

1

(19)



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

(11) 1018261

(12) C OCTROOI²⁰

(21) Aanvraag om octrooi: 1018261

(51) Int.Cl.⁷
G01N21/65

(22) Ingediend: 12.06.2001

(41) Ingeschreven:
13.12.2002

(47) Dagtekening:
13.12.2002

(45) Uitgegeven:
03.02.2003 I.E. 2003/02

(73) Octrooihouder(s):
Erasmus Universiteit Rotterdam te Rotterdam.

(72) Uitvinder(s):
Gerwin Jan Puppels te Rotterdam

(74) Gemachtigde:
Mr. Ir. A.W. Prins c.s. te 2508 DH Den Haag.

(54) **Spectrometer voor het meten van inelastisch verstrooid licht.**

(57) Het spectrum van inelastisch door een monster verstrooid licht wordt opgemeten. Het licht wordt door een capillair van en naar het monster geleid, ten minste in één van deze richtingen door het kanaal van het capillair. Zodoende wordt een zeer eenvoudige constructie verkregen. In het kanaal treedt geen inelastische verstrooiing van licht op die een storende achtergrond kan vormen bij meting aan het monster. Door het licht door het kanaal te leiden wordt inelastische verstrooiing van dit licht voorkomen en wordt het mogelijk om verstrooid licht door het kanaal terug te leiden naar spectrale analyse apparatuur zonder problemen met inelastische verstrooiing bij de geleiding van het licht. Bij voorkeur wordt het licht in beide richtingen door het kanaal van het capillair geleid.

NL C 1018261

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Titel: Spectrometer voor het meten van inelastisch verstrooid licht.

De uitvinding heeft betrekking op een spectrometer voor het meten van inelastisch verstrooid licht. Ramanspectrometers zijn een voorbeeld van spectrometers voor het meten van inelastisch verstrooid licht. Wanneer een monster wordt belicht met monochromatisch licht zal het door het monster
5 verstrooide licht golflengte componenten bevatten anders dan die in het invallende licht aanwezig zijn. Zgn Ramanverstrooiing van licht aan in het monster aanwezige moleculen zorgt voor dit effect. Met een Ramanspectrometer wordt een monster belicht met een sterke, in wezen monochromatische lichtbron. Het licht dat door het monster verstrooid
10 wordt, wordt opgevangen en de spectrale verdeling wordt geanalyseerd op spectrale componenten met een golflengte anders dan die van de lichtbron.

US octrooi No.5,862,273 beschrijft het gebruik van optische fibers om Ramanspectra van monsters te van en naar het monster te leiden, waarbij het monster zich op afstand bevindt van de lichtbron die wordt gebruikt
15 voor excitatie en/of op afstand van de apparatuur voor detectie van het Ramansignaal. De toepassing van optische fibers maakt metingen mogelijk op plaatsen die anders moeilijk of niet bereikbaar zijn, zoals bijvoorbeeld het geval is bij in vivo metingen aan weefsel, bijvoorbeeld bij onderzoek in bloedvaten of meer algemeen bij endoscopische toepassingen, of zoals het
20 geval is bij industriële toepassingen zoals in-line proces controle.

US octrooi No. 5,862,273 beschrijft hierbij het gebruik van een filter aan het uiteinde van de fiber (excitatie-fiber) die het monochromatische licht uit de lichtbron naar het monster geleidt, nabij het te onderzoeken monster. Dit filter (excitatie-filter) laat alleen licht met de golflengte van de
25 lichtbron door en geen Raman verstrooid licht uit de fiber, dat daarin is opgewekt door inelastische verstrooiing van licht uit de monochromatische lichtbron. Dit maakt een gevoelige meting mogelijk, zonder storing door

1018261

inelastisch verstrooid licht uit de fiber dat na verstrooiing of reflectie aan het monster terugkeert naar de analyse-eenheid.

Verder maakt het gebruik van een excitatie-filter in of op de excitatie-fiber het nodig, voor de collectie van door het monster verstrooid licht en de geleiding daarvan naar de analyse-eenheid, gebruik te maken van een
 5 andere fiber of fibers (collectie-fibers), aangezien anders het van belang zijnde Ramanverstrooide licht door het excitatie-filter zou worden tegengehouden, zodat het de analyse-eenheid niet kan bereiken. Speciale maatregelen zijn nodig om een goede overlap te verkrijgen tussen het
 10 volume of oppervlak van het monster dat door licht uit de excitatie-fiber wordt belicht en het volume of oppervlak van het monster waarvandaan verstrooid licht door de collectie-fiber(s) wordt ingevangen. Ook het gebruik van afzonderlijke fibers voor aanvoer van licht naar en afvoer van licht van het monster maakt Raman probes complex. De signaalcollectie-efficiëntie is
 15 suboptimaal en verregaande miniaturisatie wordt belemmerd.

Het door het monster verstrooide licht bestaat grotendeels uit elastisch verstrooid licht, met dezelfde golflengte als het invallende licht uit de monochromatische lichtbron. Dit elastische verstrooide licht van aanzienlijke intensiteit kan op zijn beurt aanleiding geven tot opwekking
 20 van Ramansignaal in de collectiefibers, hetgeen leidt tot een storende signaalachtergrond. Voor gevoelige metingen wordt daarom gebruik gemaakt van een filter (emissie-filter) voor, op of in de collectie-fiber(s) aan de zijde waar zich het monster bevindt, dat ten doel heeft het door het monster elastisch verstrooide licht tegen te houden en alleen het verstrooide
 25 licht, dat in golflengte is verschoven ten opzichte van de golflengte van de monochromatische lichtbron, door te laten.

Toepassing van excitatie en emissie filters beperkt het gebruik van de spectrometer tot een lichtbron met een bepaalde golflengte en/of meting van het Ramansignaal in een bepaald golflengte-bereik. De noodzaak van het

gebruik van optische filters voor, in of op de fibers dicht bij het monster maken fiber-optische probes voor Ramanspectroscopie complex.

Ook uit US octrooi No. 6,208,887 is een Ramanspectroscoop bekend. Dit octrooi bespreekt de mogelijkheid om een multimode laser te gebruiken.

- 5 Het monster wordt via een optische fiber belicht, zonder gebruik van optische filters, waardoor de spectrometer alleen voor lage gevoeligheden geschikt is. Voor het ontvangen van verstrooid licht wordt de mogelijkheid van een willekeurige lichtgeleider (waveguide) genoemd, zonder dat daarvan echter voordelen ten opzichte van optische fibers genoemd worden.

10

Het is onder meer een doel van de uitvinding om te voorzien in een spectrometer voor inelastische verstrooiing met een vereenvoudigde constructie van de probe.

- 15 Het is onder meer een verder doel van de uitvinding om te voorzien in een dergelijke spectrometer waarin verdergaande miniaturisering van de probe mogelijk is.

- 20 Het is onder meer een verder doel van de uitvinding om te voorzien in een dergelijke spectrometer, die zo is uitgevoerd dat gevoelige metingen mogelijk zijn, waarbij geen filters nodig zijn of minder filters dan in de prior art.

- 25 De spectrometer volgens de uitvinding wordt beschreven in Conclusie 1. Deze spectrometer maakt gebruik van een probe met een capillair met een kanaal waardoor ten minste één van de lichttransporten van het licht van de lichtbron en het door het monster verstrooide licht geleid wordt. Het andere lichttransport kan door hetzelfde kanaal plaatsvinden of door een wand van het capillair als die van doorzichtig materiaal gemaakt is. In de context van deze uitvinding wordt onder een capillair verstaan een al of niet flexibele slang of buis van enig materiaal (materialen), met een of meer kanalen in de lengterichting van de slang of

1018261

buis, die geëvacueerd kunnen zijn, of gevuld met een gas (gassen) of een vloeistof (vloeistoffen).

Door deze constructie is de probe zeer compact. Er kan met één capillair worden volstaan voor lichtgeleiding van en naar het monster. De
 5 plaats waar het licht het capillair verlaat om het monster belichten en de plaats waar het licht verstrooid van het monster in het capillair terugkeert liggen onmiddellijk bij elkaar. Er zijn geen ingewikkelde constructies nodig om een overlap te creëren tussen het gebied van het monster dat belicht wordt en het gebied waaruit licht naar de analyse eenheid terugkeert. Voor
 10 het lichttransport door het kanaal is bij gevoelige metingen bovendien geen filter nodig omdat in het kanaal, door de afwezigheid van glas, geen storende inelastische verstrooiingen optreden.

Bij voorkeur wordt ten minste het licht van de lichtbron naar het monster door het kanaal in het capillair geleid. Inelastische verstrooiing
 15 van dit licht in de lichtgeleider is in de prior art de voornaamste bron van storingen. Door ten minste dit licht door het kanaal te leiden wordt een smalband doorlaat filter overbodig. Bij voorkeur worden echter beide lichttransporten, van en naar het monster, door het kanaal geleid. Zodoende is er vanzelf volledige overlap tussen het gebied van het monster dat belicht
 20 wordt en het gebied waaruit licht naar de analyse eenheid terugkeert. Bovendien zijn zodoende voor gevoelige metingen geen filters nodig aan het distale eind van de lichtgeleider, waardoor de constructie zeer eenvoudig blijft. Wanneer filters achterwege kunnen blijven is gebruik van de probe bovendien niet beperkt tot een bepaalde golflengte. Ultieme miniaturisatie
 25 van Raman probes wordt mogelijk wanneer slechts 1 lichtgeleider gebruikt hoeft te worden voor aan- en afvoer van licht naar het monster.

Voor de fabricage van de holle lichtgeleider volgens dit principe kan van verschillende technieken gebruik gemaakt worden. Men kan een gladde metaal coating aanbrengen aan de binnenkant van een capillair, eventueel
 30 met daarop een diëlektrische coating om de reflectie te verhogen. ook kan

een stapeling van diëlektrische lagen gebruikt worden, die tezamen een diëlektrische spiegel vormen met een hoge reflectie-efficiëntie. Verder kan een hol metalen capillair gebruikt worden, waarvan de binnenwand zodanig glad is, dat speculaire reflectie gewaarborgd is.

5 In een uitvoeringsvorm wordt een capillair gevuld met een vloeistof met hogere brekingsindex dan het materiaal waarvan het capillair is gemaakt, waardoor voor licht in de vloeistof die in een bepaalde ruimtehoek door het capillair propageert aan de vloeistof-capillair overgang totale interne reflectie optreedt en het geheel functioneert als optische
10 golfgeleider. De vloeistof van de huidige uitvinding is bij voorkeur opgesloten in het capillair, ten minste aan het distale eind (bij het monster), zodat deze ook niet eenvoudig te vervangen is zonder het capillair open te maken. De vloeistof wordt bij voorkeur zo gekozen dat deze geen
15 significante Ramanverstrooiing vertoont in het voor de analyse van het monster van belang zijnde spectrale gebied. Dit in tegenstelling tot optische glasvezels, die in grote delen van het spectrum een continue hoge veelal breedbandige signaalachtergrond veroorzaken. Verder kan een coating met lage brekingsindex op de binnenzijde van het capillair worden aangebracht, om op die manier totale interne reflectie mogelijk te maken.

20 Er moet hierbij opgemerkt worden dat het meten van Ramanverstrooiing aan vloeistoffen in een capillair op zich bekend is. Daarbij gaat het om verstrooiing aan de vloeistof in het capillair en niet aan een monster dat zich voorbij het eind van het capillair bevindt. In deze bekende meting aan de vloeistof is verstrooiing van licht uit het capillair
25 aan een monster buiten het capillair ongewenst.

De toepassing van holle lichtgeleiders, gebaseerd op deze uitvinding als basis voor Raman probes maakt de constructie van deze probes eenvoudig en het vergroot de mogelijkheden tot eenvoudige aanpassing van probes aan toepassings-specifieke eisen, met betrekking tot de te gebruiken
30 lichtbron en eigenschappen van het te onderzoeken monster alsook met

betrekking tot ruimtelijke resolutie en locatie van het meetvolume, door het toepassen van specifieke optische elementen op het distale uiteinde van de Raman probe.

Een voorbeeld van dergelijke voorzieningen is een kegel aan het
 5 uiteinde van de lichtgeleider en taps toelopend in de richting van het
 monster, welke het mogelijk maakt licht afkomstig van het monster onder
 een zeer grote ruimtehoek in te vangen, waarna in de kegel de ruimtehoek
 wordt verkleind, zodat het licht eenvoudiger in het capillair kan worden
 verder geleid.

10

Deze en andere doelen en voordelen van de spectrometer volgens de
 uitvinding zullen nader worden beschreven aan de hand van de volgende
 figuren.

15 Figuur 1A toont een spectrometer geschikt voor toepassing van Raman
 probes gebaseerd op een holle capillair als lichtgeleider

 Figuur 1B toont een koppelenheid voor lichtbron, Raman probe en
 analyse-eenheid

 Figuur 2 toont het principe van het gebruik voor Ramanspectroscopie
 20 van een probe gebaseerd op een capillair

 Figuur 3A-C tonen verschillende uitvoeringsvormen van een lichtgeleider
 geschikt voor Ramanspectroscopie

 Figuren 4-8 tonen verschillende uitvoeringsvormen van Raman probes
 gebaseerd op lichtgeleidende capillairen

25 Figuren 9-13 tonen verschillende uitvoeringsvormen van Raman
 probes gebaseerd op dikwandige capillairen

 Figuur 14 toont een alternatieve uitvoering van een koppelenheid voor
 lichtbron, Ramanprobe en analyse-eenheid.

Figuur 1A toont een monster 16 en een spectrometer voor het meten van verstrooiing aan het monster 16. De spectrometer bevat een lichtbron 10, een probe met een holle capillair 12, een analyse-eenheid 14, en een koppel-eenheid 18 welke de koppeling verzorgt tussen lichtbron 10 en de lichtgeleider 12 enerzijds en tussen lichtgeleider 12 en analyse-eenheid 14 anderzijds.

In bedrijf wordt met de lichtbron 10 in wezen monochromatisch licht opgewekt, dat via de koppeleenheid de holle lichtgeleider 12 wordt ingeleid. Dit licht wordt door de holle lichtgeleider 12 naar het monster 16 geleid. Licht dat door het monster verstrooid is wordt door de probe, bij voorkeur door de holle lichtgeleider naar de analyse eenheid geleid. In de analyse-eenheid 14 wordt de intensiteitsverdeling van het door monster 16 verstrooid licht als functie van de golflengte gemeten. Metingen worden bij voorkeur verricht aan verstrooid licht waarvan de frequentie door verstrooiing verschoven is met een verschuiving uitgedrukt in omgekeerde centimeters van tussen de -4000 en $+4000$.

Eventueel wordt de polarisatie van het verstrooide licht gemeten. Eventueel wordt alleen de intensiteit en/of polarisatie van het verstrooide licht in één of enkele geselecteerde deelgebieden van het spectrum gemeten. Eventueel kan de koppeleenheid 18 via optische lichtgeleiders (niet getoond) met respectievelijk lichtbron 10 en analyse-eenheid 14 verbonden worden.

Figuur 1B toont een mogelijke uitvoeringsvorm van de koppel-eenheid 18. Licht uit de lichtbron 10 (weergegeven met ononderbroken lijn), bij voorkeur een nauwbandige laser welke licht emitteert van een golflengte λ_0 , wordt ingekoppeld in een optische fiber 11, bij voorkeur een fiber met een kleine numerieke apertuur, bijv een monomode fiber. Licht dat aan het distale eind van deze fiber uittreedt, wordt gecollimeerd met behulp van een lens 13 en gefilterd door een filter 15 zodat alleen het nauwbandige laserlicht λ_0 met behulp van lens 17 in de holle lichtgeleider 12 wordt ingekoppeld en het monster bereikt. De holle lichtgeleider 12 wordt aan

koppelenheid 14 bevestigd door middel van een mechanische koppeling 20, bijvoorbeeld door middel van een SMA-koppeling of een FC-koppeling, zodat eenvoudig en naar behoefte verschillende lichtgeleiders aan koppelenheid 14 bevestigd kunnen worden, of gewisseld kunnen worden. Licht dat door
 5 het monster is verstrooid (weergegeven met onderbroken lijnen) wordt door de holle lichtgeleider 12 teruggeleid naar de koppel-eenheid 18. Na collimatie door lens 17 bereikt dit uit de holle lichtgeleider 12 tredende verstrooide licht filter 15. Niet in golflengte verschoven licht l_0 wordt door het filter grotendeels doorgelaten, bij voorkeur met meer dan 99%.
 10 Ramanverstrooid licht met golflengtes $l_{0,2,\dots,N}$ wordt door het filter 15 grotendeels gereflecteerd, bij voorkeur met meer dan 99%. Filter 22 zorgt voor verdere onderdrukking van de component l_0 waarna het Ramanverstrooide licht door lens 19 wordt gefocusseerd op een bundel optische fibers 21. Deze bundel is bijvoorbeeld rond aan de zijde waar het
 15 Ramanverstrooide licht wordt gefocusseerd, maar andere vormen zijn mogelijk. Bij voorkeur wordt de bundel zo geconstrueerd dat zoveel mogelijk licht wordt ingekoppeld in de core van de fibers waaruit de bundel bestaat. De fibers kunnen rond, vierkant of anderszins veelhoekig zijn. Aan de distale zijde, aan welke zijde het licht in analyse-eenheid 14 wordt
 20 ingekoppeld, zijn de fibers van fiber bundel 21 in een rechte rij gerangschikt, loodrecht op de dispersierichting van een dispersieve spectrometer.

In deze uitvoeringsvorm is de koppelenheid 14 geschikt voor koppeling van de holle lichtgeleider 12 aan een dispersieve analyse-eenheid,
 25 waarin de breedte-afmeting van de rij fibers mede-bepalend is voor de spectrale resolutie van de inrichting. Dit is niet het geval wanneer de analyse-eenheid 14 een Fourier-Transform Ramanspectrometer of wanneer met behulp van optische filters in slechts een of enkele golflengte-intervallen de intensiteit van het verstrooide licht wordt gemeten. In deze

beide gevallen betreft kan fiberbundel 21 eventueel achterwege worden gelaten.

In een andere uitvoeringsvorm van de koppeleenheid wordt filter 15 vervangen door een spiegel welk het licht dat uit de holle lichtgeleider treedt reflecteert in de richting van filter 22. Het licht uit lichtbron 10 bereikt de holle lichtgeleider door een gaatje in de spiegel met een diameter die relatief klein is ten opzichte van het totale spiegeloppervlak.

In een andere uitvoeringsvorm (niet getoond) wordt laserlicht via een kleine spiegel in de holle lichtgeleider ingekoppeld. Het oppervlak van de spiegel is klein ten opzichte van de diameter van de uit de holle lichtgeleider uittredende en door een lens gecollimeerde lichtbundel. In een nog andere uitvoeringsvorm (niet getoond) wordt laserlicht ingekoppeld in de holle lichtgeleider via een kleine spiegel geplaatst tussen een lens en de holle lichtgeleider.

Figuur 2 toont het principe van het gebruik van een capillair 12 als al holle lichtgeleider voor Ramanspectroscopie. Licht met golflengte λ_0 uit lichtbron 10 (niet getoond) wordt via koppelenheid 18 (niet getoond) ingekoppeld in capillair 12 en wordt gereflecteerd aan de binnenwand van het capillair en bereikt het monster 16. Het monster verstrooit het invallende licht dmv elastische en inelastische verstrooiing. Een gedeelte van dit verstrooide licht, bestaande uit een sterke component met golflengte λ_0 en daarnaast in golflengte verschoven componenten $\lambda_{1,2,\dots,N}$ wordt door capillair 12 ingevangen en teruggeleid naar de koppeleenheid 14 (niet getoond) waaraan capillair 12 bevestigd is door middel van een mechanische koppeling 20 (niet getoond).

Figuur 3A-C tonen verschillende mogelijke uitvoeringsvormen van de holle lichtgeleider

Figuur 3A toont een capillair 32 gemaakt van een materiaal met een intrinsiek hoge reflectiecoëfficiënt voor het van belang zijnde deel van het elektromagnetische spectrum, bijvoorbeeld van metaal. De binnenzijde van

het capillair is voldoende is vlak, zodat speculaire reflectie van de wanden domineert. Goud heeft een hoge reflectie in het nabij-infrarood (> 800 nm) van 98-99%. Voor toepassingen in het ultraviolet verdient aluminium de voorkeur. Wanneer de lengte van de holle lichtgeleider beperkt blijft voldoet
 5 een dergelijk capillair voor de hier beschreven toepassing. In een langer capillair zouden de reflectieverliezen een bezwaar kunnen gaan vormen wanneer signaal wordt ingevangen van een monster dat inherent een zwak signaal afgeeft. Voor een lichtstraal 31 die door het centrum van het capillair 32 binnentreedt onder een hoek ϕ met de as van het capillair, dat
 10 een straal R heeft en een lengte L , en gemaakt van een materiaal met reflectiecoëfficiënt ρ kan de verzwakking tgv reflectie-verliezen worden afgeschat met behulp van formule 1.

$$I_{\text{uit}}/I_{\text{in}} \sim \approx \rho^{L \tan^2 \phi / 2R} \quad (1)$$

15

Voor een goud-capillair met een diameter van 1 mm en een lengte van 50 cm en lichtinval onder een hoek ϕ van maximaal 6° bedraagt dit reflectieverlies daarmee ca. 64%.

Figuur 3B toont een capillair gemaakt van fused silica, glas of een
 20 kunststof 33, waarvan de binnenwand voorzien is van een reflecterende metaalcoating 34. Voor het metaal kan in deze uitvoeringsvormen gebruik gemaakt worden van aluminium (met name geschikt voor gebruik in het ultraviolet), zilver (voor gebruik met zichtbaar licht en in het nabij-infrarood) of goud (nabij-infrarood). De binnenzijde is zodanig glad gemaakt
 25 dat speculaire reflectie optreedt. In een verdere uitvoeringsvorm kan op de reflecterende laag een diëlektrische laag worden aangebracht ter verhoging van de reflectiecoëfficiënt. Lichtgeleiders volgens dit principe zijn op zich bekend die een transmissie vertonen van ongeveer 90%/m. Dergelijke lichtgeleiders zijn met name geschikt voor toepassingen waarin de

lichtgeleider niet of nauwelijks hoeft te worden gebogen. Scherpe bochten leiden tot sterke afname van de transmissie

Verder kan op de binnenwand van het capillair een stapeling van diëlektrische lagen worden aangebracht, die zo gekozen zijn dat in het van belang zijnde spectrale gebied een optimale reflectie wordt bewerkstelligd onder iedere hoek van inval. Een dergelijke holle lichtgeleider, waarvan de wanden fungeren als zogenaamde omni-directionele reflector is beschreven in Fink, Y. et al J. Lightwave Technology 17:2039-2041 (1999).

Figuur 3C toont een, in het van belang zijnde spectrale gebied niet-absorberende en transparante, capillair 35 gevuld met een in het van belang zijnde spectrale gebied niet absorberende vloeistof 36, die geen Ramansignaal heeft in de voor de gebruiker van belang zijnde spectrale regio's. De lichtgeleider met vloeistof is gebaseerd op het principe van totale interne reflectie waarmee zeer hoge transmissie-efficiëntie te behalen is, die bovendien weinig beïnvloed wordt door bochten in de lichtgeleider. Dit houdt in dat de brekingsindex van de vloeistof hoger moet zijn dan die van het capillair-materiaal. De numerieke apertuur van deze lichtgeleider wordt bepaald door formule 2:

$$N.A. = \sqrt{(n_1^2 - n_2^2)} \quad (2)$$

Een mogelijke keuze voor vloeistof 36 is tetrachloro-ethyleen. Gebruik van deze stof met een brekingsindex van ~1,505 en alleen Ramanverstrooiing bij ~1571 cm⁻¹ en onder de 525 cm⁻¹ laat een groot deel van het Ramanspectrum vrij voor metingen aan een monster. Wanneer met deze vloeistof een fused silica (brekingsindex ~1,46) capillair wordt gevuld ontstaat een lichtgeleider met een numerieke apertuur van ~0.36. Een andere mogelijke keuze is CCl₄. Het zal duidelijk zijn dat afhankelijk van de toepassing (dwz o.a. afhankelijk van welk deel of welke delen van het

spectrum vrij moeten zijn van achtergrondsignaal bijdragen van de Raman probe) voor een bepaalde vloeistof gekozen kan worden, en dat daarin een grote vrijheid bestaat.

Het zal duidelijk zijn dat nog vele andere variaties op bovengenoemde voorbeelden mogelijk zijn, zoals bijv een capillair gevuld met een vloeistof die een lagere brekingsindex heeft dan het materiaal waarvan het capillair is gemaakt . Het principe van lichtgeleiding door totale interne reflectie kan dan verwezenlijkt worden door toepassing van een coating van de binnenwand van het capillair met een materiaal van met een brekingsindex die lager is dan de brekingsindex van de vloeistof.

In principe is het ook mogelijk licht door het capillair te geleiden door gebruik te maken van totale interne reflectie aan de capillairmateriaal-lucht overgang aan de buitenzijde van het capillair. Dit is echter een minder voordelige oplossing. Enerzijds zal ook een deel van het in het capillairmateriaal opgewekte Ramansignaal in de lichtgeleider worden geleid. Anderzijds zal totale interne reflectie verloren (kunnen) gaan op plaatsen waar de buitenzijde van het capillair in contact is met andere materialen.

Een coating van een materiaal met lagere brekingsindex dan de brekingsindex van de vloeistof kan worden aangebracht aan de buitenzijde van het capillair om dit laatste probleem te ondervangen. Het nadeel blijft dat een deel van het in het capillair materiaal opgewekte Ramansignaal in de vloeistofkern wordt doorgeleid. Over de coating aan de buitenzijde van het capillair moet dan nog een sterk absorberende coating worden aangebracht omdat anders weer totale interne reflectie aan de coating-lucht overgang optreedt.

In de uitvoeringsvormen van figuren 2 en 3 is het Raman-capillair aan de uitgang simpelweg afgekapt. In het geval van een lichtgeleider met een vloeistofkern zoals beschreven zal een transparante afdichting van het capillair worden gebruikt aan beide zijden. De keuze van de diameter van

het capillair bepaalt in dit geval de grootte van het meetoppervlak en/of van het meetvolume in het monster waarvan verstrooid licht wordt ingevangen.

Er zijn andere uitvoeringsvormen van het uiteinde mogelijk. De vorm van het uiteinde van het Raman-capillair, dwz de zijde van de holle
 5 lichtgeleider waar zich het monster bevindt, kan worden gevarieerd. Daarmee wordt het bijvoorbeeld mogelijk het Raman-capillair te gebruiken voor belichting van een monster en/of signaalcollectie van een monster onder een hoek of hoeken die afwijken van de richting van de lengte-as van het capillair en/of niet gecentreerd zijn om de lengte-as van
 10 het Raman-capillair. Ook kan ervoor gezorgd worden dat controle wordt verkregen over de locatie van het meetvolume waarvandaan preferentieel licht wordt ingevangen en/of de ruimtelijke resolutie van het Raman-capillair. Ook kan ervoor gezorgd worden dat door het monster verstrooid licht binnen een grote ruimtehoek kan worden ingevangen, waarna deze
 15 ruimtehoek wordt getransformeerd naar een kleinere ruimtehoek die (efficiënt) door het capillair kan worden geleid. Een aantal voorbeelden wordt besproken in figuren 4 tot 8.

Figuur 4 toont een uitvoeringsvorm van de lichtgeleider met een element 41 aan het distale eind (het deel van de probe dat in contact is met
 20 het monster) dat een ruimtehoek aanpassing teweeg brengt. Het element 41 is bijvoorbeeld vervaardigd van een materiaal dat in het van belang zijnde gedeelte van het Ramanspectrum geen of slechts een relatief zwak Ramansignaal afgeeft. Een voorbeeld van een dergelijk materiaal is UV-grade CaF_2 , zoals bijvoorbeeld geleverd kan worden door de firma Crystran
 25 Ltd, 27 Factory Road, Poole, Dorset BH16 5SL. Verenigd Koninkrijk.

Het element 41 is bijvoorbeeld conus vorming. De zijden van het element maken een hoek ϕ met de lengte-as van het Raman-capillair 42. Wanneer licht door element 41 wordt ingevangen onder een hoek γ , groter dan ϕ , met de lengte-as van het capillair, dan zal na reflectie met de wand

van element 41 het licht verder reizen onder een hoek γ' met de lengte-as van het capillair die kleiner is dan de oorspronkelijke hoek van inval γ . Wanneer hoek γ groot is kunnen meer reflecties met de zijden van element 41 optreden alvorens het licht zijn weg vervolgt in het Raman-capillair 42.

- 5 Vele variaties op de vorm van element 41, met als doel aanpassing van de ruimtehoek waaronder ingevangen signaal wordt verder geleid zijn mogelijk- Voor Raman-capillairen waarin gebruik wordt gemaakt van een reflecterende coating op de binnenwand van capillair heeft dit het grote voordeel dat dit het aantal reflecties van het ingevangen Ramanlicht tegen
- 10 de wanden van de holle lichtgeleider op weg naar de detector beperkt, en daarmee ook reflectieverliezen. Voor Raman-capillairen waarin gebruik wordt gemaakt van totale interne reflectie heeft dit het voordeel dat signaal kan worden ingevangen van het monster onder een grotere ruimtehoek dan door het Raman-capillair zou kunnen worden verder geleid.

- 15 Ook aan de detectorkant van de holle lichtgeleider worden kan een dergelijke conus of een geoptimaliseerde non-imaging parabolic light collector, worden bevestigd. Daar dient hij als een numerieke apertuur adapter, voor de analyse eenheid.

- Figuur 5 toont een lichtgeleider met een taps toelopend hol element
- 20 51 met reflecterende wand aan het distale eind dat eenzelfde soort ruimtehoek aanpassing teweeg brengt als element 41 in figuur 4.

- Figuur 6 toont een lichtgeleider met een reflecterend element 61 aan het distale eind dat ten doel heeft de lichtgeleider zijwaarts kijkend te maken. Dit reflecterende element kan bijvoorbeeld een microprisma zijn
- 25 met daarop aangebracht een reflecterende laag 62. Diverse andere uitvoeringsvormen zijn mogelijk.

Figuur 7 toont een capillair 70 waarvan het uiteinde door een lens 71 in een volume van het monster 72 of op een oppervlak van het monster 72 wordt afgebeeld. Met name het licht dat in hetzelfde volume van het

monster wordt verstrooid of aan hetzelfde deel van het oppervlak van het monster wordt weer met grote efficiency ingekoppeld in capillair 70. Op deze manier wordt op eenvoudige wijze een confocale meetopstelling gecreëerd waarmee nauwkeurige controle wordt verkregen over welk deel van het

5 monster wordt onderzocht. De keuze van lens en capillair diameter bepalen samen de ruimtelijke resolutie van een probe in deze uitvoeringsvorm. Ook wordt het hiermee mogelijk nog een extra venster 73 aan het uiteinde van de Raman-probe te plaatsen, dat buiten het meetvolume van de probe valt, en zodoende geen storende Ramansignaal-achtergrond veroorzaakt. Om

10 dezelfde reden wordt het mogelijk met een dergelijke probe door een transparante containerwand 74 van een monster te meten zonder een storend Ramansignaal van het wandmateriaal te meten. De behuizing 75 van deze uitvoeringsvorm kan worden aangepast aan de specifieke toepassing.

15 Figuur 8 toont een uitvoering als in figuur 7 waarin de lens is vervangen door een gradiënt index lens 80. Lens en core-diameter van capillair 81 zijn samen bepalend voor de ruimtelijke resolutie.

Figuur 9 toont het gebruik van een dikwandig capillair 90 als geleider voor licht naar en van een te onderzoeken monster. Het capillair is aan de

20 buitenzijde gecoat met een materiaal 91 van lagere brekingsindex dan het materiaal van het capillair, waarbij de laagdikte van deze coating voldoende groot is dat de effecten aan het interface tussen capillair materiaal en coating bepaald worden door de bulkeigenschappen van het coating materiaal. Het capillair is gevuld met een vloeistof 92 die een hogere

25 brekingsindex heeft dan het materiaal waarvan het capillair is gemaakt. Licht uit lichtbron 10 (niet-getoond) wordt in het capillair geïntroduceerd binnen een ruimtehoek die kleiner is dan de maximale ruimtehoek waaronder de vloeistofkern licht kan geleiden (gegeven door formule 2). De vloeistof 92 wordt verder zo gekozen dat in het voor de meting van belang

30 zijnde spectrale gebied geen significant storende overlap optreedt tussen het

verstrooiingsspectrum van het monster en het verstrooiingsspectrum van de
 vloeistof. Door deze geschikte keuze van vloeistof en wandmateriaal wordt
 een lichtgeleider gecreëerd waardoorheen licht uit lichtbron 10 (niet
 getoond) naar het te onderzoeken monster kan worden geleid. Door het
 5 monster verstrooid licht kan door de wand van het capillair worden
 teruggeleid naar de analyse-eenheid 14 (niet getoond), via een koppel-
 eenheid 18 (niet getoond). Het capillair wordt aan boven en onderzijde
 afgesloten met behulp van dunne transparante vensters 93, 94. Indien het
 Ramanspectrum van het capillair materiaal significant storend overlapt
 10 met het spectrum van het te onderzoeken monster, kan aan de zijde van het
 monster op het capillair een filter 95 worden aangebracht, dat door het
 monster elastisch verstrooid licht tegenhoudt. Zodoende wordt voorkomen
 dat in de wand van het capillair storend Ramansignaal wordt opgewekt. Als
 substraat voor het filter kan een dun glad gepolijst schijfje dienen dat van
 15 een capillair is afgezaagd met dezelfde afmetingen. Een dergelijk filter is
 dan eenvoudig op het capillair te positioneren en te bevestigen. De
 brekingsindices van vloeistof en capillair-materiaal bepalen de ruimtehoek
 waaronder licht uit lichtbron 10 (niet getoond) kan worden ingekoppeld in
 de lichtgeleider en waaronder het monster kan worden belicht, volgens
 20 formule 2 voor de numerieke apertuur van een lichtgeleider.

Op dezelfde manier wordt de ruimtehoek waaronder door het monster
 verstrooid licht kan worden ingevangen en verder geleid naar de koppel-
 eenheid 18 (niet getoond) bepaald door de brekingsindices van het capillair-
 materiaal en de coating op de buitenzijde van het capillair.

25 In een alternatieve uitvoering wordt het capillair aan de buitenzijde
 gecoat met een sterk reflecterend materiaal, bij voorkeur een goud of zilver
 coating of een omni-directioneel reflecterende diëlektrische coating.
 Eventueel kan, afhankelijk van de toepassing een coating achterwege
 blijven, zodat aan de capillair-lucht overgang totale interne reflectie kan
 30 optreden.

In een andere uitvoeringsvorm wordt juist het excitatielicht door de wand van het capillair naar het monster geleid en wordt eventueel gefilterd aan het uiteinde van het capillair en wordt door het monster verstrooid licht via een kanaal van het capillair naar de analyse-eenheid geleid.

5 Figuur 10 toont een verdere uitvoeringsvorm, waarin het capillair niet wordt gevuld met een vloeistof maar waarin de binnenwand van het capillair sterk reflecterend is gemaakt, bijvoorbeeld door toepassing van een zilverlaag plus een diëlektrische laag 100.

10 Figuur 11 toont een verdere uitvoeringsvorm waarin de binnen zijde van het capillair gecoat is met een materiaal 110 met lagere brekingsindex dan zowel de vloeistof in de kern van het capillair als het materiaal van het capillair. Op deze wijze worden de vloeistofkern van het Raman capillair waardoorheen licht uit lichtbron 10 (niet getoond) naar het monster wordt geleid en de wand van het capillair waardoorheen door het monster
15 Ramanverstrooid licht wordt afgevoerd naar de analyse-eenheid 18 (niet getoond) optisch van elkaar gescheiden.

 Figuur 12 toont een verdere uitvoeringsvorm, waarin het capillair volgens figuur 9, 10 of 11 is voorzien van een element 121 aan de zijde waar zich het te onderzoeken monster bevindt. Toepassing van dit element zorgt
20 voor optimale overlap tussen belicht monster-volume en monster-volume waaruit signaal wordt ingevangen. Verder dient het element voor convertering van de grote ruimtehoek waaronder door het monster verstrooid licht wordt ingevangen naar een kleinere ruimtehoek, die door het capillair teruggeleid kan worden in de richting van de analyse-eenheid
25 18 (niet getoond). Het element heeft bijvoorbeeld de vorm van een conus, maar ook andere vormen zijn mogelijk. Het element wordt bij voorkeur vervaardigd van een materiaal dat in het van belang zijnde spectrale bereik geen significant storend Ramansignaal afgeeft. Voor diverse toepassingen is bijvoorbeeld UV-grade Calciumfluoride een goede keuze, omdat dit
30 materiaal alleen bij 312 cm⁻¹ een sterke Ramanband heeft. Het element

kan worden gecoat met een sterk reflecterende coating, bijv goud of met een materiaal van lagere brekingsindex zodat totale interne reflectie optreedt. Een geschikte keuze is bijvoorbeeld Teflon AF (geproduceerd door DuPont) dat een brekingsindex van 1,29-1,31 heeft.

5 Figuur 13 toont een verdere uitvoeringsvorm waarin het capillair volgens figuur 10 of 11 voorzien is van een element 131 als in figuur 12, maar waarvoor eenzelfde capillair als waarvan de lichtgeleider is gemaakt dient als basismateriaal, dat vervolgens door slijpen en polijsten of op een andere wijze in de gewenste vorm wordt gebracht. Dit biedt voordelen in
10 verband met een eenvoudigere productiewijze, die benut kunnen worden indien de Ramansignaalachtergrond van het capillair materiaal die wordt opgewekt in het element niet significant storend werkt. Daarnaast biedt deze uitvoeringsvorm de mogelijkheid tot verplaatsing van het meetvolume naar een locatie dieper in het monster aangezien niet noodzakelijk direct
15 vanaf het oppervlak van het monster signaal hoeft te worden ingevangen (bijv wanneer de binnenzijde van het element is gecoat met een reflecterende metaallaag).

Figuur 14 toont een alternatieve uitvoeringsvorm van koppel-eenheid 18. Het uiteinde van de lichtgeleider 12 wordt gekoppeld aan een element
20 140 dat de ruimtehoek waaronder licht 146 uit de holle lichtgeleider treedt verkleint, hetgeen inkoppeling en verdere geleiding van dit licht met behulp van standaard optische glasvezels 141 met bijvoorbeeld een numerieke apertuur van 0.22 mogelijk maakt. Een filter 142 dient ter blokkering van licht met dezelfde golflengte als het licht uit lichtbron 10 (niet getoond).
25 Door een relatief klein gat in het filter wordt licht 147 uit lichtbron 10 (niet getoond) capillair 143 ingekoppeld. Dit capillair kan een van de uitvoeringsvormen hebben zoals hiervoor beschreven, of daarvan afgeleide vormen. Elementen 140 kunnen bijvoorbeeld worden vervaardigd door zogenaamde fiber optic ferrules, zoals deze bijvoorbeeld door Vitrocom
30 (Mountain Lakes, NJ, Verenigde Staten) worden verkocht, als basis te

nemen. De binnenwand wordt sterk reflecterend gemaakt, bijvoorbeeld door het aanbrengen van een goud of zilvercoating 144.

In een alternatieve uitvoering wordt element 140 gevuld met een vloeistof 145 die een hogere brekingsindex heeft dan het wandmateriaal van
5 element 140, zodat totale interne reflectie optreedt aan de overgang tussen vloeistof en wandmateriaal.

CONCLUSIES

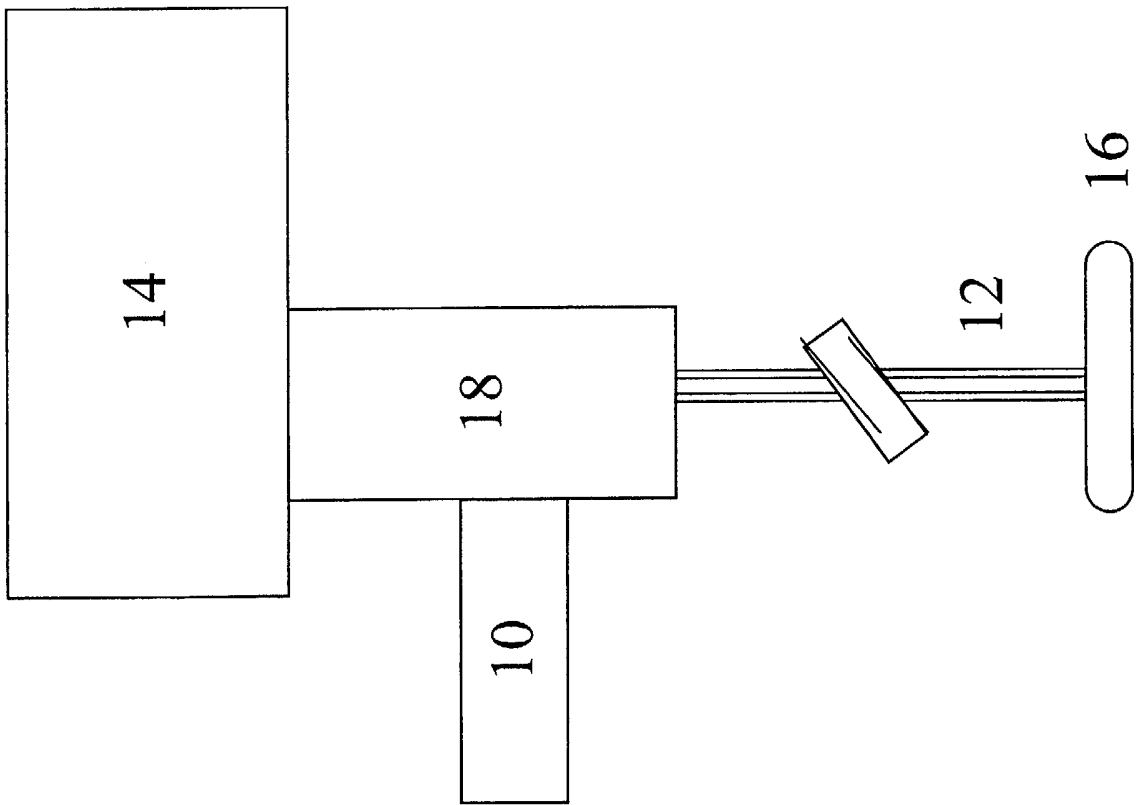
1. Spectrometer voor het meten van inelastisch verstrooid licht, voorzien van
 - een lichtbron;
 - een analyse eenheid voor analyse van een spectrale verdeling van licht van
- 5 de lichtbron dat door een monster verstrooid is;
 - een probe voorzien van een capillair waardoor licht van de lichtbron naar het monster en van verstrooid licht van het monster naar de analyse eenheid geleid wordt, waarin het capillair met een wand heeft die een
- 10 wand interne reflectie optreedt, waarbij het capillair zo aangesloten is dat het kanaal licht transporteert van de lichtbron en/of het verstrooide licht dat naar de analyse eenheid geleid wordt.
2. Spectrometer volgens conclusie 1, waarin ten minste nagenoeg al het licht van de lichtbron dat naar het monster geleid wordt door het kanaal
- 15 geleid wordt.
3. Spectrometer volgens conclusie 2, waarin ook ten minste nagenoeg al het verstrooide licht door het kanaal geleid wordt.
4. Spectrometer volgens conclusie 1, 2, of 3, waarin aan een uiteinde van het capillair aan een kant van het monster voorzieningen zijn getroffen
- 20 voor het manipuleren van een ruimtelijke verdeling van het licht dat uit of naar het monster geleid wordt via de uitgang.
5. Spectrometer volgens conclusie 1, 2, 3, of 4, waarin het kanaal is gevuld met een vloeistof van hogere brekingsindex dan de wand van het capillair.
- 25 6. Spectrometer volgens één der conclusies 1 tot en met 5, waarin tussen de wand en het kanaal een spiegelende metaalcoating is aangebracht.

7. Spectrometer volgens conclusie 6, waarin een diëlektrische coating is aangebracht op de metaalcoating.
8. Spectrometer volgens één der conclusies 1 tot en met 5, waarin tussen de wand en het kanaal een stapeling van diëlektrische lagen is aangebracht,
5 die in het spectrale werkingsgebied van de spectrometer reflecterend werken.
9. Spectrometer volgens één der conclusies 1 tot en met 8, waarin een eerste grensvlak van de wand en/of een tweede grensvlak van de wand met een omgeving zijn gecoat met een materiaal met een brekingsindex kleiner
10 dan die van de wand tussen de grensvlakken en/of, als het kanaal is gevuld met een vloeistof kleiner dan die van de vloeistof.
10. Probe voor gebruik in een Raman-spectrometer, voorzien van
 - een eerste aansluiting voor een lichtbron en een analyseeenheid,
 - een tweede aansluiting voor het belichten van een te onderzoeken monster
15 met het licht van de lichtbron en het opvangen van verstrooid licht van het monster,
 - een lichtgeleider voor het geleiden van licht tussen de aansluitingen, waarin de lichtgeleider een capillair bevat met een kanaal en een wand, zo dat voor licht op een overgang van het kanaal naar de wand interne reflectie
20 optreedt, waarbij het capillair zo op de aansluiting is aangesloten dat het kanaal in ten minste één richting licht transporteert tussen de aansluitingen.
11. Probe volgens conclusie 10, waarin ten minste nagenoeg al het licht van de lichtbron dat naar het monster geleid wordt door het kanaal geleid
25 wordt.
12. Probe volgens conclusie 11, waarin ook ten minste nagenoeg al het verstrooide licht door het kanaal geleid wordt.
13. Probe volgens conclusie 10, 11, of 12, waarin aan een uiteinde van de lichtgeleider aan een kant van de uitgang voorzieningen zijn getroffen

voor het manipuleren van een ruimtelijke verdeling van het licht dan uit of naar een monster geleid wordt via de uitgang.

14. Probe volgens één der conclusies 10 tot en met 13, , waarin het kanaal is gevuld met een vloeistof van hogere brekingsindex dan de wand van het capillair.
15. Probe volgens één der conclusies 10 tot en met 15, waarin tussen de wand en het kanaal een spiegelende metaalcoating is aangebracht.
16. Probe volgens een der conclusies 15, waarin een diëlektrische coating is aangebracht op de metaalcoating.
- 10 17. Probe volgens één der conclusies 10 tot en met 15, waarin tussen de wand en het kanaal een stapeling van diëlektrische lagen is aangebracht, die in het spectrale werkingsgebied van de spectrometer reflecterend werken.
18. Probe volgens één der conclusies 10 tot en met 13, waarin een eerste grensvlak van de wand en/of een tweede grensvlak van de wand met een omgeving zijn gecoat met een materiaal met een brekingsindex kleiner dan die van de wand tussen de grensvlakken en/of, als het kanaal is gevuld met een vloeistof kleiner dan die van de vloeistof.
- 15 19. Werkwijze voor het opmeten van een spectrum van inelastisch door een monster verstrooid licht, waarin zowel te verstrooien licht van een lichtbron en verstrooid licht respectievelijk van een lichtbron naar een monster en van het monster naar een analyse eenheid door een capillair geleid worden, dat zo is uitgevoerd dat voor licht uit de lichtbron op een overgang van een kanaal in het capillair en een wand van het capillair reflectie optreedt bij geleiding van het licht uit de lichtbron naar het monster, waarbij het te vertrooien licht en/of het verstrooide licht door het kanaal geleid wordt.
- 25 20. Werkwijze volgens conclusie 19, waarin het te verstrooien licht door het kanaal geleid wordt.

21. Werkwijze volgens conclusie 19, waarin zowel het te verstrooien licht als het verstrooide licht door het kanaal geleid worden.
22. Werkwijze volgens conclusie 19, 20 of 21, waarin het kanaal met een vloeistof gevuld is.



Figuur 1A

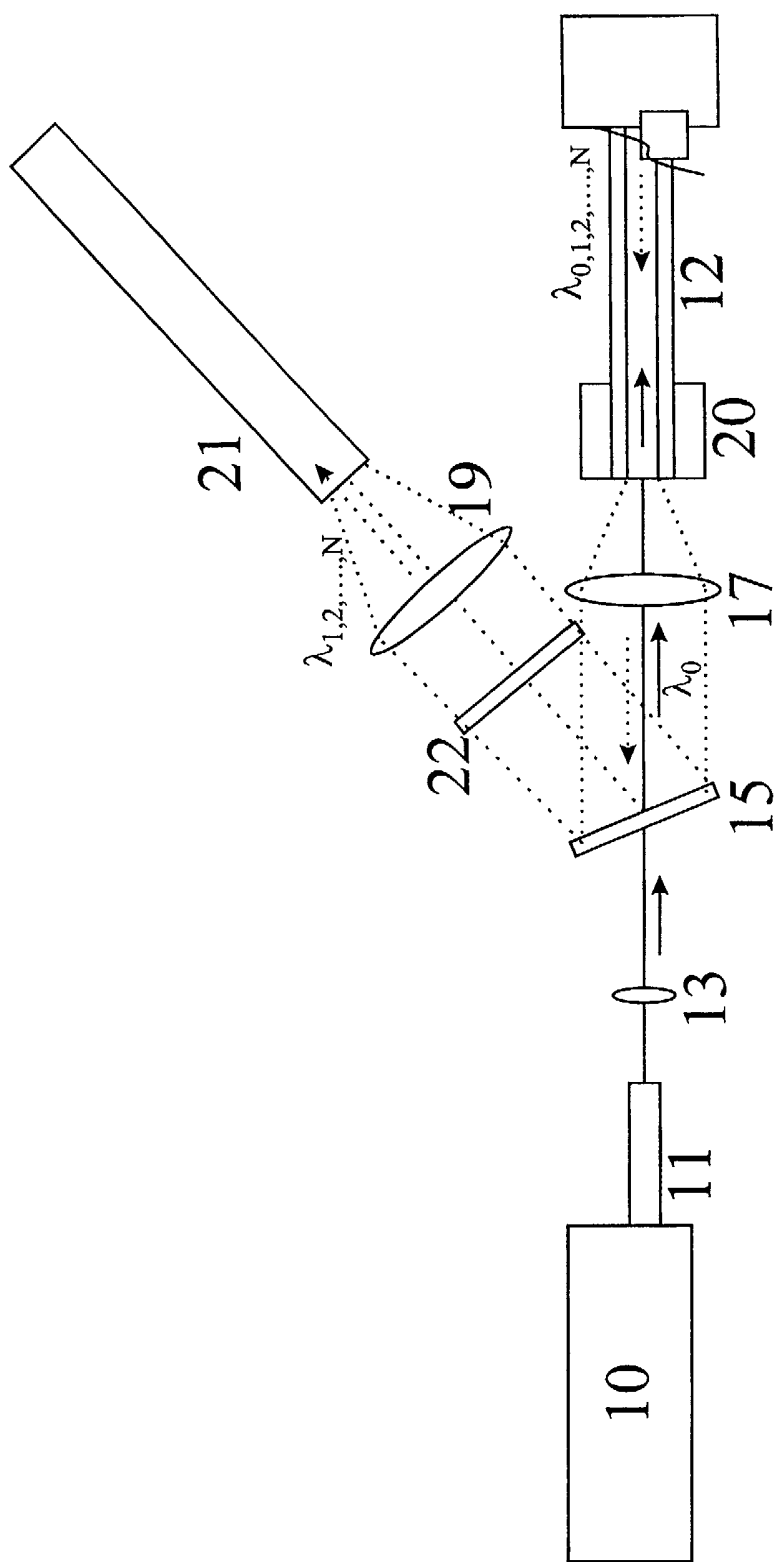


Figure 1B

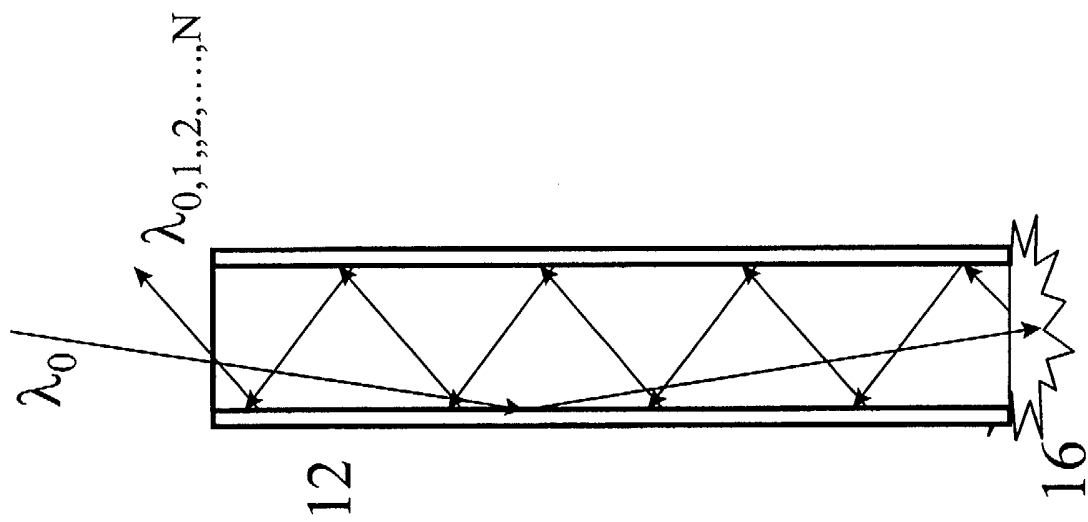
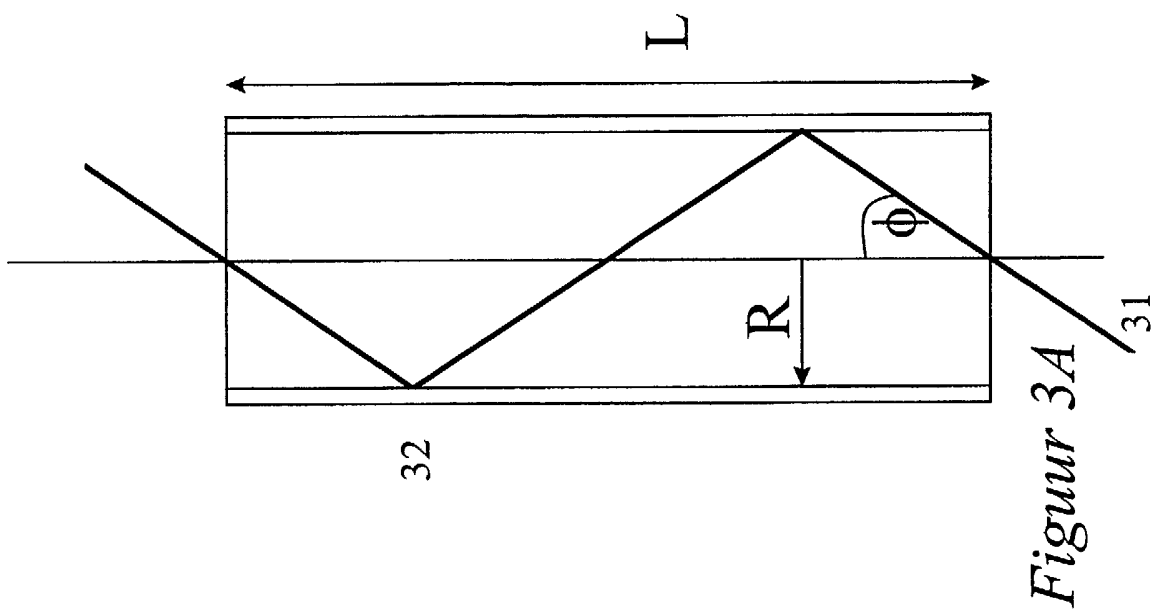
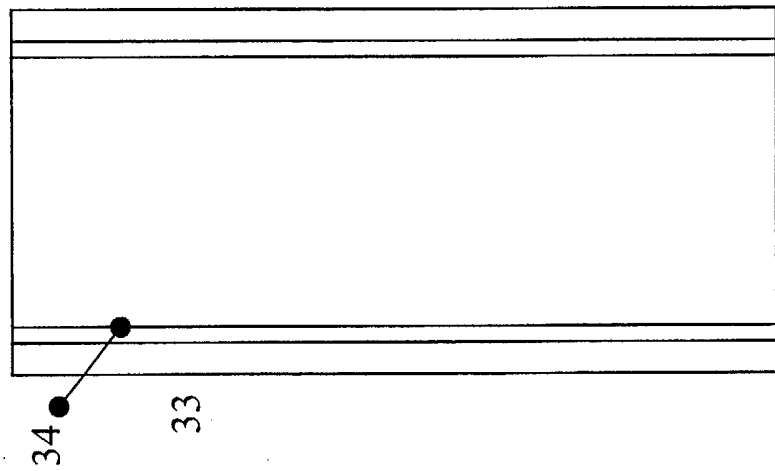


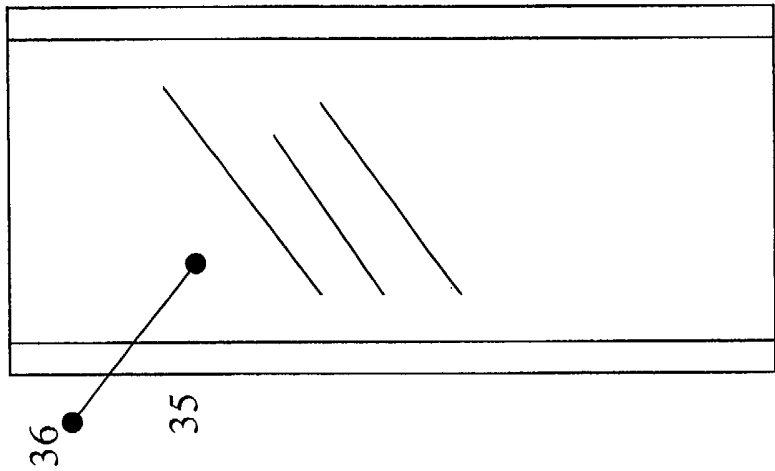
Figure 2



Figuur 3A



Figuur 3B



Figuur 3C

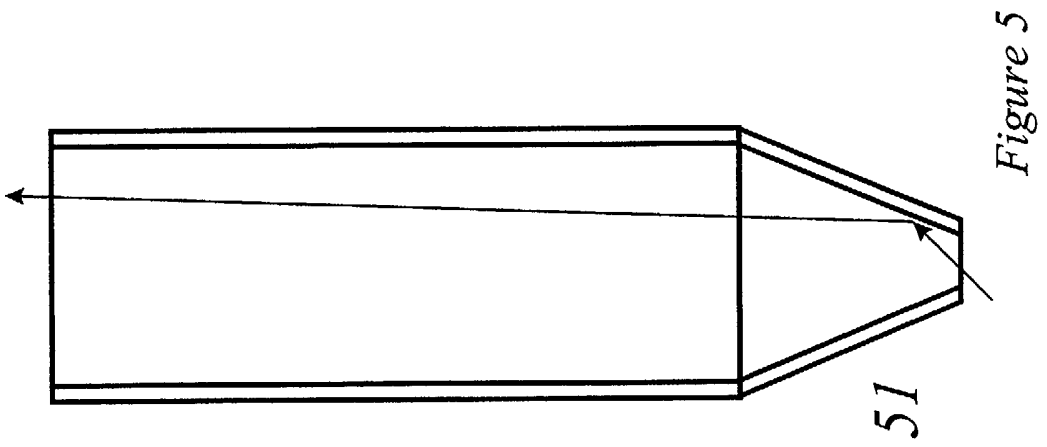
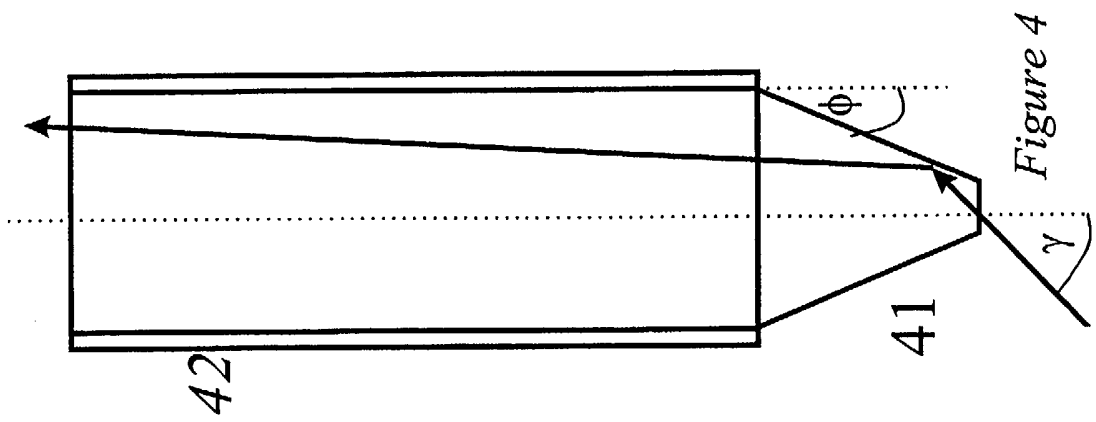
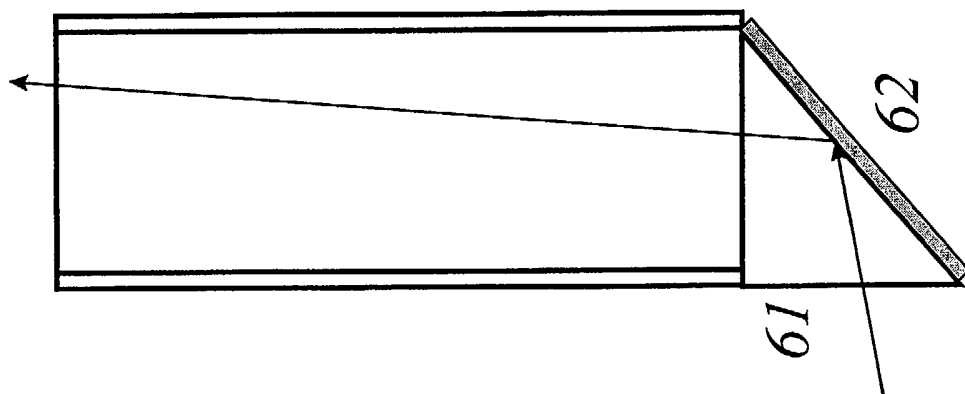


Figure 6



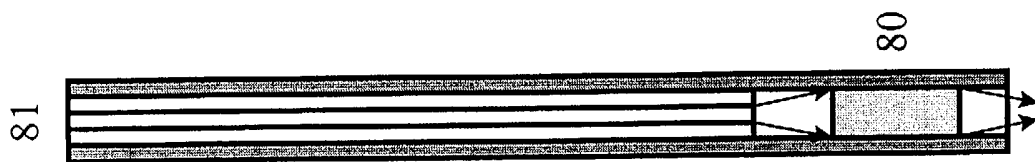


Figure 8

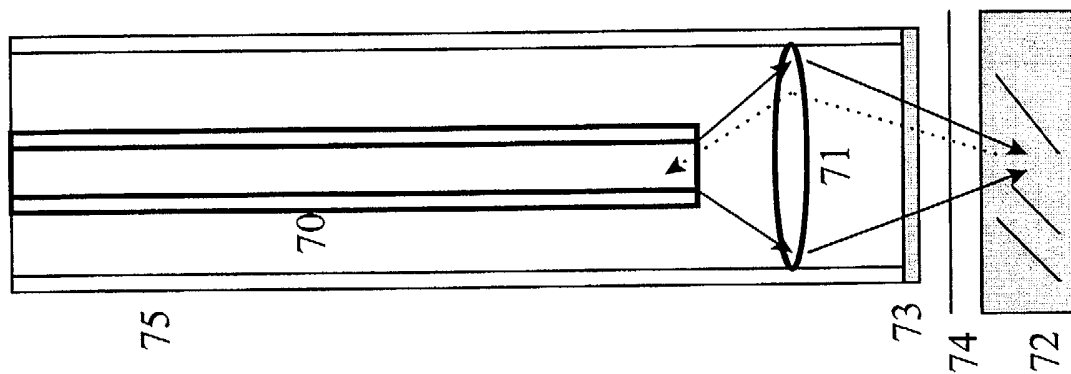


Figure 7

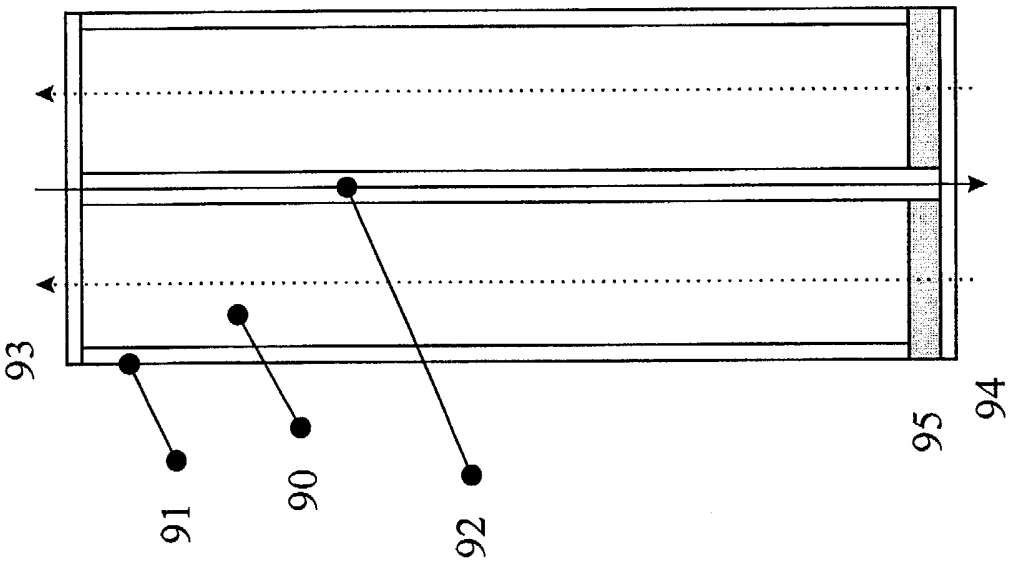


Figure 9

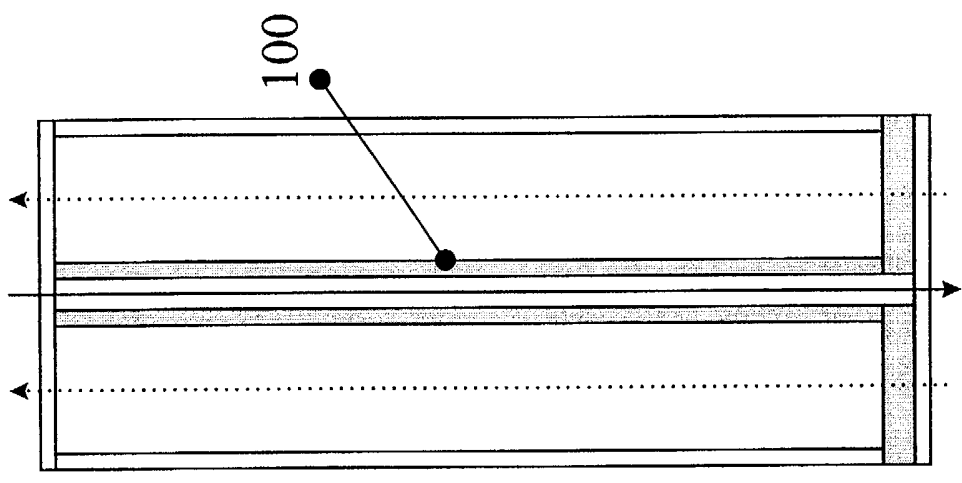


Figure 10

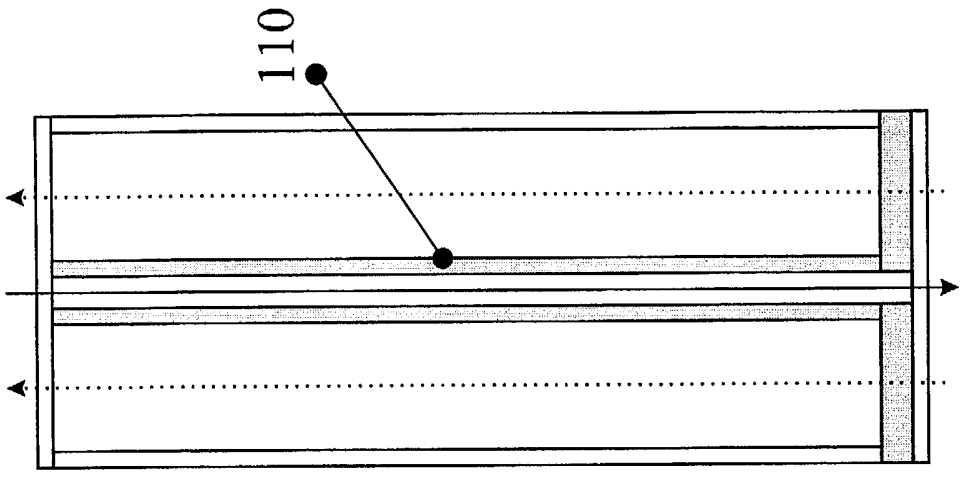


Figure 11

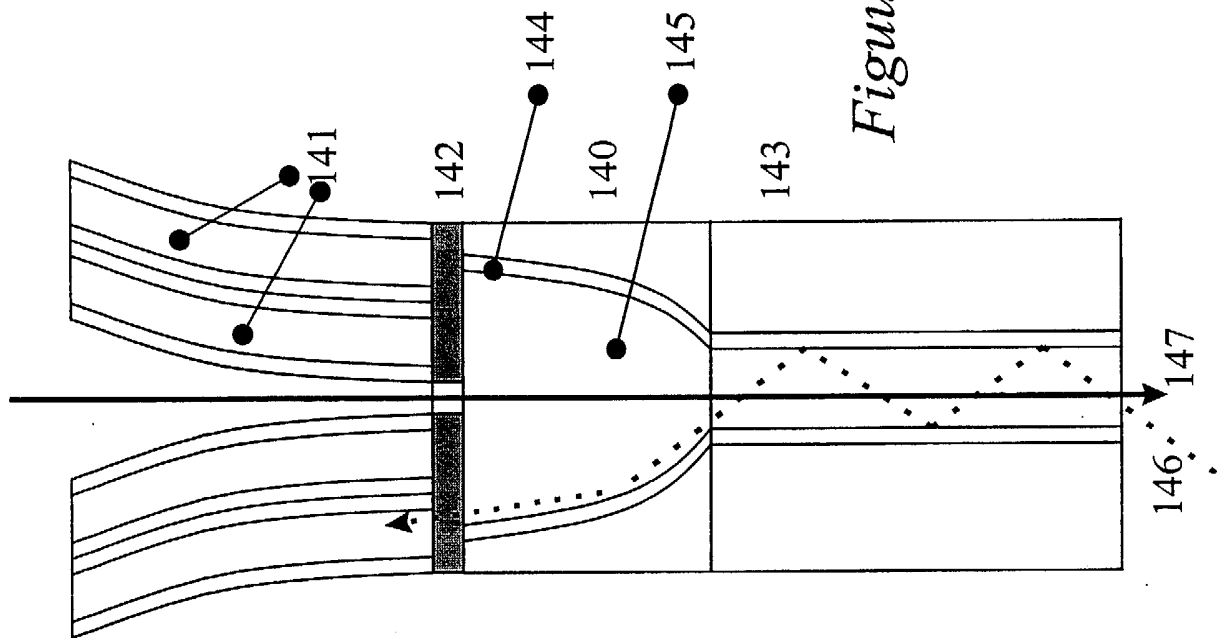


Figure 14

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)

RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF VAN DE GEMACHTIGDE P56009NL00	
Nederlands aanvraag nr. 1018261		Indieningsdatum 12 juni 2001	
		Ingeroepen voormangsdatum	
Aanvrager (Naam) Erasmus Universiteit Rotterdam			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 37863 NL	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int. Cl.7: G01N21/65 G01N21/77			
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem		Classificatiesymbolen	
Int. Cl.7:	G01N		
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)			

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1018261

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 7 G01N21/65 G01N21/77

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 7 G01N

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)
WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	US 4 781 458 A (ANGEL STANLEY M ET AL) 1 November 1988 (1988-11-01) kolom 2, regel 63 - kolom 3, regel 10 kolom 3, regel 40 - regel 64 figuur 1	1-3, 10-12, 19-21
Y	---	4-6, 13-15, 22
Y	US 5 878 178 A (WACH MICHAEL LEONARD) 2 Maart 1999 (1999-03-02) kolom 3, regel 18 - regel 53 kolom 4, regel 18 - regel 41 figuur 1 --- -/-	4, 13

☒ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

° Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- *A* document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- *E* eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- *L* document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- *O* document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- *P* document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

- *T* later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
- *X* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten
- *Y* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
- *&* document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

27 Februari 2002

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Krametz, E

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1018261

C. (Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel metaanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
Y	US 5 546 493 A (NOGUCHI TOMOKO ET AL) 13 Augustus 1996 (1996-08-13) kolom 2, regel 46 - regel 55 figuur 1 ---	5, 14, 22
Y	DD 290 871 A (TRISOLA STEINBACH BETRIEB DES) 13 Juni 1991 (1991-06-13) conclusie 1 ---	6, 15
A	EP 0 230 679 A (DOW CHEMICAL CO) 5 Augustus 1987 (1987-08-05) conclusie 1; figuur 1 -----	1, 10, 19

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1018261

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 4781458	A	01-11-1988	GEEN
US 5878178	A	02-03-1999	US 5764840 A 09-06-1998 US 6174424 B1 16-01-2001 US 6144791 A 07-11-2000 US 6222970 B1 24-04-2001 US 2001012429 A1 09-08-2001 US 5953477 A 14-09-1999
US 5546493	A	13-08-1996	JP 7198967 A 01-08-1995 DE 4446324 A1 29-06-1995
DD 290871	A	13-06-1991	DD 290871 A5 13-06-1991
EP 0230679	A	05-08-1987	EP 0230679 A1 05-08-1987 DE 3673378 D1 13-09-1990 US 4573761 A 04-03-1986