

(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
12. Dezember 2013 (12.12.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/181679 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
G01N 21/77 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2013/000096

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Juni 2013 (05.06.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 650/2012 6. Juni 2012 (06.06.2012) AT

(71) Anmelder: JOANNEUM RESEARCH
FORSCHUNGSGESELLSCHAFT MBH [AT/AT];
Leonhardstrasse 59, A-8010 Graz (AT).

(72) Erfinder: TSCHERNER, Martin; Steyrergasse 25, A-8010 Graz (AT). RIBITSCH, Volker; Rudolfstrasse 23, A-8010 Graz (AT).

(74) Anwalt: CUNOW, Gerda; Cunow Patentanwalts KG, Teschnergasse 33/1/3, A-1180 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: OPTOCHEMICAL SENSOR

(54) Bezeichnung : OPTO-CHEMISCHER SENSOR

Fig. 2

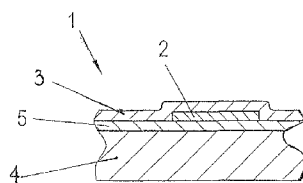


Fig. 2a

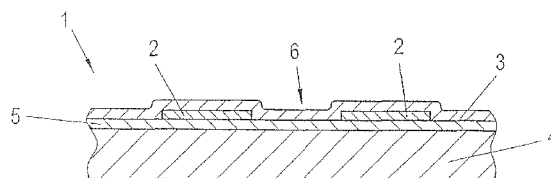


Fig. 2b

(57) Abstract: The invention relates to an optochemical sensor (1) comprising a polymer matrix which is applied to a substrate (4) and which is doped with a luminescent colorant, the emissivity of which can be modified after excitation with electromagnetic radiation by substances to be detected such as gaseous or dissolved O₂, SO₂, H₂O₂, CO₂, nitrogen oxides and halogenated hydrocarbons, which polymer matrix forms a sensor layer that is also covered by an optical insulating and protective layer (7) which can be permeated by the substance to be analysed. In the optochemical sensor, the sensor layer is formed from a layer which has an insular sensor element or a plurality of mutually separated sensor elements (2), the at least one sensor element (2) being covered by a non-doped polymer matrix (3) which chemically corresponds to the polymer matrix of the sensor layer.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/181679 A1



-
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Bei einem opto-chemischen Sensor (1), umfassend eine auf einem Träger (4) aufgebrachte Polymermatrix, welche mit einem Lumineszenzfarbstoff dotiert ist, dessen Emissionsvermögen nach einer Anregung mit elektromagnetischer Strahlung durch nachzuweisende Substanzen, wie gasförmiges oder gelöstes O₂, SO₂, H₂O₂, CO₂, Stickoxide, halogenierte Kohlenwasserstoffe veränderbar ist und welche eine Sensorschicht ausbildet, welche weiterhin mit einer für die zu analysierende Substanz durchlässigen, optischen Isolier- bzw. Schutzschicht (7) abgedeckt ist, ist die Sensorschicht aus einer ein inselförmiges Sensorelement oder eine Mehrzahl von voneinander getrennten Sensorelementen (2) aufweisenden Schicht gebildet, welches wenigstens eine Sensorelement (2) von einer chemisch der Polymermatrix der Sensorschicht entsprechenden, nicht dotierten Polymermatrix (3) überdeckt ist.

Opto-chemischer Sensor

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen opto-chemischen Sensor, umfassend eine auf einem Träger aufgebrachte Polymermatrix, welche mit einem Lumineszenzfarbstoff dotiert ist, dessen Emissionsvermögen nach einer Anregung mit elektromagnetischer Strahlung durch nachzuweisende Substanzen, wie gasförmiges oder gelöstes O₂, SO₂, H₂O₂, CO₂, Stickoxide, halogenierte Kohlenwasserstoffe veränderbar ist und welche eine Sensorschicht ausbildet, welche mit einer für die zu analysierende Substanz durchlässigen, optischen Schutz-, Stütz- und/oder Isolierschicht abgedeckt ist.

Sensoren zum Messen der Konzentration von bestimmten Substanzen, wie Gasen in Lösungen bzw. Feststoffen arbeiten entweder elektrochemisch, wobei sie in diesem Falle den Nachteil aufweisen, dass sie für einen quantitativen Nachweis des zu bestimmenden Gases einen Teil der zu bestimmenden Substanz verbrauchen, wodurch das Messergebnis verfälscht wird oder aber es wurden in letzter Zeit opto-chemische Sensoren entwickelt, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie die Zusammensetzung des Analyten über die Zeit nicht verändern, sondern dass sie den quantitativen Nachweis der Konzentration der zu bestimmenden Substanz bzw. des zu bestimmenden Gases nur durch eine Lumineszenzlöschung der in dem Sensor enthaltenen lumineszierenden Substanz anzeigen. Hierbei werden charakteristische Parameter, wie beispielsweise die Lumineszenzintensität, die Phasenverschiebung des Lumineszenzsignals oder auch die Abklingzeit der Lumineszenz überprüft und durch Vergleich des Lumineszenzsignals mit einer Kalibrierfunktion gelingt ein quantitativer Nachweis der zu messenden Substanz.

Frühe opto-chemische Sensoren, wie sie beispielsweise in der EP-A 0 550 424 oder in der EP-A 0 601 816 beschrieben sind, verwenden spezielle Polymere, in denen Gase, wie beispielsweise Sauerstoff und CO, gut lösbar sind, um über die Löslichkeit der Gase in dem Polymer zu einem quantitativen Nachweis der Gase zu gelangen. Nachteilig an diesen bekannten Sensoren ist, dass sie nicht mehrfach verwendbar sind und dass sie aufgrund der in diesen Sensoren ein-

gesetzten Polymere insbesondere bei Anwendung von erhöhten Temperaturen nicht sterilisierbar sind und somit schlecht bzw. gar nicht in biologischem Material eingesetzt werden können.

- 5 Aus der EP-B 1 114 309 ist bereits ein mehrfach verwendbarer, opto-chemischer Sensor bekannt geworden, bei welchem ein in einer Polymermatrix enthaltener Lumineszenzfarbstoff zu elektromagnetischer Strahlung angeregt wird, dessen Emissionsvermögen sich nach der Anregung verändert, wodurch eine quantitative Messung ermöglicht ist. Die in diesem opto-chemischen Sensor
- 10 eingesetzten Polymere bzw. die Polymermatrix ist hierbei aus wenigstens einem Polymer ohne Zusatz von Weichmachern gebildet, wobei das gewählte Polymer eine Glasübergangstemperatur von über 140 °C aufweist, weshalb der Sensor sowohl sterilisierbar als auch an biologischem Material einsetzbar und mehrfach verwendbar ist, Nachteilig an diesem bekannten, opto-chemischen
- 15 Sensor ist, dass eine relativ große Menge an Lumineszenzfarbstoff in dem Sensor eingesetzt werden muss, um auch bei mehrfacher Verwendung des Sensors reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten und dass der Sensor gegenüber mechanischen Einflüssen extrem empfindlich ist und somit meist bereits nach wenigen Messungen derart beschädigt ist, dass er für einen weiteren Ein-
- 20 satz nicht mehr geeignet erscheint.

Die vorliegende Erfindung zielt nun darauf ab, einen opto-chemischen Sensor zur Verfügung zu stellen, bei welchem die Neigung zur Aggregatbildung oder Migration des Lumineszenzfarbestoffs stark herabgesetzt ist und mit welchem

25 auch bei einer mehrfachen Wiederverwendung stabil reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden können. Weiterhin zielt die Erfindung darauf ab, durch einen speziellen Aufbau des Sensors eine Abschwächung des Messsignals auch nach einer Vielzahl von Messungen hintanzuhalten.

30 Zur Lösung dieser Aufgabe ist der opto-chemische Sensor gemäß der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass die Sensorschicht aus einer wenigstens ein inselförmiges Sensorelement aufweisenden Schicht gebildet ist, welches wenigstens ein Sensorelement von einer chemisch der Polymermatrix

der Sensorschicht entsprechenden, nicht dotierenden Polymermatrix überdeckt ist. Dadurch, dass die Sensorschicht aus einer Schicht gebildet ist, welche von einer der Polymermatrix entsprechenden Deckschicht überdeckt ist, gelingt es, das Sensorelement soweit als möglich in der Sensorschicht einzubetten, so
5 dass das Ausbluten der Lumineszenzfarbstoffe auch bei einer Mehrfachverwendung und bei einer Sterilisierung des Sensors soweit als möglich verhindert ist.

Um das wenigstens eine empfindliche Sensorelement soweit als möglich allseitig zu umgeben und somit reproduzierbare Messungen zu gewährleisten, ist der erfindungsgemäße opto-chemische Sensor dahingehend weitergebildet, dass
10 eine weitere Schicht entsprechend der nicht dotierten Polymermatrix zwischen dem Träger und der das Sensorelement aufweisenden Schicht vorgesehen ist. Durch das allseitige Einbetten der empfindlichen Sensorschicht bzw. der empfindlichen Lumineszenzfarbstoffe in eine Polymermatrix bzw. Polymer-
15 schicht wird einerseits sichergestellt, dass durch die gezielte Wahl des für die zu analysierende Substanz durchlässigen Polymers, welches die Polymermatrix ausbildet, eine sichere und zuverlässige Messung der zu analysierenden Substanzen ermöglicht wird und andererseits wird gleichzeitig gewährleistet, dass ein Ausbluten bzw. Auswaschen bzw. Inaktivieren der empfindlichen Lumineszenzfarbstoffe auch bei einer Mehrzahl von Messungen bzw. wiederholten Mes-
20 sungen mit Sicherheit hintangehalten wird. Schließlich wird eine Migration der Lumineszenzfarbstoffe in umgebende Schichten verhindert. Ein derartiges Verhindern der Migration in umgebende Schichten ist insbesondere deshalb von Bedeutung, da der Lumineszenzfarbstoff in diesen in einer physikalisch und
25 chemisch anderen Umgebung vorliegen würde und sich bezüglich der Analytenempfindlichkeit anders verhalten würde und es somit zu einer Verfälschung der Messung, beispielsweise durch Bildung einer „artfremden“ Population an Farbstoffmolekülen, führen würde.

30 Weiterhin wurde festgestellt, dass es an der Grenzfläche zwischen dem die Polymermatrix ausbildenden Matrixpolymer und weiteren, chemisch vom Matrixpolymer verschiedenen Materialien bevorzugt zu einer Aggregatbildung der Farbstoffmoleküle und somit zur Ausbildung einer "artfremden" Population an Farb-

stoffmolekülen bzw. zu einem Selbstlöschen, d.h. keiner Empfindlichkeit gegenüber den zu messenden Analyten kommen könnte. Darüber hinaus könnte im Falle einer derartigen Aggregatbildung das Verhalten des Sensors mit der bekannten Kennlinienfunktion des Stern-Volmer-Falselight-Modells nur unzureichend beschrieben und eine numerische Kurvenanpassung von Kalibrationspunkten nur mit unnötig großen Restabweichungen erreicht werden. Durch die erfindungsgemäße Ausbildung gelingt es demgegenüber zu vermeiden, dass Farbstoffmoleküle in eine „störende“ Population überwechseln und somit gelingt es weiterhin die Kennlinie mit der Stern-Volmer-Falselight-Gleichung exakt zu beschreiben.

Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung ist die Sensorschicht aus einer Mehrzahl von voneinander getrennten Sensorelementen aufweisenden Schicht gebildet, welche Sensorelemente von einer chemisch der Polymermatrix der Sensorschicht entsprechenden, nicht dotierten Polymermatrix überdeckt sind. Dadurch, dass die Sensorschicht aus einer Schicht gebildet ist, in welcher eine Mehrzahl von voneinander getrennten Sensorelementen enthalten ist, gelingt es, die Sensorelemente soweit als möglich in der Sensorschicht einzubetten, so dass ein Auswaschen der Lumineszenzfarbstoffe auch bei einer Mehrfachverwendung und bei einer Sterilisierung des Sensors soweit als möglich hintangehalten ist und gleichzeitig die Menge an eingesetztem Lumineszenzfarbstoff soweit als möglich minimiert werden kann. Indem weiterhin die Sensorelemente von einer chemisch der Polymermatrix der Sensorelemente entsprechenden, nicht dotierten Polymermatrix überdeckt sind, gelingt es zusätzlich, eine Schutzschicht über den empfindlichen Sensorelementen auszubilden, so dass aufgrund des Schutzes der Messschicht vor Beschädigung oder Zerstörung die Zahl der Verwendungszyklen des Sensorelements weiter erhöht werden kann und gleichzeitig auch eine Abschwächung der Messsignale aufgrund von ausgewaschenem oder chemisch verändertem Lumineszenzfarbstoff sicher hintangehalten ist.

Weiterhin gelingt es durch die Trennung der Sensorelemente voneinander zwischen den einzelnen Sensorelementen Bereiche auszubilden in welchen ein di-

rekter Kontakt einer Deckschicht mit dem Träger erreicht ist, durch welchen direkten Kontakt insbesondere die mechanische Stabilität des Sensors deutlich gegenüber herkömmlichen Produkten erhöht ist, insbesondere dann, wenn die Deckschicht aus einem nicht der Polymermatrix entsprechenden Material gebildet ist.

Um die Zyklenzahl der Wiederverwertung des opto-chemischen Sensors gemäß der Erfindung noch weiter zu erhöhen, ist der erfindungsgemäße Sensor dahingehend weitergebildet, dass die zwei Schichten aus nicht dotierter Polymermatrix in dem das wenigstens eine Sensorelement umgebenden Bereich miteinander chemisch und/oder physikalisch verbunden sind. Durch die chemische und/oder physikalische Verbindung der zwei Schichten aus nicht dotierter Polymermatrix werden die Sensorelemente bzw. das Sensorelement vollständig und insbesondere dicht von der nicht dotierten Polymermatrix umgeben, so dass eine Aktivitätsabnahme aufgrund von unbeabsichtigtem Auswaschen bzw. Ausbluten des Lumineszenzfarbstoffs mit Sicherheit hintangestellt ist und somit die Zykluszahl des Sensors weiter erhöht werden kann.

Weiterhin ist, wie dies einer möglichen Weiterbildung der Erfindung entspricht, der opto-chemische Sensor so ausgebildet, dass die Mehrzahl von Sensorelementen als Feld von untereinander einen gleichmäßigen Abstand aufweisenden Sensorelementen, insbesondere punktförmigen Sensorelementen ausgebildet ist. Indem der opto-chemische Sensor durch Anordnung einer Mehrzahl von Sensorelementen als Feld von untereinander in einem gleichmäßigen Abstand aufweisenden Sensorelementen gebildet ist, kann einerseits die Menge an eingesetztem Lumineszenzfarbstoff minimiert werden und andererseits gleichzeitig eine große Sensor- bzw. Messoberfläche zur Verfügung gestellt werden, mit welcher quantitative und reproduzierbare Messergebnisse mit Sicherheit erzielt werden können.

Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung ist der opto-chemische Sensor dadurch gekennzeichnet, dass das Feld von Sensorelementen aus wenigstens zwei voneinander in Bezug auf die Menge oder Art der Dotierung mit Lumines-

zenzfarbstoff verschiedenen Gruppen von Sensorelementen gebildet ist. Indem das Feld von Sensorelementen aus wenigstens zwei voneinander verschiedenen Gruppen von Sensorelementen gebildet ist, wobei die Gruppen untereinander durch die Art der Dotierung mit Lumineszenzfarbstoff oder die Art des Matrixpolymers verschieden sind, gelingt es, gleichzeitig eine Mehrzahl von nachzuweisenden Substanzen, wie gasförmigen oder gelösten Sauerstoff, SO₂, H₂O₂, CO₂, Stickoxide, halogenierte Kohlenwasserstoffe, und dgl. mit ein und demselben Sensor quantitativ nachzuweisen. Durch Unterschiede in der Art des Matrixpolymers oder auch der Art des Lumineszenzfarbstoffs werden gleichzeitig für ein und dieselbe nachzuweisende Substanz unterschiedlich intensive Signale erhalten, so dass beispielsweise mit ein und demselben Sensor eine große Bandbreite von Konzentrationen der gelösten Substanzen quantitativ ermittelt werden kann.

Indem, wie dies an sich bekannt ist, der opto-chemische Sensor durch eine Stütz-, Schutz- und/oder Isolierschicht, die aus grob- oder feinporigen Polytetrafluorethylenmembranen oder Nylonmembranen, insbesondere mit einer Porengröße zwischen 0,1 µm und 160 µm, vorzugsweise 01 µm und 30 µm, Kohlefasergeweben, speziellen Textil-Fasergeweben, semipermeablen Membranen aus löslichen Polymeren, insbesondere löslichen, perfluorierten Polymeren, oder einer Kombination daraus gewählt ist, abgedeckt ist, gelingt es weiterhin, einen mechanischen und chemischen Schutz der Sensoroberfläche zur Verfügung zu stellen. Durch die Ausbildung als poröse oder semipermeable Schicht wird jedoch der Durchtritt der zu analysierenden Substanz zur Sensoroberfläche nicht behindert und eine schnelle Einstellung des Messwerts gewährleistet. Weiterhin gelingt es mit einer derartigen Isolier- bzw. Schutzschicht, den Sensor gegenüber Umwelteinflüssen oder Umgebungslicht abzuschirmen.

Für einen dichten Materialverbund und insbesondere um die Standzeit des opto-chemischen Sensors und somit die Zahl der Nutzungszyklen weiter zu erhöhen, ist der Sensor gemäß der Erfindung dahingehend weitergebildet, dass die Stütz-, Schutz- und/oder Isolierschicht wenigstens teilweise in die die Sen-

sorelemente aufweisende, nicht dotierte Polymermatrix eingebettet ist, wodurch insbesondere eine Zerstörung der Polymermatrix hintangehalten ist.

Um insbesondere eine unbeabsichtigte Anregung durch Fremdlicht oder durch
5 chemische Fremdstoffen des in den Sensorelementen enthaltenen Lumineszenzfarbstoffes mit Sicherheit hintanzuhalten, ist der erfindungsgemäße Sensor dahingehend weitergebildet, dass über der nicht dotierten Polymermatrix oder der optischen Stütz-, Schutz- und/oder Isolierschicht eine Deckschicht vorgesehen ist, welche gemäß einer bevorzugten Weiterbildung aus zwei Deck-
10 schichten ausgebildet ist und dass zwischen den Deckschichten die Stütz-, Schutz- und/oder Isolierschicht angeordnet ist. Durch die Pigmentierung der Deckschicht mit Russ gelingt es insbesondere während einer Messung bzw. während einer Mehrzahl von sukzessiven aufeinanderfolgenden Messungen die
15 unbeabsichtigte Anregung mit Fremdlicht und somit eine Verfälschung des Messsignals hintanzuhalten. Besondere bevorzugte Eigenschaften und insbesondere sowohl eine mechanische Stütze, einen Schutz gegen chemische Angriffe und eine optische Isolierung können bevorzugt erzielt werden, wenn, wie dies einer Weiterbildung der Erfindung entspricht, die Deckschicht aus Silikonen, teilweise fluorierten Silikonen und Perfluorsilikonen, Beschichtungen aus
20 löslichen Polymeren, insbesondere löslichen, perfluorierten Polymeren oder einer Kombination daraus gewählt ist. Durch die Ausbildung der Deckschicht aus zwei Schichten gelingt es, die oftmals eine schlechte Haftfähigkeit aufweisende Stütz-, Schutz- und/oder Isolierschicht in der Deckschicht sicher und vollständig einzubetten, wodurch eine unbeabsichtigte Ablösung der Isolierschicht
25 oder auch eine Ablösung der Sensorschicht von dem Träger mit Sicherheit hintangehalten ist.

Indem, wie dies einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung entspricht, die äußere Deckschicht mit Russ pigmentiert ist und die innere Deckschicht mit
30 TiO_2 pigmentiert ist, gelingt es einerseits, eine möglichst gute Rückstreuung des Anregungs- und Lumineszenzlichts zu erzielen und andererseits die unbeabsichtigte Anregung mit Fremdlicht sicher hintanzuhalten.

In einer besonders bevorzugten Weiterbildung der Erfindung ist das für die Ausbildung der Deckschichten verwendete Grundmaterial aus einem der Polymermatrix entsprechenden Polymer gewählt, welches für die Ausbildung der Deckschichten mit TiO₂ und/oder Russ pigmentiert sein kann. Dadurch, dass die Deckschichten aus einem der Polymermatrix entsprechenden Material ausgebildet sind, ist es möglich, eine chemisch und physikalisch besonders stabile Verbindung zwischen den Deckschichten und der Sensorschicht bzw. der nicht dotierten Polymermatrix auszubilden. Weiterhin weisen dadurch die Deckschicht und die Sensorschicht eine nahezu gleiches Wärmedehnungsverhalten und Quellverhalten in flüssigen Medien auf, wodurch Scherkräfte zwischen den Schichten, wie sie im Zuge von Temperaturwechselbelastungen oder bei Kontakt mit unterschiedlichen flüssigen Medien auftreten können, effektiv vermieden werden und eine Neigung zu mechanisch induzierter Delamination damit unterdrückt wird. Dadurch kann die Zahl von aufeinander folgenden Messzyklen und besonders bei wiederholt angewandten Sterilisationszyklen weiter erhöht werden.

Gemäß der Erfindung werden die Sensorschicht, die nicht-dotierte Polymermatrix und die Deckschichten nach einander aus einer Polymerlösung auf den Träger bzw. die bereits vorhandenen darunterliegenden Schichten mittels eines geeigneten Abscheideverfahrens wie z.B. Siebdruck aufgebracht. Dadurch, dass die Schichten aus einer Polymerlösung, aus welcher das Lösungsmittel nach dem abscheiden rasch verdunstet, gebildet werden, gelingt es, die darunter liegende Schicht oberflächlich etwas anzulösen, woraufhin die angelöste Schicht und die neu aufgebrachte Schicht zeitgleich und gemeinsam trocknen. Dadurch verschmelzen die Schichten gleichsam und es wird eine chemisch und physikalisch besonders stabile Haftung zwischen den einzelnen Schichten erzielt, was die Möglichkeit einer Delamination zwischen den Schichten bei der Verwendung oder Sterilisation des Sensors praktisch ausschließt.

Um auch die Haftfähigkeit am Träger weiter zu verbessern, wird in einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung ein aufgebrachter Träger mit Unterschnei-

dungen aufweisenden Oberflächenstrukturen eingesetzt. Durch eine derartige Vorgangsweise umschließen die abzuscheidenden Schichten nach der Beschichtung die Rauigkeitsstrukturen allseitig und vollständig, wodurch eine stabile mechanische Haftung am Träger erzielt ist, welche die Neigung zur Delamination auch bei oftmals wiederholter Sterilisation und nach einer Vielzahl an Messungen sicher unterdrückt.

Um sicherzustellen, dass ausschließlich die eine Stütz-, Schutz- und/oder Isolierschicht aufweisende Seite des Sensors mit dem Messmedium in Kontakt gelangt und um weiterhin eine Beschädigung des Sensors bei der Handhabung hintanzuhalten, ist der Sensor bevorzugt so weitergebildet, dass der Sensor in einer Montagekappe gehalten ist, welche bevorzugt mit Klemm- bzw. Halteelementen versehen ist, welche den Sensor in einer derartigen Weise halten, dass er einerseits nicht unbeabsichtigt aus der Montagekappe herausfallen kann und andererseits bei Bedarf jederzeit ausgetauscht werden kann. Hierbei wird insbesondere auch das Eindringen des Messmediums oder der Reinigungsmedien zwischen den Träger bzw. das Substrat und die Sensorschicht und damit die Ablösung des Sensors von dem Träger verhindert.

Für ein ordnungsgemäßes Funktionieren des opto-chemischen Sensors ist die Montagekappe weiterhin so ausgebildet, dass sie mit einem Festlegungselement für einen Lichtleiter versehen ist, welcher die Verbindung zwischen dem Sensor und der Messelektronik ausbildet.

Ein besonders langlebiger und häufig wieder verwertbarer Sensor kann gemäß der vorliegenden Erfindung dadurch erhalten werden, dass wenigstens die Polymermatrix der Sensorschicht aus löslichen, amorphen, perfluorierten Polymeren, wie beispielsweise Polymerisaten aus substituierten Perfluoro-2-methylen-1,3-dioxolanen oder Perfluoro-(4-vinyloxy-1-buten), insbesondere aber aus Poly[2,2,4-Trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxol-co-tetrafluorethylen] gebildet ist. Die Langlebigkeit eines derartigen Sensors kann weiter gesteigert werden, in dem als Basismaterial für die Deckschichten, welches mit TiO_2 oder Russ dotiert werden kann, lösliche, amorphe, perfluorierte Polymere, wie beispielsweise

Polymerisate aus substituierten Perfluoro-2-methylen-1,3-dioxolanen oder Perfluoro-(4-vinyloxy-1-buten), insbesondere aber Poly[2,2,4-Trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxol-co-tetrafluorethylen] gewählt wird. In einer weiters bevorzugten Weiterentwicklung wird als Basismaterial für die Deckschichten ein Polymer, welches identisch mit der Polymermatrix ist, gewählt.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. In diesen zeigen:

- Fig. 1 eine Draufsicht auf einen opto-chemischen Sensor gemäß der Erfindung,
10 Fig. 2 einen Schnitt durch einen opto-chemischen Sensor gemäß Fig. 1,
Fig. 3 eine andere Ausbildung eines Schnitts durch einen opto-chemischen Sensor gemäß der Erfindung,
Fig. 4 einen Schnitt durch eine Weiterbildung des opto-chemischen Sensors gemäß der Erfindung,
15 Fig. 5 einen Schnitt durch den opto-chemischen Sensor gemäß der Erfindung in einem Halteelement, und
Fig. 6 eine schematische Darstellung eines aufgerauten Trägers.

In Fig. 1a mit 1 ein opto-chemischer Sensor bezeichnet, dessen Sensorschicht
20 aus einem in eine Polymermatrix 3 eingebetteten Sensorelement 2 ausgebildet ist. Im Gegensatz dazu ist in Fig. 1b mit 1 ein opto-chemischer Sensor bezeichnet, dessen Sensorschicht aus einer Mehrzahl von Sensorelementen 2 ausgebildet ist. Das Sensorelement oder die Sensorelemente 2, welche in der Darstellung gemäß Fig. 1a und 1b als punktförmige oder flächige Sensorelemente
25 2 ausgebildet sind, welche bei Ausführung als Mehrzahl untereinander einen gleichmäßigen Abstand a aufweisen, sind hierbei in eine Polymermatrix 3 eingebettet, welche Polymermatrix 3 aus demselben Polymermaterial gebildet ist, wie die Sensorelemente 2, wobei jedoch die Sensorelemente 2 zusätzlich mit einem Lumineszenzfarbstoff dotiert sind.

30

Im Zusammenhang mit Fig. 1a und 1b erübrigt es sich festzuhalten, dass die Sensorelemente 2 des opto-chemischen Sensors 1 neben der gezeigten, kreisförmigen Form, wie beispielsweise elliptisch, eckig oder dgl. jede beliebige an-

dere Form aufweisen können und sowohl der Abstand a zwischen den Sensorelementen 2 als auch die Anzahl derselben in dem opto-chemischen Sensor 1 beliebig variieren kann.

5 Schließlic können die Sensorelemente 2 auch mit unterschiedlichen bzw. voneinander verschiedenen Lumineszenzfarbstoffen dotiert sein oder aus verschiedenen Matrixmaterialien gebildet sein, um gleichzeitig entweder verschiedene Intensitäten des Messsignals zu ermöglichen oder eine Mehrzahl von gasförmigen oder gelösten Substanzen in einer Probe nachweisen zu können.

10

In Fig. 2, welche einen Schnitt durch den opto-chemischen Sensor 1 gemäß Fig. 1 darstellt, ist ersichtlich, dass die Polymermatrix 3 auf einem Träger 4 aufgebracht ist, welcher Träger 4 beispielsweise aus einem optisch inaktiven, lichtdurchlässigen Material, wie beispielsweise gegenüber Säuren, Basen und organischen Lösungsmittel unlösliche bzw. resistente Polymere, wie PET, Polycarbonat, Polymethacrylate oder Glas gebildet ist. Auf dem Träger 4 ist bei der Darstellung gemäß Fig. 2 eine Grundsicht 5 bestehend aus dem Material wie die Schicht 3 aufgebracht, welches Polymermaterial nicht mit einem Lumineszenzfarbstoff dotiert ist. Die Grundsicht 5 ist hierbei entweder als durchgehende Schicht auf dem Träger 4 ausgebildet oder aber bei Vorliegen einer Mehrzahl von Sensorelementen in Form von inselförmig auf dem Träger 4 verteilten Schichtelementen, welche in ihrer Größe die Sensorelemente 2 allseitig geringfügig überragen, wie dies in Fig. 3 dargestellt ist. Auf der Schicht bzw. Grundsicht 5 sind die Sensorelemente 2 bei ihrer Ausführung als Mehrzahl gleichmäßig voneinander beabstandet aufgebracht und die Sensorelemente 2 sind wiederum mit der Polymermatrix 3, in welche kein Lumineszenzfarbstoff integriert ist, überdeckt. Die Schicht 3 ist hierbei so ausgebildet, dass sie jeweils zwischen den Sensorelementen 2 in direktem Kontakt mit der Grundsicht 5 ist und mit dieser Grundsicht 5 chemisch und/oder physikalisch im Bereich 6 um das Sensorelement bzw. zwischen den Sensorelementen 2 verbunden ist. Durch eine derartige Ausbildung gelingt es einerseits, die Sensorelemente 2 vollständig abzudecken und somit ein Ausbluten der Sensorelemente 2, insbesondere des in den Sensorelementen 2 enthaltenen Lumineszenzfarbstoffs mit

Sicherheit hintanzuhalten und andererseits jedes Sensorelement 2 zu einer von den anderen Sensorelementen 2 unabhängigen Messeinrichtungen zu machen. Weiterhin gelingt es durch die Anordnung der Polymermatrix auf dem Sensor, den Sensor selbst vor chemischen Angriffen zu schützen, da insbesondere in
5 einem häufigen Einsatzbereich von opto-chemischen Sensoren, nämlich der Überwachung von Lebensmittelprozessen es sinnvoll bzw. wichtig ist, die Polymermatrix vorgängigen Desinfektionsmedien, wie beispielsweise Peroxyessigsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Natronlauge oder Hypochlorit zu schützen. Weiterhin wird durch das Anordnen der Polymermatrix beispiels-
10 weise eine Oxidation des Sensorfarbstoffs mit Sicherheit hintangehalten.

Die Ausbildung gemäß Fig. 2 kann jedoch auch so ausgebildet sein, dass die Sensorelemente 2 in direktem Kontakt mit dem Träger 4 sind, in welchem Fall die Polymermatrix bzw. Schicht 3 zwischen den Sensorelementen 2 in direktem
15 Kontakt mit dem Träger 4 ist mit diesem physikalisch und/oder chemisch verbunden ist, um wiederum ein unbeabsichtigtes Austreten bzw. Auswaschen von Lumineszenzfarbstoff aus den Sensorelementen 2 hintanzuhalten.

Bei der Darstellung gemäß Fig. 4, in welcher die Bezugszeichen der vorhergehenden Figuren so weit als möglich beibehalten sind, ist auf dem Träger 4 wiederum eine Grundschicht 5 aufgebracht sowie die Sensorelemente 2 in der Polymermatrix 3 eingebettet. Um dem Sensor 1 gemäß Fig. 3 einerseits eine größere Festigkeit zu verleihen und andererseits ein unbeabsichtigtes Beschädigen sowohl der Polymermatrix 3 als auch der Sensorelemente 2 mit Sicherheit
25 hintanzuhalten, ist auf der Polymermatrix 3 eine schematisch dargestellte Stütz-, Schutz- und/oder Isolierschicht 7, beispielsweise aus grob- oder feinporigem Polytetrafluorethylen aufgebracht. Schließlich ist über und unter der Isolier- bzw. Stützschi-
30 cht 7 eine Deckschicht 8 aufgebracht. Die Deckschicht 8 ist hierbei entweder aus einem mit Russ pigmentiertem Polymer gebildet, um eine unbeabsichtigte Anregung des Sensors mit Fremdlicht hintanzuhalten.

Bei einer Konstruktion des Sensors 1 gemäß Fig. 4 bleiben in regelmäßigen Abständen Bereiche 6a des Trägers 4 frei und es liegt eine direkte physikalische oder chemische Verbindung der Deckschicht 8 mit Träger 4 in diesen Bereichen 6a vor. Durch eine direkte Verbindung wird die mechanische Stabilität des Sensors bzw. dessen Schichtaufbaus deutlich erhöht und insbesondere die Neigung des Sensors zur Delamination verringert.

Für einen besonders guten Halt der Stütz-, Schutz- und/oder Isolierschicht 7 auf dem Sensor ist die Deckschicht 8 gemäß einer Variante der Erfindung so ausgebildet, dass sie zweiteilig ist, wobei derjenige Teil der Deckschicht 8, der zu dem Sensor gerichtet ist, die Deckschicht 8a mit TiO_2 pigmentiert ausgebildet ist, auf der Deckschicht 8a die Schutz- bzw. Isolierschicht angeordnet ist und über der Stütz-, Schutz- und/oder Isolierschicht der zweite Teil der Deckschicht, nämlich die Deckschicht 8b angeordnet ist, welche aus demselben Grundmaterial wie die Deckschicht 8a besteht, jedoch stattdessen mit Russ pigmentiert ist. Durch eine derartige Ausbildung wird einerseits durch das TiO_2 eine exzellente Rückstreuung des Anregungs- und Lumineszenzlichts erreicht, wodurch beispielsweise die Menge des eingesetzten Fluoreszenzfarbstoffs reduziert werden kann und andererseits durch den Russ eine gute optische Isolierung. In dem beispielsweise die Schicht 7 in die Schicht 8 eingebettet wird, wird ein mechanisch integrierter und stabiler Materialverbund erreicht.

Um eine besonders effiziente Messung mit dem opto-chemischen Sensor 1 gemäß der Erfindung durchführen zu können, ist weiterhin die Grundsicht 5 und/oder die Polymermatrix 3 so ausgebildet, dass sie beispielsweise mit TiO_2 pigmentiert ist bzw. sind, um eine möglichst gute Lichtstreuung zu erreichen. Schließlich können die Sensorelemente 2, welche in die Polymermatrix eingebettet sind bzw. auf der Grundsicht 5 angeordnet sind, untereinander dahingehend verschieden sein, dass sie mit beispielsweise zwei verschiedenen Lumineszenzfarbstoffen dotiert sind, um verschiedene nachzuweisende Substanzen gleichzeitig messen zu können.

Um eine besonders gute Haftfähigkeit des wenigstens einen Sensorelements 2 oder der nicht dotierten Polymermatrix 3 auf dem Träger 4 zu erzielen, wird der Träger 4 vor dem Beschichten derart angeraut, so dass Rauigkeitsstrukturen, welche Unterschneidungen 14 aufweisen, erhalten werden, wie dies in Fig. 6 dargestellt ist. Nach dem Abscheiden der Sensorsschicht 2 oder der nicht dotierten Polymermatrix 3 werden die Rauigkeitsstrukturen allseitig umschlossen, so dass neben der chemischen Haftung auch eine stabile mechanische Verankerung erreicht wird.

Für einen praktischen Einsatz des Sensors 1 gemäß der Erfindung wird der Sensor 1 in einer Montagekappe 9 gehalten, wie dies in Fig. 5 dargestellt ist. Die Montagekappe 9 weist hierbei einerseits eine Klemmvorrichtung 10 für das Halten des Sensors 1 auf, wobei der Sensor 1 in die Montageklammer 10 mit seinen Endbereichen 11 eingeklemmt ist, welche Endbereiche frei von mit Lumineszenzfarbstoff dotierten Sensorelementen 2 sind. Durch ein festes Halten des Sensors 1 mittels der Klemmvorrichtungen 10 wird überdies ein unbeabsichtigtes Ablösen der auf dem Träger 4 aufgebrachtten Schichten, wie beispielsweise der Grundsicht 5, der Schutzschicht 7 sowie der Deckschicht 8 mit Sicherheit vermieden.

An der Rückseite des opto-chemischen Sensors 1 ist weiterhin ein schematisch dargestelltes Festlegungselement 12 ersichtlich, in welches Festlegungselement 12 ein Lichtleiter 13 eingesetzt ist, zur Verbindung des opto-chemischen Sensors 1 mit einer nicht dargestellten Opto-Elektronik bzw. Messelektronik. Der Lichtleiter 13 kann hierbei beispielsweise aus einer Glasfaser, einem Glasfaserbündel oder einem als Lichtleiter ausgeführten Glasstab oder anderen zur Lichtleitung geeigneten Einrichtungen gebildet sein.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass aufgrund der inselartigen Anordnung des Sensorelementes oder der Sensorelemente 2 in der Polymermatrix 3 bzw. in der Schicht 3 einerseits ein Ausbluten der Sensorelemente 2 und somit eine Verschlechterung des Sensors 1 auch bei einer Mehrzahl von Einsätzen mit Sicherheit hintangehalten werden kann. Gleichzeitig gelingt es durch eine derarti-

ge Anordnung, einen kostengünstigen und effizient messenden Sensor 1 zur Verfügung zu stellen, mit welchem auch untereinander verschiedene gasförmige oder gelöste, nachzuweisende Substanzen gemessen werden können.

Patentansprüche:

1. Opto-chemischer Sensor (1), umfassend eine auf einem Träger (4) aufgebraachte Polymermatrix (3), welche mit einem Lumineszenzfarbstoff dotiert ist, dessen Emissionsvermögen nach einer Anregung mit elektromagnetischer Strahlung durch nachzuweisende Substanzen, wie gasförmiges oder gelöstes O₂, SO₂, H₂O₂, CO₂, Stickoxide, halogenierte Kohlenwasserstoffe veränderbar ist und welche eine Sensorschicht ausbildet, welche weiterhin mit einer für die zu analysierende Substanz durchlässigen, Schutz-, Stütz- und/oder Isolierschicht (7) abgedeckt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Sensorschicht aus einer wenigstens ein inselförmiges Sensorelement (2) aufweisenden Schicht gebildet ist, welches wenigstens eine Sensorelement (2) von einer chemisch der Polymermatrix der Sensorschicht entsprechenden, nicht dotierten Polymermatrix (3) überdeckt ist.
2. Opto-chemischer Sensor (1) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Sensorschicht aus einer eine Mehrzahl von voneinander getrennten Sensorelementen (2) aufweisenden Schicht gebildet ist, welche Sensorelemente (2) von einer chemisch der Polymermatrix der Sensorschicht entsprechenden, nicht dotierten Polymermatrix (3) überdeckt sind.
3. Opto-chemischer Sensor (1) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine weitere Schicht (5) entsprechend der nicht dotierten Polymermatrix (3) zwischen dem Träger (4) und der das wenigstens eine Sensorelement aufweisenden Schicht vorgesehen ist.
4. Opto-chemischer Sensor (1) nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die zwei Schichten (3, 5) aus nicht dotierter Polymermatrix in dem das wenigstens eine Sensorelement umgebenden Bereich miteinander chemisch und/oder physikalisch verbunden sind.
5. Opto-chemischer Sensor (1) nach einem der Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrzahl von Sensorelementen (2) als Feld von unter-

einander einen gleichmäßigen Abstand (a) aufweisenden Sensorelementen (2), insbesondere punktförmigen Sensorelementen ausgebildet ist.

5 6. Opto-chemischer Sensor (1) nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Feld von Sensorelementen (2) aus wenigstens zwei voneinander in Bezug auf die Art der Dotierung mit Lumineszenzfarbstoff oder die Art des Matrixpolymers verschiedenen Gruppen von Sensorelementen (2) gebildet ist.

10 7. Opto-chemischer Sensor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Stütz-, Schutz- und/oder Isolierschicht (7) aus grob- oder feinporigen Poly- tetrafluorethylenmembranen oder Nylonmembranen, insbesondere mit einer Porengröße zwischen 0,1 μm und 160 μm , vorzugsweise 0,1 μm und 30 μm , Kohlefasergeweben, speziellen Textilfasergeweben, semi-permeablen Membranen aus löslichen Polymeren, insbesondere löslichen, perfluorierten Polymeren, oder einer Kombination daraus gewählt ist.

20 8. Opto-chemischer Sensor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die optische Stütz-, Schutz- und/oder Isolierschicht (7) wenigstens teilweise in die die Sensoren (1) aufweisende Schicht abdeckende, nicht dotierte Polymermatrix (3) eingebettet ist.

25 9. Opto-chemischer Sensor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass über der nicht dotierten Polymermatrix (3) oder der Stütz-, Schutz- oder Isolierschicht (7) eine Deckschicht (8) vorgesehen ist.

10. Opto-chemischer Sensor (1) nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht 8 aus zwei Deckschichten (8a, 8b) ausgebildet ist und dass zwischen den Deckschichten (8a, 8b) die Stütz-, Schutz- und/oder Isolierschicht (7) angeordnet ist.

30 11. Opto-chemischer Sensor (1) nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht (8b) mit Russ pigmentiert ist und dass die innere Deckschicht (8a) mit TiO_2 pigmentiert ist.

12. Opto-chemischer Sensor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht (8) aus Silikonen, teilweise fluorierten Silikonen und Perfluorsilikonen, Beschichtungen aus löslichen Polymeren, insbesondere löslichen, perfluorierten Polymeren, oder einer Kombination daraus gewählt ist.

13. Opto-chemischer Sensor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht (8) aus dem selben Grundmaterial wie die Polymermatrix des Sensors (1) gebildet ist.

14. Opto-chemischer Sensor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass ein aufgebracht Träger (4) mit Unterschneidungen (14) aufweisenden Oberflächenstrukturen (11) eingesetzt ist.

15. Opto-chemischer Sensor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der opto-chemische Sensor (1) in einer Montagekappe (9) gehalten ist.

16. Opto-chemischer Sensor (1) nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Montagekappe (9) mit einem Klemm- bzw. Halteelement (10) versehen ist.

17. Opto-chemischer Sensor (1) nach Anspruch 12 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Montagekappe (9) ein Festlegungselement (12) für einen Lichtleiter (13) aufweist.

18. Opto-chemischer Sensor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens die Polymermatrix der Sensorschicht aus löslichen, amorphen, perfluorierten Polymeren, wie beispielsweise Polymerisaten aus substituierten Perfluoro-2-methylen-1,3-dioxolanen oder Perfluoro-(4-vinyl-1-buten), insbesondere Poly[2,2,4-Trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxol-co-tetrafluorethylen] gebildet ist.

19. Opto-chemischer Sensor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht und die Sensorschicht aus löslichen, amorphen, perfluorierten Polymeren, wie beispielsweise Polymerisaten aus substituierten Perfluoro-2-methylen-1,3-dioxolanen oder Perfluoro-(4-vinyloxy-1-buten), insbesondere Poly[2,2,4-Trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxol-co-tetrafluorethylen] gebildet sind.

Fig. 1

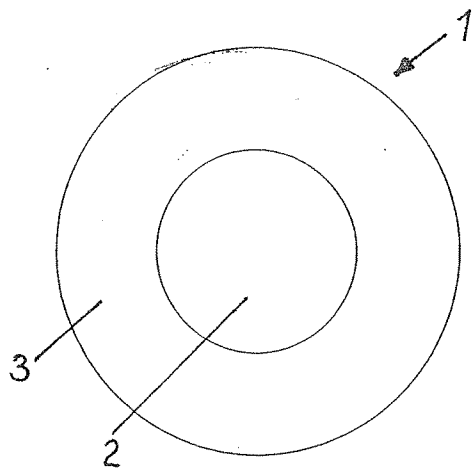


Fig. 1a

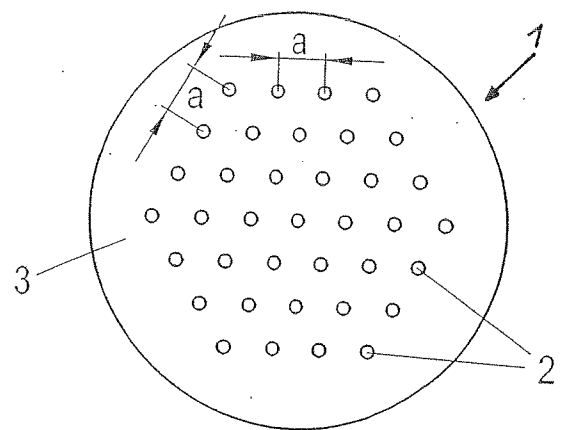


Fig. 1b

Fig. 2

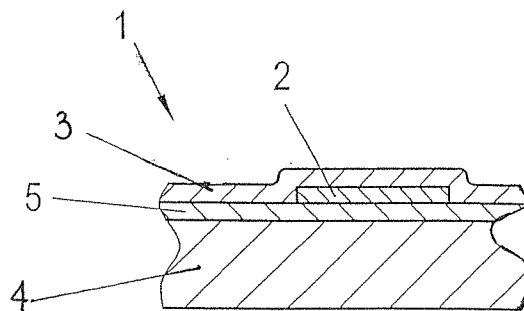


Fig. 2a

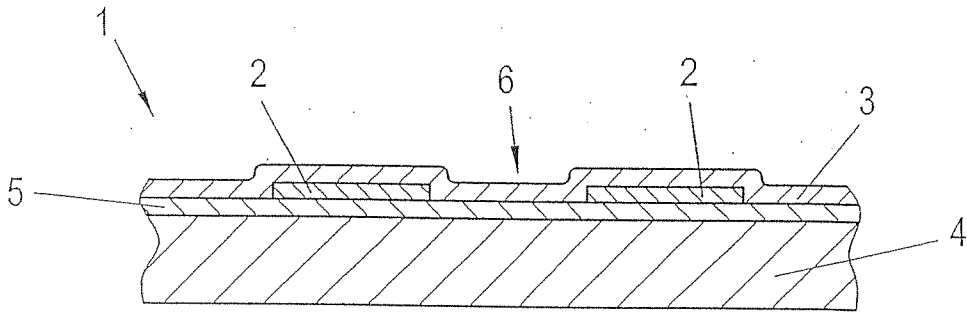


Fig. 2b

Fig. 3

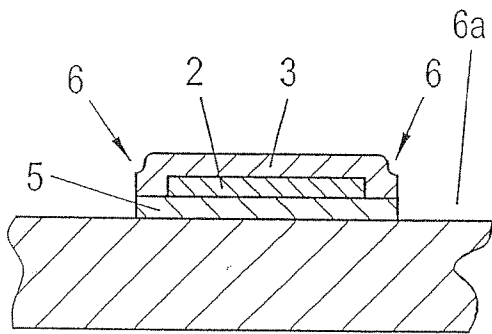


Fig. 3a

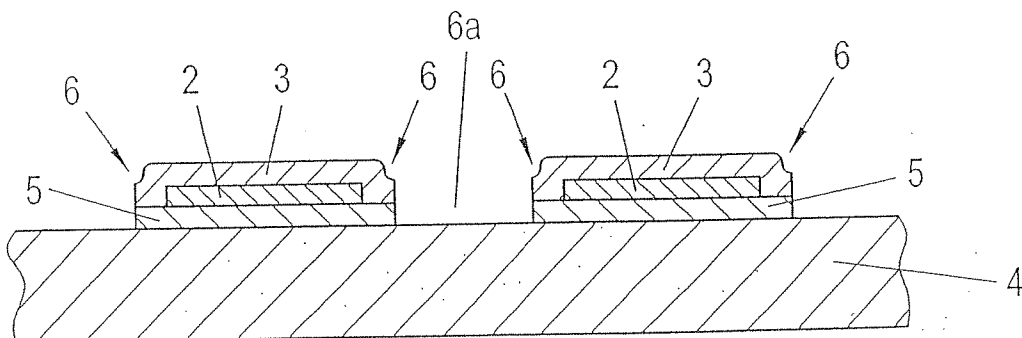


Fig. 3b

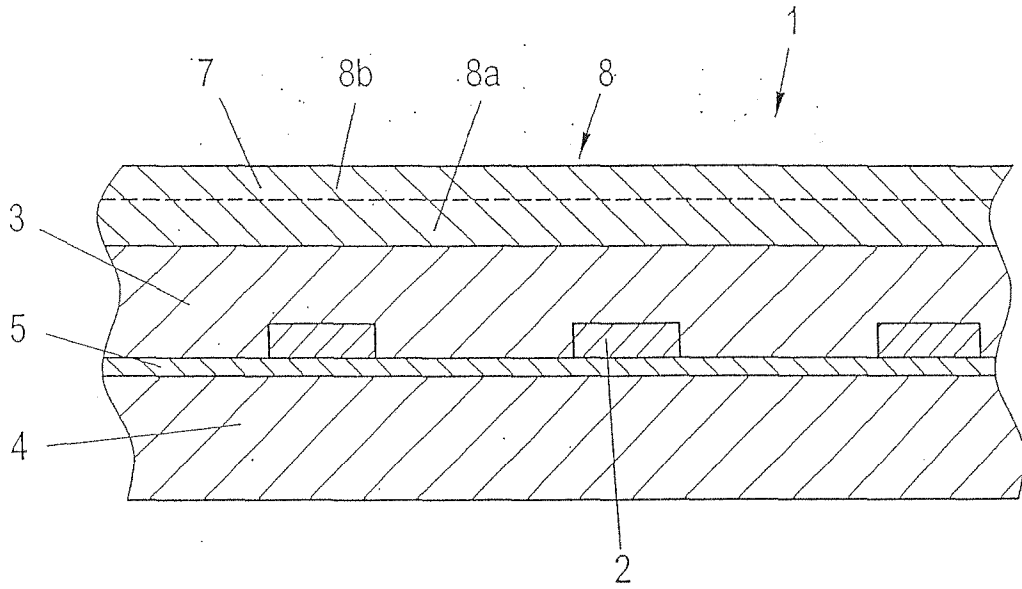


Fig. 4

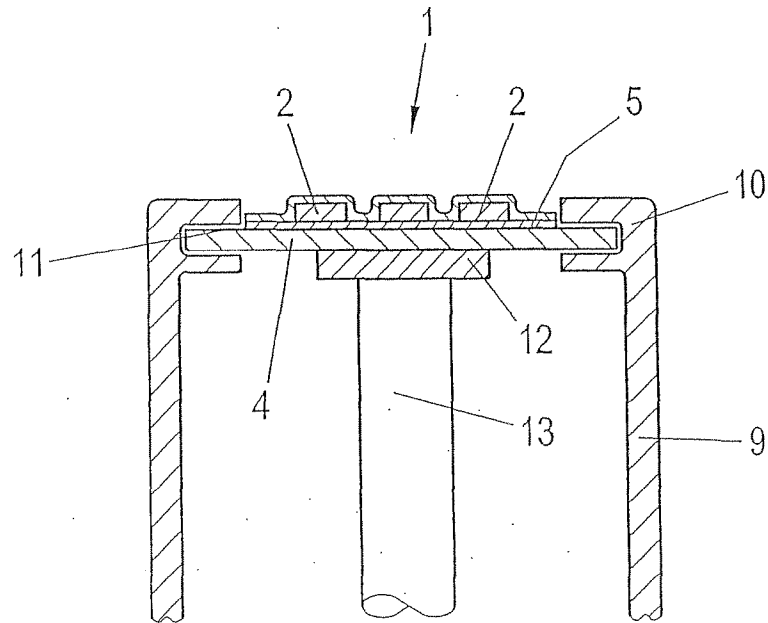
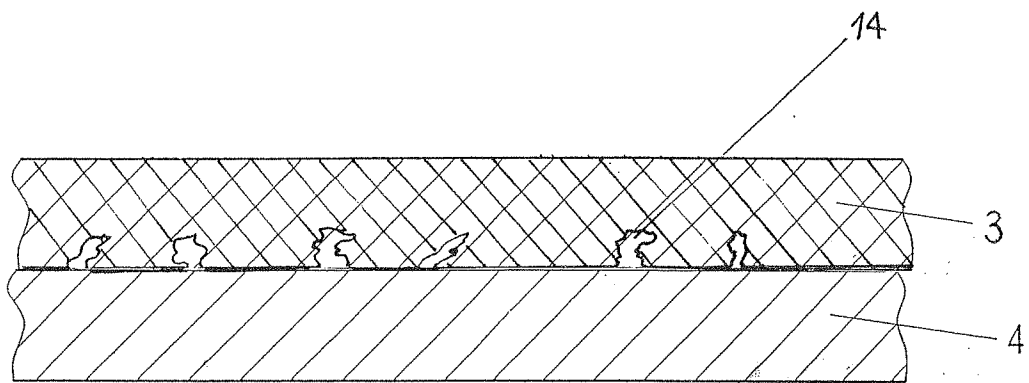


Fig. 5

Fig. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/AT2013/000096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N21/77
ADD.
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)
G01N

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 109 959 A2 (AVL AG [CH]) 30 May 1984 (1984-05-30) page 1, lines 1-8 page 4, lines 13-16 page 8, lines 5-10 page 8, line 28 - page 10, line 6	1-19
Y	DE 10 2006 025470 A1 (EADS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 6 December 2007 (2007-12-06) the whole document	1-19
Y	WO 2005/100957 A1 (CONDUCTA ENDRESS & HAUSER [DE]; HEFFELS CAMIEL [DE]; REICHERT JOHANNES) 27 October 2005 (2005-10-27) paragraphs [0030] - [0041]; figures 1, 2	1-19

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 application or patent 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 30 September 2013	Date of mailing of the international search report 08/10/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hoogen, Ricarda

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/AT2013/000096

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0109959	A2	30-05-1984	AT 377095 B 11-02-1985
			DE 3375827 D1 07-04-1988
			EP 0109959 A2 30-05-1984
			JP H0664046 B2 22-08-1994
			JP S59108958 A 23-06-1984
			US 4657736 A 14-04-1987

DE 102006025470	A1	06-12-2007	BR PI0712133 A2 10-01-2012
			CA 2653894 A1 06-12-2007
			CN 101454657 A 10-06-2009
			DE 102006025470 A1 06-12-2007
			EP 2021772 A1 11-02-2009
			JP 2009539070 A 12-11-2009
			RU 2008150781 A 10-07-2010
			US 2010239465 A1 23-09-2010
			WO 2007137550 A1 06-12-2007

WO 2005100957	A1	27-10-2005	DE 102004033303 A1 03-11-2005
			EP 1735609 A1 27-12-2006
			US 2008247906 A1 09-10-2008
			WO 2005100957 A1 27-10-2005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. G01N21/77
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 G01N

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

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

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 109 959 A2 (AVL AG [CH]) 30. Mai 1984 (1984-05-30) Seite 1, Zeilen 1-8 Seite 4, Zeilen 13-16 Seite 8, Zeilen 5-10 Seite 8, Zeile 28 - Seite 10, Zeile 6 -----	1-19
Y	DE 10 2006 025470 A1 (EADS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 6. Dezember 2007 (2007-12-06) das ganze Dokument -----	1-19
Y	WO 2005/100957 A1 (CONDUCTA ENDRESS & HAUSER [DE]; HEFFELS CAMIEL [DE]; REICHERT JOHANNES) 27. Oktober 2005 (2005-10-27) Absätze [0030] - [0041]; Abbildungen 1, 2 -----	1-19



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

30. September 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/10/2013

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoogen, Ricarda

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2013/000096

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0109959	A2	30-05-1984	AT 377095 B 11-02-1985
			DE 3375827 D1 07-04-1988
			EP 0109959 A2 30-05-1984
			JP H0664046 B2 22-08-1994
			JP S59108958 A 23-06-1984
			US 4657736 A 14-04-1987

DE 102006025470	A1	06-12-2007	BR PI0712133 A2 10-01-2012
			CA 2653894 A1 06-12-2007
			CN 101454657 A 10-06-2009
			DE 102006025470 A1 06-12-2007
			EP 2021772 A1 11-02-2009
			JP 2009539070 A 12-11-2009
			RU 2008150781 A 10-07-2010
			US 2010239465 A1 23-09-2010
			WO 2007137550 A1 06-12-2007

WO 2005100957	A1	27-10-2005	DE 102004033303 A1 03-11-2005
			EP 1735609 A1 27-12-2006
			US 2008247906 A1 09-10-2008
			WO 2005100957 A1 27-10-2005
