PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
G05D 21/02

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/38058**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juli 1999 (29.07.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00198

(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Januar 1999 (15.01.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 02 725.7 24. Januar 1998 (24.01.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D–40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: OPITZ, Werner [DE/DE]; Virneburgstrasse 67, D–40764 Langenfeld (DE). BÜTFERING, Ludger [DE/DE]; Siebengebirgsallee 23, D–50939 Köln (DE). KLING, Hans–Willi [DE/DE]; Königsberger Strasse 76 D, D–42277 Wuppertal (DE). BARTIK–HIMMLER, Ibolya [HU/DE]; Schöne Aussicht 1 b, D–51519 Odenthal (DE). KREY, Wolfgang [DE/DE]; Moospfad 17, D–42113 Wuppertal (DE). NAWRATH, Stefan [DE/DE]; Zum Schickerhof 59, D–47877 Willich (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, UZ, VN, YU, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: AUTOMATIC COMMAND AND CONTROL OF CLEANSING BATHS BY MEANS OF ALKALINITY REGULATION

(54) Bezeichnung: AUTOMATISCHE KONTROLLE UND STEUERUNG VON REINIGERBÄDERN DURCH ALKALITÄTSBESTIMMUNG

(57) Abstract

The invention relates to a method for automatic regulation of the alkalinity of cleansing baths by acid–base reaction, whereby the regulation is conducted in an automated and program–controlled manner, and the results of the regulation can be transmitted to a remote location. The course of the regulations can be controlled from said location. Bath cleansing measures can be automatically initiated according to predetermined criteria or be requested from a remote location. The method reduces the number of personnel required for controlling the bath and bath cleansing and increases the certainty of the method.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur automatischen Bestimmung der Alkalität von Reinigungsbädern durch Säure–Base–Reaktion, wobei die Bestimmung automatisiert und programmgesteuert erfolgt und die Ergebnisse der Bestimmung an einen entfernten Ort übertragen werden können. Von dort kann auch in den Gang der Bestimmungen eingegriffen werden. Badpflegemaßnahmen können nach vorgegebenen Kriterien automatisch oder durch Anforderung von einem entfernten Ort aus eingeleitet werden. Das Verfahren reduziert den Personalaufwand für Badkontrolle und Badpflege und erhöht die Verfahrenssicherheit.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

"Automatische Kontrolle und Steuerung von Reinigerbädern durch Alkalitätsbestimmung"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur automatischen Kontrolle und Steuerung von Reinigerbäder, wobei als Meß- und Steuerparameter die freie und/oder die Gesamtalkalität des Reinigerbads bestimmt und erforderlichenfalls durch Dosiermaßnahmen nachgestellt wird. Das Verfahren ist insbesondere für technische Reinigerbäder in der metallverarbeitenden Industrie wie beispielsweise dem Automobilbau konzipiert. Es ermöglicht, die durch den Parameter „Alkalität" charakterisierte Funktionsfähigkeit des Reinigerbades automatisch zu überwachen und erforderlichenfalls automatisch oder durch externe Anforderung das Reinigerbad zu ergänzen oder sonstige Badpflegemaßnahmen einzuleiten. Das Verfahren ist insbesondere so konzipiert, daß die Ergebnisse der Bestimmungen an einen vom Reinigerbad entfernten Ort übermittelt werden. Außerdem kann von einem vom Reinigerbad entfernten Ort aus in den automatischen Meßablauf eingegriffen werden oder die Nachdosierung oder sonstige Badpflegemaßnahmen angestoßen werden. Der „von dem Reinigerbad entfernte Ort" kann beispielsweise in einem übergeordneten Prozeßleitsystem, in einer Leitzentrale des Werkes, in dem sich das Reinigerbad befindet, oder auch an einer Stelle außerhalb des Werkes liegen.

Die Reinigung von Metallteilen vor ihrer Weiterverarbeitung stellt eine Standardaufgabe in der metallverarbeitenden Industrie dar. Die Metallteile können beispielsweise mit Pigmentschmutz, Staub, Metallabrieb, Korrosionsschutzölen, Kühlschmierstoffen oder Umformhilfsmitteln verschmutzt sein. Vor der Weiterverarbeitung, wie insbesondere vor einer Korrosionsschutzbehandlung (z.B.

Phosphatierung, Chromatierung, Anodisierung, Reaktion mit komplexen Fluoriden usw.) oder vor einer Lackierung müssen diese Verunreinigungen durch eine geeignete Reinigerlösung entfernt werden. Hierfür kommen Spritz-, Tauch- oder kombinierte Verfahren in Frage.

Industrielle Reiniger in der metallverarbeitenden Industrie sind in der Regel alkalisch (pH-Werte im Bereich oberhalb von 7, beispielsweise 9 bis 12). Ihre Grundbestandteile sind Alkalien (Alkalimetallhydroxide, -carbonate, -silicate, -phosphate, -borate) sowie nichtionische und/oder anionische Tenside. Häufig enthalten die Reiniger als zusätzliche Hilfskomponenten Komplexbildner (Gluconate, Polyphosphate, Salze von Aminocarbonsäuren wie beispielsweise Ethylendiamintetraacetat oder Nitrilotriacetat, Salze von Phosphonsäuren wie beispielsweise Salze von Hydroxyethandiphosphonsäure, Phosphonobutantricarbonsäure, oder andere Phosphon- oder Phosphonocarbonsäuren), Korrosionsschutzmittel wie beispielsweise Salze von Carbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen, Alkanolamine und Schauminhibitoren wie beispielsweise endgruppenverschlossene Alkoxylate von Alkoholen mit 6 bis 16 C-Atomen im Alkylrest. Sofern die Reinigerbäder keine anionischen Tenside enthalten, können auch kationische Tenside eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside enthalten die Reiniger in der Regel Ethoxylate, Propoxylate und/oder Ethoxylate/Propoxylate von Alkoholen oder Alkylaminen mit 6 bis 16 C-Atomen im Alkylrest, die auch endgruppenverschlossen sein können. Als anionische Tenside sind Alkylsulfate und Alkylsulfonate weit verbreitet. Auch Alkylbenzolsulfonate sind noch anzutreffen, aus Umweltgesichtspunkten jedoch nachteilig. Als kationische Tenside kommen insbesondere kationische Alkylammoniumverbindungen mit mindestens einem Alkylrest mit 8 oder mehr C-Atomen in Frage.

Die Alkalien im Reinigerbad tragen zu dessen Reinigungsvermögen bei. Beispielsweise verseifen sie verseifbare Verunreinigungen wie beispielsweise Fette und machen diese hierdurch wasserlöslich. Außerdem tragen sie zum Ablösen unlöslicher Schmutzteile von der Metalloberfläche bei, indem sie die Oberflächen durch Adsorption von OH-Ionen negativ aufladen und hierdurch eine elektrostatische Abstoßung bewirken. Durch derartige Reaktionen, ggf. auch durch Ausschleppung, wird Alkalität verbraucht, so daß die Reinigungswirkung mit der Zeit nachläßt. Daher ist es üblich, die Alkalität der Reinigungsbäder zu bestimmten Zeiten zu überprüfen und erforderlichenfalls die Lösung mit neuen Wirkstoffen zu ergänzen oder ganz zu erneuern. Diese Überprüfung erfolgt entweder manuell oder lokal durch einen Titrierautomaten. Dabei überprüft man die Alkalität in der Regel durch Titration mit einer starken Säure. Das Bedienungspersonal beurteilt die Alkalität anhand des Säureverbrauchs und ergreift die erforderlichen Maßnahmen wie beispielsweise Badergänzung oder Baderneuerung. Dieses derzeit übliche Verfahren setzt voraus, daß sich zu den erforderlichen Kontrollzeiten Bedienungspersonal in der Nähe des Reinigungsbades aufhält. Je kürzere Kontrollintervalle erwünscht werden, desto stärker wird das Bedienungspersonal für die Kontrollmessungen beansprucht.

Aus der EP-A-806 244 ist ein Verfahren bekannt, den pH-Wert einer Lösung automatisch zu bestimmen und bei Abweichungen automatisch Säure oder Lauge nachzudosieren. Die Aufgabe in diesem Dokument besteht darin, den pH-Wert eines Flüssigkeitsstromes auf einem vorbestimmten Wert zu halten. Eine Säure-Base-Titration erfolgt bei diesem Verfahren nicht. Dabei ist es erforderlich, diese Anlage vor Ort auf Funktionsfähigkeit zu kontrollieren. Es ist nicht möglich, von einem entfernten Ort in den Ablauf der pH-Messungen und der Dosiermaßnahmen einzugreifen.

Die Erfindung stellt sich demgegenüber die Aufgabe, die Kontrolle von Reinigerbäder durch Alkalitätsbestimmung derart zu automatisieren und zu

dokumentieren, daß zumindest die Ergebnisse der Alkalitätsbestimmung auf einem Datenträger gespeichert und/oder ausgegeben werden. Vorzugsweise soll sich die eingesetzte Meßeinrichtung selbst überprüfen und kalibrieren und bei Fehlfunktion eine Alarmmeldung an eine entfernte Stelle übermitteln. Weiterhin soll es vorzugsweise möglich sein, die Funktionsfähigkeit der Meßeinrichtung und die Meßergebnisse von einer entfernten Stelle aus zu überprüfen. Weiterhin soll von einer entfernten Stelle aus in den Meßablauf und die Badpflegemaßnahmen eingegriffen werden können. Durch die angestrebte Fernkontrolle soll der personelle Aufwand für die Badkontrolle und die Badsteuerung der Reinigerbäder verringert werden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur automatischen Bestimmung der Alkalität eines oder mehrerer tensidhaltiger Reinigungsbäder durch Säure-Base-Reaktion mit einer Säure, wobei man programmgesteuert unter Verwendung einer geeigneten Meßeinrichtung

a) aus einem Reinigungsbad eine Probe mit einem vorgegebenen Volumen zieht,

b) erwünschtenfalls die Probe von Feststoffen befreit

c) auswählt, ob freie Alkalität und/oder Gesamtalkalität bestimmt werden soll,

d) die Probe durch Zugabe einer Säure titriert oder eine Säure vorlegt und diese mit der Probe titriert,

e) das Ergebnis der Titration ausgibt und/oder auf einem Datenträger speichert und/oder als Basis für weitere Auswertungen heranzieht.

Das im Teilschritt a) gezogene Probenvolumen kann dem Steuerteil der für das Verfahren einzusetzenden Meßeinrichtung fest einprogrammiert sein. Vorzugsweise ist die Größe des Probenvolumens von einem entfernten Ort aus änderbar. Weiterhin kann das Steuerprogramm so ausgelegt sein, daß es das zu verwendende Probevolumen von dem Ergebnis einer vorausgehenden Messung abhängig macht. Beispielsweise kann das Probenvolumen um so größer gewählt werden, je geringer

die Alkalität des Reinigerbades ist. Die Genauigkeit der Alkalitätsbestimmung kann hierdurch optimiert werden.

Wenn im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens von einem „entfernten Ort" die Rede ist, so ist damit ein Ort gemeint, der sich nicht im unmittelbaren oder zumindest im optischen Kontakt mit dem Reinigerbad befindet. Der entfernte Ort kann beispielsweise ein zentrales Prozeßleitsystem darstellen, das im Rahmen eines Gesamtverfahrens zur Oberflächenbehandlung der Metallteile als Teilaufgabe das Reinigerbad kontrolliert und steuert. Der „entfernte Ort" kann auch eine zentrale Leitwarte darstellen, von der aus der Gesamtprozeß kontrolliert und gesteuert wird und die sich beispielsweise in einem anderen Raum als das Reinigerbad befindet. Als „entfernter Ort" kommt jedoch auch eine Stelle außerhalb des Werkes in Betracht, in dem sich das Reinigerbad befindet. Hierdurch wird es möglich, daß Spezialisten das Reinigerbad überprüfen und steuern, die sich außerhalb des Werkes aufhalten, in dem sich das Reinigerbad befindet. Hierdurch ist es wesentlich seltener erforderlich, daß sich Spezialpersonal am Ort des Reinigerbades aufhält.

Geeignete Datenleitungen, mit denen sich die Ergebnisse der Alkalitätsbestimmungen sowie Steuerbefehle übertragen lassen, stehen im Stand der Technik zur Verfügung.

Zwischen dem Ziehen der Probe und der eigentlichen Messung kann es wünschenswert sein, die Probe im fakultativen Teilschritt b) von Feststoffen zu befreien. Bei einem nur wenig mit Feststoffen belasteten Reinigerbad ist dieses nicht erforderlich. Bei einem zu hohen Feststoffgehalt des Reinigerbades können jedoch Ventile der Meßeinrichtung verstopfen und Sensoren wie beispielsweise Elektroden verschmutzen. Daher ist es empfehlenswert, Feststoffe aus der Probe zu entfernen. Dies kann automatisch durch Filtration oder auch durch Verwendung eines Zyklons oder einer Zentrifuge erfolgen.

Im Teilschritt c) wird ausgewählt, ob die freie Alkalität und/oder die Gesamtalkalität bestimmt werden soll. Dies kann in den Programmablauf fest eingegeben werden. Beispielsweise können in einem Bestimmungszyklus sowohl die freie Alkalität als auch die Gesamtalkalität bestimmt werden. Das Programm kann jedoch auch entscheiden, einen dieser beiden Werte häufiger zu bestimmen als den anderen. Dies kann beispielsweise dann der Fall sein, wenn vorausgegangene Bestimmungen ergeben haben, daß sich einer der beiden Werte rascher ändert als der andere. Selbstverständlich kann die Wahl, ob freie Alkalität oder Gesamtalkalität bestimmt werden soll, auch durch eine externe Anforderung getroffen werden. Unter „externe Anforderung" wird hier und im folgenden verstanden, daß in den automatisierten Bestimmungsablauf entweder durch ein übergeordnetes Prozeßleitsystem oder manuell über Datenleitung eingegriffen werden kann.

Die Begriffe „freie Alkalität" und „Gesamtalkalität" sind nicht eindeutig definiert und werden von den verschiedenen Anwendern unterschiedlich gehandhabt. Beispielsweise kann man bestimmte pH-Werte definieren, bis zu denen titriert werden muß, um entweder die freie Alkalität oder die Gesamtalkalität zu bestimmen, beispielsweise pH = 8 für freie Alkalität, pH = 4,5 für Gesamtalkalität. Diese vorgewählten pH-Werte müssen in das Steuersystem für das automatische Bestimmungsverfahren eingegeben werden. Alternativ zu bestimmten pH-Werten kann man zur Festlegung der freien Alkalität und der Gesamtalkalität auch die Umschlagspunkte bestimmter Indikatoren wählen. Alternativ kann man Wendepunkte in der pH-Wertkurve auswählten und als Äquivalenzpunkte für die freie Alkalität oder die Gesamtalkalität definieren.

Zur eigentlichen Bestimmung der Alkalität im Teilschritt d) verwendet man die Säure-Base-Reaktion mit einer Säure. Vorzugsweise wählt man hierzu eine starke Säure. Dabei kann man entweder die Probe durch Zugabe einer Säure bis zu den vorgegebenen Kriterien für freie Alkalität oder Gesamtalkalität titrieren. Alternativ kann man die Säure vorlegen und diese mit der Probe titrieren.

Das Ergebnis der Titration wird anschließend ausgegeben und/oder auf einem Datenträger gespeichert (Teilschritt e)). Dabei kann sich der Datenträger am Ort der Bestimmung oder auch in einer entfernten Recheneinheit befinden. Unter „Ausgabe des Ergebnisses der Titration" wird verstanden, daß dieses entweder an ein übergeordnetes Prozeßleitsystem weitergegeben oder für einen Menschen erkennbar auf einem Bildschirm angezeigt oder ausgedruckt wird. Dabei kann der Ort der Anzeige bzw. Ausgabe des Ergebnisses der weiter oben definierte „entfernte Ort" sein. Es ist vorzuziehen, daß die Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen zumindest für einen vorgegebenen Zeitintervall auf einem Datenträger gespeichert werden, so daß sie anschließend, beispielsweise im Sinne einer Qualitätssicherung, ausgewertet werden können. Die Ergebnisse der Alkalitätsbestimmungen müssen jedoch nicht unmittelbar als solche ausgegeben oder auf Datenträger gespeichert werden. Vielmehr können sie auch direkt als Basis für weitere Berechnungen herangezogen werden, wobei die Ergebnisse dieser weiteren Berechnungen angezeigt oder gespeichert werden. Beispielsweise kann anstelle des jeweils aktuellen Alkalitätswertes der Trend der Alkalitätswerte und/oder deren relative Änderung angezeigt werden. Oder die aktuellen Alkalitätswerte werden in „% des Sollgehalts" umgewandelt.

Im einfachsten Falle arbeitet das erfindungsgemäße Verfahren so, daß die Teilschritte a) bis e) nach einem vorgegebenen Zeitintervall wiederholt werden. Das vorgegebene Zeitintervall richtet sich dabei nach den Anforderungen des Betreibers des Reinigungsbades und kann jedes beliebige Zeitintervall im Bereich von etwa 5 Minuten bis zu mehreren Tagen umfassen. Für eine Qualitätssicherung ist es vorzuziehen, daß die vorgegebenen Zeitintervalle beispielsweise im Bereich zwischen 5 Minuten und 2 Stunden liegen. Beispielsweise kann man alle 15 Minuten eine Messung durchführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann jedoch auch so durchgeführt werden, daß man die Schritte a) bis e) nach um so kürzeren Zeitintervallen wiederholt, je stärker sich die Ergebnisse zweier aufeinander folgender Bestimmungen unterscheiden. Das Steuersystem für das erfindungsgemäße Verfahren kann also selbst entscheiden, ob die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Bestimmungen verkürzt oder verlängert werden sollen. Selbstverständlich muß dem Steuersystem die Anweisung vorgegeben werden, bei welchen Differenzen zwischen den Ergebnissen aufeinander folgender Bestimmungen welche Zeitintervalle gewählt werden sollen.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt werden, daß die Teilschritte a) bis e) zu jedem beliebigen Zeitpunkt aufgrund einer externen Anforderung ausgeführt werden. Hierdurch kann beispielsweise eine sofortige Kontrolle des Alkalitätsgehalts des Reinigerbads vorgenommen werden, wenn in nachfolgenden Prozeßschritten Qualitätsprobleme festgestellt werden. Die Messung der Alkalität kann also zeitgesteuert (nach festen Zeitintervallen) oder ereignisgesteuert (bei festgestellten Änderungen oder durch äußere Anforderungen) erfolgen.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß sich die verwendete Meßeinrichtung selbst kontrolliert und erforderlichenfalls nachkalibriert. Hierzu kann vorgesehen werden, daß man nach einem vorgegebenen Zeitintervall oder nach einer vorgegebenen Anzahl von Bestimmungen oder aufgrund einer externen Anforderung durch Kontrollmessungen einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft. Zur Überprüfung wird eine Standardlösung mit bekannten Gehalten an freier und Gesamtalkalität titriert. Diese Überprüfung ist am realitätsnächsten, wenn man als Standardlösung eine Standardreinigerlösung einsetzt, deren Zusammensetzung der zu überprüfenden Reinigerlösung möglichst nahekommt. Vorzugsweise werden die Standardlösungen unter Luftausschluß oder unter Schutzgas (z.B. Stickstoff) gehalten.

Ein Kernpunkt bei der Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Meßeinrichtung stellt die Kontrolle des verwendeten Sensors dar. Beispielsweise kann dieser eine pH-sensitive Elektrode, insbesondere eine Glaselektrode darstellen. Mit Hilfe einer Pufferlösung als Standardlösung läßt sich überprüfen, ob die Elektrode die erwartete Spannung liefert, ob sie in der erwarteten Zeit anspricht und ob ihre Steilheit (= Spannungsänderung als Funktion der pH-Änderung) im Sollbereich liegt. Ist dies nicht der Fall, gibt die Meßeinrichtung lokal oder vorzugsweise an einem entfernten Ort eine Alarmmeldung aus. Dabei kann die Alarmmeldung durch einen vom Steuerprogramm der Meßeinrichtung oder dem übergeordneten Prozeßleitsystem ausgewählten Vorschlag zum Eingreifen enthalten. Beispielsweise kann vorgeschlagen werden, daß die Elektrode zu reinigen oder auszutauschen ist.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann auch vorgesehen werden, daß man durch Kontrollmessung einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft, wenn die Ergebnisse zweier aufeinander folgender Messungen um einen vorgegebenen Betrag differieren. Hierdurch kann unterschieden werden, ob festgestellte Abweichungen in der Alkalität des Reinigerbades real sind und Badpflegemaßnahmen erfordern oder ob sie durch einen Fehler im Meßsystem vorgetäuscht werden.

Je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung kann man die zwischen der aktuellen und der vorhergehenden Kontrollmessung erfolgten Bestimmungen der Alkalität mit einem Statuskennzeichen versehen, das die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen der Alkalität kennzeichnet. Haben beispielsweise aufeinander folgende Kontrollmessungen zur Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung ergeben, daß diese korrekt arbeitet, können die Bestimmungen der Alkalität mit einem Statuskennzeichen „in Ordnung“ versehen werden. Differieren die Ergebnisse der Kontrollmessungen um einen vorgegebenen

Mindestbetrag, können beispielsweise die zwischenzeitlich erfolgten Bestimmungen der Alkalität mit dem Statuskennzeichen „zweifelhaft" versehen werden.

Weiterhin kann vorgesehen werden, daß man je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung mit der automatischen Bestimmung der Alkalität fortfährt und/oder eine oder mehrere der folgenden Aktionen durchführt: Analyse festgestellter Abweichungen, Korrektur der Meßeinrichtung, Beenden der Bestimmung der Alkalität, Senden einer Statusmeldung oder eines Alarmsignals an ein übergeordnetes Prozeßleitsystem oder eine Überwachungseinrichtung, also an einen entfernten Ort. Die Meßeinrichtung kann also, falls erwünscht, nach vorgegebenen Kriterien selbst entscheiden, ob sie soweit funktionsfähig ist, daß mit den Bestimmungen der Alkalität fortgefahren werden kann, oder ob Abweichungen festgestellt werden, die ein manuelles Eingreifen erforderlich machen.

Für die Verfolgung der Säure-Base-Reaktion der Reinigerlösung mit der zur Titration eingesetzten Säure sind verschiedene Sensoren geeignet. Nach dem derzeitigen Stand der Technik wird man vorzugsweise eine pH-sensitive Elektrode wie beispielsweise eine Glaselektrode einsetzen. Diese liefert ein pH-abhängiges Spannungssignal, das weiter ausgewertet werden kann. Die Verwendung einer derartigen Elektrode ist apparativ besonders einfach und daher bevorzugt.

Zur Verfolgung der Säure-Base-Reaktion des Teilschritts d) kann jedoch auch ein Indikator eingesetzt werden, dessen pH-abhängige Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung gemessen wird. Beispielsweise kann dieser Indikator ein klassischer Farbindikator sein, dessen Farbumschlag fotometrisch vermessen wird. Alternativ hierzu kann ein optischer Sensor verwendet werden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um eine Schicht eines anorganischen oder organischen Polymers mit einem fixierten Farbstoff, der bei einem bestimmten pH-Wert seine Farbe ändert. Der Farbumschlag beruht wie bei einem klassischen Farbindikator darauf, daß Wasserstoffionen oder Hydroxidionen, die in die Schicht

diffundieren können, mit den Farbstoffmolekülen reagieren. Die Änderung der optischen Eigenschaften der Schicht kann fotometrisch bestimmt werden. Alternativ hierzu kann man Filme wie beispielsweise organische Polymere einsetzen, deren Brechungsindex sich als Funktion des pH-Wertes ändert. Überzieht man beispielsweise einen Lichtleiter mit einem derartigen Polymer, so kann erreicht werden, daß auf der einen Seite eines Schwellwerts für den Brechungsindex im Lichtleiter Totalreflexion eintritt, so daß ein Lichtstrahl weitergeleitet wird. Auf der anderen Seite des Schwellwerts des Brechungsindexes tritt jedoch keine Totalreflexion mehr ein, so daß der Lichtstrahl den Lichtleiter verläßt. Am Ende des Lichtleiters kann dann detektiert werden, ob das Licht durch den Lichtleiter fortgepflanzt wird oder nicht. Eine derartige Einrichtung ist als „Optrode" bekannt.

Weiterhin können als Sensoren anorganische oder organische Festkörper eingesetzt werden, deren elektrische Eigenschaften sich mit dem pH-Wert der umgebenden Lösung ändern. Beispielsweise kann ein Ionenleiter eingesetzt werden, dessen Leitfähigkeit von der Konzentration der H^+- oder OH^--Ionen abhängt. Durch Messung der Gleich- oder Wechselstromleitfähigkeit des Sensors kann dann auf den pH-Wert des umgebenden Mediums geschlossen werden.

Vorzugsweise ist das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Meßsystem so ausgelegt, daß es die Füllstände und/oder den Verbrauch der verwendeten Reagenzien (Säuren, Standard- und Testlösungen, evtl. Hilfslösungen) automatisch überwacht und bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestfüllstandes eine Warnmeldung ausgibt. Hierdurch kann vermieden werden, daß die Meßeinrichtung dadurch funktionsunfähig wird, daß ihr die erforderlichen Chemikalien fehlen. Die Überwachung der Füllstände kann mit bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise können die Gefäße mit den Chemikalien auf einer Waage stehen, die das jeweilige Gewicht der Chemikalien registriert. Oder man setzt einen Schwimmer ein. Alternativ kann ein Mindestfüllstand durch eine Leitfähigkeitselektrode überprüft werden, die in das Gefäß mit der Chemikalie

eintaucht. Die von der Meßeinrichtung auszugebende Warnmeldung wird vorzugsweise an den entfernten Ort übertragen, so daß von dort aus die entsprechenden Maßnahmen eingeleitet werden können. Generell ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise vorgesehen, daß man die Ergebnisse der Bestimmungen und/oder der Kontrollmessungen und/oder der Kalibrierungen und/oder die Statussignale kontinuierlich oder in vorgegebenen Zeitabständen und/oder auf Anforderung an einen entfernten Ort überträgt. Hierdurch ist Kontrollpersonal, das sich nicht am Ort des Reinigerbades befinden muß, laufend über dessen aktuellen Alkalitätsgehalt informiert. Je nach Ergebnis der Bestimmungen und der Kontrollmessungen können entweder automatisch über ein Prozeßleitsystem oder durch manuelles Eingreifen erforderliche Korrekturmaßnahmen getroffen werden.

Die einfachste Korrekturmaßnahme besteht darin, daß man bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestwertes der Alkalität (freie und/oder Gesamtalkalität) oder auf externe Anforderung eine Einrichtung aktiviert, die eine oder mehrere Ergänzungskomponenten (Lösung oder Pulver) in das Reinigungsbad dosiert. Dies kann beispielsweise derart automatisiert erfolgen, daß je nach ermitteltem Alkalitätsgehalt eine bestimmte Menge Ergänzungslösung oder Ergänzungspulver dem Reinigungsbad zugeführt wird. Hierbei können die Größe der Zugabeportion selbst oder bei fest vorgegebenen Zugabeportionen die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Zugaben variiert werden. Dies kann beispielsweise über Dosierpumpen oder auch gewichtsgesteuert erfolgen. Im erfindungsgemäßen Verfahren ist also zum einen vorgesehen, daß bei bestimmten Abweichungen vom Sollwert (insbesondere, wenn durch die Kontrollmessungen die Funktionsfähigkeit der Meßeinrichtung feststeht) eine bestimmte Menge Ergänzungskomponente in das Reinigungsbad nachdosiert wird. Zum anderen kann dieses Nachdosieren jedoch auch aufgrund einer externen Anforderung, beispielsweise von einem entfernten Ort aus, unabhängig von dem aktuellen Gehalt an Alkalität vorgenommen werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ergänzt man das Reinigungsbad durchsatzabhängig mit einer vorgegebenen Menge Ergänzungskomponente pro durchgesetzter Einheit (Grunddosierung). Beispielsweise kann man bei einem Reinigungsbad für Automobilkarossen festlegen, welche Menge Ergänzungskomponente pro gereinigter Karosse zugegeben wird. Die erfindungsgemäße Kontrolle der Alkalität dient dann dazu, den Erfolg dieser vorgegebenen Zugabe zu kontrollieren und zu dokumentieren sowie durch zusätzliche ergebnisabhängige Feindosierung (zusätzliche Dosierung bei Unterschreiten der Sollwerte, Aussetzen mit der Grunddosierung bei Überschreiten der Sollwerte) eine konstantere Betriebsweise des Reinigungsbades zu erreichen. Qualitätsschwan-kungen werden hierdurch verringert.

Selbstverständlich setzt das erfindungsgemäße Verfahren voraus, daß man die entsprechende Einrichtung zur Verfügung stellt. Diese enthält eine Steuerung, vorzugsweise eine Rechnersteuerung, die zeit- und/oder ereignisabhängig den Meßverlauf steuert. Sie muß weiterhin die erforderlichen Reagenziengefäße, Rohrleitungen, Ventile, Dosier- und Meßeinrichtungen etc. zur Steuerung und Messung der Probenströme enthalten. Die Materialien sollen dem Verwendungszweck angepaßt sein, beispielsweise aus Edelstahl und/oder aus Kunststoff bestehen. Die Steuerelektronik der Meßeinrichtung sollte eine entsprechende input-output-Schnittstelle aufweisen, um mit einem entfernten Ort kommunizieren zu können.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, zum einen die Alkalität von Reinigungsbädern vor Ort zu überprüfen und ohne manuellen Eingriff vorgegebene Korrekturmaßnahmen einzuleiten. Hierdurch wird die Prozeßsicherheit erhöht und ein konstant zuverlässiges Reinigungsergebnis erzielt. Abweichungen von den Sollwerten können frühzeitig erkannt und automatisch oder manuell korrigiert werden, bevor das Reinigungsergebnis verschlechtert wird. Zum anderen werden die Meßdaten vorzugsweise an einen entfernten Ort übertragen, so daß Bedienungs-

oder Aufsichtspersonal auch dann laufend über den Zustand des Reinigungsbades informiert ist, wenn es sich nicht in dessen unmittelbarer Nähe befindet. Der Personalaufwand für Kontrolle und Steuerung des Reinigungsbades kann hierdurch beträchtlich reduziert werden. Durch die Dokumentation der im erfindungsgemäßen Verfahren erhobenen Daten werden den Anforderungen einer modernen Qualitätssicherung Rechnung getragen. Der Chemikalienverbrauch kann dokumentiert und optimiert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur automatischen Bestimmung der Alkalität eines oder mehrerer tensidhaltiger Reinigungsbäder durch Säure-Base-Reaktion mit einer Säure, wobei man programmgesteuert unter Verwendung einer geeigneten Meßeinrichtung
   a) aus einem Reinigungsbad eine Probe mit einem vorgegebenen Volumen zieht,
   b) erwünschtenfalls die Probe von Feststoffen befreit
   c) auswählt, ob freie Alkalität und/oder Gesamtalkalität bestimmt werden soll,
   d) die Probe durch Zugabe einer Säure titriert oder eine Säure vorlegt und diese mit der Probe titriert,
   e) das Ergebnis der Titration ausgibt und/oder auf einem Datenträger speichert und/oder als Basis für weitere Auswertungen heranzieht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teilschritte a) bis e) nach einem vorgegebenen Zeitintervall wiederholt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teilschritte a) bis e) nach um so kürzeren Zeitintervallen wiederholt, je stärker sich die Ergebnisse zweier aufeinanderfolgender Bestimmungen unterscheiden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teilschritte a) bis e) aufgrund einer externen Anforderung ausführt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man nach einem vorgegebenen Zeitintervall oder nach einer vorgegebenen Anzahl von Bestimmungen oder aufgrund einer externen Anforderung durch Kontrollmessung einer oder mehrerer Standardlösungen die

Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Kontrollmessung einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft, wenn die Ergebnisse zweier aufeinanderfolgender Bestimmungen um einen vorgegebenen Betrag differieren.

7. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung die zwischen der aktuellen und der vorhergehenden Kontrollmessung erfolgten Bestimmungen der Alkalität mit einem Statuskennzeichen versieht, das die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen der Alkalität kennzeichnet.

8. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung mit der automatischen Bestimmung der Alkalität fortfährt und/oder eine oder mehrere der folgenden Aktionen durchführt: Analyse festgestellter Abweichungen, Korrektur der Meßeinrichtung, Beenden der Bestimmungen der Alkalität, Senden einer Statusmeldung oder eines Alarmsignals an ein übergeordnetes Prozeßleitsystem oder an eine Überwachungseinrichtung.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Durchführung des Teilschritts d) eine pH-sensitive Elektrode einsetzt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Durchführung des Teilschritts d) einen

Indikator einsetzt, dessen pH-abhängige Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung gemessen wird.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Durchführung des Teilschritts d) eine Substanz verwendet, deren Farbe und/oder Brechungsindex und/oder elektrische Leitfähigkeit sich mit dem pH-Wert der umgebenden Lösung ändert.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Füllstände der verwendeten Reagenzien automatisch überwacht und bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestfüllstandes eine Warnmeldung ausgibt.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ergebnisse der Bestimmungen und/oder der Kontrollmessungen und/oder der Kalibrierungen und/oder die Statussignale kontinuierlich oder in vorgegebenen Zeitabständen und/oder auf Anforderung an einen von dem Ort der Bestimmung unterschiedlichen Ort überträgt.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestwertes der Alkalität oder auf Anforderung eine Einrichtung aktiviert, die eine oder mehrere Ergänzungskomponenten in des Reinigungsbad dosiert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 99/00198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G05D21/02

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)
IPC 6 G05D

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 250 116 A (NALCO CHEMICAL COMPANY) 30 May 1975 see page 5, line 4 - line 23; figure 2	1,2,9, 11,14
A	US 3 674 672 A (G. WHITESELL) 4 July 1972 see column 4, line 29 - line 53 see column 11, line 62 - column 12, line 7; figures 1-7	1,9,11, 13,14
A	US 4 886 590 A (D.L. TITTLE) 12 December 1989 see claims 1,2,5,6,10; figures 1A-1H	1,4-6,8, 9,13,14
A	US 4 749 552 A (H. SAKISAKO ET AL) 7 June 1988 see abstract; figures 1-3	1

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in 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
17 May 1999	01/06/1999

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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Goetz, P

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 99/00198

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 374 681 A (J.E. SCHUENEMAN) 22 February 1983 see abstract; figure 1	4

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte onal Application No
PCT/EP 99/00198

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2250116 A	30-05-1975	BE 821853 A	05-05-1975
		DE 2452863 A	07-05-1975
		NL 7414442 A	07-05-1975
US 3674672 A	04-07-1972	BE 764658 A	16-08-1971
		CA 939006 A	25-12-1973
		DE 2113854 A	14-10-1971
		FR 2084990 A	17-12-1971
US 4886590 A	12-12-1989	NONE	
US 4749552 A	07-06-1988	NONE	
US 4374681 A	22-02-1983	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/00198

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 G05D21/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 G05D

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 250 116 A (NALCO CHEMICAL COMPANY) 30. Mai 1975 siehe Seite 5, Zeile 4 - Zeile 23; Abbildung 2	1,2,9, 11,14
A	US 3 674 672 A (G. WHITESELL) 4. Juli 1972 siehe Spalte 4, Zeile 29 - Zeile 53 siehe Spalte 11, Zeile 62 - Spalte 12, Zeile 7; Abbildungen 1-7	1,9,11, 13,14
A	US 4 886 590 A (D.L. TITTLE) 12. Dezember 1989 siehe Ansprüche 1,2,5,6,10; Abbildungen 1A-1H	1,4-6,8, 9,13,14

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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
17. Mai 1999	01/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Goetz, P

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 99/00198

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 749 552 A (H. SAKISAKO ET AL) 7. Juni 1988 siehe Zusammenfassung; Abbildungen 1-3	1
A	US 4 374 681 A (J.E. SCHUENEMAN) 22. Februar 1983 siehe Zusammenfassung; Abbildung 1	4

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/00198

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2250116 A	30-05-1975	BE 821853 A	05-05-1975
		DE 2452863 A	07-05-1975
		NL 7414442 A	07-05-1975
US 3674672 A	04-07-1972	BE 764658 A	16-08-1971
		CA 939006 A	25-12-1973
		DE 2113854 A	14-10-1971
		FR 2084990 A	17-12-1971
US 4886590 A	12-12-1989	KEINE	
US 4749552 A	07-06-1988	KEINE	
US 4374681 A	22-02-1983	KEINE	