(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
15. Juni 2006 (15.06.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/061008 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
G01K 5/20 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2005/002218

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Dezember 2005 (09.12.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 059 534.8
9. Dezember 2004 (09.12.2004) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **TFA-DOSTMANN GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Zum Ottersberg 12, 97877 Wertheim-Reichholzheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KOSSLICK, Hendrik** [DE/DE]; Markomannenstrasse 6, 12524 Berlin (DE). **ISEMER, Olaf-Matthias** [DE/DE]; Homburgerweg 14, 97877 Wertheim-Bettingen (DE).

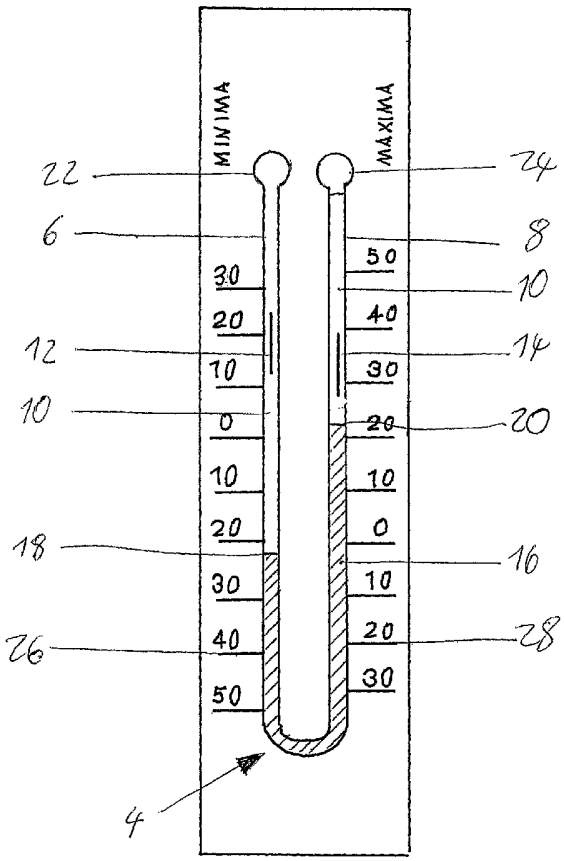
(74) Anwalt: **WINTER BRANDL FÜRNISS HÜBNER RÖSS KAISER POLTE**; Alois-Steinecker-Str. 22, 85354 Freising (DE).

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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: THERMOMETER

(54) Bezeichnung: THERMOMETER



(57) Abstract: A capillary thermometer is disclosed, which comprises a transfer liquid for displacing a mark indicating a maximum or minimum temperature, and comprises a thermometric liquid in which the mark is situated, this transfer liquid being hydrophobic and highly fluorinated.

(57) Zusammenfassung: Offenbart ist ein kapillares Thermometer mit einer Überträgerflüssigkeit zum Verschieben einer, eine maximale oder minimale Temperatur anzeigenden Marke, und mit einer thermometrischen Flüssigkeit, in der die Marke angeordnet ist, wobei die Überträgerflüssigkeit hydrophob und hochfluoriert ist.

WO 2006/061008 A1

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

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

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.

Beschreibung

Thermometer

Die Erfindung betrifft ein Thermometer nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Derartige Thermometer sind weit verbreitet und werden als kapillare Maxima-Minima-Thermometer bezeichnet. Gemäß der DE 76 31 228 U1 können diese Thermometer ein u-förmiges Kapillarrohr mit zwei Schenkeln haben, in dem eine Überträgerflüssigkeit zum Verschieben jeweils einer in den Schenkeln angeordneten Marke aufgenommen ist. Die Marken selber sind in einer thermometrischen Flüssigkeit angeordnet, die beidseits der Überträgerflüssigkeit mit dieser eine Phasengrenzfläche bildet.

Als Überträgerflüssigkeit hat sich in der Vergangenheit aufgrund seiner guten spezifischen Eigenschaften wie zum Beispiel hohen Dichte, hoher Siedepunkt, niedrigen Schmelzpunkt und stabilen Phasentrennung mit der thermometrischen Flüssigkeit Quecksilber bewährt. Nachteilig an Quecksilber ist jedoch seine Toxizität, aufgrund derer die Verwendung von Quecksilber in einigen Ländern nicht mehr erlaubt ist.

Alternative Überträgerflüssigkeiten sind zum Beispiel in der WO 00754014 genannt. Demnach setzen sich geeignete Überträgerflüssigkeiten aus bestimmten Elementen der dritten, vierten, fünften, und sechsten Gruppe, sowie einigen Interhalogen-Verbindungen aus der siebten Gruppe des Periodensystems zusammen. Allerdings hat sich gezeigt, daß derartige Überträgerflüssigkeiten keinen zufriedenstellenden Ersatz für Quecksilber darstellen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Thermometer zu schaffen, das toxikologisch unbedenklich ist und das fertigungstechnisch einfach sowie kostengünstig herzustellen ist.

Diese Aufgabe wird durch ein Thermometer mit den Merkmalen nach dem Anspruch 1 gelöst.

Erfindungsgemäß ist die Überträgerflüssigkeit eine hydrophobe hochfluorierte Verbindung. Derartige Verbindungen ermöglichen eine schnelle und stabile Phasentrennung mit der thermometrischen Flüssigkeit, so daß ein Hineinlösen von Komponenten der thermometrischen Flüssigkeit in die fluorierte Phase verhindert wird. Dabei sind besonders perfluorierte Amin-Verbindungen wie zum Beispiel Perfluor Tri n-Butylamin (FC-43) geeignet. Perfluorierte Amine wurden ursprünglich wegen ihres hohen Sauerstoffvermögens als Blutersatzstoff entwickelt. Sie gelten als toxigologisch unbedenklich und chemisch außerordentlich stabil.

Alternative perfluorierte Amin-Verbindungen können Perfluor Tri n-Pentylamin (FC70) oder Perfluor Tri n-Butylamin (FC40) bzw. Perfluor Di n-Butylmethylamin sein. Es ist jedoch auch vorstellbar, die einzelnen Verbindungen miteinander zu vermischen.

Die erfindungsgemäßen Überträgerflüssigkeiten sind zwar mit den per se bekannten thermometrischen Flüssigkeiten verwendbar, jedoch läßt sich eine noch schnellere Phasentrennung erzielen, wenn sich die thermometrische Flüssigkeit aus einer einzelnen oder aus einer Mischung der Gruppen Ethanol, Ethylenglykol, Glyzerin und/oder Wasser zusammensetzt.

Eine bevorzugte thermometrische Flüssigkeit besteht aus einer Ethanol/Glyzerinmischung mit etwa 10 Volumenprozent Glyzerin.

Eine andere bevorzugte thermometrische Flüssigkeit ist eine Ethanol/Ethylenglykolmischung mit bis zu 20 Volumenprozent Ethylenglykol.

Eine weitere bevorzugte thermometrische Flüssigkeit ist reines Ethanol.

In einer Ausführungsform ist das Thermometer mit einem u-förmigen Kapillarrohr ausgeführt. Das Kapillarrohr hat zwei Schenkel, in denen jeweils die thermometrische Flüssigkeit mit einer Marke zum Anzeigen einer maximalen und einer minimalen Temperatur aufgenommen ist. Zwischen den thermometrischen Flüssigkeitsmengen in den Schenkeln ist die Überträgerflüssigkeit angeordnet.

Sonstige vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand weiterer Unteransprüche.

Im Folgenden erfolgt eine ausführliche Erläuterung einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung anhand einer schematischen Darstellung. Die einzige Figur zeigt eine Draufsicht auf ein Maxima-Minima-Thermometer mit einem u-förmigen Kapillarrohr.

Die Figur zeigt ein Maxima-Minima-Thermometer 2 mit einem Kapillarrohr 4. Das Kapillarrohr 4 ist u-förmig ausgebildet und hat einen gemäß der Darstellung linken und einen rechten Schenkel 6, 8.

In den Schenkeln 6, 8 ist jeweils eine bestimmte Menge einer thermometrischen Flüssigkeit 10 aufgenommen,

in der jeweils ein Marker 12, 16 zum Anzeigen einer maximalen und einer minimalen Temperatur angeordnet ist.

Die Marker 12, 14 sind vorzugsweise blaue, stabförmige Email-Glaskörper mit einem Ferritkern. Die maximale und minimale Temperatur kann an dem gemäß der Darstellung unteren Ende der Marker 12, 14 in Kombination mit entlang der Schenkel 6,8 vorgesehenen Temperaturskalen 26, 28 abgelesen werden. Die Marker 12, 14 werden über nicht dargestellte Magnetstreifen hinter den Temperaturskalen 26, 28 in ihrer Position gehalten. Ein Lösen der Marker 12, 14, d.h. ein Zurücksetzen des Thermometers 2, erfolgt über ein rückseitiges Verschwenken des Magnetstreifens weg von dem Kapillarrohr 4, so daß die magnetische Kraft nicht mehr ausreicht, die Marker 12, 14 in ihrer fixierten Position zu halten und diese aus der Darstellung bis zu Phasengrenzfläche 18, 20 mit einer Übeträgerflüssigkeit 16 absinken.

Der linke Schenkel 6 ist endseitig von einem Vorratsbehälter 22 zur Vorhaltung der thermometrischen Flüssigkeit 10 in dem linken Schenkel 6 verschlossen. Der rechte Schenkel 8 mündet in einen Ausgleichsbehälter 26 zur Aufnahme der aus dem Schenkel 8 verdrängten thermometrischen Flüssigkeit 10.

Die thermometrischen Flüssigkeitsmengen 10 sind über die Überträgerflüssigkeit 16 voneinander getrennt. D.h. die schwere Überträgerflüssigkeit 16 wird in jedem Schenkel 6, 8 von der leichten thermometrischen Flüssigkeit 10 überschichtet. Im Berührungsbereich der Flüssigkeiten 10, 16 bilden sich Phasengrenzflächen 18, 20 derart aus, das ein Vermischen der Flüssigkeiten 10, 16 verhindert ist. Die Überträgerflüssigkeit 18 und somit die Phasengrenzflächen 18, 20 wird bzw. werden entsprechend einer Volumenänderung der thermometrischen

Flüssigkeit 10 bei einer Temperaturänderung verschoben, wodurch bei einer neuen maximalen oder minimalen Temperatur die entsprechende Phasengrenzfläche 18, 20 auf den jeweiligen Marker 12, 14 aufläuft und diesen gegen die magnetische Haltekraft durch die sehr starke Oberflächenspannung der Überträgerflüssigkeit 16 mitnimmt. Die momentane, nicht maximale oder minimale Temperatur ist allgemein an der Phasengrenzfläche 18, 20 bestimmbar. Zur visuellen Verdeutlichung der Phasengrenzflächen 18, 20 ist die thermometrische Flüssigkeit 10 farblich eingefärbt.

Die Überträgerflüssigkeit 16 ist eine hydrophobe hochfluorierte Verbindung. Derartige Verbindungen können mit per se bekannten thermometrischen Flüssigkeiten verwendet werden und erfordern keine Anpassung der Dimensionierung des Kapillarrohrs 4. Sie weisen prinzipiell eine schnelle und stabile Phasentrennung auf. Zur Erhöhung der Phasentrennung sind Verbindungen mit einem hohen Fluorierungsgrad wie zum Beispiel Perfluor-Verbindungen besonders geeignet. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verbindung Perfluor Tri n-Butylamin (FC-43) herausgestellt. Diese Flüssigkeit ist toxikologisch unbedenklich, chemisch und physikalisch außerordentlich stabil, unbrennbar und geruchsneutral. Ferner zeichnet sie sich durch eine Dichte von 1,88 g/cm^3, einen hohen Siedepunkt von 174°C und einen niedrigen Schmelzpunkt von -50°C aus. Weiterhin bildet sich bei FC-43 an den Phasengrenzflächen 18, 20 eine genügend hohe Oberflächenspannung, so daß die hohe Dichte des bisher verwendeten Quecksilbers kompensiert wird.

Alternative Überträgerflüssigkeiten sind Perfluor Tri n-Pentylamin (FC-70) und Perfluor Tri n-Butylamin (FC-40), sowie Perfluor Di n-Butylmethylamin. Weiterhin sind

Gemische aus den genannten Perfluor-Verbindungen vorstellbar.

Die thermometrische Flüssigkeit 10 kann eine per se bekannte thermometrische Flüssigkeit wie zum Beispiel Kreosot sein. Es hat sich jedoch zur Ausbildung einer starken Oberflächenspannung an den Phasengrenzflächen 18, 20 als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn die thermometrische Flüssigkeit 10 im Gegensatz zur Überträgerflüssigkeit 16 nicht starke hydrophobe, sondern starke hydrophile Eigenschaften, wie zum Beispiel Alkohol und Wasser, und ein gutes Unterlaufverhalten aufweist. Dabei kann auf die bei Quecksilber übliche Zugabe von Ascorbinsäure als Reduktionsmittel zur Verhinderung einer Oxidation der Überträgerflüssigkeit 16 verzichtet werden, da die Perfluor-Verbindungen nicht zur Oxidation neigen.

Als geeignete thermometrische Flüssigkeiten 10 haben sich Mischungen aus Ethanol, Ethylenglykol, Glyzerin und/oder Wasser herausgestellt. Derartige Mischungen sind bei Raumtemperatur niedrigviskos, wodurch eine Erhöhung der Viskosität bei niedrigen Temperaturen im wesentlichen unkritisch ist. Zur Vermeidung einer langfristigen Wechselwirkung des Wassers mit der Glasinnenfläche des Kapillarrohrs 4 oder den Markern 12, 14 sind jedoch Flüssigkeitsgemische mit geringem Wassergehalt anzustreben.

Beispielhaft sei eine Ethanol/Glyzerinmischung mit einem Glyzerinanteil von etwa 10 Volumenprozent und eine Ethanol/Ethylenglykolmischung mit einem Ethylenglykolanteil von bis zu 20 Volumenprozent genannt. Eine gesteigerte Zugabe von Glyzerin oder Ethylenglykol führt zu einem starken, negativen Anwachsen der Viskosität. Ebenfalls ist es vorstellbar, reines Ethanol zu verwenden.

Im Folgenden erfolgt eine kurze Beschreibung der zur Ermittlung der erfindungsgemäßen Überträgerflüssigkeiten 16 und thermometrischen Flüssigkeiten 10 durchgeführten Versuche.

1. Untersuchungen zum Mischungsverhalten von hoch- und perfluorierten Flüssigkeiten mit der Originalthermometerflüssigkeit.

Der Ersatz von Quecksilber als Überträgerflüssigkeit in Maxima-Minima-Thermometern durch ein alternatives Medium erfordert eine Reihe spezifischer Eigenschaften wie geringe Toxizität, Geruchlosigkeit, Lichtbeständigkeit, chemische Stabilität, niedriger Schmelzpunkt, hoher Siedepunkt, hohe Dichte, geringe Mischbarkeit mit der thermometrischen Flüssigkeit und vor allem die Herausbildung einer starken Oberflächenspannung an der Phasengrenzfläche beider Flüssigkeiten. Will man die thermometrische Flüssigkeit nicht grundsätzlich verändern, d. h. ein Gemisch hydrophiler Alkohole weiter verwenden, so erfüllen nur wenige hoch- bzw. perfluorierte Verbindungen die hierfür notwendigen Voraussetzungen. Unter diesen Gesichtspunkten und unter Berücksichtigung der Beschaffungskosten wurde eine Auswahl fluorierter Flüssigkeiten getroffen und in einem ersten Screening das Mischungsverhalten mit der Originalthermometerflüssigkeit in folgender einfachen Versuchsanordnung getestet.

In einem NMR - Röhrchen (4 mm ∅) werden die zu untersuchenden Flüssigkeiten mit jeweils ca. 4 cm Füllhöhe übereinander geschichtet, 30 sek. geschüttelt und anschließend das Phasentrennverhalten beobachtet. Tabelle 1 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 1

Experiment	fluorierte Verbindung	Phasentrennung	Verschiebung der Phasengrenze	Dichte (g/cm3)	Kp (°C)	Stockpkt. (°C)
1	HFE - 7100 Methylnonafluorbutylether 20-80% Methylnonafluorisobutylether 20-80%	keine; klare Mischung	---	1,5	61	-138
2	HFE - 7200 Ethylnonafluorbutylether 20-80% Ethylnonafluorisobutylether 20-80%	keine; klare Mischung	---	1,43	76	-135
3	HFE - 1700 Methylnonafluorisobutylether 50-70% Methylnonafluorbutylether 30-50% Fluoraliphatisches Polymer 1-3%	gut;	ca. 5 mm untere Restphase	1,43		
4	HFE-7500 2-trifluoromethyl-3-ethoxydodecafluorohexane	gut	Phasengrenze ca. 1 mm nach unten verschoben	1,61	130	-100
5	Perfluordecalin	sehr gut	fast keine sichtbare Verschiebung	1,9	142	
6	FC 43 Perfluor tri n-butylamin	sehr gut	Phasengrenze <1 mm nach oben verschoben	1,88	174	-50
7	FC 70 Perfluor tri n-pentylamin	sehr gut	Phasengrenze <1 mm nach oben verschoben	1,93	215	-25
8	FC40 Perfluor tri n-butylamin + Perfluor di n-butylmethylamin	sehr gut	Phasengrenze ca. 1 mm nach oben verschoben	1,87	155	-57

Eine wesentliche Aussage der Phasentrennversuche ist, daß es prinzipiell möglich ist, mit hochfluorierten Verbindungen eine schnelle und stabile Phasentrennung aus Gemischen mit der Originalthermometerflüssigkeit zu erreichen ohne daß ein erhebliches Hineinlösen von Komponenten der Thermometerflüssigkeit in die fluorierte Phase erfolgt, wie die nur geringe Verschiebung der Phasengrenze bei einigen Versuchen zeigt. Voraussetzung hierfür ist jedoch ein sehr hoher Fluorierungsgrad der fluorierten Verbindung. Die besten Ergebnisse werden deshalb auch mit den perfluorierten Verbindungen (5-8) erhalten. Die saubere Phasentrennung der perfluorierten Flüssigkeiten von der Originalthermometerflüssigkeit zeigt weiterhin, daß mit der Originalrezeptur oder nur geringfügig veränderter Zusammensetzung von der Seite der

thermometrischen Flüssigkeit, eine quecksilberfreie Lösung gefunden werden könnte, die ohne wesentliche Veränderungen an der Dimensionierung des Glaskörpers auskommt. Unter Berücksichtigung der in Tabelle 1 aufgeführten physikalischen Daten, sowie der Toxizität, Viskosität, chemischen Stabilität (siehe beigelegte Datenblätter) und der Geruchlosigkeit erscheint das perfluorierte Tri n-Butylamin (FC 43) als die am besten geeignete Verbindung. Sie ist toxikologisch unbedenklich und chemisch außerordentlich stabil. Prinzipiell sind auch Gemische aus o.g. Verbindungen einsetzbar, jedoch erscheint die Verwendung einer reinen Verbindung vorteilhafter, um eine möglichst hohe Konstanz der physikalischen und chemischen Eigenschaften zu gewährleisten.

2. Untersuchungen zum Laufverhalten unterschiedlicher thermometrischer Flüssigkeiten gegen Perfluor Tri n-Butylamin in noch nicht gebogenen Kapillaren.

Versuchsablauf:

Eine Originalkapillare wurde auf ca. 25 cm Länge gekürzt, abweichend vom realen Thermometer das Thermometergefäß und der darüber liegende Abschnitt der Kapillare bis zu einer Höhe von 10-15 cm mit Perfluor Tri n-Butylamin gefüllt und anschließend der obere Kapillarteil mit dem zu untersuchenden Flüssigkeitsgemisch überschichtet. Hierbei ist darauf zu achten, daß sich an der Phasengrenze keine Luftblasen befinden. Dieser vereinfachte Versuchsaufbau spiegelt die Situation im Maxima-Minima-Thermometer bezüglich der Phasengrenzsituation korrekt wieder, da auch hier die schwerere untere Phase der Überträgerflüssigkeit von der leichteren thermometrischen Flüssigkeit überschichtet wird.

Die gefüllte Probe wurde dann auf -30 °C abgekühlt und anschließend an der Luft auf +50 °C erwärmt. Diese Prozedur wurde fünffach wiederholt, wobei die Kapillare dreimal senkrecht und zweimal waagerecht positioniert wurde. In waagerechter Position konnte die Ausbildung der Grenzflächenform und besonders das Unterlaufverhalten mit einem Auflichtmikroskop verfolgt werden. Aufbauend auf Ergebnissen einer Studie zum Ersatz von Kreosot in Maxima-Minima-Thermometern wurde das Substanzspektrum auf Ethanol, Ethylenglykol, Glyzerin und Wasser eingeschränkt. Auch für die Herausbildung starker Oberspannungseffekte an der Phasengrenzfläche zur extrem hydrophoben perfluorierten Flüssigkeit, welche in diesem System für die Mitnahme der Markerröhrchen zwingend erforderlich sind, ist die Verwendung o.g. Alkohole und Wasser mit ihren stark hydrophilen Eigenschaften besonders vorteilhaft. Da Ascorbinsäure als Reduktionsmittel zur Verhinderung der Oxidation von Quecksilber hier nicht benötigt wird und auch keine erkennbare Wirkung auf das Laufverhalten der Originalzusammensetzung erkennbar war, wurde auf den Ascorbinsäurezusatz bei den nachfolgenden Untersuchungen verzichtet. Die Stärke der Wölbung des Meniskus der Phasengrenzfläche wird als qualitatives Maß für die sich herausbildende Oberflächenspannung herangezogen (Tabelle 2).

Bei allen Untersuchungen wurde die Herausbildung einer stark bis sehr stark gewölbten Phasengrenzfläche beobachtet. Auch das Unterlaufverhalten ist meist sehr gut. Lediglich bei höheren Wassergehalten oder in reinem, relativ hochviskosem Ethylenglykol wird eine Verschlechterung sichtbar. Da bei tiefen Temperaturen eine zusätzliche Erhöhung der Viskosität zu berücksichtigen ist, sollten geeignete thermometrische

Flüssigkeiten bei Raumtemperatur niedrigviskos sein. Auch bezüglich langfristiger Wechselwirkungen des Wassers mit der Glasoberfläche der Kapillare sind Flüssigkeitsgemische mit geringem Wassergehalt anzustreben. Für Viskositätsuntersuchungen wurden deshalb nur Gemische von Ethanol mit Ethylenglykol oder Glyzerin herangezogen. Eine zusätzliche Trocknung der Alkohole erfolgte bewußt nicht, um herstellungsbedingte Restwassergehalte nicht zu entfernen, die sich bedingt durch die hygroskopischen Eigenschaften der wasserfreien Alkohole beim Arbeiten an der Luft allmählich wieder einstellen würden.

Tabelle 2

Misch-ung	Ethanol *(VOM)*	Wasser *(VOM)*	Ethylenglykol *(VOM)*	Glyzerin (Vol%)	Phasengrenze (Wölbung)	Unterlauf-verhalten	Viskosität
	90	0	0	10	stark	sehr gut	niedrig
2	90	0	0	10	stark	sehr gut	niedrig
3	80	0	0	20	stark	sehr gut	niedrig mittel
4	50	0	0	50	sehr stark	sehr gut	mittel hoch
5	90	0	10	0	stark	sehr gut	niedrig
6	80	0	20	0	stark	sehr gut	niedrig
7	50	0	50	0	stark	sehr gut	mittel
8	50	25	0	25	stark	sehr gut	niedrig mittel
9	50	25	25	0	stark	sehr gut	niedrig
10	75	25	0	0	stark	gut	niedrig
11	50	50	0	0	sehr stark	mäßig	niedrig
12	100	0	0	0	stark	sehr gut	niedrig
13	0	0	100	0	stark	mäßig	mittel bis hoch

Thermometerflüssigkeit original TFA (mit Ascorbinsäure)

Wurde die Kapillare so in senkrechter Position platziert, daß sich die perfluorierte Flüssigkeit oben und die thermometrische Flüssigkeit unten befindet, so wurde in keinem Fall ein Vorbeilaufen der schwereren an der leichteren Phase beobachtet, wie das bei größeren Röhrchendurchmessern, ganz analog zu Quecksilber, der Fall ist.

3. Untersuchungen zur Viskosität geeigneter thermometrischer Flüssigkeiten.

Zur Bestimmung der Viskositäten wurde ein noch nicht gebogenes Kapillarröhrchen mit der jeweiligen thermometrischen Flüssigkeit gefüllt und dann die Zeit gemessen, die ein Originalstäbchen benötigte, um bei senkrechter Position des Röhrchens eine Strecke von 10 cm zu sinken. Diese Messung erfolgte dreimal hintereinander bei Temperaturen um 22°C. Die ermittelten Durchschnittswerte sind als Sinkzeiten in Tabelle 3 festgehalten. Um herstellungsbedingte Toleranzen als Fehlerquelle auszuschließen, wurde für alle Untersuchungen die gleiche Kapillare und das gleiche Stäbchen benutzt.

Nimmt man die Viskositätswerte der Originalthermometerflüssigkeit als Orientierungshilfe für den Bereich praktikabler Viskositäten, so sind neben dem ascorbinsäurefreien Ethanol/Glyzeringemisch mit 10 Vol % Glyzerin, Ethanolgemische mit bis zu 20 Vol % Ethylenglykol und auch reines Ethanol einsetzbar. Höhere Zusätze an Glyzerin oder Ethylenglykol führen zu einem starken Anwachsen der Viskosität.

Tabelle 3

Mischung	Ethanol (Vol%)	Ethylenglykol (Vol%)	Glyzerin (Vol%)	Sinkzeit (sek.)
1	90	0	10	6,3
2	90	0	10	6,5
3	80	0	20	11,6
4	50	0	50	93
5	90	10	0	5,1
6	80	20	0	6,9
7	50	50	0	12,5
12	100	0	0	4,2
13	0	100	0	68

Thermometerflüssigkeit original TFA (mit Ascorbinsäure)

Offenbart ist ein kapillares Thermometer mit einer Überträgerflüssigkeit zum Verschieben einer, eine maximale oder minimale Temperatur anzeigenden Marke, und mit einer thermometrischen Flüssigkeit, in der die Marke angeordnet ist, wobei die Überträgerflüssigkeit hydrophob und hochfluoriert ist.

Bezugszeichenliste

2	Thermometer
4	Kapillarrohr
6	linker Schenkel
8	rechter Schenkel
10	thermometrische Flüssigkeit
12	Marker
14	Marker
16	Überträgerflüssigkeit
18	Phasengrenzfläche
20	Phasengrenzfläche
22	Vorratsbehälter
24	Ausgleichsbehälter
26	Temperaturskala
28	Temperaturskala

Ansprüche

1. Thermometer mit einer Überträgerflüssigkeit (16) zum Verschieben einer, eine maximale oder minimale Temperatur anzeigenden Marke (12, 14), und mit einer thermometrischen Flüssigkeit (10), in der die Marke (12, 14) angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Überträgerflüssigkeit (16) eine hydrophobe hochfluorierte Verbindung ist.

2. Thermometer nach Anspruch 1, wobei die Überträgerflüssigkeit (16) perfluoriert ist.

3. Thermometer nach Anspruch 2, wobei die Überträgerflüssigkeit (16) eine einzelne Verbindung oder eine Mischung der Verbindungen Perfluor Tri n-Butylamin ist, Perfluor Tri n-Pentylamin, Perfluor Tri n-Butylamin und/oder Perfluor Di n-Butylmethylamin ist.

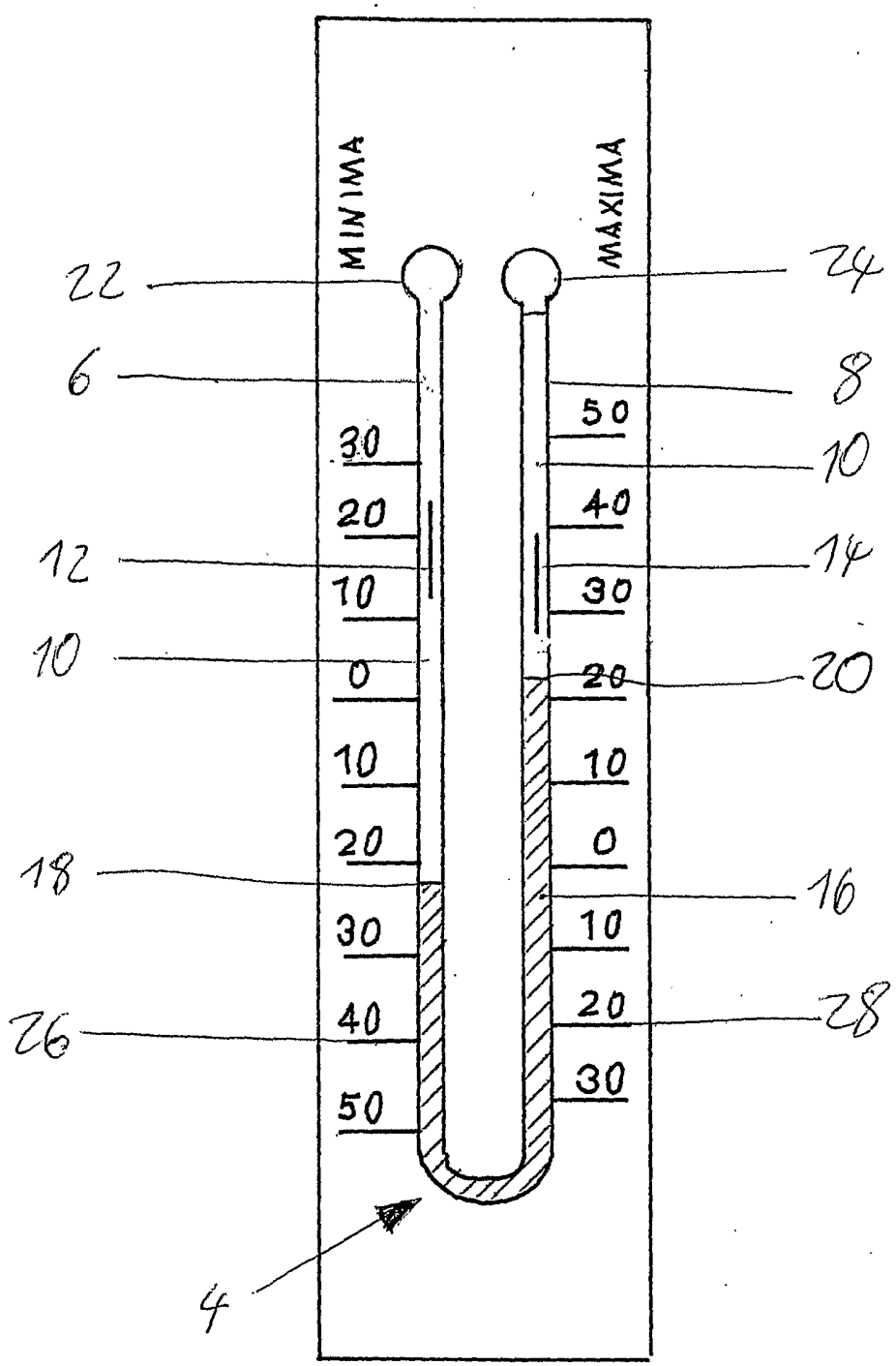
4. Thermometer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die thermometrische Flüssigkeit (10) aus einer oder mehreren der Gruppen Ethanol, Ethylenglykol, Glyzerin und/oder Wasser ausgewählt ist.

5. Thermometer nach Anspruch 4, wobei die thermometrische Flüssigkeit (10) eine Ethanol/Glyzerinmischung mit etwa 10 Volumenprozent Glyzerin ist.

6. Thermometer nach Anspruch 4, wobei die thermometrische Flüssigkeit (10) eine Ethanol/Ethylenglykolmischung mit bis zu 20 Volumenprozent Ethylenglykol ist.

7. Thermometer nach Anspruch 4, wobei die thermometrische Flüssigkeit (10) reines Ethanol ist.

8. Thermometer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein u-förmiges Kapillarrohr (4) mit zwei Schenkeln (6, 8) zur Aufnahme der Flüssigkeiten (10, 16) vorgesehen ist und die thermometrische Flüssigkeit (10) mit jeweils einer Marke (12, 14) beidseitig der Überträgerflüssigkeit (16) angeordnet ist.


MINIMA
MAXIMA
22
24
6
8
50
30
10
20
40
12
14
10
30
0
20
20
10
10
20
0
18
16
30
10
40
20
28
26
50
30
4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2005/002218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01K5/20

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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	WO 00/54014 A (S. BRANNAN & SONS LTD; HAMILTON, JOHN, MONTGOMERY; PERKINS, PETER, GRA) 14 September 2000 (2000-09-14) cited in the application the whole document	1-8
A	US 5 215 378 A (MANSKE ET AL) 1 June 1993 (1993-06-01) column 3, line 21 - column 4, line 37	1-8
A	US 3 469 452 A (WALDEMAR A. AYRES) 30 September 1969 (1969-09-30) column 2, lines 22-31 column 3, lines 19-26 column 5, lines 1-5	1,4
A	US 2003/185279 A1 (WU BANQUI ET AL) 2 October 2003 (2003-10-02) paragraphs [0004], [0005]	1,4,7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

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

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 April 2006	19/04/2006

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	de Bakker, M

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/DE2005/002218

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 2003/185279 A1 (WU BANQUI ET AL) 2. Oktober 2003 (2003-10-02) Absätze [0004], [0005]	1,4,7

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/DE2005/002218

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0054014 A	14-09-2000	AT 284025 T	15-12-2004
		AU 2930500 A	28-09-2000
		CA 2365725 A1	14-09-2000
		DE 60016385 D1	05-01-2005
		DE 60016385 T2	22-12-2005
		EP 1157262 A1	28-11-2001
		US 7011445 B1	14-03-2006
US 5215378 A	01-06-1993	NONE	
US 3469452 A	30-09-1969	NONE	
US 2003185279 A1	02-10-2003	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2005/002218

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. G01K5/20

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
G01K

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*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/54014 A (S. BRANNAN & SONS LTD; HAMILTON, JOHN, MONTGOMERY; PERKINS, PETER, GRA) 14. September 2000 (2000-09-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-8
A	US 5 215 378 A (MANSKE ET AL) 1. Juni 1993 (1993-06-01) Spalte 3, Zeile 21 - Spalte 4, Zeile 37	1-8
A	US 3 469 452 A (WALDEMAR A. AYRES) 30. September 1969 (1969-09-30) Spalte 2, Zeilen 22-31 Spalte 3, Zeilen 19-26 Spalte 5, Zeilen 1-5	1,4

-/--

[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
5. April 2006	19/04/2006

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	de Bakker, M

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2005/002218

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2003/185279 A1 (WU BANQUI ET AL) 2. Oktober 2003 (2003-10-02) Absätze [0004], [0005]	1,4,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2005/002218

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0054014	A	14-09-2000	AT	284025 T	15-12-2004
			AU	2930500 A	28-09-2000
			CA	2365725 A1	14-09-2000
			DE	60016385 D1	05-01-2005
			DE	60016385 T2	22-12-2005
			EP	1157262 A1	28-11-2001
			US	7011445 B1	14-03-2006
US 5215378	A	01-06-1993	KEINE		
US 3469452	A	30-09-1969	KEINE		
US 2003185279	A1	02-10-2003	KEINE		