(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. April 2009 (30.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/053237 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
G01K 17/04 (2006.01) *G01N 25/20* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/063364

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Oktober 2008 (07.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
07119294.2 25. Oktober 2007 (25.10.2007) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **METTLER-TOLEDO AG** [CH/CH]; Im Langacher, CH-8606 Greifensee (CH).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SCHENKER, Benedikt** [CH/CH]; Wegscheide 3, CH-5303 Würenlingen (CH).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DEVICE FOR CONTROLLING TEMPERATURE

(54) Bezeichnung: EINRICHTUNG ZUR TEMPERATURKONTROLLE

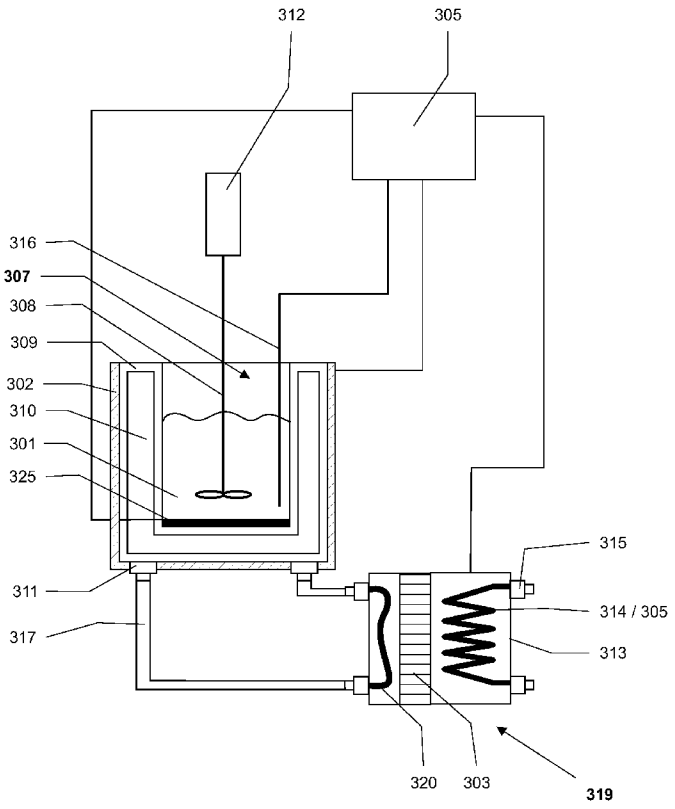

Fig. 2

(57) Abstract: The invention relates to a calorimeter having at least one reactor (307, 407) for accepting a sample (301), and having a reactor jacket (309, 409) encompassing the reactor (307, 407), and having a reactor heater (302, 402) and a reactor cooling system, by means of which an internal reactor temperature is controlled, the reactor cooling system comprising a thermoelectric cooling element (303, 403) thermally connected to a coolant (304, 404), characterized in that the reactor cooling system and the reactor heater (302, 402) are different units that are both thermally connected to the reactor (307, 407) by means of the reactor jacket (309, 409).

(57) Zusammenfassung: Kalorimeter mit mindestens einem Reaktor (307, 407) zur Aufnahme einer Probe (301); mit einem den Reaktor (307, 407) umgebenden Reaktormantel (309, 409); mit einer Reaktorheizung (302, 402) und einer Reaktorkühlung, mit denen eine Reaktorinnentemperatur regelt wird; wobei die Reaktorkühlung ein thermoelektrisches Kühlelement (303, 403) aufweist, welches mit einem Kühlmittel (304, 404) thermisch verbunden ist; dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktorkühlung und die Reaktorheizung (302, 402) voneinander verschiedene Einheiten sind, welche beide über den Reaktormantel (309, 409) thermisch mit dem Reaktor (307, 407) verbunden sind.

WO 2009/053237 A1

TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Einrichtung zur Temperaturkontrolle

Die Erfindung betrifft ein Kalorimeter, insbesondere ein Reaktionskalorimeter, mit einer Einrichtung zur Temperaturkontrolle.

Reaktionskalorimeter werden unter anderem zur Ermittlung chemischer und/oder physikalischer Parameter einer Probe verwendet. Der Einsatz einer schnellen und effizienten Temperaturkontrolleinrichtung ist insbesondere bei der Untersuchung temperaturkritischer Proben wichtig. Bei temperaturkritischen Proben können bereits durch geringe Temperaturschwankungen Veränderungen der Zusammensetzung, Struktur oder anderer chemischer und/oder physikalischer Eigenschaften auftreten. Ein Reaktionskalorimeter mit einer Temperaturkontrolleinrichtung wird beispielsweise in der WO 02/21089 A1 offenbart.

Es sind verschiedene Typen von Reaktionskalorimetern bekannt. Diese bestehen meist aus einem Behälter oder Reaktor für das Reaktionsmedium, welches durch eine angeschlossene Temperaturkontrolleinrichtung erwärmt oder gekühlt werden kann. Häufig wird dazu ein mit einer Temperierflüssigkeit gefüllter Mantel, welcher den Reaktor umgibt, verwendet. Die Temperierflüssigkeit ist mit einem Wärmeaustauscher verbunden, so dass die Temperatur der Temperierflüssigkeit geregelt werden kann.

Ein Reaktionskalorimeter mit einer Möglichkeit zur Aufnahme von Infrarotspektren ist in A. Zogg et al., Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42, 767-776 beschrieben. Hier ist der Reaktor in einem Metallblock eingebettet, welcher aus einem gut wärmeleitenden Metall besteht. Der Metallblock ist von Peltier-Elementen umgeben, welche so angeschlossen sind, dass sie den Metallblock sowohl heizen als auch kühlen. Zur Wärmeableitung beim Kühlen sind die Peltier-Elemente an einen Kryostaten angeschlossen. Der Kryostat enthält ein Kühlmittel, dessen Temperatur in Abhängigkeit der gewünschten Wärmetransportleistung geregelt wird. Um dieses Kalorimeter im Leistungs-Kompensations-Modus betreiben zu können, ist zusätzlich eine Kalibrierheizung direkt im Reaktor angeordnet. Dieses Kalorimeter ist insbesondere für kleine Probenvolumina von maximal etwa 50 ml verwendbar.

Nachteilig an den beschriebenen Reaktionskalorimetern ist, dass sie nur einen relativ kleinen Temperaturbereich von etwa -30°C bis etwa +150°C abdecken und dass zudem eine grosse, voluminöse und leistungsstarke Stromversorgung erforderlich ist, wodurch die Kontrolle der Reaktorinnentemperatur schwerfällig und langsam wird. Die Grenzen des Temperaturbereichs werden insbesondere durch die Anfangstemperatur des Kühlmittels festgelegt. Die eingesetzten Temperaturkontrolleinrichtungen und/oder Peltier-Elemente können die Reaktortemperatur nur um einen bestimmten Betrag in Relation zur Kühlmitteltemperatur verändern, wobei dieser Betrag beim Kühlen und Heizen unterschiedlich sein kann. Zudem ist beispielsweise das von Zogg et al. beschriebene Kalorimeter nur für kleine Probenvolumina ausgelegt.

Insbesondere bei Prozessen, bei denen chemische und/oder physikalische Parameter bestimmt werden sollen und nicht nur eine Probe geregelt erwärmt oder gekühlt werden soll, werden hohe Anforderungen an die Leistungsfähigkeit, die Genauigkeit und den abzudeckenden Temperaturbereich der Temperaturkontrolleinrichtung gestellt.

Die Umsetzung dieser Anforderungen, zu denen neben einer schnellen und effizienten Temperaturkontrolle über einen grossen Temperaturbereich auch die Grösse und Kompaktheit der Temperaturkontrolleinrichtung sowie die Kosten- und Ressourceneffizienz zählen, ist insbesondere bei grösseren Probenvolumina nicht einfach zu realisieren. Im Laborbereich wäre es beispielsweise wünschenswert, Probenvolumina von wenigen Mikrolitern bis hin zu mehreren hundert Millilitern mit derselben Temperaturkontrolleinrichtung temperieren zu können.

Die Aufgabe liegt daher in der Entwicklung eines Kalorimeters mit einer verbesserten Einrichtung zur Temperaturkontrolle, welche eine schnelle und effiziente Temperaturregelung für Probenvolumina bis zu mehreren hundert Millilitern über einen grossen Temperaturbereich gewährleistet und gleichzeitig kompakt und kostengünstig hergestellt werden kann.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Kalorimeter mit einer regelbaren Reaktorinnentemperatur sowie durch eine erfindungsgemässe Einrichtung zur Temperaturkontrolle für ein Kalorimeter.

Ein erfindungsgemässes Kalorimeter weist mindestens einen Reaktor zur Aufnahme einer Probe und einen den Reaktor umgebenden Reaktormantel auf. Weiterhin weist das Kalorimeter eine Reaktorheizung und einer Reaktorkühlung auf, mit denen eine Reaktorinnentemperatur geregelt wird. Die Reaktorkühlung weist ein thermoelektrisches Kühlelement auf, welches mit einem Kühlmittel thermisch verbunden ist. Das erfindungsgemässe Kalorimeter zeichnet sich dadurch aus, dass die Reaktorkühlung und die Reaktorheizung voneinander verschiedene Einheiten sind, welche beide über den Reaktormantel thermisch mit dem Reaktor verbunden sind.

Die Trennung von Reaktorkühlung und Reaktorheizung ist sehr vorteilhaft, da die einzelnen Komponenten optimiert betrieben werden können und ein deutlich grösserer Temperaturbereich abgedeckt werden kann. Der durch eine Temperaturkontrolleinheit abgedeckte Temperaturbereich des Kalorimeters hängt vor allem von der maximalen Kühlleistung der thermoelektrischen Reaktorkühlung und der maximalen Heizleistung der Reaktorheizung ab.

Das Kalorimeter kann ferner eine Steuereinheit und einen im Reaktor angeordneten Temperaturfühler zur Erfassung einer Reaktor-Isttemperatur aufweisen, wobei die Steuereinheit mindestens ein Betriebsprogramm zur Regelung der Leistung der Reaktorheizung und der Leistung der Reaktorkühlung und mindestens ein Temperaturregelprogramm aufweist, welches mindestens eine Reaktor-Solltemperatur umfasst, so dass die Reaktor-Isttemperatur an eine vorgegebene Reaktor-Solltemperatur anpassbar ist.

Die tatsächliche Wärmezufuhr oder Wärmeabfuhr zum oder vom Reaktor und damit die Heizleistung der Reaktorheizung oder die Kühlleistung der Reaktorkühlung wird somit über die aktuelle Reaktor-Isttemperatur und die vorgegebene Reaktor-Solltemperatur geregelt. Die verschiedenen Einheiten erlauben eine besonders schnelle und einfache Temperaturregelung mittels der Steuereinheit, da die einzelnen Einheiten nicht vom Heizen zum Kühlen umgestellt werden müssen, sondern ausschliesslich zum Heizen oder Kühlen verwendet wird, was zudem energieeffizienter ist.

Das Betriebsprogramm kann zur Zeitoptimierten und/oder Leistungsoptimierten Einstellung der Reaktor-Solltemperatur ausgelegt sein. Die Auswahl zwischen Zeit- und/oder Leistungsoptimierter Einstellung sollte auch in Abhängigkeit der zu untersuchenden Reaktion getroffen werden, da insbesondere stark exotherme Reaktionen nur langsam und vorsichtig erhitzt werden dürfen, um die Reaktion nicht zu stark zu beschleunigen.

Das vorzugsweise eingesetzte thermoelektrische Kühlelement umfasst mindestens ein mit gleichgerichteter Spannung betriebenes Peltier-Element. Das Peltier-Element ist so eingebaut, dass seine warme Seite immer zum Kühlmittel und seine kalte Seite immer zum Reaktor ausgerichtet ist, so dass das Peltier-Element ausschliesslich Wärme vom Reaktor zum Kühlmittel leitet.

Diese Ausrichtung des mindestens einen Peltier-Elements ist besonders vorteilhaft, da so die Einsatzdauer des Peltier-Elements maximiert werden kann. Das Peltier-Element wird mit seiner bevorzugten Wärmeflussrichtung betrieben, wobei die herstellerseitig angegebene Polarität der Anschlüsse berücksichtigt wird.

Das Betreiben mit gleichgerichteter Spannung ist vor allem vorteilhaft, da Peltier-Elemente sonst im Betrieb eine Eigenspannung erzeugen können, welche in Abhängigkeit der thermischen Gegebenheiten, eine andere Polarität aufweisen kann als die des angelegten Stroms. Zudem können erfindungsgemäss verwendete Peltier-Elemente im Vergleich zu einem zum Kühlen und Heizen verwendeten Peltier-Element mit viel einfacheren und somit kostengünstigeren elektrischen Schaltungen betrieben und geregelt werden.

Die maximale Temperaturdifferenz, die zwischen der „heissen“ und „kalten“ Seite eines Peltier-Elements erreicht werden kann und damit die maximale Temperaturabsenkung, welche mit Peltier-Elementen erreicht werden kann, ist limitiert und beträgt bei den heute verfügbaren einstufigen thermoelektrischen Elementen etwa 50 K. Die „kalte“ Seite kann somit maximal etwa 50 K kälter sein als die „heisse“ Seite.

Diese maximale Temperaturdifferenz ergibt sich aus der Tatsache, dass die aufgrund des thermoelektrischen Effekts gepumpte Wärmemenge proportional zum fliessenden

Strom ist, während die elektrischen Verluste quadratisch mit der Stromstärke ansteigen. Ab einer bestimmten Stromstärke übersteigt die Zunahme der elektrischen Verlustleistung die Zunahme der gepumpten Wärmeleistung, so dass keine weitere Absenkung der Temperatur möglich ist. Werden Peltier-Elemente hingegen mit entgegengesetzter Polarität und daher nicht spezifikationsgemäss zum Heizen und Kühlen verwendet, so ist mit einer drastischen Verringerung der Gebrauchs- oder Lebensdauer und damit auch mit einer Erhöhung der Instandhaltungskosten zu rechnen. Die Lebensdauer verringert sich zusätzlich, wenn die Elemente zum Erreichen einer höheren Heizleistung im Überlastbetrieb verwendet werden.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel weist das thermoelektrische Kühlelement mehrere einstufige oder mindestens ein mehrstufiges Peltier-Element auf.

Mehrstufige Peltier-Elemente sind meist asymmetrisch aufgebaut, da die in Wärmeflussrichtung nachgeschalteten Peltier-Elemente nicht nur die zur Kühlung genutzte Wärmeleistung, sondern auch die kumulierte elektrische Verlustleistung der thermisch vorgeschalteten Peltier-Elemente abführen müssen. Die nachgeschalteten Peltier-Elemente weisen daher eine um mehrere Faktoren grössere Kapazität als die vorgeschalteten Elemente auf. Pro Stufe wird die Kapazität um einen Faktor von etwa 2 bis 5 erhöht. Gerade bei mehrstufigen Peltier-Elementen ist es vorteilhaft, diese mit der richtigen Polarität zu betreiben, da es neben den bereits erwähnten Nachteilen durch den asymmetrischen Aufbau zu einer lokalen Überlastung der Peltier-Elemente mit kleinerer Kapazität oder sogar zu deren Zerstörung kommen kann.

Die Zahl der eingesetzten Peltier-Elemente kann in Abhängigkeit der gewünschten maximalen Kühlleistung und/oder des zu kühlenden Probenvolumens angepasst werden. Mehrere Peltier-Elemente können in Reihe oder parallel geschaltet werden, wobei es sich um einstufige und/oder mehrstufige Peltier-Elemente handeln kann. Mit einem einzelnen Peltier-Element kann die Probentemperatur um etwa 50 K und insbesondere etwa 30 K unterhalb der Kühlmitteltemperatur abgesenkt werden. Durch den Einsatz von mehrstufigen, insbesondere in Serie geschalteten Elementen kann der maximale Kühlbereich vergrössert werden kann. Für jede Stufe kann eine maximale Temperaturdifferenz von bis zu etwa 50 K erreicht werden. Ein zweistufiges

Element kann somit die Probentemperatur bei gleichbleibendem Probenvolumen um maximal etwa 100 K absenken, ein dreistufiges um maximal etwa 150 K, etc.

Für den Betrieb des thermoelektrischen Kühlelements ist eine einfache, unipolare Stromquelle ausreichend, welche beispielsweise mit einer einfachen pulsweiten-modulierten Steuereinheit betrieben werden kann.

Die Reaktorkühlung wirkt vorzugsweise mit einem Kühlmittel zusammen, welches unabhängig von der Reaktorinnentemperatur eine im Wesentlichen konstante Eingangstemperatur oder Kühlmitteltemperatur aufweist.

Dieses ist vorteilhaft, da so mit demselben Kühlmittel mehrere Reaktorkühlungen und somit auch mehrerer Kalorimeter betrieben werden können. Zudem kann auf eine Einheit zur Anpassung oder Regelung der Kühlmitteltemperatur, wie einen Thermostaten oder Kryostaten, welcher bei den bekannten Kalorimetern benötigt wird, verzichtet werden. Dadurch kann die erfindungsgemässe Temperaturkontrolleinrichtung kompakter und kleiner gestaltet werden. Weiterhin ermöglicht die konstante Kühlmitteltemperatur eine einfache und präzise Regelung der Probentemperatur. Die Kühlmitteltemperatur kann über den vollständigen Temperaturbereich des Reaktionskalorimeters im Wesentlichen konstant gehalten werden.

Das thermoelektrische Kühlelement wirkt insbesondere als Wärmepumpe, welche die von der Probe abgegebene und/oder erzeugte Wärme an das Kühlmittel weiterleitet. Vorzugsweise wird die Kühlmitteltemperatur so gewählt, dass eine effiziente Wärmeabfuhr vom Reaktor gewährleistet ist.

Bei einer Kühlmitteltemperatur von etwa +10 °C, was in etwa der Temperatur von Leitungswasser entspricht, kann mit einem einstufigen Peltier-Element eine minimalen Probentemperatur von etwa -40 °C bis etwa -20 °C erreicht werden. Soll die Probe nur auf etwa 0 °C abgekühlt werden, so kann beispielsweise Umgebungsluft mit einer Temperatur von bis zu +25 °C als Kühlmittel eingesetzt werden.

Die erreichbare Minimaltemperatur hängt direkt mit der Kühlleistung der Reaktorkühlung und der Kühlmittel-Eingangstemperatur zusammen. Je niedriger diese Kühlmitteltemperatur ist, desto niedriger ist die erreichbare minimale Reaktorinnentemperatur, bei Verwendung desselben Kühlelements. Die minimale Reaktorinnentemperatur kann durch Einsatz eines Kühlmittels mit einer niedrigeren Kühlmitteltemperatur und/oder eines Kühlelements mit einer grösseren Kühlleistung, wie z. B. einem mehrstufigen Peltier-Element, weiter gesenkt werden.

Als Kühlmittel können neben Wasser auch andere bekannte flüssige oder gasförmige Fluide eingesetzt werden. Weiter kann die anfallende Wärme durch die Verdampfung eines Kältemittels abgeführt werden.

In einer bevorzugten Ausgestaltung ist die Reaktorheizung zwischen dem Reaktormantel und der Reaktorkühlung angeordnet, so dass beide Einheiten optimal auf den Reaktor und/oder das darin angeordnete Reaktionsmedium einwirken können und zudem überschüssige Wärme der Reaktorheizung vom Reaktor weg geleitet werden kann.

Die Reaktorheizung kann als elektrische Widerstandsheizung, induktive oder elektromagnetische Heizung ausgestaltet sein. Eine elektromagnetische Heizung kann beispielsweise eine Probe durch elektromagnetische Strahlung erwärmen.

Mit der erfindungsgemässen Reaktorkühlung und Reaktorheizung kann die Probentemperatur bzw. die Reaktorinnentemperatur über einen grossen Temperaturbereich geregelt werden. Ein bevorzugter Temperaturbereich liegt zwischen etwa -50°C und etwa +200°C und insbesondere zwischen etwa -30°C und etwa +180°C.

Die obere Temperaturgrenze wird durch die Leistung der Reaktorheizung und selbstverständlich auch durch die thermische Belastbarkeit der eingesetzten Materialien beeinflusst. Ein erfindungsgemässes Kalorimeter kann daher durch Verwendung eines geeigneten thermoelektrischen Kühlelements, einer geeigneten Reaktorheizung, eines Kühlmittels und/oder durch Auswahl geeigneter Materialien auch für andere Temperaturbereiche ausgestaltet werden.

Zusätzlich kann im Reaktor ein Heizelement angeordnet werden, dessen Leistung ebenfalls von der Steuereinheit regelbar ist. Dieses Heizelement wird insbesondere beim sogenannten Leistungskompensations-Betrieb des Kalorimeters eingesetzt und ist vorzugsweise als Widerstandsheizung ausgestaltet.

Der Reaktormantel kann im Wesentlichen als Materialblock mit einer hohen thermischen Leitfähigkeit oder als doppelwandiger Reaktormantel mit einer Aussparung für den Reaktor ausgestaltet sein. Der Reaktor kann ein Volumen von etwa 5 ml bis etwa 1000 ml, vorzugsweise von 5 ml bis etwa 500 ml und insbesondere von etwa 20 ml bis etwa 150 ml aufweisen.

Der als Materialblock ausgestaltete Reaktormantel kann einen Material mit hoher thermischer Leitfähigkeit und eine Aussparung für den Reaktor aufweisen. Als Materialien eignen sich unter anderem verschiedene Metalle, wie Kupfer oder Aluminium, Metalllegierungen oder Keramiken.

Der doppelwandige Reaktormantel ist vorzugsweise mit einem fluiden Temperiermittel befüllt. Als Temperiermittel können eine Vielzahl flüssiger und/oder gasförmiger Fluide eingesetzt werden, wie beispielsweise Wasser, verschiedene Wärmeträgeröle, wie Silikonöl, oder inerte Gase, wie Stickstoff oder Helium.

Der Reaktor kann entweder ein Einsatz sein, welcher in eine Aussparung im Reaktormantel eingesetzt wird, oder eine Vertiefung oder Aussparung im Reaktormantel sein, welche direkt mit dem Reaktionsmedium beschickt wird. Die Aussparung sollte möglichst passgenau sein, um thermische Verluste möglichst gering zu halten. Die Ausgestaltung als direkt zu beschickende Aussparung bietet sich an, wenn der Reaktormantel aus einem chemisch inerten Material besteht, wie dieses insbesondere bei der Verwendung eines doppelwandigen Glasreaktors der Fall ist.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel weist das erfindungsgemässe Kalorimeter mindestens zwei Reaktoren auf, deren Reaktorinnentemperaturen mittels einer gemeinsamen Steuereinheit unabhängig voneinander regelbar sind, wobei jeder Reaktor eine Reaktorheizung und eine Reaktorkühlung aufweist und alle Reaktorkühlungen vorzugsweise thermisch mit demselben Kühlmittel verbunden sind.

Die Reaktoren können auf diese Weise parallel betrieben werden, was insbesondere für Reihenuntersuchungen vorteilhaft ist.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft eine Temperaturkontrolleinrichtung für eine thermoanalytische Vorrichtung, insbesondere für ein Kalorimeter oder Reaktionskalorimeter. Die Temperaturkontrolleinrichtung weist eine Reaktorheizung, eine Reaktorkühlung und eine Steuereinheit auf, wobei die Reaktorkühlung mindestens ein thermoelektrisches Kühlelement umfasst, welches mit einem Kühlmittel thermisch verbunden ist. Die Temperaturkontrolleinrichtung zeichnet sich dadurch aus, dass die Reaktorkühlung und die Reaktorheizung voneinander getrennte Einheiten sind, und dass das Kühlmittel unabhängig von der Reaktorinnentemperatur eine im Wesentlichen konstante Eingangstemperatur aufweist.

Eine erfindungsgemässe Temperaturkontrolleinrichtung kann sowohl als Einzelgerät zur Temperaturkontrolle von kleinvolumigen sowie auch von grösservolumigen Proben als auch in Kombination mit einem Kalorimeter eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässe Temperaturkontrolleinrichtung kann auch für die Temperaturkontrolle mehrerer Kalorimeter verwendet werden, welche mit individuellen Reaktorheizungen und thermoelektrischen Kühlelementen in einem gemeinsamen Gehäuse ist und/oder in separaten Gehäusen angeordnet sind. Die Reaktorinnentemperatur jedes Kalorimeters kann unabhängig geregelt werden, ohne dass die Kühlmitteltemperatur angepasst werden muss. Die Kühlmitteltemperatur ist auch bei dieser Anwendung im Wesentlichen konstant. Die Temperaturkontrolleinrichtung kann einen gemeinsamen Kühlmittelkreislauf und/oder getrennte Kühlmittelkreisläufe für die einzelnen Kalorimeter aufweisen.

Besonders bevorzugt ist das Zusammenwirken einer erfindungsgemässen Temperaturkontrolleinrichtung mit einer thermoanalytischen Vorrichtung zur Bestimmung von thermo-gravimetrischen, kalorimetrischen, thermodynamischen, rheologischen oder thermo-mechanischen Eigenschaften einer Probe. Für diese Anwendungen ist sowohl eine schnelle und präzise Temperaturregelung als auch die Verwendung einer effizienten und kompakten Temperaturkontrolleinrichtung wünschenswert.

Die erfindungsgemässe Temperaturkontrolleinrichtung ist vorzugsweise so aufgebaut, dass Wärme immer von der „kalten“ auf die „heisse“ Seite des thermoelektrischen Kühlelements fliesst. Da das thermoelektrische Kühlelement, vorzugsweise mindestens ein Peltier-Element, immer mit der spezifizierten Polarität betrieben wird, ist die Wärmeflussrichtung durch das Kühlelement im Wesentlichen unabhängig von den von aussen auf das Kühlelement einwirkenden Temperaturen, zu denen unter anderen die Probentemperatur und die Kühlmitteltemperatur zählen.

Die maximal mit der Temperaturkontrolleinrichtung erreichbare Probentemperatur wird vor allem von den Materialien der Temperaturkontrolleinrichtung und der Einheit, in der die Probe angeordnet ist, bestimmt. Beim Erwärmen der Probe leitet das Kühlelement die überflüssige Wärme einfach an das Kühlmittel weiter, so dass eine lokale Überhitzung der Elemente vermieden wird. Das Kühlelement kann dabei aktiv oder passiv sein. Ein passiver Einsatz von Peltier-Elementen entspricht einer thermoelektrischen Stromproduktion, welche keinen Einfluss auf die Lebensdauer der Peltier-Elemente hat.

Die Verwendung einer erfindungsgemässen Temperaturkontrolleinrichtung in Kombination mit einem Kalorimeter ist sehr vorteilhaft, da im Vergleich mit bekannten Kalorimetern die Grösse des Gesamtgeräts verringert werden kann und die Temperaturkontrolleinrichtung energieeffizienter betrieben werden kann, wodurch eine kostengünstigere Herstellung ermöglicht wird.

Ein erfindungsgemässes Kalorimeter mit einer Reaktorkühlung und einer Reaktorheizung sowie eine Temperaturkontrolleinrichtung werden im Folgenden anhand der Figuren beschrieben, wobei gleiche Elemente mit gleichen Bezugszeichen bezeichnet werden. Die Figuren zeigen:

Fig. 1 eine stark schematische Darstellung der Funktionsweise und des Aufbaus einer erfindungsgemässen Temperaturkontrolleinrichtung;

Fig. 2 eine schematische Darstellung eines erfindungsgemässen Kalorimeters mit einem fluidgefüllten Reaktormantel;

Fig. 3 ein weiteres erfindungsgemässes Kalorimeter mit einem Metallblock als Reaktormantel im Schnitt;

Fig. 4 eine schematische Anordnung von mehreren erfindungsgemässen Kalorimetern, deren individuellen Reaktorinnentemperaturen durch eine gemeinsame Steuereinheit geregelt werden.

In Figur 1 ist stark schematisiert der Aufbau und die Funktionsweise einer Temperaturkontrolleinrichtung 100 gezeigt. Eine Probe 101 ist beispielsweise in einem Reaktor angeordnet und thermisch mit der Temperaturkontrolleinrichtung 100 verbunden, welche eine Reaktorheizung 102 und eine Reaktorkühlung mit einem thermoelektrischen Kühlelement 103 und ein mit dem thermoelektrischen Kühlelement 103 thermisch verbundenes Kühlmittel 104 aufweist. Die Regelung und/oder Ansteuerung der Temperaturkontrolleinrichtung 100 erfolgt über eine Steuer- und/oder Regeleinheit 105, welche auch den für den Betrieb der einzelnen Elemente notwendigen Strom zur Verfügung stellt. Ferner ist die Steuer- und/oder Regeleinheit 105 mit mindestens einem Temperatursensor 116 zur Bestimmung der Probentemperatur bzw. der Reaktor-Isttemperatur verbunden.

Der Wärmefluss zwischen der Temperaturkontrolleinrichtung 100 und der Probe 101 ist hier durch die Pfeile 106 dargestellt. Wenn die Probe 101 durch die Reaktorheizung 102 erwärmt wird, so kann die überschüssige Wärme durch das thermoelektrische Kühlelement 103 zum Kühlmittel 104 gepumpt wird. Das Kühlelement 103 kann je nach zu pumpender Wärmemenge die überschüssige Wärmemenge aktiv oder passiv an das Kühlmittel 104 weiterleiten. Zur Kühlung wird die Wärmezufuhr von der Reaktorheizung 102 zur Probe 101 verringert oder abgeschaltet und die Reaktorkühlung 103 aktiviert, so dass der Probe 101 nun aktiv Wärme entzogen und vom Kühlelement 103 an das Kühlmittel 104 weitergeleitet wird.

Auf diese Weise kann die Temperaturkontrolleinrichtung 100 der im Reaktor angeordneten Probe 101 Wärme zuführen und/oder dieser Wärme entziehen und so die Temperatur der Probe 101 oder die Reaktorinnentemperatur innerhalb ihres Temperaturbereichs regeln, welcher durch Auswahl der einzelnen Komponenten beeinflusst werden kann. Das Kühlmittel 104 hat sowohl beim Heizen als auch beim

Kühlen der Probe eine im Wesentlichen konstante Eingangstemperatur und/oder Kühlmitteltemperatur. „Im Wesentlichen konstant“ bezeichnet hier eine Temperatur, welche im Rahmen der Messunsicherheit und der Gerätespezifikationen konstant ist.

Verschiedene erfindungsgemässe Kalorimeter, genauer Reaktionskalorimeter, deren Reaktorinnentemperatur mit einer Temperaturkontrolleinrichtung regelbar ist, sind in den Figuren 2 bis 4 gezeigt.

Das in Figur 2 gezeigte Kalorimeter weist einen Reaktor 307 zur Aufnahme einer Probe 301 auf. Im Reaktor 307 ist ein mit einem Motor 312 verbundener Rührer 208 angeordnet, welcher der Durchmischung der Probe 301 dient. Weiterhin ist im Reaktor 307 ein Heizelement 325 angeordnet, welches beim Betrieb des Reaktionskalorimeters im Leistungs-Kompensations-Modus direkt auf die Probe 301 einwirken kann. Der Reaktor 307 ist von einem doppelwandigen Reaktormantel 309 umgeben, welcher mit einem Temperiermittel 310 gefüllt ist, das durch eine Kühlvorrichtung 319 geleitet wird. Die Kühlvorrichtung 319 ist über geeignete Leitungen 317 mit dem Reaktormantel 309 verbunden. Der Reaktor 307 ist als Aussparung im Reaktormantel 309 ausgestaltet, so dass der Reaktormantel 309 und der Reaktor 307 eine gemeinsame Einheit darstellen.

Die Kühlvorrichtung 319 weist zwei getrennte Kreisläufe 314, 320 für das Temperiermittel 310 und für das Kühlmittel 305 auf. Beide Kreisläufe 314, 320 sind thermisch mit einem thermoelektrischen Kühlelement 303 verbunden, welches mindestens ein mehrstufiges Peltier-Element aufweist, dessen „heisse“ Seite thermisch mit dem Kühlmittel 305 und dessen „kalte“ Seite thermisch mit dem Temperiermittel 310 verbunden ist. Der Kühlmittelkreislauf 314 kann über die Anschlüsse 315 mit einem geeigneten Kühlmittel 305 beschickt werden. Die Reaktorkühlung weist in diesem Ausführungsbeispiel das Temperiermittel 310, das Kühlmittel 305, die Kühlvorrichtung 319 und das thermoelektrische Kühlelement 303 auf.

Neben der Kühlvorrichtung 319 umfasst das in Figur 2 gezeigte Kalorimeter weiterhin eine den Reaktormantel 309 umgebende Reaktorheizung 302 und eine Steuer- und/oder Regeleinheit 305, welche mit der Reaktorheizung, mit mindestens einem

Temperatursensor 316 zur Erfassung der Reaktorinnentemperatur und mit der Kühlvorrichtung 319 verbunden ist. Die Reaktorheizung 302 ist hier als induktive Heizung ausgestaltet.

Das im Reaktor 307 angeordnete Heizelement 325 ist hier in Form einer Heizspirale am Boden des Reaktors 307 ausgebildet, wobei alternativ auch ein im Reaktor angeordneter Heizstab verwendet werden kann.

Figur 3 zeigt ein weiteres erfindungsgemässes Kalorimeter im Schnitt. Das Kalorimeter weist einen Reaktor 407 zur Aufnahme einer Probe auf, welcher mit einem Reaktordeckel 421 verschliessbar ist. Im Inneren des Reaktors 407 ist ein Rührer 408, welcher mit einem Rührmotor 412 zusammenwirkt, ein Heizelement 425 für dem Leistungskompensations-Betrieb in Form einer elektrischen Widerstandsheizung und ein Temperaturfühler 416 zur Erfassung der Probentemperatur und/oder der Isttemperatur im Reaktor 407 angeordnet. Das Kalorimeter, sowie die Reaktorheizung und die Reaktorkühlung werden durch eine Steuer- und/oder Regeleinheit 405 kontrolliert.

Der Reaktor 407 ist von einem Reaktormantel 409 umgeben, welcher hier als Materialblock mit einer hohen thermischen Leitfähigkeit und mit einer Aussparung in die der Reaktor 407 eingesetzt werden kann ausgestaltet ist. Als Material wird bevorzugt Aluminium oder Kupfer eingesetzt, wobei auch andere Metalle, Metalllegierungen oder Keramiken verwendet werden können. Die Wände des Reaktormantels 409 sind von einer als elektrische Widerstandsheizung ausgestalteter Reaktorheizung 402 umgeben, welches zwischen dem Reaktormantel 409 und der Reaktorkühlung 403 angeordnet ist. Die Reaktorkühlung 403 umfasst in dieser Ausgestaltung mindestens ein einstufiges Peltier-Element.

Die Reaktorheizung 402 ist zwischen der Reaktorkühlung 403 und dem Reaktor 407 angeordnet, so dass einerseits Wärme an den Reaktor 407 abgegeben und andererseits überschüssige Wärme durch die Reaktorkühlung 403 vom Reaktor 407 weggeführt oder der Reaktor 407 gekühlt werden kann.

Die thermischen Kontaktflächen zwischen dem Reaktormantel 409 und der Reaktorheizung 402 sowie zwischen der Reaktorheizung 402 und dem Kühlelement 403 sollten möglichst gross sein, um einen schnellen Wärmeaustausch zu ermöglichen. Gleichzeitig ermöglicht diese Anordnung von Reaktormantel 409, Reaktorheizung 402 und Kühlelement 403, dass die gegebenenfalls während des Betriebs im Kühlelement 403, insbesondere dem Peltier-Element, entstehende Wärme direkt über das Kühlmittel 404 abgeführt werden kann und nicht auf eine im Reaktor 407 angeordnete Probe einwirkt.

Das Kühlelement 403 ist wiederum von mit einem Kühlmittel 404 befüllten Leitungen 414 umgeben. Als Kühlmittel 404 können verschiedene Fluide eingesetzt werden, welche über hier nicht gezeigte Anschlüsse in die Leitungen 414 eingebracht, aus diesen entfernt oder mit geeigneten Mitteln durch diese gepumpt werden können. Die Auswahl des Kühlmittels 404 und dessen Eingangstemperatur oder Kühlmitteltemperatur hängen vor allem mit der gewünschten Kühlleistung zusammen. Ein heute verfügbares einstufiges Peltier-Element kann eine Temperaturabsenkung um etwa 30K bis 50K in Relation zur Temperatur des Kühlmittels 404 erzeugen. Um die Kühlleistung der Reaktorkühlung zu erhöhen, können mehrere einstufige Peltier-Elemente oder mindestens ein mehrstufiges Peltier-Element eingesetzt werden. Das Kühlelement 403 ist thermisch mit dem Kühlmittel 404 verbunden und kann Wärme von der Probe 401 zum Kühlmittel 404 pumpen oder leiten. Für Probentemperaturen deutlich oberhalb der Kühlmitteltemperatur sind die Peltier-Elemente des Kühlelements 403 nicht aktiv und leiten die Wärme einfach passiv an das Kühlmittel 414 weiter. Für Laboranwendung kann beispielsweise Wasser als Kühlmittel 404 eingesetzt werden.

Die Peltier-Elemente 403 der Reaktorkühlung sind so angeordnet, dass ihre „heisse“ Seite dem Kühlmittel 413 und ihre „kalte“ Seite der Reaktorheizung 402 zugewandt ist. Dadurch hat der Wärmefluss durch das Kühlelement 403 immer dieselbe Richtung und es ist möglich, die Temperatur des Kühlmittels 414 im Betrieb über den gesamten Temperaturbereich der Temperaturkontrolleinrichtung im Wesentlichen konstant zu halten, da das Kühlmittel 404 ausschliesslich zum Abtransport der Wärme verwendet wird.

Die Reaktorinnentemperatur wird über eine Steuer- und/oder Regeleinheit 405 geregelt, welche die tatsächliche oder Isttemperatur im Reaktorinneren, die zum Beispiel über einen Temperatursensor 416 ermittelt wird, auf eine vorgegebene Solltemperatur erhöht oder absenkt. Dies geschieht dadurch, dass je nach aktueller Isttemperatur und gewünschter Solltemperatur, dem Reaktor 407 entweder mit der Reaktorheizung 402 Wärme zugeführt oder mit dem Kühlelement 203 Wärme entzogen wird. Selbstverständlich ist es auch möglich, den Reaktor 407 sowie eine darin angeordnete Probe einem vorgegebenen Temperaturprofil zu unterwerfen.

Bei kalorimetrischen Bestimmungen ist es sinnvoll, dass die Probe in einer thermisch abgeschlossenen oder zumindest geschlossenen Umgebung untersucht wird. Aus diesem Grund befinden sich das Kalorimeter sowie auch die Temperaturkontrolleinrichtung in einem mit Isolationsmaterial 422 versehenen Gehäuse 423. Auf diese Weise ist es möglich, die verschiedenen Wärmeflüsse zu erfassen und daraus chemische und/oder physikalische Parameter abzuleiten. Zur Erfassung der Wärmeströme können beispielsweise Wärmeflusssensoren und/oder Temperatursensoren eingesetzt werden, die zumindest den Wärmeaustausch der Probe mit dem Reaktor und/oder dem Reaktormantel erfassen. Zusätzlich sollten auch die Temperaturen und/oder Wärmeflüsse durch weitere Bauteile des Kalorimeters und/oder der Temperaturkontrolleinrichtung erfasst werden. Da Kalorimeter, deren Aufbau und Messprinzip prinzipiell bekannt sind, werden die verschiedenen Möglichkeiten zur Positionierung solcher Sensoren hier nicht explizit gezeigt.

Figur 4 zeigt eine schematische Darstellung einer Anordnung von mehreren – hier sind vier gezeigt – Kalorimetern 526, welche mit einer gemeinsamen Temperaturkontrolleinrichtung 500 thermisch verbunden sind. Die Funktionsweise der Temperaturkontrolleinrichtung 500 entspricht im Wesentlichen der in Figur 1 gezeigten Temperaturkontrolleinrichtung. Die Kalorimeter 526 sind vorzugsweise gleich aufgebaut, so dass diese parallel betrieben werden können, um beispielsweise Reihenuntersuchungen an ähnlichen Proben oder Reaktionsgemischen durchführen zu können.

Bezugszeichenliste

100, 500	Temperaturkontrolleinrichtung
101, 301	Probe
102, 302, 402	Reaktorheizung
103, 303, 403	thermoelektrisches Kühlelement
104, 304, 404	Kühlmittel
105, 305, 405	Steuer- und/oder Regeleinheit
106	Wärmefluss
307, 407	Reaktor
308, 408	Rührer
309, 409	Reaktormantel
310	Temperiermittel
311	Anschluss
312, 412	Rührmotor
313	Kühler
314, 414	Leitung; Kreislauf
315	Anschluss
116, 316, 416	Temperatursensor
317	Leitung
319	Kühlvorrichtung
320	Kreislauf
421	Reaktordeckel
422	Isolation
423	Gehäuse
325, 425	Kalibrierheizung / Heizelement
526	Kalorimeter

Patentansprüche

1. Kalorimeter mit mindestens einem Reaktor (307, 407) zur Aufnahme einer Probe (301); mit einem den Reaktor (307, 407) umgebenden Reaktormantel (309, 409); mit einer Reaktorheizung (302, 402) und einer Reaktorkühlung, mit denen eine Reaktorinnentemperatur regelt wird; wobei die Reaktorkühlung ein thermoelektrisches Kühlelement (303, 403) aufweist, welches mit einem Kühlmittel (304, 404) thermisch verbunden ist; **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reaktorkühlung und die Reaktorheizung (302, 402) voneinander verschiedene Einheiten sind, welche beide über den Reaktormantel (309, 409) thermisch mit dem Reaktor (307, 407) verbunden sind.

2. Kalorimeter nach Anspruch 1, welches ferner einer Steuereinheit (305, 405) und einen im Reaktor (307, 407) angeordneten Temperaturfühler (316, 416) zur Erfassung einer Reaktor-Isttemperatur aufweist, wobei die Steuereinheit (305, 405) mindestens ein Betriebsprogramm zur Regelung der Leistung der Reaktorheizung (302, 402) und der Reaktorkühlung und mindestens ein Temperaturregelprogramm, welches die Reaktor-Isttemperatur an die vorgegebene Reaktor-Solltemperatur anpasst, umfasst.

3. Kalorimeter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Betriebsprogramm zur Zeitoptimierten und/oder Leistungsoptimierten Einstellung der Reaktor-Solltemperatur ausgelegt ist.

4. Kalorimeter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoelektrische Kühlelement (303, 403) mindestens ein mit gleichgerichteter Spannung betriebenes Peltier-Element umfasst, welches Wärme vom Reaktor (307, 407) zum Kühlmittel (304, 404) leitet.

5. Kalorimeter nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoelektrische Kühlelement (403) ein einzelnes einstufiges Peltier-Element ist.

6. Kalorimeter nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass dieses ferner einen Kühler (313) mit dem Kühlmittel (304) aufweist, welches unabhängig von der Reaktorinnentemperatur eine im Wesentlichen konstante Eingangstemperatur hat und mit der Reaktorkühlung zusammenwirkt.

7. Kalorimeter nach einem der Ansprüche 1 bis 6, welches ferner ein im Reaktor (207, 307, 407) angeordnetes Heizelement (325, 425) aufweist, dessen Leistung von der Steuereinheit (305, 405) geregelt wird.

8. Kalorimeter nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktorheizung (302, 402) zwischen dem Reaktormantel (309, 409) und der Reaktorkühlung angeordnet ist.

9. Kalorimeter nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktormantel (409) im Wesentlichen ein Materialblock mit einer hohen thermischen Leitfähigkeit ist.

10. Kalorimeter nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktormantel (309) ein doppelwandiger Reaktormantel mit einer Aussparung für den Reaktor (307) ist, welcher mit einem Temperiermittel (310) befüllt ist.

11. Kalorimeter nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Kalorimeter mindestens zwei Reaktoren aufweist, deren Reaktorinnentemperaturen mittels einer gemeinsamen Steuereinheit unabhängig voneinander regelbar sind, wobei jeder Reaktor thermisch mit einer Reaktorheizung und einer Reaktorkühlung verbunden ist.

12. Temperaturkontrolleinrichtung für eine thermoanalytische Vorrichtung mit einem Reaktor, insbesondere ein Kalorimeter oder Reaktionskalorimeter, mit einer Reaktorheizung (102, 302, 402) , einer Reaktorkühlung und einer Steuereinheit (105, 305, 405), wobei die Reaktorkühlung mindestens ein thermoelektrisches Kühlelement (103, 303, 403), welches mit einem Kühlmittel (104, 304, 404) thermisch verbunden ist, aufweist **dadurch gekennzeichnet, dass** die

Reaktorkühlung und die Reaktorheizung (102, 302, 402) voneinander getrennte Einheiten sind, und dass das Kühlmittel (104, 304, 404) unabhängig von der Reaktorinnentemperatur eine im Wesentlichen konstante Eingangstemperatur aufweist.

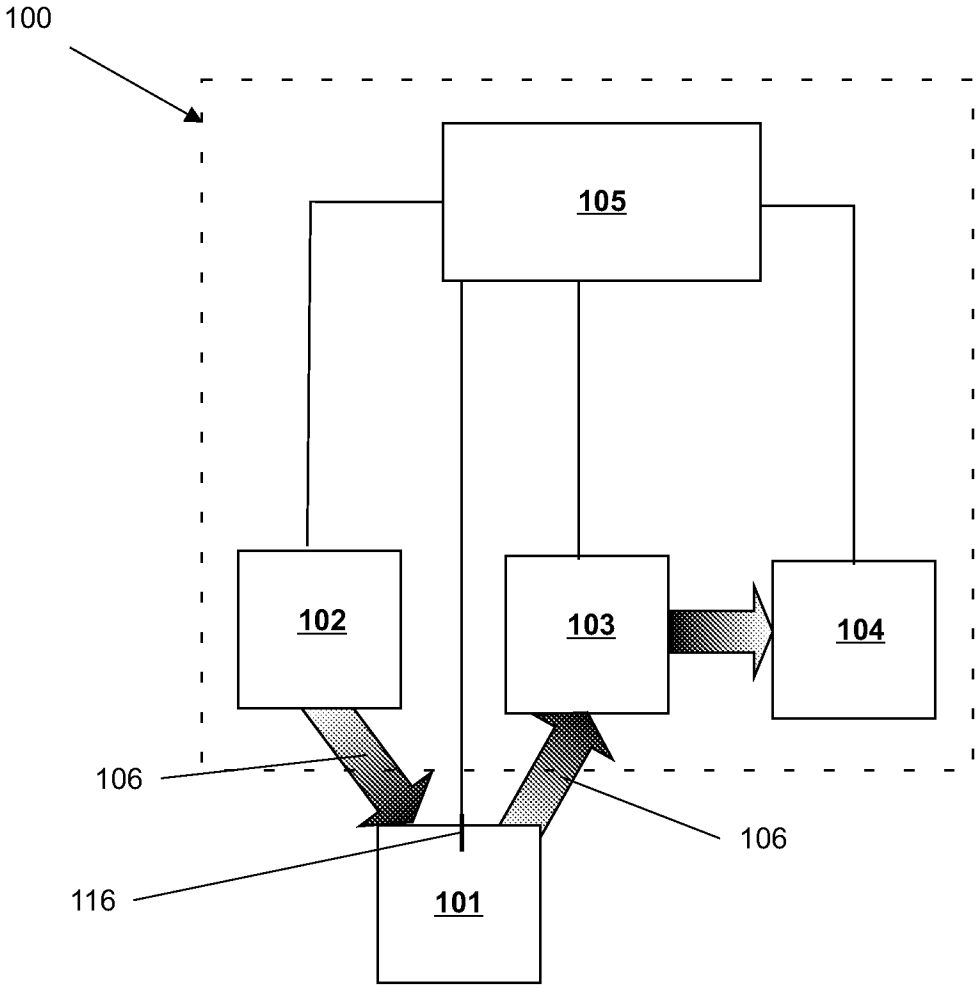

Fig. 1

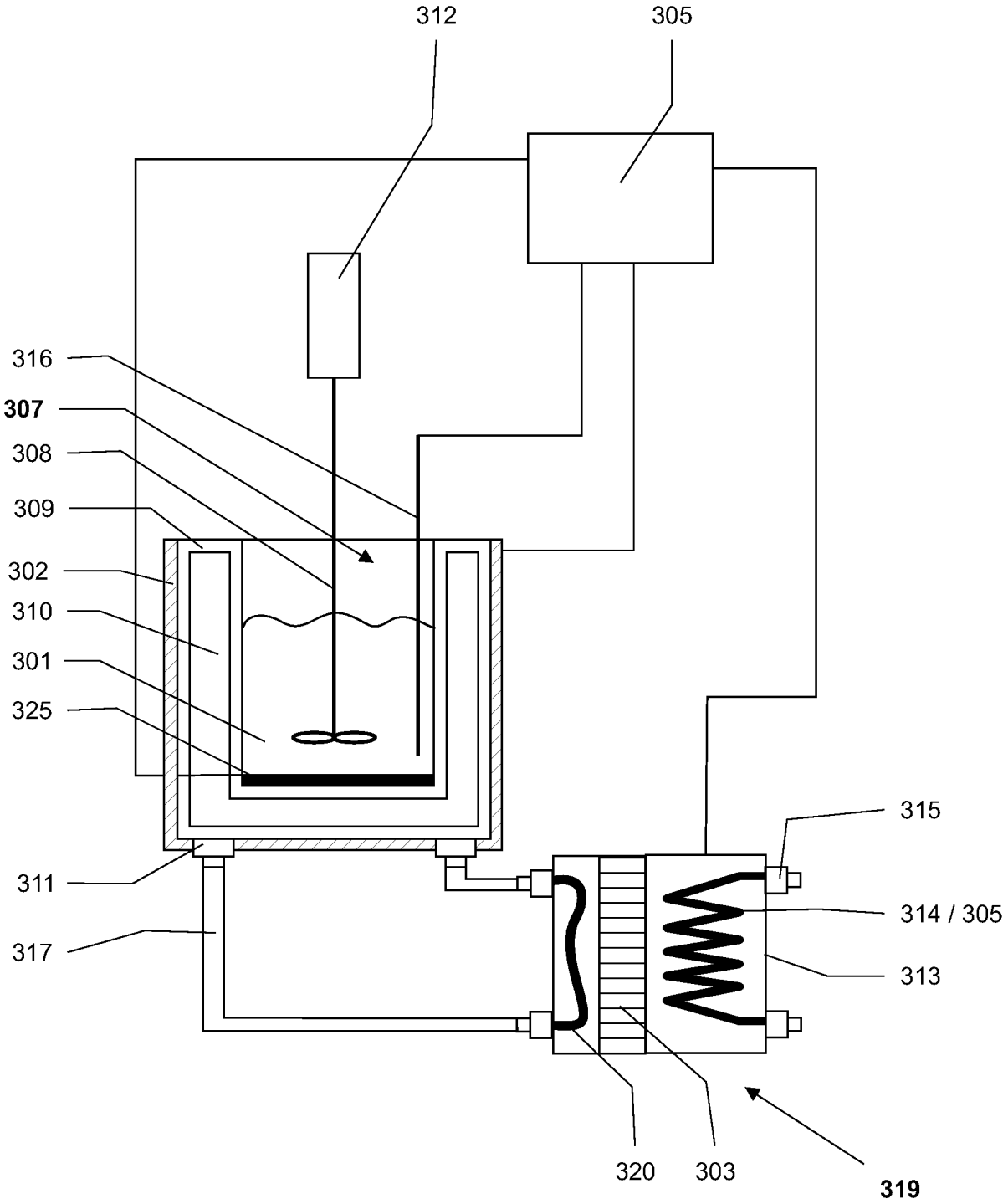
312
305
316
307
308
309
302
310
301
325
315
311
314 / 305
317
313
320
303
319

Fig. 2

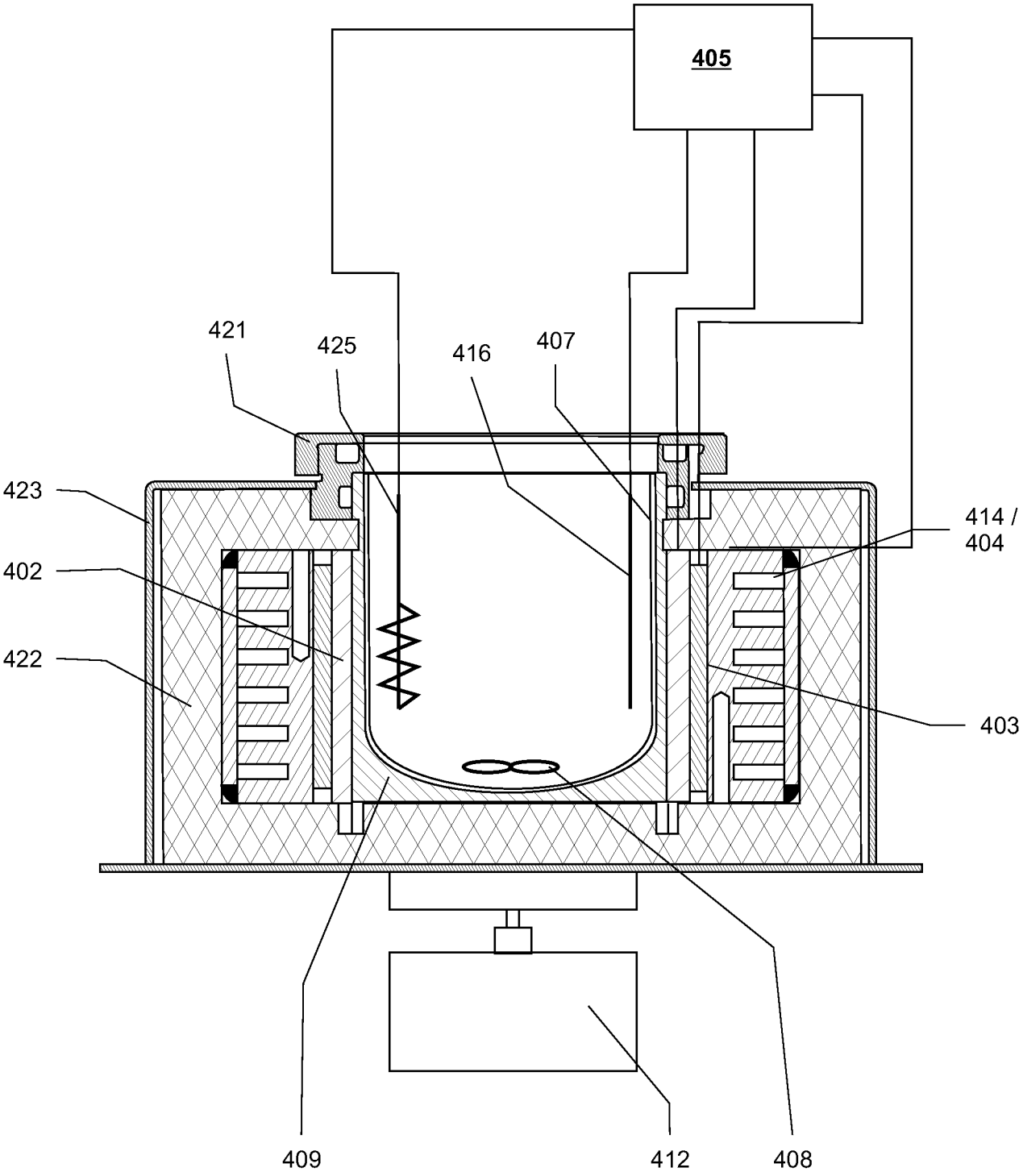

Fig. 3

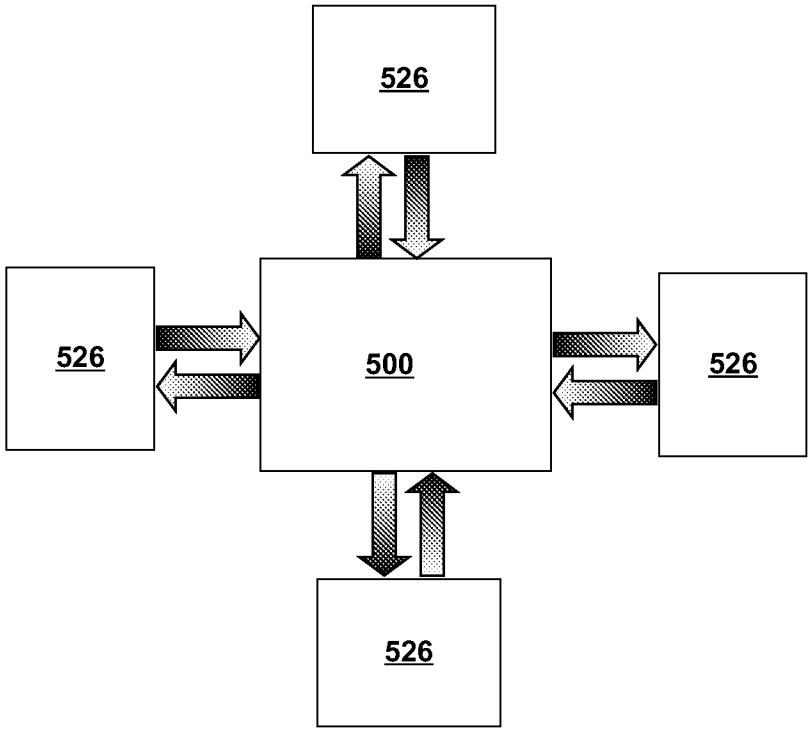

Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/063364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01K17/04 G01N25/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01K G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 178 800 A (THOMANN CHRISTOPH [CH]) 18 December 1979 (1979-12-18) column 2, line 52 - column 3, line 55; figure 1	1-11
A	EP 1 184 649 A (EIDGENOESS TECH HOCHSCHULE [CH]) 6 March 2002 (2002-03-06) paragraph [0012]	1-12
X	ZOGG A ET AL: "A New Small-Scale Reaction Calorimeter That Combines the Principles of Power Compensation and Heat Balance" INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. WASHINGTON, US, vol. 42, 2003, pages 767-776, XP002415219 ISSN: 0888-5885 pages 768-769	12
A		1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"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)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"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.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 Februar 2009	05/03/2009

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	de Bakker, Michiel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/063364

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 4178800	A	18-12-1979	NONE			
EP 1184649	A	06-03-2002	AT	376172	T	15-11-2007
			AU	8164701	A	22-03-2002
			WO	0221089	A1	14-03-2002
			JP	2004507770	T	11-03-2004
			US	2003058918	A1	27-03-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/063364

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. G01K17/04 G01N25/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
G01K G01N

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 178 800 A (THOMANN CHRISTOPH [CH]) 18. Dezember 1979 (1979-12-18) Spalte 2, Zeile 52 - Spalte 3, Zeile 55; Abbildung 1	1-11
A	EP 1 184 649 A (EIDGENOESS TECH HOCHSCHULE [CH]) 6. März 2002 (2002-03-06) Absatz [0012]	1-12
X	ZOGG A ET AL: "A New Small-Scale Reaction Calorimeter That Combines the Principles of Power Compensation and Heat Balance" INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. WASHINGTON, US, Bd. 42, 2003, Seiten 767-776, XP002415219 ISSN: 0888-5885 Seiten 768-769	12
A		1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. Februar 2009	05/03/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	de Bakker, Michiel

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/063364

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4178800	A	18-12-1979	KEINE		
EP 1184649	A	06-03-2002	AT	376172 T	15-11-2007
			AU	8164701 A	22-03-2002
			WO	0221089 A1	14-03-2002
			JP	2004507770 T	11-03-2004
			US	2003058918 A1	27-03-2003