



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|--|-----------|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁵ : B01D 53/34 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 92/09356 (43) Date de publication internationale: 11 juin 1992 (11.06.92) |
|--|-----------|---|

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/00914

(22) Date de dépôt international: 19 novembre 1991 (19.11.91)

(30) Données relatives à la priorité:
90/14918 27 novembre 1990 (27.11.90) FR

(71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE [FR/FR]; 4, avenue de Bois-Préau, F-92502 Rueil-Malmaison (FR). BABCOCK ENTREPRISE [FR/FR]; 80, rue Emile-Zola, F-93123 La Courneuve (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : MARTIN, Gérard [FR/FR]; 34bis, avenue de Colmar, F-92500 Rueil-Malmaison (FR). BOUJU, Jean-Louis [FR/FR]; 47, avenue de la Libération, F-95270 Luzarches (FR).

(74) Représentant commun: INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE; 4, avenue de Bois-Préau, F-92502 Rueil-Malmaison (FR).

(81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, KR, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US.

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: COMBUSTION GAS DESULFURIZATION METHOD

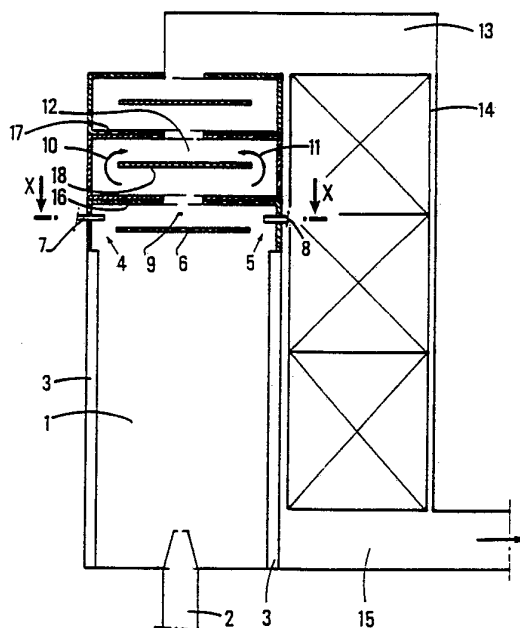
(54) Titre: PROCEDE DE DESULFURATION DE GAZ DE COMBUSTION

(57) Abstract

Combustion gas desulfurization method in which the gas is split into at least two streams which pass through separate passages (4, 5) to receive particles of a solid desulfurizing agent from separate injectors (7, 8). The two streams, charged with particles, come together (9), are then separated again (10, 11) and are brought together again (12). The process can be repeated several times. The final mixture is discharged and split into desulfurized gas and recovered solid particles.

(57) Abrégé

Procédé de désulfuration de gaz de combustion dans lequel on fractionne le gaz en au moins deux courants qui passent par des passages distincts (4 et 5) et reçoivent des particules d'un agent désulfurant solide provenant d'injecteurs distincts (7 et 8). Les 2 courants, chargés en particules, se rencontrent (9) puis sont séparés à nouveau (10 et 11) qui viennent se rencontrer à nouveau (12). Le processus peut être renouvelé plusieurs fois. Le mélange final est évacué et fractionné en gaz désulfuré et particules solides récupérées.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|-----------------|-----------------------|
| AT | Autriche | ES | Espagne | MG | Madagascar |
| AU | Australie | FI | Finlande | ML | Mali |
| BB | Barbade | FR | France | MN | Mongolie |
| BE | Belgique | GA | Gabon | MR | Mauritanie |
| BF | Burkina Faso | GB | Royaume-Uni | MW | Malawi |
| BG | Bulgarie | GN | Guinée | NL | Pays-Bas |
| BJ | Bénin | GR | Grèce | NO | Norvège |
| BR | Brésil | HU | Hongrie | PL | Pologne |
| CA | Canada | IT | Italie | RO | Roumanie |
| CF | République Centrafricaine | JP | Japon | SD | Soudan |
| CG | Congo | KP | République populaire démocratique de Corée | SE | Suède |
| CH | Suisse | KR | République de Corée | SN | Sénégal |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SU ⁺ | Union soviétique |
| CM | Cameroun | LK | Sri Lanka | TD | Tchad |
| CS | Tchécoslovaquie | LU | Luxembourg | TG | Togo |
| DE | Allemagne | MC | Monaco | US | Etats-Unis d'Amérique |
| DK | Danemark | | | | |

+ Toute désignation de "SU" produit ses effets dans la Fédération de Russie. On ignore encore si une telle désignation produit ses effets dans les autres Etats de l'ancienne Union soviétique .

PROCEDE DE DESULFURATION DE GAZ DE COMBUSTION

L'invention a pour objet un procédé de désulfuration de gaz de combustion.

Les réglementations sévères limitant dans de nombreux pays et de nombreuses régions les émissions d'oxydes de soufre par les effluents gazeux des générateurs de chaleur y interdisent l'emploi de combustibles à haute teneur en soufre, qui, par ailleurs, peuvent présenter des avantages économiques certains : il en est ainsi de certains charbons s'apparentant aux lignites, et de résidus pétroliers issus des procédés de raffinage.

Il est connu selon le brevet français 2.609.150 de réduire les émissions d'oxydes de soufre et particulièrement celles de dioxyde de soufre provenant d'un générateur de chaleur acceptant des combustibles à haute teneur en soufre. Selon ce procédé, un agent de désulfuration en poudre est injecté dans les gaz de combustion et l'on fait circuler le mélange résultant dans une zone de désulfuration, puis on sépare les gaz au moins partiellement désulfurés de l'agent de désulfuration en poudre qui peut être recyclé ou rejeté.

Un procédé analogue est décrit dans la demande de brevet français EN. 88/12.363. Dans cette demande de brevet, le mélange des particules d'agent désulfurant avec les gaz de combustion s'effectue dans une zone de turbulence située en amont de la zone de désulfuration.

Dans ce type de désulfuration, le taux d'utilisation d'absorbants calciques ou magnésiens tels que oxydes et carbonates de calcium et de magnésium demeure limitée. La cause de ce phénomène n'a pas été élucidée complètement, mais il semble qu'il se forme à la surface des grains une croûte qui empêche partiellement l'accès des réactifs à l'intérieur de ces grains.

On a découvert un procédé permettant de remédier aux inconvénients ci-dessus et en particulier permettant d'obtenir des vitesses de désulfuration élevées, et d'accroître le taux d'utilisation de l'absorbant, à un coût moindre.

De manière plus précise, on a découvert un procédé de désulfuration de gaz de combustion dans lequel on injecte un agent de désulfuration en grains dans un courant de gaz de combustion, caractérisé en ce que :

- (a) on fractionne le gaz de combustion en au moins deux courants,
- (b) on ajoute de l'agent désulfurant en grains à chacun des courants,
- (c) on dirige les courants résultants chargés de grains l'un vers l'autre, de manière à provoquer leur rencontre et leur mélange.
- (d) on évacue le mélange résultant de gaz et de particules solides,
- (e) on fractionne le mélange évacué de (d) en au moins deux courants,
- (f) on dirige à nouveau les courants résultants l'un vers l'autre, de manière à provoquer leur rencontre et leur mélange, et
- (g) on sépare les gaz désulfurés des particules solides.

Après séparation, les particules peuvent être recyclées si elles possèdent encore un pouvoir désulfurant suffisant, mais cela n'est pas toujours nécessaire en raison de l'amélioration du taux d'utilisation par passe obtenu selon l'invention.

Les particules ont habituellement une granulométrie de 1 à 100 micromètres, de préférence 2 à 25 micromètres, et une masse volumique de 500 à 4000 kg/m³.

La température de désulfuration, c'est-à-dire la température obtenue après mélange des gaz avec l'absorbant peut être choisie entre 700 et 1100°C.

Un élément important concerne la vitesse de la suspension

de gaz et de particules. Cette vitesse est avantageusement de 10 à 80 m/s, de préférence 20 à 30 m/s. Ces vitesses conduisent à des niveaux de turbulence suffisamment élevés pour assurer un mélange homogène de l'absorbant dans les fumées et obtenir ainsi des taux d'utilisation de l'absorbant élevés.

La concentration de particules dans le gaz peut être, par exemple, de 0,02 à 1 kg/Nm³, de préférence de 0,05 à 0,2 kg/Nm³.

Selon un mode de réalisation préféré, on injecte des particules additionnelles d'agent désulfurant aux courants de l'étape (f) et on évacue le mélange résultant de gaz et de particules dans une direction sensiblement perpendiculaire à celle desdits courants. Ensuite on procède à l'étape (g).

Il est clair que l'évacuation des gaz à chaque stade du procédé où une telle évacuation est prévue se fait dans le sens normal d'écoulement des gaz de combustion, c'est-à-dire de la zone de combustion vers la zone de décharge des gaz du procédé.

Après l'étape (f), on peut avantageusement laisser la suspension de particules dans le gaz s'écouler dans une zone en aval, non-conforme aux caractéristiques ci-dessus, par exemple dans une zone de section circulaire ou carrée, pouvant si nécessaire comporter des éléments modifiant le sens d'écoulement de la suspension, avant de procéder au traitement de séparation de l'étape (g). Le temps de séjour dans cette zone en aval peut être, par exemple, de 0,1 à 2 s, de préférence 0,5 à 1 s.

De préférence le mélange des particules avec le gaz (étape b) se fait en injectant dans les courants de gaz de combustion une suspension préformée de particules solides dans un courant de gaz auxiliaire, qui peut lui-même être du gaz de combustion ou du gaz recyclé.

Dans ce cas, la vitesse d'injection de la suspension préformée peut être, par exemple, de 20 à 150 m/s, de préférence de 50 à 100 m/s.

En cas de recyclage des particules, on peut soit recycler les particules telles quelles, soit les soumettre à un traitement

connu de séparation d'éléments indésirables tels que le sulfate de calcium ou de magnésium, ou à un traitement qui régénère l'absorbant, c'est-à-dire qui augmente la surface spécifique de l'absorbant partiellement sulfaté.

On peut introduire de l'ammoniac ou de l'urée dans la chambre de désulfuration, de préférence en amont, pour achever si nécessaire la dénitrification des effluents de combustion. De même, on peut rajouter de l'air pour que la désulfuration soit effectuée en atmosphère d'oxygène, si l'étape de combustion n'est pas réalisée en excès d'air.

Les absorbants les plus fréquemment utilisés sont les oxydes, hydroxydes et carbonates de métaux alcalino-terreux, par exemple les calcaires (CaCO_3), les chaux éteintes (Ca(OH)_2) ou les dolomies ($\text{CaMg(CO}_3)_2$). On pourra également utiliser des produits de cimenterie de fine granulométrie pris avant leur cuisson.

Ils peuvent être injectés dans un courant de gaz tel que l'air ou la vapeur d'eau ou comme suspension dans un liquide tel que l'eau.

Des venturis ou autres dispositifs favorisant une turbulence supplémentaire peuvent être utilisés dans l'axe des injecteurs 7 et 8, comme indiqué dans la demande française EN 88/12.363.

L'invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit d'un exemple particulier, nullement limitatif, illustré par les figures ci-annexées :

- la figure 1 représente en coupe longitudinale un dispositif selon l'invention, et
- les figures 2 et 3 représentent en coupe transversale deux variantes de réalisation du dispositif selon l'invention.

Cette figure représente un dispositif comportant une chambre de combustion (1) allongée, de section carrée ou rectangulaire, de préférence horizontale, pouvant brûler n'importe quel type de combustible solide ou liquide contenant du soufre et

éventuellement de l'azote, injecté sous forme pulvérisée dans la chambre (1) par un brûleur (2) qui reçoit également un gaz comburant tel que l'air. Ce brûleur est avantageusement disposé selon l'axe de la chambre et à la partie inférieure de celle-ci. Au lieu d'un seul brûleur on peut utiliser une pluralité de brûleurs.

Le combustible peut être par exemple un résidu sous vide, un asphalte fluxé, un combustible solide, un combustible composite fuel/charbon ou une suspension charbon/eau.

De préférence le combustible est brûlé sans excès d'air ou avec un très faible excès d'air, afin de réduire au maximum la formation d'oxydes d'azote.

Au cours de la combustion, on prélève avantageusement une partie de l'énergie libérée par des tubes d'échange tels que (3) afin que la température des effluents gazeux de combustion se situe entre 700°C et 1200°C. Ces derniers quittent la chambre (1) par deux passages (4 et 5) délimités par une plaque (6) puis sont renvoyés l'un vers l'autre au niveau XX' après avoir reçu des particules solides provenant des injecteurs (7 et 8). La connexion des injecteurs à la source de particules solides n'a pas été représentée.

Lors de la rencontre des 2 courants opposés, dans la zone (9), il se produit un brassage intense favorable à une répartition homogène des particules sur l'ensemble des effluents.

La suspension de particules quitte la zone (9) dans une direction sensiblement perpendiculaire à celle des courants de suspension au niveau XX', en passant par le(s) passage(s) ménagé(s) dans les plaques ou panneaux (16). On sépare à nouveau la suspension en 2 courants opposés (10 et 11) qui reviennent se frapper dans la zone (12). Ceci peut être renouvelé encore une fois comme indiqué sur la figure 1, ou davantage. Des plaques ou panneaux (17) comportant des passages pour la suspension séparent chaque étage, et des plaques telles que (18) permettent la séparation des courants. La suspension de particules dans le gaz passe ensuite dans la zone (13), où la désulfuration peut se poursuivre, et ensuite au contact des tubes ou plaques d'une chaudière de récupération de chaleur (14). La suspension

est déchargée par la ligne (15). On peut ensuite séparer les particules solides du gaz, comme représenté sur la figure de la demande de brevet français EN 88/12.363.

Les particules récupérées peuvent être renvoyées pour partie aux injecteurs (7) et (8).

Selon la figure 2 qui constitue une coupe de la figure 1 selon XX', on retrouve les injecteurs (7 et 8) et la plaque délectrice (6).

La chaudière peut aussi être de section circulaire. Dans ce cas (figure 3) on peut disposer une série d'injecteurs tels que 7a, 7b,... opposés aux injecteurs 8a, 8b,... La plaque peut alors être circulaire.

R E V E N D I C A T I O N S

1. - Procédé de désulfuration de gaz de combustion, dans lequel on injecte un agent de désulfuration en grains dans un courant de gaz de combustion, caractérisé en ce que :
- a) on fractionne le gaz de combustion en au moins deux courants,
 - 5 b) on ajoute de l'agent désulfurant en grains à chacun des courants,
 - c) on dirige les courants résultants de (b) l'un vers l'autre, de manière à provoquer leur rencontre et leur mélange,
 - d) on évacue le mélange résultant de gaz et de particules solides,
 - e) on fractionne le mélange évacué en au moins deux courants formés
 - 10 chacun de gaz et de particules solides,
 - f) on dirige les courants résultant de (e) l'un vers l'autre, de manière à provoquer leur rencontre et leur mélange, et
 - g) on fractionne le mélange résultant de (f) en un gaz au moins partiellement désulfuré et en particules solides enrichies en
 - 15 soufre.
2. - Procédé selon la revendication 1, dans lequel les grains d'agent désulfurant ont une granulométrie de 1 à 100 micromètres.
3. - Procédé selon la revendication 1, dans lequel les
- 20 grains d'agent désulfurant ont une granulométrie de 2 à 25 micromètres.
4. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel les courants, lors de la rencontre de (c), ont une vitesse de 10 à 80 m/s.
- 25 5. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel on répète plusieurs fois les étapes (e) et (f).
6. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel de l'agent désulfurant en grains est ajouté aussi aux courants de l'étape (f).- 30 7. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le mélange de l'agent désulfurant avec chacun des courants, à

L'étape (b), se fait en injectant dans chacun des courants de gaz de combustion une suspension préformée de grains dudit agent désulfurant dans un courant de gaz auxiliaire, ladite suspension étant injectée à une vitesse de 50 à 100 m/s.

1/1

FIG.1

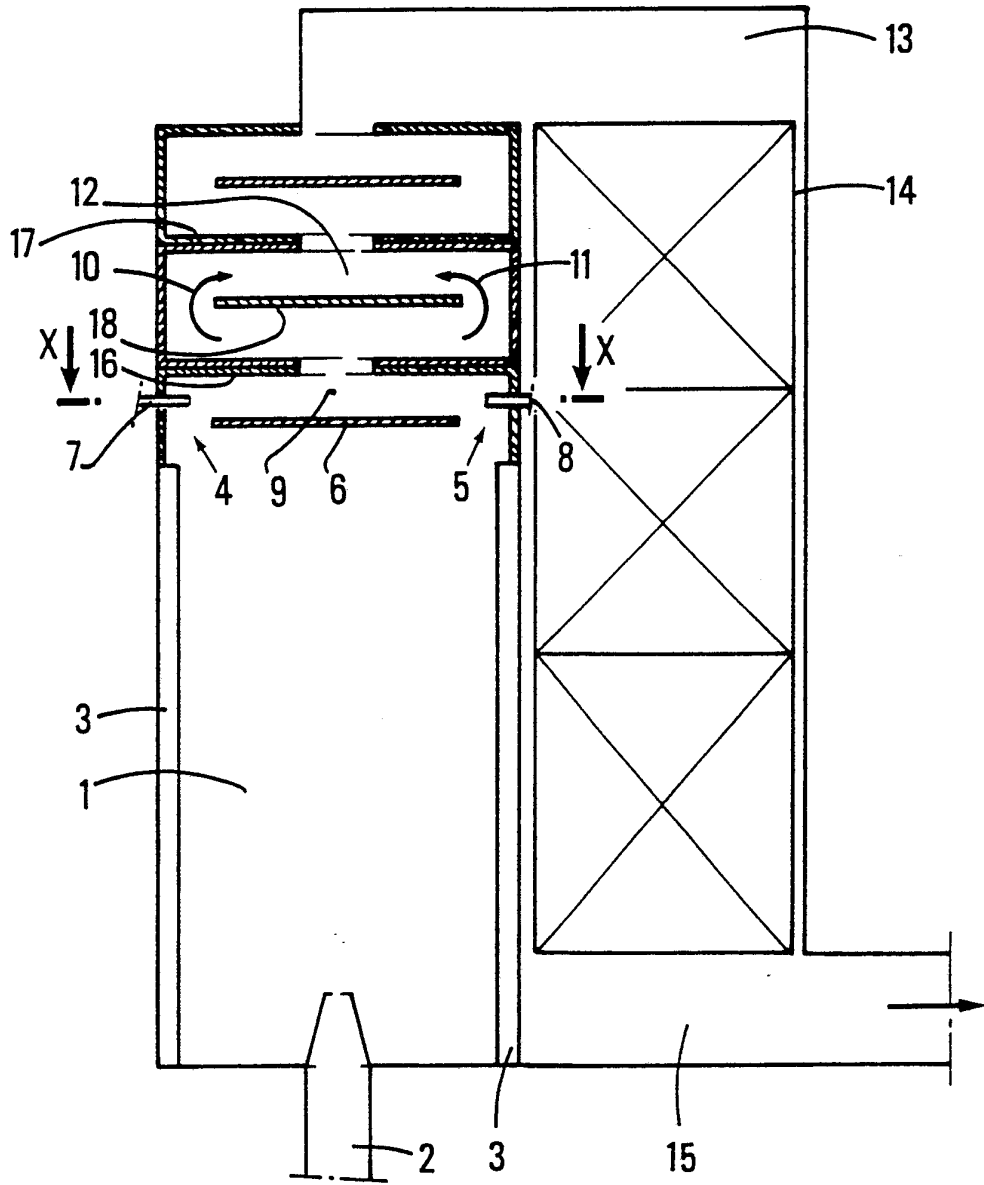


FIG.2

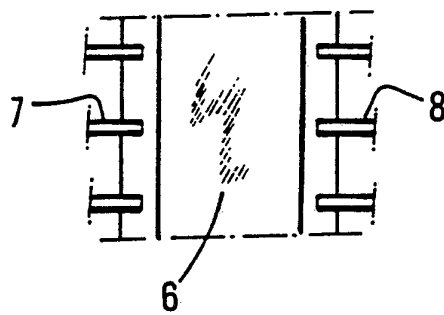
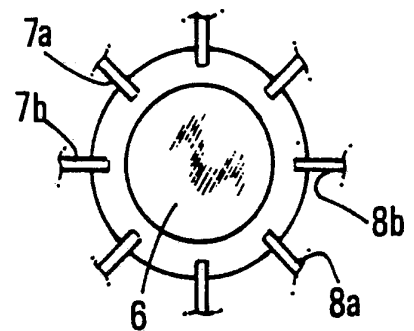


FIG.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/FR 91/00914**

| | | |
|---|--|-------------------------------------|
| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC | | |
| Int. Cl. ⁵ B 01 D 53/34 | | |
| II. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum Documentation Searched ⁷ | | |
| Classification System | Classification Symbols | |
| Int. Cl. ⁵ | B 01 D; F 23 J | |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸ | | |
| | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ | | |
| Category [*] | Citation of Document, ¹¹ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ |
| A | WO, A, 8909366 (INGENIÖRSFIRMAN PETROKRAFT) October 1989, see page 1, line 20 - line 28 see page 4, line 6 - line 15; figure 2 | 1,5,6 |
| A | -- DE, A, 1526127 (GRILLO-WERKE AG) 12 March 1970 see page 3, last paragraph; claims 1,2; figure | 1,2,5,6 |
| A | -- EP, A, 0204193 (MAN TECHNOLOGIE GMBH) 10 December 1986, see figure 1 | 1,6 |
| A | -- US, A, 4909161 (GERMAIN) 20 March 1990, see column 2, line 60 - line 66; figure | 1,6 |
| ----- | | |
| <p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> | | |
| IV. CERTIFICATION | | |
| Date of the Actual Completion of the International Search | Date of Mailing of this International Search Report | |
| 3 March 1992 (03.03.92) | 12 March 1992 (12.03.92) | |
| International Searching Authority | Signature of Authorized Officer | |
| European Patent Office | | |

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9100914
SA 53965**

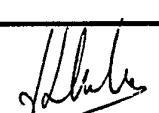
This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 03/03/92

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| WO-A-8909366 | 05-10-89 | SE-B- 462813 | 03-09-90 |
| | | EP-A- 0334828 | 27-09-89 |
| | | JP-T- 3503444 | 01-08-91 |
| | | SE-A- 8801107 | 25-09-89 |
| DE-A-1526127 | 12-03-70 | None | |
| EP-A-0204193 | 10-12-86 | DE-A- 3519661 | 04-12-86 |
| | | JP-A- 61278336 | 09-12-86 |
| US-A-4909161 | 20-03-90 | None | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 91/00914

Demande Internationale No

| I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷ | | |
|---|---|---|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | |
| CIB 5 B01D53/34 | | |
| II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE | | |
| Documentation minimale consultée ⁸ | | |
| Système de classification | Symboles de classification | |
| CIB 5 | B01D ; F23J | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹ | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰ | | |
| Catégorie ^o | Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³ | No. des revendications visées ¹⁴ |
| A | WO,A,8 909 366 (INGENIÖRSFIRMAN PETROKRAFT) 5 Octobre 1989 voir page 1, ligne 20 - ligne 28 voir page 4, ligne 6 - ligne 15; figure 2 --- | 1, 5, 6 |
| A | DE,A,1 526 127 (GRILLO-WERKE AG) 12 Mars 1970 voir page 3, dernier alinéa ; revendications 1,2; figure --- | 1, 2, 5, 6 |
| A | EP,A,0 204 193 (MAN TECHNOLOGIE GMBH) 10 Décembre 1986 voir figure 1 --- | 1, 6 |
| A | US,A,4 909 161 (GERMAIN) 20 Mars 1990 voir colonne 2, ligne 60 - ligne 66; figure --- | 1, 6 |
| <p>^o Catégories spéciales de documents cités:¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> | | |
| IV. CERTIFICATION | | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale | |
| 03 MARS 1992 | 12.03.92 | |
| Administration chargée de la recherche internationale | Signature du fonctionnaire autorisé | |
| OFFICE EUROPEEN DES BREVETS | CUBAS ALCARAZ J. L.  | |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9100914
SA 53965

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 03/03/92.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 03/03/92

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO-A-8909366 | 05-10-89 | SE-B- 462813 | 03-09-90 |
| | | EP-A- 0334828 | 27-09-89 |
| | | JP-T- 3503444 | 01-08-91 |
| | | SE-A- 8801107 | 25-09-89 |
| DE-A-1526127 | 12-03-70 | Aucun | |
| EP-A-0204193 | 10-12-86 | DE-A- 3519661 | 04-12-86 |
| | | JP-A- 61278336 | 09-12-86 |
| US-A-4909161 | 20-03-90 | Aucun | |

EPO FORM P0472

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