AUCUN   |  |
| -----   |   |                        |   |  |
| EP 0672862                                      | A | 20-09-1995             | US 5456594 A<br>AU 685889 B2<br>AU 1231695 A<br>CN 1111743 A<br>DK 672862 T3<br>EP 0672862 A2<br>NZ 270354 A<br>PH 30873 A<br>PL 307676 A1<br>SG 24095 A1<br>ZA 9500400 A   | 10-10-1995<br>29-01-1998<br>21-09-1995<br>15-11-1995<br>03-12-2001<br>20-09-1995<br>27-08-1996<br>23-12-1997<br>18-09-1995<br>10-02-1996<br>17-01-1996   |
| -----   |   |                        |   |  |
| US 5522721                                      | A | 04-06-1996             | FR 2711769 A1   | 05-05-1995   |
| -----   |   |                        |   |  |