

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. September 2001 (20.09.2001)

PCT

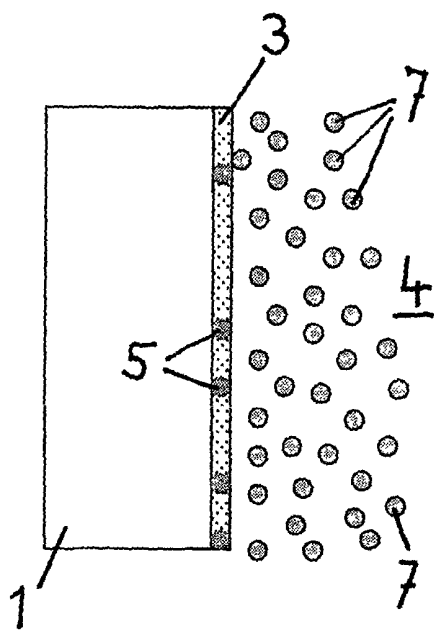
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/69201 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: G01N 13/00, 1/00 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CHATARD, Dominique [FR/DE]; Richard-Wagner-Strasse 5, 69121 Heidelberg (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02842 (74) Anwalt: WEBER, SEIFFERT, LIEKE; Gustav-Freytag-Straße 25, 65189 Wiesbaden (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 14. März 2001 (14.03.2001) (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 12 446.1 15. März 2000 (15.03.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A. [CH/CH]; 70, avenue Général-Guisan, CH-1009 Pully (CH).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR MEASURING GAS PERMEABILITY OF A COATING ON A PLASTIC WALL AND DEVICE FOR IMPLEMENTING SAID METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM MESSEN DER GASDURCHLÄSSIGKEIT EINER BESCHICHTUNG AUF EINER KUNSTSTOFFWANDUNG UND VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS



(57) Abstract: The invention concerns a method for measuring the permeability of a coating (3) on a plastic wall (1) to low molecular weight gases, wherein the diffusion coefficient and/or solubility coefficient of the coating (3) relative to the low molecular weight gases are lower than for instance those of the plastic wall (1), wherein the space (4) on the coating side is exposed to a first fluid (5) and is rinsed until only the first fluid (5) fills said space. The invention also concerns a device for implementing said method. In order to measure the barrier property of the coating (3), the first fluid is a test medium (5) containing a component that can be diffused in the plastic wall (1) and absorbed by said wall; after rinsing the space (4), the test medium (5) is removed therefrom; the coated space (4) is then exposed to an extraction medium (7) in which the component can be well dissolved and measured and the concentration of the component in the extraction medium (7) is measured.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zum Messen der Durchlässigkeit einer auf einer Kunststoffwandung (1) befindlichen Beschichtung (3) für niedermolekulare Gase, wobei der Diffusionskoeffizient und/oder Löslichkeitskoeffizient der Beschichtung (3) bezüglich des niedermolekularen Gases eine Größenordnung kleiner ist als der bzw. die der Kunststoffwandung (1), bei welchem der Raum (4) auf der Beschichtungsseite mit einem ersten Fluid (5) beaufschlagt und so lange durchspült wird, bis sich nur noch dieses erste Fluid (5) in dem Raum befindet. Be-

schrieben wird auch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Zum Messen der Barriereeigenschaft der Beschichtung (3) wird vorgesehen, daß das erste Fluid ein Testmedium (5) enthält, eine Komponente, die in die Kunststoffwandung (1) hineindiffundieren und dort absorbiert werden kann, nach dem Durchspülen des Raumes (4) wird das Testmedium (5) von dieser entfernt, danach der beschichtete Raum (4) mit einem Extraktionsmedium (7), in welchem die Komponente gut löslich ist und sich messen läßt, beaufschlagt wird und die Konzentration der Komponente im Extraktionsmedium (7) gemessen wird



WO 01/69201 A1



TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Nach einem anderen bekannten Verfahren mißt man an einem aus der Flasche ausgeschnittenen Wandungsstück mittels Röntgenfluoreszenz, ob ein Auftrag stattgefunden hat. Auch mit diesem Verfahren kann man mit Nachteil nicht feststellen, ob der Auftrag homogen auf der Oberfläche verteilt ist und die Beschichtung daher eine gute Barriereeigenschaft hat. Außerdem kann man diese Elementaranalyse nur an einem ausgestanzten Stück der Packungswandung feststellen.

Deshalb ist ein weiteres Verfahren entwickelt worden, nach welchem man die Barriereeigenschaft einer auf einer Kunststoffwandung befindlichen Beschichtung mit Hilfe des durch die Wandung und die Beschichtung hindurch diffundierenden Sauerstoffes mißt. Beispielsweise bspült man eine in Luft stehende Packung innen einen Tag lang mit Stickstoff, bis das Innere der Packung sicherlich fast keinen Sauerstoff mehr enthält, während außerhalb der Packung ein Gas mit 21% Sauerstoff vorhanden ist. Läßt man nach diesem Spülvorgang mit Stickstoff die innere Atmosphäre der hermetisch verschlossenen Packung ruhen, dann stammt der sich im Laufe der Zeit eventuell ansammelnde Sauerstoff aus der Umgebung der Packung. Dieser Sauerstoff ist dann von außerhalb durch die Kunststoffwandung nach innerhalb gewandert. Nach einer Wartezeit von bestenfalls etwa 24 Stunden (typischerweise bis zu drei Wochen) hat sich bei diesem Meßverfahren ein stationärer Endwert des Sauerstoffgehaltes in der Atmosphäre im Inneren der Packung eingestellt. Vergleicht man diesen Wert mit einem vorgegebenen Barrierewert, dann kann man feststellen, ob die gemessene Packung mit einer ausreichend guten Barriere beschichtet worden ist. Mit Nachteil benötigt dieses bekannte Kontrollverfahren eine sehr lange Zeit, so daß dieses Verfahren im Verlaufe einer Packungsproduktion kaum zu benutzen ist, da eine Echtzeit-Messung praktisch undurchführbar ist.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren der eingangs bezeichneten Art zu schaffen, mit dessen Hilfe ohne Zerstörung des die Kunststoffwandung aufweisenden Körpers bzw. der Packung die Barriereeigenschaft der Beschichtung in kürzerer Zeit, zuverlässig und gegebenenfalls für die gesamte Beschichtungsfläche gemessen werden kann.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt gemäß der Erfindung dadurch, daß

- 30 - zuerst die Kunststoffwandung mit einem Fluid beaufschlagt wird, das ein Testmedium mit mindestens einer Komponente enthält, welche in die Kunststoffwandung hineindiffundieren und dort absorbiert werden kann,
- nach dem Beaufschlagen des beschichteten Raumes auf die beschichtete Oberfläche niedergeschlagenes Testmedium von dieser entfernt wird,
- 35 - danach der beschichtete Raum mit einem Extraktionsmedium, in welchem das Testmedium gut löslich ist und das Testmedium sich messen läßt, beaufschlagt wird und
- die Konzentration des Testmediums in dem Extraktionsmedium gemessen wird.

Mit diesem neuen Meßverfahren kann man die Beschichtung der gesamten Oberfläche einer Kunststoffwandung, zum Beispiel auf der Innenseite oder der Außenseite einer Packung, die zum Beispiel Flaschenform haben kann, auf die Barriereigenschaften hin messen. Es kann also gemessen werden, ob niedermolekulare Gase, vorzugsweise Sauerstoff oder Kohlendioxid, durch die Beschichtung diffundieren können oder nicht. Ist die Beschichtung inhomogen oder treten gar Stellen auf, an denen die Wandung der Packung überhaupt nicht beschichtet ist, wird man eine deutlich stärkere Diffusion des Sauerstoffs messen, als wenn die Beschichtung auf der gesamten Oberfläche derart homogen ist, daß der Sauerstoff ohne Überwinden der Barriere nicht durch die Wandung hindurchtreten kann.

Sowohl bei dem bekannten als auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zwar der Raum auf der Beschichtungsseite, im Falle einer Innenbeschichtung also der Innenraum der Packung, mit einem ersten Fluid beaufschlagt, zum Beispiel gespült und dann so lange durchgespült, bis sich kein niedermolekulares Gas mehr in diesem Raum befindet, welches durch die Beschichtung am Durchtreten oder Hindurchdiffundieren durch die Kunststoffwandung gehindert werden soll. Im bekannten Falle wird der beschichtete Raum mit Stickstoff beaufschlagt, welcher kein Testmedium ist. Erfindungsgemäß hingegen enthält das erste Fluid ein Testmedium, zum Beispiel Acetaldehyd oder Wasserstoffperoxid (H_2O_2). Bei dem bekannten Verfahren wird der Fluß des niedermolekularen Gases, zum Beispiel des Sauerstoffs, immer in einer Richtung gemessen. Zum Beispiel wird gemessen, ob sich außerhalb der Kunststoffpackung befindlicher Sauerstoff (in der Luft) durch die Kunststoffwandung trotz der Beschichtung in deren Inneres diffundiert. Ein umgekehrter Fluß wird weder erzeugt noch gemessen. Erfindungsgemäß hingegen wird zwar auch der beschichtete Raum mit dem das Testmedium, zum Beispiel H_2O_2 , enthaltenden ersten Fluid gespült, man nimmt aber keinerlei Rücksicht auf den außerhalb der Packung befindlichen Sauerstoff. Vielmehr wählt man ein solches Testmedium aus, das in die Kunststoffwandung hinein diffundieren und dort auch absorbiert werden kann. Wäre die Beschichtung theoretisch sehr gut mit einer 100%-igen Barriereeigenschaft, dann würde sich kein Testmedium in der Beschichtung und erst recht nicht in der Kunststoffwandung absorbiert, ließe sich danach auch nicht extrahieren und folglich nicht messen. Der Gasfluß ist also in zwei Richtungen vorgesehen, nämlich zum Beispiel vom Inneren der Packung in deren Kunststoffwandungen nach außen hinein und danach wieder zurück aus diesen Wandungen bzw. der Beschichtung in den Innenraum der Packung zurück. Man erkennt die vorteilhafte Unabhängigkeit von sich außerhalb der Packung befindlichen niedermolekularen Gasen, sofern der Innenraum beschichtet ist (und umgekehrt). Es wäre dabei im übrigen denkbar, mehrere verschiedene Testmedien in das erste Fluid einzubringen.

Eine Zerstörung der Kunststoffwandung wird vermieden. Es brauchen keine Wandungsteile ausgestanzt und separat gemessen zu werden. Trotz der Messung des gesamten Hohlkörpers erfolgt die Kontrolle der Barriereeigenschaft in kürzerer Zeit. Man hat gute und zuverlässige Messungen bereits in zehn Minuten oder weniger erhalten. Meßgeräte für die Messung der Konzentration eines Medi-

ums in einem anderen sind in der Technik erhältlich. Man kann genau und schnell messen, wie viel Testmedium, zum Beispiel H_2O_2 , in einem Extraktionsmedium, zum Beispiel Wasser oder Luft, enthalten ist.

- 5 Unter anderen Bedingungen kann man die Gesamtmessung innerhalb von zwei Stunden durchführen, wobei sich gezeigt hat, daß auch dieser Zeitraum für eine Produktionskontrolle immer noch vernünftig und brauchbar ist. Dadurch kann man nämlich insbesondere die Meßgenauigkeit erhöhen, da die insgesamt extrahierte Menge des Testmediums mit steigender Extraktionszeit zunimmt.
- 10 Der Grundgedanke des neuen Meßverfahrens liegt darin, daß man ein ausgesuchtes Testmedium von der Seite der Beschichtung her in die Beschichtung und/oder dahinter befindliche Kunststoffwandung einzubringen versucht (Beaufschlagung), so daß sich wenigstens eine diffusionsfähige und absorptionsfähige Komponente in der Kunststoffwandung und/oder ihrer Beschichtung ansammeln kann, wonach eventuell niedergeschlagenes Testmedium mit Hilfe eines Treibmittels, zum Beispiel
- 15 Gas oder Flüssigkeit, von der beschichtungsseitigen Oberfläche wieder entfernt wird. Dann wird nach diesem Prozeß des Hineindiffundierens das Testmedium versuchen, wieder heraus zu diffundieren. Erfindungsgemäß beaufschlagt man währenddessen den beschichteten Raum mit einem Extraktionsmedium, zum Beispiel Wasser oder Luft. Dieses muß auf das Testmedium abgestimmt sein, damit sich das Testmedium in dem Extraktionsmedium lösen kann und sich in dem Extraktionsmedium auch messen läßt. Das Testmedium tritt also aus der Kunststoffwandung und der Beschichtung in das Extraktionsmedium aus und liefert dort eine Konzentration, die entsprechend einer
- 20 Eichkurve Aussagen über die Qualität der Barriereeigenschaft der Beschichtung erlaubt.

Es ist zu beachten, daß man als Testmedium für beschichtete PET-Behälter vorzugsweise eine

25 25%-ige wäßrige Lösung von H_2O_2 einsetzt.

Zweckmäßig ist es gemäß der Erfindung, wenn vor dem Beaufschlagen des beschichteten Raumes mit dem ersten Fluid dieser Raum und die Oberfläche der Beschichtung in einer Konditionierphase auf eine Temperatur erwärmt werden, bei welcher das Material der beschichteten Kunststoffwandung sich nicht deformiert. Es ist im Falle von PET als Kunststoff zweckmäßig, die Erwärmung auf

30 weniger als $60^\circ C$ vorzunehmen. Dabei genügt es mit Vorteil, wenn eine innen beschichtete Packung mit einem entsprechenden erwärmten Luftstrom nur innen durch Blasen erwärmt wird. Diese Konditionierung beschleunigt das Meßverfahren, weil danach das Testmedium schneller in die zu untersuchenden Schichten hineindiffundiert.

35

Für eine weitere Beschleunigung des gesamten Meßverfahrens ist es günstig, wenn erfindungsgemäß das Entfernen des Testmediums von der beschichteten Oberfläche durch Aufblasen vom Warmluft erfolgt. Während dieser Schritt des Entfernen des Testmediums für typische PET-Flaschen von ca. 0,5 l Volumen in bereits 20 Sekunden als ausreichend abgeschlossen gilt, kann

man dieses Aufblasen und damit das Entfernen des Testmediums um 1 bis 2 Minuten dann verlängern, wenn sich das Testmedium teilweise durch Kondensation auf der Oberfläche der Beschichtung niederschlägt. Die Neigung zur Kondensation kann von der Konzentration der relevanten Komponente des Testmediums abhängen, zum Beispiel der Konzentration von Wasserstoffperoxid in Wasser. Das Aufblasen von Warmluft erlaubt jedenfalls das Entfernen sämtlicher Restmengen an Testmedium von den beaufschlagten Oberflächen. Eine weitere vorteilhafte Beschleunigung des Meßverfahrens und der Gewährleistung zuverlässiger Ergebnisse gelingt dadurch, daß erfindungsgemäß das Extraktionsmedium eine Temperatur von etwa 20°C hat. Man kann die Extraktionszeit sogar weiter auf wenige Sekunden verkürzen, wenn die Temperatur des Extraktionsmediums auf unkritische Werte von zum Beispiel 50°C bis 60°C erhöht wird (unkritisch im Sinne einer erfolgreichen Messung ohne Störfaktoren).

Vorteilhaft ist die Erfindung weiter dadurch ausgestaltet, daß das Testmedium etwa 25%-ige wäßrige Lösung von H₂O₂ ist und wenn für das Beaufschlagen des beschichtungsseitigen Raumes in vorbestimmter Dosierung mit warmer Luft 2 bis 10 Sekunden lang, vorzugsweise 3 bis 7 Sekunden lang und besonders bevorzugt 5 Sekunden lang dieses Testmedium eingeblasen wird.

Als Testmedium kann dann auch CO₂ verwendet werden; als Extraktionsmedium Stickstoff oder ein Edelgas, vorzugsweise Helium oder Argon. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch bei Wandungen aus Polyethylen oder PVC durchführen. Die Vorrichtung zur Durchführung des vorstehend beschriebenen Verfahrens weist einen intermittierend bewegbaren Förderer auf, über dem mehrere Behandlungsstationen in Förderrichtung hintereinander im Abstand angeordnet sind. Gemäß der Erfindung werden einseitig offene Packungen mit ihrer Öffnung oben auf diesem Förderer gehalten und von einer Behandlungsstation in die nächste gefördert. In jeder Behandlungsstation ist dann erfindungsgemäß ein Fluideinführeinlaß über der Packungsöffnung anordenbar und aufstromseitig mit einer Zuführleitung verbunden. In der letzten Behandlungsstation ist ferner die Packungsöffnung dichtend mit einer Fluidabführleitung verbindbar. Als Behandlung kann man sich das Konditionieren, Beaufschlagen mit Testmedium (zum Beispiel Einsprühen der wäßrigen H₂O₂-Lösung), Trocknen, Extrahieren und Messen vorstellen. Für die einzelnen Behandlungen kann man eine oder mehrere Behandlungsstationen verwenden. Durch den Fluideinführeinlaß können unterschiedliche Gase und/oder Flüssigkeiten durch die Packungsöffnung in die Packung hinein und gegebenenfalls aus dieser herausgeführt werden. In der letzten Behandlungsstation ist außerdem dichtend eine Fluidabführleitung an der Packung anbringbar. Damit ist es möglich, die herausgedrückte oder abgesaugte Menge an zuvor eingeleitetem Fluid quantitativ meßbar herauszuführen. Durch Umgreifen des Fluideinführeinlasses, durch welchen zentral in der oben beschriebenen Weise zum Beispiel das Testmedium eingeführt worden ist, kann die Fluidabführleitung dafür sorgen, daß eine gewünschte Dosis des zuvor eingeführten Fluids, zum Beispiel des Extraktionsmediums, herausgeführt und einem Meßraum zugeleitet wird.

Die Vorrichtung gemäß der Erfindung kann weiter dadurch ausgestaltet werden, daß in jeder Behandlungsstation nach dem Konditionieren die Packungsöffnung dichtend mit einer Fluidabfuhrleitung verbindbar ist. Wenn CO₂ als Testmedium eingesetzt wird, sind damit alle zu messenden Pakkungen gegen eine Außenatmosphäre abgedichtet, in der Spuren von Gasen vorhanden sind oder sein können, die unter Umständen zu einer Verfälschung des Meßergebnisses führen können.

Speziell ist es von besonderem Vorteil, wenn erfindungsgemäß in Förderrichtung des Förderers die folgenden Behandlungsstationen vorgesehen sind:

1. eine erste Behandlungsstation für das Konditionieren der Packung mit Luft,
2. eine zweite Behandlungsstation für die Beaufschlagung der Packung mit Testmedium,
3. wenigstens eine dritte Behandlungsstation für das Entfernen des an der Oberfläche niedergeschlagenen und nicht in die Wandung eindiffundierten Testmediums aus der Packung,
4. eine vierte Behandlungsstation für das Einführen von Extraktionsmedium in die Packung und
5. eine fünfte Behandlungsstation für das Messen der Konzentration des Testmediums in dem Extraktionsmedium.

Zum Intensivieren des Entfernens von Restmengen an Testmedium von der beaufschlagten Oberfläche kann es zweckmäßig sein, anstelle einer Behandlungsstation drei derselben einzusetzen. Das gesamte Meßverfahren kann dann sogar bei solchen Bedingungen beschleunigt durchgeführt werden, bei denen das Testmedium sich unter Bildung eines Flüssigkeitsfilmes auf der Oberfläche durch Kondensieren niedergeschlagen hat. Die eingeblasene trockene Luft kann dann in jeder der drei Behandlungsstationen für das Entfernen des Testmediums eingesetzt werden.

Die Komponente des Testmediums, welche in das Material der Kunststoffwandung bzw. die Beschichtung hinein diffundieren kann, soll in möglichst hoher Konzentration vorliegen. Der Konzentrationsgradient soll im Verhältnis zu den anderen Bestandteilen des Mediums maximal sein, so daß sich eine ausreichende Menge dieser Komponente des Testmediums in der beschichteten Kunststoffwandung einlagern kann. Die Messung ist umso genauer, je größer die in einer kurzen Zeiteinheit zuerst in die Wandung eindiffundierte und danach extrahierte Menge an Testmedium ist.

Das Testmedium muß auch so stabil sein, daß es bis zum Ende des Beaufschlagens der beschichteten Oberflächen nicht zerfällt. Zumindest soll sich die vorstehend erwähnte Komponente des Testmediums nicht abbauen. Bei der 25%-igen wäßrigen H₂O₂-Lösung sind diese Bedingungen vorteilhaft erfüllt.

Das Testmedium sollte auch auf die erwähnten und bei dem Meßverfahren angewendeten Temperaturen erwärmbar sein. Es muß mit anderen Worten eine gute Temperaturbeständigkeit des Testmediums über den gesamten sinnvollen Parameterbereich des Meßverfahrens gegeben sein.

Das Meßverfahren wird zumeist von Personen überwacht und gelenkt. Das Testmedium sollte daher für das Personal nicht gesundheitsschädlich sein. Es ist bevorzugt, wenn eine Bedienungsperson alle Verfahrensschritte ohne Schutzkleidung durchführen kann.

5

Packungen werden häufig auf dem Gebiet der Lebensmittel eingesetzt, so daß das Testmedium in keiner Weise toxisch sein sollte. Ohne jedes Risiko muß für die Lebensmittelverträglichkeit des Testmediums gesorgt sein.

10 Wenn das Testmedium oder wenigstens die erwähnte Komponente desselben in der Gasphase in die Packung eingebracht wird, ist auch eine homogene Verteilung desselben über die gesamte Oberfläche der beschichteten Packung gewährleistet. Es können dann alle Bereiche einer Beschichtung gemeinsam durch einen Meßvorgang erfaßt werden.

15 Das Testmedium muß chemisch und physikalisch auch so beschaffen sein, daß es die Beschichtung nicht zerstört.

Ähnliche Bedingungen sind auch für das Extraktionsmedium vorzusehen, für welches man zum Beispiel Wasser oder Luft oder Edelgase einsetzen kann.

20

Auch das Extraktionsmedium soll lebensmittelunbedenklich, stabil ohne die Gefahr des Zerfallens sein, es soll die Beschichtung nicht zerstören und soll es ermöglichen, daß das Testmedium gut in das Extraktionsmedium übertreten kann.

25 Mit den erfindungsgemäß erwähnten Maßnahmen wird ein Meßverfahren vorgeschlagen, bei welchem die wesentlichen Bedingungen kontrollierbar sind, d.h. geprüft und auch eingehalten werden können und welches in 10 Minuten oder weniger zuverlässige Ergebnisse liefert.

30 Für die Vorrichtung zur Durchführung des Meßverfahrens können insbesondere die Luftmengen, die Temperatur, Zeit und auch die Menge an Test- und auch an Extraktionsmedium zuverlässig geprüft und eingehalten werden.

Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung einer bevorzugten Ausführungsform in Verbindung mit den anlie-
35 genden Zeichnungen. Diese zeigen:

Figuren 1 bis 6a schematisiert jeweils links ein Stück einer beschichteten Wandung, neben dem sich rechts Gasmoleküle befinden. Dabei zeigen:

- Figur 1 die erste Phase, bei welcher als Testmedium H_2O_2 in den Raum neben der Beschichtung gebracht wird,
- Figur 2a die Absorptionsphase mit durchgehender Beschichtung,
- Figur 2b die Absorptionsphase bei einer unterbrochenen Beschichtung,
- 5 Figur 3a die Diffusionsphase, bei welcher H_2O_2 in die Beschichtung hineinzudiffundieren beginnt, bei einer durchgehenden Beschichtung,
- Figur 3b ebenfalls die Diffusionsphase, hier jedoch bei unterbrochener Beschichtung,
- Figur 4a die Trocknungsphase bei durchgehender Beschichtung,
- Figur 4b die Trocknungsphase bei unterbrochener Beschichtung,
- 10 Figur 5a die Extraktionsphase bei durchgehender Beschichtung,
- Figur 5b die Extraktionsphase bei unterbrochener Beschichtung,
- Figur 6a die Meßphase bei durchgehender Beschichtung,
- Figur 6b die Meßphase bei unterbrochener Beschichtung,
- Figur 7 schematisch und teilweise abgebrochen die Anlage als Vorrichtung zur
- 15 Durchführung des Meßverfahrens und
- Figur 8 vergrößert die Einzelheit VIII in Figur 7.

In den Figuren 1 bis 6a ist jeweils schematisch ein Stück Kunststoffwandung 1 einer in Figur 7 dargestellten Flüssigkeitspackung 2 in Flaschenform auf der linken Seite gezeigt, wobei angenommen

20 werden soll, daß jeweils links von der Kunststoffwandung 1 sich die Außenseite der Packung befindet. Zur Innenseite hin ist die Packung mit einer Beschichtung 3 versehen. Jeweils rechts von der äußeren Oberfläche der Beschichtung 3 befindet sich der Innenraum 4 der Packung 2. Diese Darstellungen gelten auch für den Fall, daß 4 der Außenraum und der auf der gegenüberliegenden Seite der Kunststoffwandung 1 befindliche Raum der Innenraum ist. Der Raum 4 ist dann der Raum auf

25 der Beschichtungsseite. In dem hier gezeigten Ausführungsbeispiel soll die Durchlässigkeit der Beschichtung 3 gegenüber Sauerstoff gemessen werden, wobei sowohl der Diffusionskoeffizient als auch der Löslichkeitskoeffizient der Beschichtung 3 um eine Größenordnung kleiner ist als die der Kunststoffwandung 1.

30 Dem sogenannten ersten Fluid wird ein Testmedium in Form von 25%-iger wäßriger H_2O_2 -Lösung zugesetzt. Damit kann die in dieser Lösung enthaltene Komponente, zum Beispiel das H_2O_2 -Molekül, in die Kunststoffwandung 1 hineindiffundieren und dort absorbiert werden. Hierfür wird gemäß Figur 1 zunächst der beschichtungsseitige Raum 4 mit dem H_2O_2 -Dampf enthaltenden ersten Fluid beaufschlagt.

35

Die im Fluid enthaltenen Wasserstoffperoxidmoleküle können sich einerseits an der äußeren Oberfläche der Beschichtung 3 anlagern, wobei man von einer Adsorptionsphase sprechen kann, die in Figur 1 schematisch dadurch dargestellt ist, daß einige H_2O_2 -Moleküle 5 außen an der Beschichtung

3 haften, während die anderen H_2O_2 -Moleküle sich frei im Raum 4 bewegen. Alle in den Figuren grau gezeichneten Kreise stellen die H_2O_2 -Moleküle 5 dar.

5 Fakultativ kann vor dem Beaufschlagen des Raumes 4 mit Fluid dieser Raum 4 durch einen eingebblasenen Luftstrom auf eine Temperatur von etwa 55°C erwärmt werden, um einerseits die Diffusionsvorgänge zu beschleunigen und andererseits das Material der Kunststoffwandung 1, zum Beispiel PET, nicht zu stark zu erwärmen, so daß sich die Packung insgesamt nicht deformieren kann.

10 Die H_2O_2 -Moleküle werden bei der bevorzugten Ausführungsform hier in Verbindung mit warmer Luft in den Raum 4 eingeblasen, und die Beaufschlagung des Raumes mit den Wasserstoffperoxidmolekülen 5 erfolgt fünf Sekunden lang. Dabei kann auch ein Teil des Wasserstoffperoxids (der 25%-igen Lösung) auf der Oberfläche der Beschichtung 3 kondensieren.

15 In Figur 2a ist gezeigt, wie einzelne H_2O_2 -Moleküle 5 in dieser Absorptionsphase sogar in die Beschichtung 3 wandern und dort absorbiert werden. In der schematischen Darstellung sind in Figur 2a drei solcher Moleküle 5 gezeigt. Figur 2b zeigt die gleiche Absorptionsphase bei einer schlechten, ungleichmäßigen bzw. unterbrochenen Beschichtung 3. Man erkennt, wie eine größere Anzahl H_2O_2 -Moleküle 5 an der Stelle der Unterbrechung der Beschichtung (in Figur 2b etwa in der Mitte der Beschichtung) in die Kunststoffwandung 1 hineindiffundiert.

20

In der Diffusionsphase gemäß Darstellung in den Figuren 3a und 3b setzt sich dieses Diffundieren in die gute, geschlossene Beschichtung 3 nach Figur 3a ebenso fort wie in die unterbrochene Beschichtung nach Figur 3b. In letzterem Falle sind in dieser Diffusionsphase zahlreiche H_2O_2 -Moleküle 5 in die Kunststoffwandung 1 eingedrungen. Der Kondensationsfilm auf der Oberfläche der Beschichtung 3 ist in den Figuren 3a und 3b durch aneinanderliegende und an der Oberfläche der Beschichtung 3 liegende Moleküle 5 dargestellt.

30 Nach dieser Diffusionsphase geht man gemäß dem Meßverfahren davon aus, daß sich eine für den meßtechnischen Nachweis genügend große Menge an H_2O_2 -Molekülen 5 in der Beschichtung 3 und/oder der Kunststoffwandung 1 (Figur 3b) angesammelt hat, so daß ein weiteres Diffundieren nicht mehr notwendig ist. Der beschichtungsseitige Raum 4 kann also von dem H_2O_2 (der Lösung) des Testmediums befreit werden. Daher folgt nun der weitere Schritt des Entfernen des Testmediums von der Oberfläche der Beschichtung 3. Dies erfolgt durch Trocknung. Sollte sich ein stärkerer Kondensationsfilm auf der Oberfläche der Beschichtung 3 gebildet haben, kann man das Entfernen der Restmengen des Wasserstoffperoxid auch durch Spülen erreichen.

35

In Figur 4 ist mit dem Pfeil 6 trockene Luft dargestellt, die (gegebenenfalls nach vorherigem Abspülen mit Wasser) in den beschichtungsseitigen Raum 4 geblasen wird, um die gesamte Restmenge aus dem Raum 4 und von der Oberfläche der Beschichtung 3 zu entfernen. Man erkennt in Figur 4a

bei der durchgehenden Beschichtung 3, daß die in dem Raum befindlichen H_2O_2 -Moleküle 5 durch den Luftstrom 6 mitgerissen und nach unten entfernt werden.

5 Bei der unterbrochenen Beschichtung 3 gemäß Figur 4b sieht man, wie die H_2O_2 -Moleküle 5 aus dem Raum 4 zwar ebenfalls durch die Luft 6 mitgerissen und nach unten entfernt werden, wie aber außer den in der Beschichtung 3 festgehaltenen Molekülen 5 auch in der Kunststoffwandung 1 eine recht große Anzahl Moleküle 5 verbleibt, weil diese durch die Luft 6 nicht erfaßt und entfernt werden können.

10 Danach ergibt sich für die Kunststoffwandung 1 und ihre Beschichtung 3 etwa der in den Figuren 5a (bzw. 5b für die unterbrochene Beschichtung) dargestellte Zustand. Der Raum 4 ist zunächst mit warmer Luft gefüllt und wird nun mit Wasser bei $20^\circ C$ als Extraktionsmedium aufgefüllt. Diese Wassermoleküle sind in den Figuren 5a bis 6b durch schwarze Kreise dargestellt (im Gegensatz zu den hellgrauen Kreisen, welche das H_2O_2 darstellen). Nach dem Bespülen des Raumes 4 mit Wasser
15 (Wassermoleküle 7) ergibt sich dann der Zustand der Figur 5a für die durchgehende Beschichtung 3 und der der Figur 5b für die unterbrochene Beschichtung.

Nun beginnen die in der Kunststoffwandung 1 und ihrer Beschichtung 3 enthaltenen H_2O_2 -Moleküle 5 extrahiert zu werden. Diese H_2O_2 -Moleküle 5 (hellgrau) beginnen also, nach rechts aus der Wan-
20 dung 1 mit der Beschichtung 3 in den Raum 4 hinein zu wandern. Diese Extraktionsphase kann je nach der Ausführungsform von 5 Minuten bis zu 2 Stunden dauern. Danach ist der in den Figuren 6a für die durchgehende Beschichtung 3 und Figur 6b für die unterbrochene Beschichtung 3 gezeigte Zustand erreicht. In diesem Zustand der Figuren 6a und 6b kann die eigentliche Messung beginnen. Man erkennt aus den Figuren 6a und 6b, daß sich zwischen den die Wassermoleküle 7 darstellenden schwarzen Kreisen hellgraue Kreise befinden, welche die H_2O_2 -Moleküle darstellen. Bei der
25 „guten“, nämlich durchgehenden Beschichtung 3 nach Figur 6a, befinden sich nur wenige (in diesem Beispiel vier) H_2O_2 -Moleküle 5 zwischen den Wassermolekülen 7. Es wird also eine geringe Konzentration an Testmedium in dem Raum 4 gemessen werden mit der Schlußfolgerung, daß die Beschichtung 3 gute Barriereeigenschaften hat, weil nur wenige H_2O_2 -Moleküle (Testmedium) in die
30 Beschichtung und/oder Kunststoffwandung 1 eindringen konnten, welche danach extrahiert wurden.

Bei der unterbrochenen Beschichtung 3 stellt sich ein Zustand gemäß Figur 6b ein. Die in der Kunststoffwandung 1 in Figur 5b eingewanderten H_2O_2 -Moleküle 5 sind zwar durch die Öffnung in der Beschichtung 3 nach rechts in den Raum 4 herausgewandert (extrahiert), man erkennt aber eine
35 viel größere Anzahl an H_2O_2 -Molekülen 5 zwischen den Wassermolekülen 7 in Figur 6b als in Figur 6a. Die Bedienungsperson kann also eine hohe Konzentration an H_2O_2 (Testmedium) in dem Wasser (Extraktionsmedium) messen mit der Schlußfolgerung, daß die Beschichtung 3 nicht gut, nämlich unterbrochen ist.

Diese vom Prinzip her in den Figuren 1 bis 6b gezeigten Verfahrensschritte lassen sich bei der in den Figuren 7 und 8 dargestellten Vorrichtung durchführen.

5 In Figur 7 ist in einem allgemein mit 8 bezeichneten Transportraum die Förderrichtung 9 durch einen Pfeil dargestellt, der in Figur 7 von links nach rechts zeigt. Hier ist ein an sich bekannter Förderer zu denken, welcher die Packungen 2 in vorgegebenen Abständen intermittierend von links nach rechts bewegt. Unter dem Transportraum 8 ist ein Katalysator 10 angebracht, der die Abluft reinigt, welche durch die Leitung 11 in Richtung des Abluftpfeils 12 zu der Pumpe 13 gesaugt und von dieser in Richtung des Pfeils 14 ausgestoßen wird. Man kann die durch die Leitung 11 strömende Abluft auch
10 mit Hilfe des Durchflußmessers 15 auf ihre Menge hin messen.

Über dem Transportraum 8, der auch als Hygieneraum ausgeführt werden kann, bei welchem also die Keimbelastung der Atmosphäre verringert ist, sind sieben Behandlungsstationen ① bis ⑦ angeordnet. Die flaschenförmigen, einseitig offenen Packungen 2 haben oben jeweils eine Öffnung 16
15 und sind so auf dem Förderer (Förderrichtung 9) gehalten, daß in jeder der Behandlungsstationen ① bis ⑦ ein nicht näher dargestellter Fluideinführeinlaß über der Packungsöffnung 16 angeordnet werden kann. Aufstromseitig ist jeder Fluideinführeinlaß mit einer Zufuhrleitung verbunden.

Für die Behandlungsstation 1 handelt es sich um die Zufuhrleitung 17, durch welche trockene Luft
20 zugeführt wird, deren Menge über einen Durchflußmesser 18 und deren Temperatur über ein Thermometer 19 gemessen werden. Es handelt sich hier bei der Behandlungsstation ① um das Konditionieren. Über einen Ölabscheider 20 fließt die trockene Luft durch ein Ventil, einen Durchflußmesser 21, durch einen Wärmetauscher 22 und über einen Filter 23 zu der Behandlungsstation ① (für die Konditionierphase).

25

Auch in der Behandlungsstation ② wird trockene Luft mit einer Temperatur von etwa 100°C durch die Zufuhrleitung 24 gepumpt. In dieser gibt es den Ölabscheider 20, das Temperaturmeßgerät 25, das Druckregelventil 26, den Filter 23 usw. An der Stelle der Einzelheit VIII in Figur 7 wird bei der hier gezeigten Ausführungsform eine 25%-ige wäßrige Lösung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als
30 Testmedium eingesprüht, wie in Figur 8 erkennbar ist. Das Einsprühen erfolgt in die Zufuhrleitung 24 an der Stelle über dem Wärmetauscher 27. In Figur 8 ist das Vorratsgefäß für H_2O_2 mit 28 bezeichnet, aus dem mit Hilfe der Pumpe 29 über die Leitung 30 diese wäßrige Lösung in den Vorlaufbehälter 31 gepumpt wird, bis der Flüssigkeitspegel zwischen den Markierungen MAX und MIN steht. Die Dosis der 25%-igen wäßrigen Lösung von H_2O_2 beträgt bei dieser Ausführungsform 200 µl. Diese
35 verhältnismäßig geringe Dosis wird über die Düse 32 in die in Figur 8 nicht gezeigte Zufuhrleitung 24 gemäß den Sprühstrahlen 33 eingesprüht. Ein pneumatisches Ventil 34 sorgt dafür, daß in der Düse 32 ein Gemisch von (gegebenenfalls steriler) Luft und H_2O_2 hergestellt und dann entsprechend den Strahlen 33 versprüht wird. Das H_2O_2 wird in Figur 8 von oben aus dem Vorlaufbehälter 31 entsprechend der über die Druckleitung 35 in der Düse 32 gesteuerten Menge zugeführt und mit der von

5 unten gemäß Pfeil 36 eingeführten sterilen Luft vermischt. Die Sprühstrahlen 33 enthalten dieses versprühte Gemisch, welches der durch die Leitung 24 zugeführten trocknen Luft zugemischt wird. Durch die Anordnung der Öffnung 16 der Packung 2 unter dem Auslaßende der Zuführleitung 24 gelangt dieses Gas/ H₂O₂-Gemisch in die flaschenförmige Packung 2, gelangt dort auf deren Boden und an der Seite nach oben durch die Öffnung 16 wieder heraus.

10 Wenn CO₂ als Testmedium anstelle von H₂O₂ (bei einer anderen, nicht gezeigten Ausführungsform) eingesetzt wird, sollte von der Behandlungsstation ② bis zum Ende bis zur Behandlungsstation ⑦ in jeder Behandlungsstation die Packungsöffnung 16 dichtend mit einer Fluidabführleitung verbunden sein, wie sie für die Behandlungsstation ⑦ mit 37 bezeichnet und für alle Ausführungsformen dargestellt ist. Sinn dieses dichtenden Anschlusses besteht darin, daß beim Einsatz von CO₂ als Testmedium die Meßergebnisse nicht durch den CO₂-Anteil in der Luft verfälscht werden sollen.

15 Die Phase für das Entfernen des Testmediums, bei der gezeigten Ausführungsform des H₂O₂, erfolgt in den Behandlungsstationen ③ bis ⑤. Auch in diesen Trocknungsphasen wird trockene Luft durch eine Zuführleitung 38 über den Verteiler 39 dem jeweiligen Wärmetauscher 27 und dann nach unten der Packung 2 zugeführt. Es wird angenommen, daß nach dreimaligem Bespülen des Packungsinnenen mit der trockenen Luft über die jeweilige Zuführleitung 38 das Testmedium zuverlässig entfernt ist.

20

In der Behandlungsstation ⑥ wird über den Durchflußmesser 40 reines Wasser über die Zuführleitung 41 der Packung 2 zugeführt. Es handelt sich hier um das Extraktionsmedium, in welches die H₂O₂- Moleküle hineinwandern. Das Extrahieren erfolgt in wenigen Minuten, vorzugsweise in einer Zeit zwischen 1 und 9 Minuten und besonders bevorzugt und zuverlässig gemäß Versuch in 5 Minuten.

25

30 In der Behandlungsstation ⑦ wird über die Zuleitung 42 H₂O₂-freies Gas, zum Beispiel Luft, dem Inneren der Packung 2 zugeführt, um das teilweise mit H₂O₂ beladene Wasser als Extraktionsmedium durch die Fluidabführleitung 37 auszutreiben. In diesem erfolgt dann die Messung des H₂O₂-Gehalts innerhalb von 1 Minute. Das dabei erhaltene Ergebnis ist zuverlässig und gesichert. Die gesamte Zeit für die Durchführung des Meßverfahrens beträgt weniger als 10 Minuten, wenn man davon ausgeht, daß die Extraktionszeit etwa 5 Minuten beträgt.

35 Als Zeitdauer für das Entfernen des Testmediums wird pro Behandlungsstation 7 Sekunden angesetzt. In den Behandlungsstationen ③ bis ⑤ wird das H₂O₂ also in 3 x 7 Sekunden, also insgesamt 21 Sekunden entfernt.

Alternativ kann man als Testmedium auch CO₂ vorsehen, das sich sehr einfach, zum Beispiel optisch, nachweisen läßt.

In der vorstehenden Beschreibung wurde als Material für die Kunststoffwandung 1 PET angenommen. Andere Materialien, bei welchen das neue Meßverfahren gemäß der Erfindung ebenfalls durchgeführt werden kann, sind Polyethylen, PVC und aliphatisches Polyamid, welches auch unter
5 der geschützten Marke „Nylon“ im Handel ist. Bezüglich dessen chemischer Definition wird auf Römpps Chemie-Lexikon, 8. Auflage, 1985, Band 4 verwiesen.

Für das Extraktionsmedium wurden vorstehend Wasser und Luft angegeben, möglich ist aber auch Stickstoff oder ein Edelgas, wie vorzugsweise Helium, Argon.

Bezugszeichenliste

	1	Kunststoffwandung
	2	Flüssigkeitspackung
5	3	Beschichtung
	4	beschichtungsseitiger Raum
	5	H ₂ O ₂ -Moleküle
	6	trockene Luft (Pfeil)
	7	Wassermoleküle
10	8	Transportraum
	9	Förderrichtung
	10	Katalysator
	11	Leitung
	12	Abluft
15	13	Pumpe
	14	Pfeil (Ausstoßrichtung der Abluft)
	15	Durchflußmesser
	16	obere Öffnung der Packung
	17	Zuführleitung (trockene Luft)
20	18	Durchflußmesser
	19	Thermometer
	20	Ölabscheider
	21	Durchflußmesser
	22	Wärmetauscher
25	23	Filter
	24	Zuführleitung
	25	Temperaturmeßgerät
	26	Druckregelventil
	27	Wärmetauscher
30	28	Vorratsgefäß für H ₂ O ₂
	29	Pumpe
	30	Leitung
	31	Wäßrige Lösung
	32	Düse
35	33	Sprühstrahlen
	34	pneumatisches Ventil
	35	Druckleitung
	36	Pfeil (Einführrichtung steriler Luft)
	37	Fluidabführleitung
40	38	Zuführleitung
	39	Verteiler
	40	Durchflußmesser
	41	Zuführleitung für Wasser
	42	Zuleitung
45		

Patentansprüchen

1. Verfahren zum Messen der Durchlässigkeit einer auf einer Kunststoffwandung (1) befindlichen Beschichtung für niedermolekulare Gase, zum Beispiel Sauerstoff, wobei der Diffusionskoeffizient und/oder Löslichkeitskoeffizient der Beschichtung bezüglich des niedermolekularen Gases um etwa eine Größenordnung kleiner ist als der bzw. die der Kunststoffwandung (1), bei welchem der Raum (4) auf der Beschichtungsseite mit einem ersten Fluid (5) beaufschlagt und so lange durchspült wird, bis sich im wesentlichen nur noch dieses erste Fluid (5) in dem Raum (4) befindet, **dadurch gekennzeichnet, daß**
- das erste Fluid ein Testmedium (5) ist mit mindestens einer Komponente, die in die Kunststoffwandung (1) hineindiffundieren und dort absorbiert werden kann,
 - nach dem Beaufschlagen des beschichtungsseitigen Raumes (4) auf die beschichtete Oberfläche niedergeschlagenes Testmedium (5) von dieser entfernt wird,
 - danach der beschichtete Raum (4) mit einem Extraktionsmedium (7), in welchem das Testmedium (5) gut löslich ist und das Testmedium (5) sich messen läßt, beaufschlagt wird und
 - die Konzentration des Testmediums (5) in dem Extraktionsmedium (7) gemessen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem beschichtungsseitigen Raum (4) dieser und die Oberfläche der Beschichtung in einer Konditionierphase (ⓐ) auf eine Temperatur erwärmt werden, bei welcher das Material der beschichteten Kunststoffwandung (1) sich nicht deformiert.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Entfernen des Testmediums (5) von der beschichteten Oberfläche durch Aufblasen von Warmluft (Behandlungsstationen ⓑ – ⓓ) erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Extraktionsmedium (7) eine Temperatur von etwa 20°C hat.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Testmedium (5) etwa 25%-ige, wäßrige Lösung von Wasserstoffperoxid ist und für das Beaufschlagen des beschichtungsseitigen Raumes (4) in vorbestimmter Dosierung mit warmer Luft 2 bis 10 Sekunden lang, vorzugsweise 3 bis 7 Sekunden lang und besonders bevorzugt 5 Sekunden lang eingeblasen wird.

6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, mit einem intermittierend bewegbaren Förderer (Förderrichtung 9), über dem mehrere Behandlungsstationen (① bis ⑦) in Förderrichtung (9) hintereinander angeordnet sind, **dadurch gekennzeichnet, daß**

- 5
- einseitig offene Packungen (2) mit ihrer Öffnung (16) oben auf dem Förderer gehalten sind,
 - in jeder Behandlungsstation (① bis ⑦) ein Fluideinführeinlaß über der Packungsöffnung (16) anordenbar und aufstromseitig mit einer Zuführleitung (17, 24, 38, 41, 42) verbunden ist und
 - 10 - in der letzten Behandlungsstation (⑦) die Packungsöffnung (16) dichtend mit einer Fluidabführleitung (37) verbindbar ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in jeder Behandlungsstation (② bis ⑦) nach dem Konditionieren (Behandlungsstation ①) die Packungsöffnung (16) dichtend mit einer Fluidabführleitung (37) verbindbar ist.

15

8. Vorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß in Förderrichtung (9) des Förderers die folgenden Behandlungsstationen vorgesehen sind:

- 20
- eine erste Behandlungsstation (①) für das Konditionieren der Packung (2) mit Luft
 - eine zweite Behandlungsstation (②) für die Beaufschlagung der Packung (2) mit Testmedium (5),
 - wenigstens eine dritte Behandlungsstation (③ bis ⑤) für das Entfernen des an der Oberfläche niedergeschlagenen und nicht in die Wandung eindiffundierten Testmediums (5) aus der Packung (2),
 - 25 - eine vierte Behandlungsstation (⑥) für das Einführen von Extraktionsmedium (7) in die Packung (2) und
 - eine fünfte Behandlungsstation (⑦) für das Messen der Konzentration des Testmediums (5) in dem Extraktionsmedium (7).
- 30

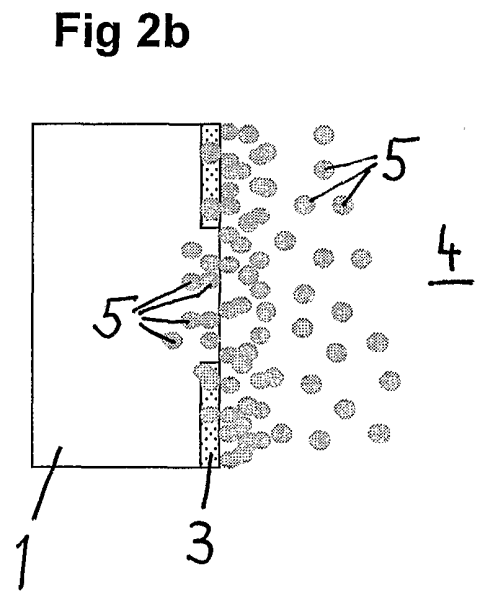
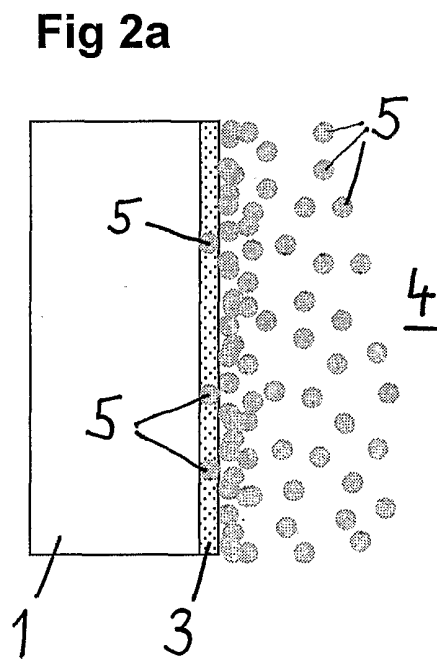
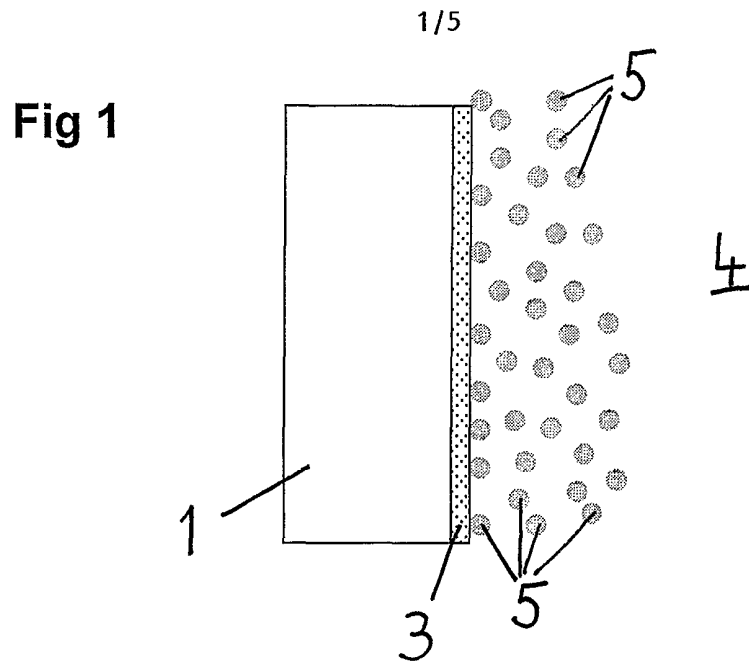


Fig 3a

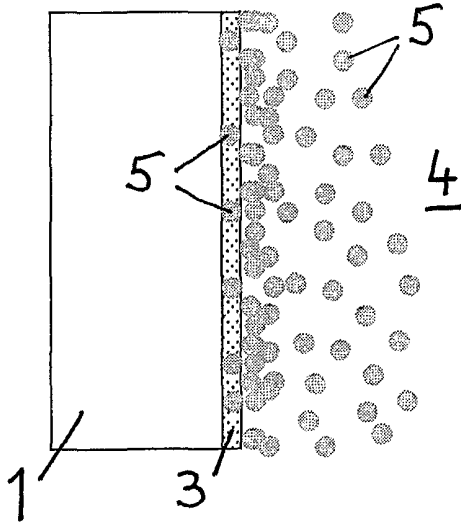


Fig 3b

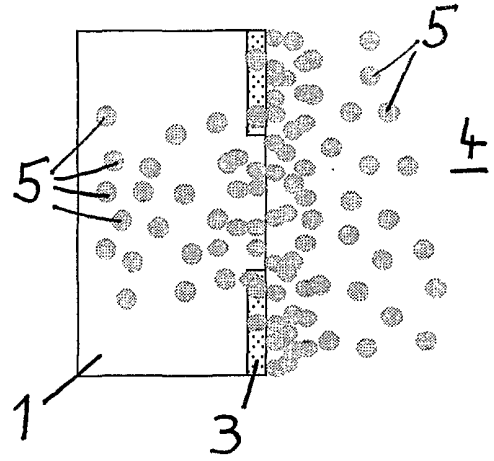


Fig 4a

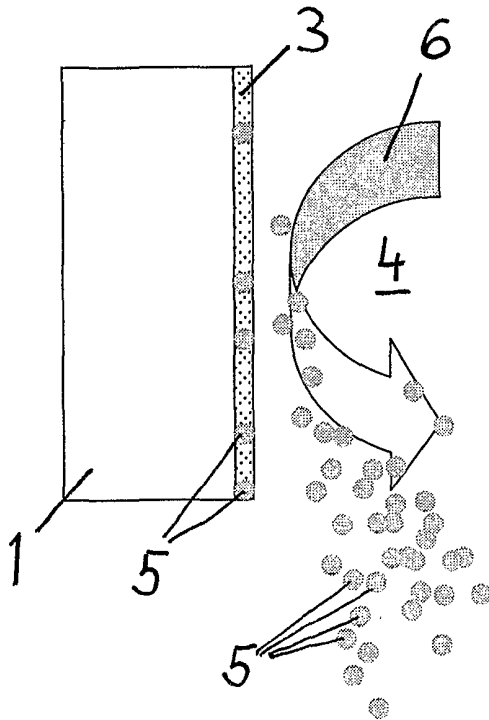


Fig 4b

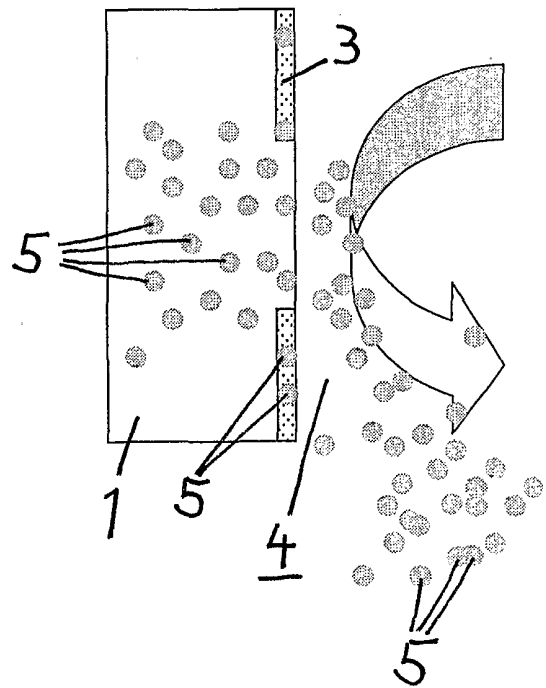


Fig 5a

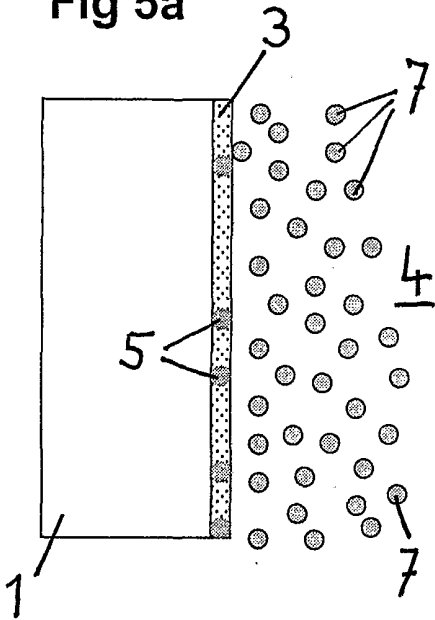


Fig 5b

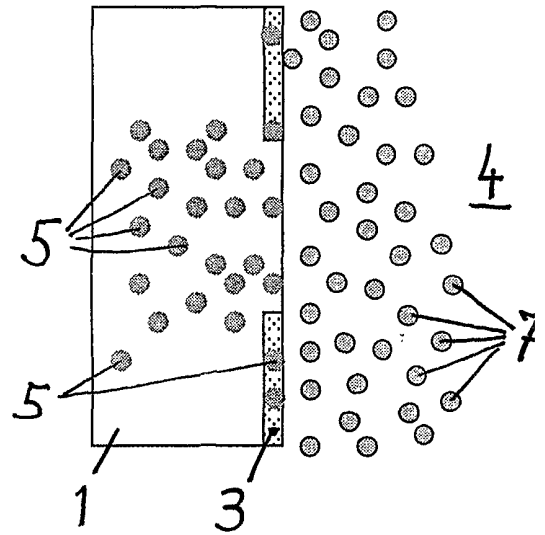


Fig 6a

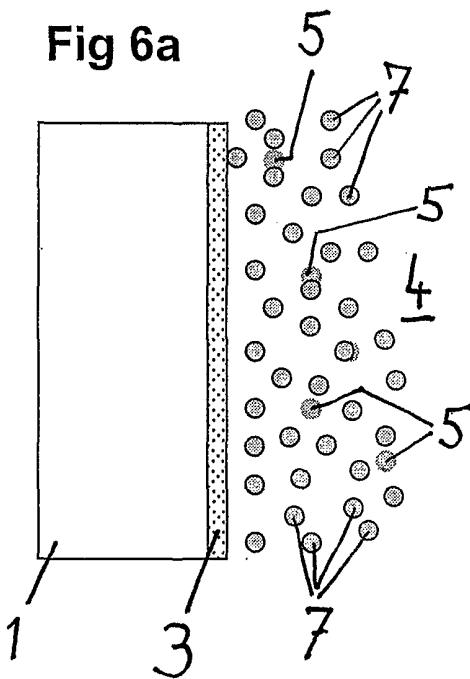
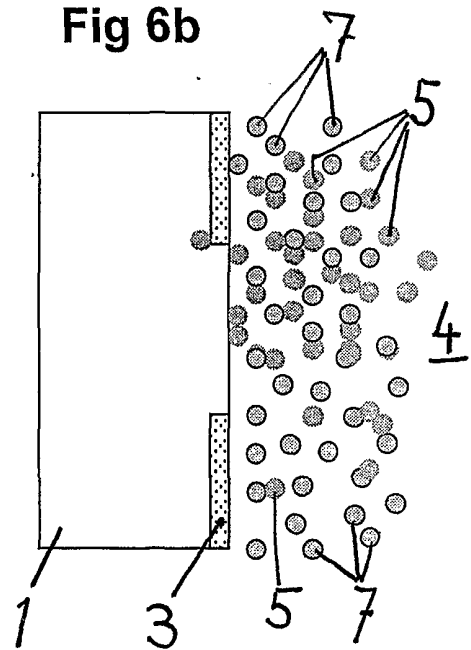
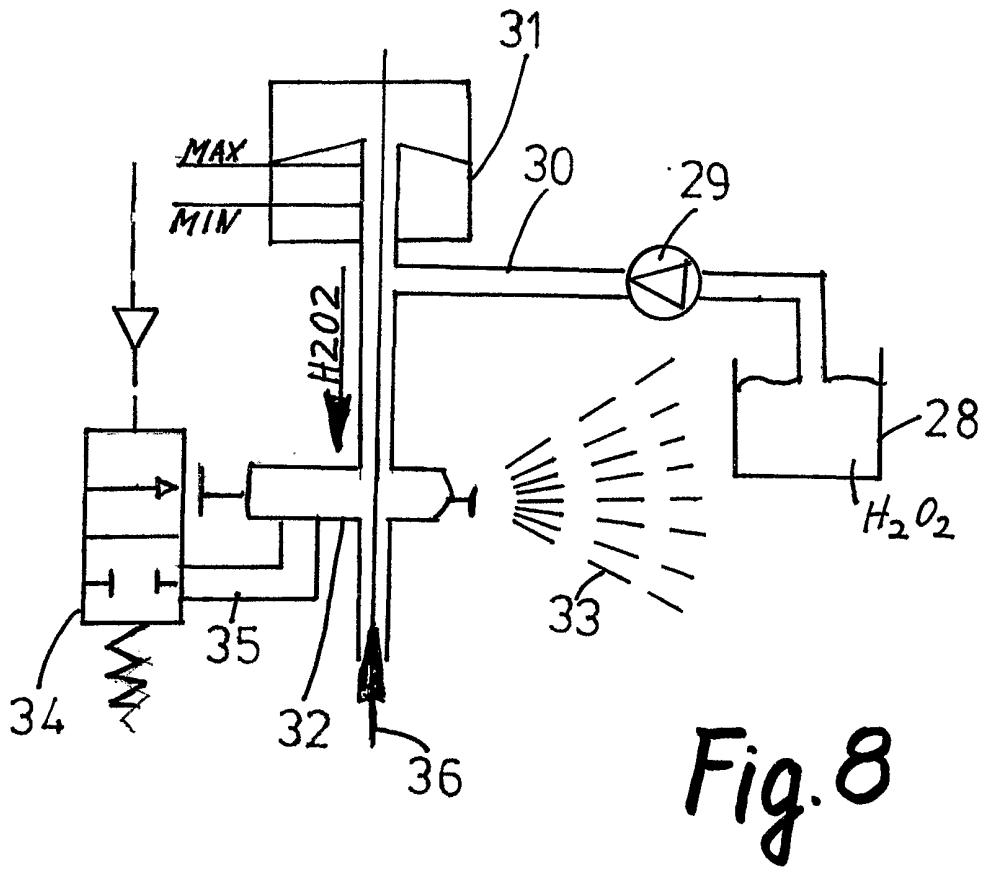


Fig 6b





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 01/02842

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 G01N13/00 G01N1/00

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 7 G01N B08B

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 764 479 A (TILL GEA GMBH & CO) 26 March 1997 (1997-03-26) column 1, line 59 -column 2, line 24	1-5
A	EP 0 305 660 A (KAUTEX WERKE GMBH) 8 March 1989 (1989-03-08) the whole document	1-5
X	US 4 858 767 A (MYERS MICHAEL J ET AL) 22 August 1989 (1989-08-22) column 4, line 54 -column 5, line 10; figures 1,2	6-8
X	DE 42 25 984 A (HOLSTEIN & KAPPERT MASCHF) 10 February 1994 (1994-02-10) the whole document	6-8

 Further documents are listed in the continuation of box C.

 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 July 2001

Date of mailing of the international search report

26/07/2001

Name and mailing address of the ISA

 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

Authorized officer

Purdie, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02842

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0764479	A	26-03-1997	AT 181685 T DE 59506313 D DK 764479 T ES 2135638 T US 5833763 A	15-07-1999 05-08-1999 17-01-2000 01-11-1999 10-11-1998
EP 0305660	A	08-03-1989	DE 3736164 A AT 99594 T CA 1314367 A DE 3886853 D DK 157088 A ES 2047504 T JP 1163063 A US 4919855 A	16-03-1989 15-01-1994 16-03-1993 17-02-1994 05-03-1989 01-03-1994 27-06-1989 24-04-1990
US 4858767	A	22-08-1989	AT 83559 T AU 600854 B AU 2160188 A BR 8804495 A CA 1323678 A CN 1033108 A,B DE 3876725 A DE 3876725 T DK 486488 A EP 0306307 A ES 2008575 A FI 884028 A,B, GR 3006648 T IE 62114 B JP 1131450 A JP 1826662 C KR 9202180 B MX 172088 B NO 883880 A PH 25800 A PT 88393 A,B US 4880120 A ZA 8806242 A	15-01-1993 23-08-1990 02-03-1989 04-04-1989 26-10-1993 24-05-1989 28-01-1993 27-05-1993 03-03-1989 08-03-1989 16-07-1989 03-03-1989 30-06-1993 14-12-1994 24-05-1989 28-02-1994 19-03-1992 02-12-1993 03-03-1989 05-11-1991 31-07-1989 14-11-1989 30-08-1989
DE 4225984	A	10-02-1994	BR 9306839 A WO 9403287 A EP 0653964 A	08-12-1998 17-02-1994 24-05-1995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G01N13/00 G01N1/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G01N B08B

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 764 479 A (TILL GEA GMBH & CO) 26. März 1997 (1997-03-26) Spalte 1, Zeile 59 -Spalte 2, Zeile 24 ---	1-5
A	EP 0 305 660 A (KAUTEX WERKE GMBH) 8. März 1989 (1989-03-08) das ganze Dokument ---	1-5
X	US 4 858 767 A (MYERS MICHAEL J ET AL) 22. August 1989 (1989-08-22) Spalte 4, Zeile 54 -Spalte 5, Zeile 10; Abbildungen 1,2 ---	6-8
X	DE 42 25 984 A (HOLSTEIN & KAPPERT MASCHF) 10. Februar 1994 (1994-02-10) das ganze Dokument -----	6-8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
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

Bevollmächtigter Bediensteter

Purdie, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02842

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0764479 A	26-03-1997	AT 181685 T	15-07-1999
		DE 59506313 D	05-08-1999
		DK 764479 T	17-01-2000
		ES 2135638 T	01-11-1999
		US 5833763 A	10-11-1998
EP 0305660 A	08-03-1989	DE 3736164 A	16-03-1989
		AT 99594 T	15-01-1994
		CA 1314367 A	16-03-1993
		DE 3886853 D	17-02-1994
		DK 157088 A	05-03-1989
		ES 2047504 T	01-03-1994
		JP 1163063 A	27-06-1989
		US 4919855 A	24-04-1990
		US 4858767 A	22-08-1989
AU 600854 B	23-08-1990		
AU 2160188 A	02-03-1989		
BR 8804495 A	04-04-1989		
CA 1323678 A	26-10-1993		
CN 1033108 A, B	24-05-1989		
DE 3876725 A	28-01-1993		
DE 3876725 T	27-05-1993		
DK 486488 A	03-03-1989		
EP 0306307 A	08-03-1989		
ES 2008575 A	16-07-1989		
FI 884028 A, B,	03-03-1989		
GR 3006648 T	30-06-1993		
IE 62114 B	14-12-1994		
JP 1131450 A	24-05-1989		
JP 1826662 C	28-02-1994		
KR 9202180 B	19-03-1992		
MX 172088 B	02-12-1993		
NO 883880 A	03-03-1989		
PH 25800 A	05-11-1991		
PT 88393 A, B	31-07-1989		
US 4880120 A	14-11-1989		
ZA 8806242 A	30-08-1989		
DE 4225984 A	10-02-1994	BR 9306839 A	08-12-1998
		WO 9403287 A	17-02-1994
		EP 0653964 A	24-05-1995