

(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  
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

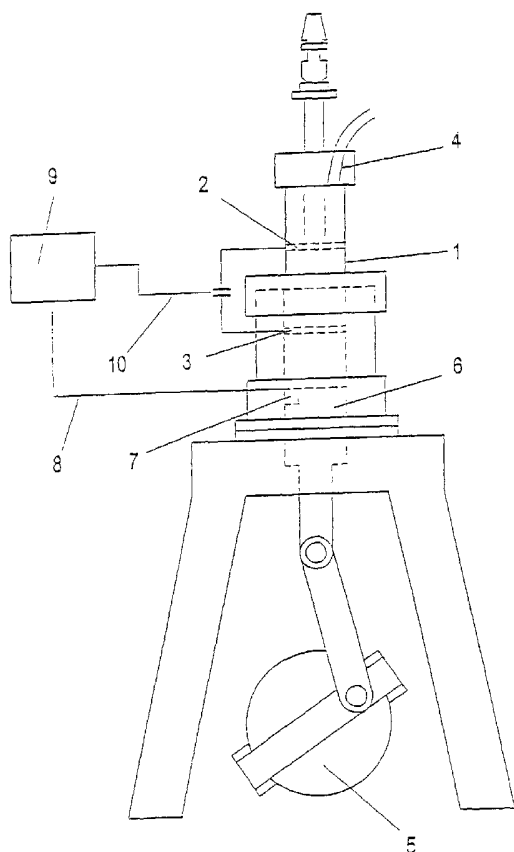
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/015410 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **G01N 27/60** (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **ZAISMANN, Ursula**  
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2003/000228 [AT/AT]; Wernbacherweg 7, A-8061 St. Radegund (AT).  
(22) Internationales Anmeldedatum: 8. August 2003 (08.08.2003) (74) **Anwalt: MIKSOVSKY, Alexander**; Miksovsky & Pollhammer OEG, Währinger Strasse 3, A-1096 Wien (AT).  
(25) Einreichungssprache: Deutsch  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, 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, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.  
(30) Angaben zur Priorität: A 1210/2002 9. August 2002 (09.08.2002) AT  
(71) Anmelder und  
(72) Erfinder: **RIBITSCH, Volker** [AT/AT]; Rudolfstrasse 23, A-8010 Graz (AT).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DETERMINING A FLOW POTENTIAL OR ZETA POTENTIAL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR BESTIMMUNG DES STRÖMUNGSPOTENTIALS BZW. ZETA-POTENTIALS



(57) Abstract: The invention relates to a method and a device for determining a flow potential or zeta potential in order to characterize the surface charge behaviour of macroscopic solid bodies. Two electrodes (2, 3) are provided in a measuring cell (1) for holding said macroscopic bodies in addition to the electrolyte solution and the liquid is subjected to pressurization. According to the invention, the liquid is subjected to an oscillating or periodically variable pressurization and each pressurization and the flow potential are determined or recorded. The simple construction permits a rapid determination of the flow potential or zeta potential.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren und einer Vorrichtung zur Ermittlung des Strömungspotentials bzw. Zeta-Potentials zur Charakterisierung des Oberflächenladungsverhaltens von makroskopischen Festkörpern, wobei in einer Messzelle (1) zur Aufnahme dieser makroskopischen Festkörper sowie der Elektrolytlösung zwei Elektroden (2, 3) vorgesehen sind und die Flüssigkeit einer Druckbeaufschlagung unterworfen ist, wird vorgeschlagen, dass die Flüssigkeit einer oszillierenden bzw. sich periodisch ändernden Druckbeaufschlagung unterworfen wird und der jeweilige Druck und das Strömungspotential ermittelt bzw. aufgezeichnet werden, wodurch sich bei vereinfachtem Aufbau rasch das Strömungspotential bzw. Zeta-Potential ermitteln lässt.

WO 2004/015410 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (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.*

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR BESTIMMUNG DES  
STRÖMUNGSPOTENTIALS BZW. ZETA-POTENTIALS

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren  
5 zur Bestimmung des Strömungspotentials bzw. Zeta-Potentials  
zur Charakterisierung des Oberflächenladungsverhaltens von  
makroskopischen Festkörpern, wobei eine Flüssigkeit (Elektrolytlösung) relativ zum Festkörper mit sich änderndem  
Druck bewegt wird. Die Erfindung bezieht sich weiters auf  
10 eine Vorrichtung zur Ermittlung des Strömungspotentials  
bzw. Zeta-Potentials zur Charakterisierung des Oberflächen-  
ladungsverhaltens von makroskopischen Festkörpern, wobei in  
einer Meßzelle zur Aufnahme dieser makroskopischen Festkörper  
sowie der Elektrolytlösung zwei Elektroden vorgesehen  
15 sind und die Flüssigkeit einer Druckbeaufschlagung unter-  
worfen ist.

Befinden sich Festkörper in Kontakt mit Flüssigkeiten,  
liegt an der Phasengrenze zwischen dem Festkörper und der  
20 Flüssigkeit eine andere Verteilung elektrischer Ladungsträger  
vor als im Inneren der festen bzw. flüssigen Phase, so  
daß es zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht, bestehend  
aus einem immobilen (starren) und einem diffusen Teil, kommt.  
Das Potential an der Grenze zwischen der immobilen Schicht  
25 und dem diffusen Teil der Doppelschicht wird  
allgemein als elektrokinetisches Potential oder Zeta-Potential  
bezeichnet. Das sogenannte elektrokinetische Potential ergibt  
sich hierbei daraus, daß bei einer Relativbewegung der festen  
zur flüssigen Phase die Ladungsträger der diffusen  
30 Schicht am Festkörper bewegt werden, so daß infolge  
der Relativbewegung zwischen festen und beweglichen Teilen  
der elektrochemischen Doppelschicht eine Potentialdifferenz  
entsteht, welche als Strömungspotential bezeichnet wird.

- 2 -

Falls an dem von einem Feststoff bzw. Festkörper und einer Flüssigkeit gebildeten System ein elektrisches Feld angelegt wird, tritt eine sogenannte elektrophoretische Wanderung dispergierter Partikel bzw. eine elektroosmotische Flüssigkeitsüberführung durch ein fixiertes Kapillarsystem auf, so daß aus dieser Flüssigkeitsüberführung bzw. der Wanderungsgeschwindigkeit wiederum das Strömungspotential ermittelt werden kann.

10 Durch Ermitteln des Strömungspotentials bzw. des daraus ableitbaren Zeta-Potentials können Aussagen über die chemische und physikalische Struktur von Festkörperoberflächen bei bekannter, eingesetzter Flüssigkeit oder über die Zusammensetzung einer Flüssigkeit bei bekanntem Feststoff  
15 bzw. Festkörper sowie allgemein über die Wechselwirkung zwischen Festkörperoberflächen und Bestandteilen der Flüssigkeit getroffen werden.

Die Bestimmung des Strömungspotentials bzw. Zeta-Potentials  
20 findet hierbei beispielsweise in der Untersuchung von Festkörpern sowie der Überprüfung von Flüssigkeiten, beispielsweise in der Werkstoffforschung, der Warenforschung oder Diagnosetechnik, Verwendung, wobei durch Ermitteln des Strömungspotentials bzw. Zeta-Potentials auch beispielsweise auf aufwendigere Verfahren im Hinblick auf die Bestimmung einer Oberflächenspannung von Flüssigkeiten verzichtet werden kann.

Bei einer erzwungenen Strömung einer Flüssigkeit durch eine  
30 Meßzelle bzw. allgemein entlang eines immobilisierten Festkörpers entsteht ein Strömungspotential bzw. Strömungsstrom, wobei aus einer Ermittlung der elektrischen Größen Spannung bzw. Strom mit geeigneten Elektroden sowie des

- 3 -

Differenzdruckes der vorbeiströmenden Flüssigkeit und in Kenntnis der Ausbildung der Meßzelle bzw. Kapillare unmittelbar ein Zusammenhang mit dem Zeta-Potential abgeleitet werden kann. Da zur Ermittlung des Zeta-Potentials eine Spannung bzw. ein Strom relativ zu einer Druckdifferenz bzw. einer Druckrampe erfaßt werden muß, ist bei bekannten Ausbildungen zur Bestimmung des Strömungspotentials bzw. Zeta-Potentials eine aufwendige und zeitraubende Messung erforderlich, bei welcher die zu untersuchende Flüssigkeit mit unterschiedlichem Druck relativ zu der Festkörperoberfläche durch die Meßzelle bzw. Kapillare bewegt wird, um nach Erhalt der Meßgrößen Spannung bzw. Strom und dem bekannten Druckunterschied zwischen einzelnen Meßpunkten in weiterer Folge das Strömungspotential bzw. daraus das Zeta-Potential ableiten zu können. Es ist unmittelbar einsichtig, daß ein derartiges Verfahren nicht nur äußerst zeitaufwendig und die Überwachung der Druckänderung kompliziert ist, sondern auch eine entsprechend große Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit somit zur Verfügung gestellt werden muß, da ein kontinuierlicher bzw. mehrfacher Durchtritt bei unterschiedlichem Druck der zu untersuchenden Flüssigkeit durch die Meßzelle zwischen den Elektroden sichergestellt werden muß.

Die US-A 5 408 185 betrifft eine Vorrichtung für eine automatisierte Polyelektrolyt-Messung, wobei in einem Probenbehälter eine gelöste Teilchen bzw. Partikel enthaltende Flüssigkeit bewegt wird, um in weiterer Folge eine Ladungsverlagerung der in der Flüssigkeit enthaltenen bzw. gelösten Partikel relativ zu zwei Elektroden zu ermitteln. In ähnlicher Weise erfolgt gemäß der US-A 4 907 453 eine Analyse einer Kolloidprobe, indem eine ein Kolloid bzw. gelöste Partikel enthaltende Flüssigkeit akustischen bzw.

- 4 -

Schallwellen unterworfen wird, um dadurch das Vibrationspotential der akustisch angeregten, kolloidalen Lösung zu erhalten. Ebenso beziehen sich die US-A 4 961 147 sowie die US-A 5 119 029 jeweils auf die Ermittlung des Potentials einer in einer Probenkammer aufgenommenen Flüssigkeit, in welcher zu untersuchende Materialien bzw. dispergierte Partikel von mikroskopischer oder submikroskopischer Abmessung dispergiert bzw. gelöst sind.

Die vorliegende Erfindung zielt daher darauf ab, ein Verfahren und eine Vorrichtung der eingangs genannten Art dahingehend weiterzubilden, daß bei vereinfachtem Aufbau und insbesondere vereinfachter und verkürzter Verfahrensführung eine rasche und genaue Bestimmung des Strömungspotentials bzw. Zeta-Potentials von makroskopischen Festkörpern möglich wird.

Zur Lösung dieser Aufgaben ist das erfindungsgemäße Verfahren der eingangs genannten Art im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit, z.B. eine Elektrolytlösung einer oszillierenden bzw. sich periodisch ändernden Druckbeaufschlagung unterworfen wird und der jeweilige Druck und das Strömungspotential ermittelt bzw. aufgezeichnet werden. Dadurch, daß erfindungsgemäß die Flüssigkeit einer oszillierenden bzw. sich periodisch ändernden Druckbeaufschlagung unterworfen wird, kann auf das bei bekannten Verfahren und Vorrichtungen notwendige Erfordernis eines kontinuierlichen bzw. mehrfachen Durchleitens einer großen Menge der untersuchenden Flüssigkeit bei unterschiedlichen Druckverhältnissen verzichtet werden, da die sich zwischen den Elektroden und somit in einer Meßzelle bzw. Kapillare befindliche Flüssigkeit einer entsprechenden periodischen Druckbeaufschlagung unterworfen wird und somit lediglich

- 5 -

eine Menge entsprechend dem Innenvolumen der Meßzelle bzw. Kapillare zwischen den Elektroden zur Verfügung gestellt werden muß. Durch die erfindungsgemäß vorgeschlagene Ermittlung bzw. Aufzeichnung des Strömungspotentials bei den  
5 durch die periodische Druckbeaufschlagung erzielbaren, sich jeweils wechselnden Druckverhältnissen wird somit in rascher Weise das Strömungspotential bei unterschiedlichen Druckverhältnissen ermittelt, wobei darüber hinaus bei einem Vorsehen von mehreren Zyklen einer periodischen  
10 Druckbeaufschlagung auch eine entsprechende Verbesserung der Genauigkeit bei der Ermittlung des Strömungspotentials bzw. des daraus ableitbaren Zeta-Potentials durch eine Mittelung über eine Mehrzahl von Meßzyklen erzielbar ist. Es läßt sich somit in einfacher Weise das Strömungspotential  
15 bzw. Zeta-Potential von makroskopischen, nicht bewegten Festkörpern durch die erfindungsgemäß vorgeschlagene Beaufschlagung bzw. Bewegung der Flüssigkeit bzw. Elektrolyt-Lösung ermitteln.

20 Insbesondere zur Vermeidung von Phasenverschiebungen aufgrund einer erhöhten Frequenz der sich ändernden Druckbeaufschlagung wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform vorgeschlagen, daß die oszillierende bzw. sich periodisch  
25 ändernde Druckbeaufschlagung mit einer Frequenz von maximal 100 Hz, insbesondere maximal 20 Hz, aufgebracht wird. Durch eine derartige Beschränkung der maximalen Frequenz der oszillierenden bzw. sich ändernden Druckbeaufschlagung wird sichergestellt, daß Phasenverschiebungen nicht zu erwarten  
30 sind, so daß mit einer einfachen Auswertung, insbesondere ohne zusätzliche Korrekturen das Auslangen gefunden werden kann.

- 6 -

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird vorgeschlagen, daß die oszillierende bzw. sich periodisch ändernde Druckbeaufschlagung durch einen über einen Exzenter angetriebenen Kolben oder einen insbesondere elektrodynamisch angetriebenen Schwingerreger aufgebracht wird, wobei  
5 in Kenntnis der Bewegung der zur Aufbringung der oszillierenden bzw. sich ändernde Druckbeaufschlagung eingesetzten Vorrichtung unmittelbar der jeweils auf die Flüssigkeit wirkende, sich periodisch ändernde Druck bekannt bzw. ermittelbar ist und somit insbesondere die Auswertung vereinfacht wird.  
10

Zur Erzielung einer entsprechend hohen Genauigkeit des zu ermittelnden Strömungspotentials bzw. Zeta-Potentials wird gemäß einer weiters bevorzugten Ausführungsform vorgeschla-  
15 gen, daß das Strömungspotential mit einer gegenüber der Druckfrequenz erhöhten Abtastrate ermittelt wird, wobei gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform vorgeschlagen wird, daß das Strömungspotential wenigstens 20 mal, insbesondere wenigstens 50 mal pro Änderung der Druckfrequenz ermittelt wird.  
20

Zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben ist darüber hinaus eine Vorrichtung der eingangs genannten Art im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß der Druck der Flüssigkeit in der Meßzelle periodisch veränderbar oder oszillierbar ist und der Druck und das Strömungspotential einer Aufzeichnungs- und/oder Auswerteeinheit übermittelt sind. Es läßt sich somit mit einem einfachen Aufbau das Auslangen  
25 finden, wobei neben dem Vorsehen einer sich periodisch ändernden bzw. oszillierenden Druckbeaufschlagung der Flüssigkeit in der Meßzelle der jeweilige Druck und das Strömungspotential in einfacher Weise aufgezeichnet bzw. ermit-  
30

- 7 -

telt werden können und zur weiteren Bestimmung des Zeta-Potentials einer Aufzeichnungs- und/oder Auswerteeinheit übermittelt werden.

5 Für eine besonders einfache Ausbildung einer sich ändernden Druckbeaufschlagung des in der Meßzelle aufgenommenen Flüssigkeitsvolumens wird gemäß einer weiters bevorzugten Ausführungsform vorgeschlagen, daß die Elektroden das Volumen der Meßzelle begrenzen und daß eine der Elektroden mit  
10 einem Antrieb zur Änderung des Volumens der Meßzelle verbunden ist. Zur Erzielung eines definierten Antriebs, welcher unmittelbar zur Ermittlung des jeweils herrschenden Drucks herangezogen werden kann, wird gemäß einer weiters bevorzugten Ausführungsform vorgeschlagen, daß der Antrieb  
15 von einem an einem Exzenterantrieb gelagerten Druckkolben gebildet ist.

Eine weitere Möglichkeit zur Ausbildung einer sich ändernden Druckbeaufschlagung ist die Bildung eines entsprechenden Über- oder Unterdrucks auf einer Seite der Meßzelle, im  
20 Vergleich zur zweiten Seite der Meßzelle.

Anstelle einer unmittelbaren Ableitung des Drucks aus der bekannten Bewegung des Antriebs zur Aufbringung der Druckbeaufschlagung auf die in der Meßzelle enthaltenen Flüssigkeit kann gemäß einer weiters bevorzugten Ausführungsform  
25 vorgesehen sein, daß in bzw. an der Meßzelle ein Drucksensor vorgesehen ist, wobei ein derartiger Drucksensor selbstverständlich auch zusätzlich zur Erhöhung der Genauigkeit der Meßwerte eingesetzt werden kann.  
30

Zur Anpassung an unterschiedliche Einsatzzwecke wird darüber hinaus vorgeschlagen, daß die Meßzelle von einer Ka-

- 8 -

pillare gebildet wird, welche mit unterschiedlichen Oberflächenmembranen versehen ist, wie dies einer weiters bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung entspricht.

5

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

Fig. 1 eine schematische Ansicht einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 2 ein Diagramm des ermittelten Potentials gegenüber der Zeit bei sich änderndem Druck an einer standardisierten Flüssigkeit;

15 Fig. 3 eine Darstellung des Potentials gegenüber dem Druck zu der Messung gemäß Fig. 2; und

Fig. 4 ein Diagramm einer Mehrzahl von Messungen zur nachfolgenden Ermittlung des Strömungspotentials bzw. Zeta-Potentials an verquollenen Baumwollfasern, wobei ähnlich zur Darstellung gemäß Fig. 2 wieder das Potential in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Frequenzen dargestellt ist.

In Fig. 1 ist allgemein mit 1 eine Meßzelle bezeichnet, welche beispielsweise aus Plexiglas besteht, wobei darüber hinaus zwei Elektroden 2 und 3 vorgesehen sind, welche das Volumen der Meßzelle 1 begrenzen. Über eine Zuleitung 4 erfolgt eine Zufuhr der zu untersuchenden Flüssigkeit in den Bereich der Meßzelle 1, wobei weiters ersichtlich ist, daß die in Fig. 1 dargestellte, untere Elektrode 3 über einen Exzenterantrieb 5 und einen damit verbundenen Kolben 6 zu einer hin- und hergehenden Bewegung antreibbar ist, wodurch das Volumen in der Meßzelle 1 einer oszillierenden bzw.

- 9 -

sich periodisch ändernden Druckbeaufschlagung unterworfen wird.

Im Kolben 6 kann unmittelbar ein Drucksensor integriert  
5 sein, wie dies mit 7 angedeutet ist, oder es kann aus der bekannten Bewegung des Exzenterantriebs 5 und somit des Kolbens 6 in Relation zu dem bekannten Volumen der Meßzelle 1 der in der Meßzelle 1 herrschende, sich periodisch ändernde bzw. oszillierende Druck unmittelbar ermittelt werden.  
10

Der vom Drucksensor 7 ermittelte Druck wird über eine schematische Leitung 8 einer Auswerte- und Aufzeichnungseinheit 9 zugeführt, wobei dieser Auswerte- und Aufzeichnungseinheit 9 darüber hinaus zumindest das an den Elektroden 2 und 3 vorliegende Potential bzw. der Strom über eine Leitung 10 zugeführt wird.  
15

Bei der in Fig. 1 gezeigten Vorrichtung läßt sich beispielsweise ein sich mit der Zeit änderndes Potential ermitteln, wie dies in Fig. 2 ersichtlich ist. Die Aufnahme der in Fig. 2 dargestellten Messung erfolgte an einer standardisierten Probe zur Überprüfung der Funktionstüchtigkeit bzw. -fähigkeit der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung, wobei als Frequenz für die oszillierende bzw. sich periodisch ändernde Druckbeaufschlagung knapp 1 Hz gewählt wurde.  
20  
25

In Fig. 2 ist hiebei neben den Meßpunkten auch eine Filter- bzw. Anpassungskurve bzw. Kurve einer theoretischen Berechnung der erwarteten Änderung des Potentials in Abhängigkeit von der Zeit und somit in Abhängigkeit von dem sich zeitlich ändernden Druck dargestellt, wobei ersichtlich  
30

- 10 -

ist, daß die theoretische Voraussage gut mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmt.

Abgeleitet aus den in Fig. 2 dargestellten Daten des Potentials in Abhängigkeit von der Zeit ist in Fig. 3 das Potential relativ zum Druck dargestellt, wobei der Druck entweder über den Drucksensor 7 oder aus der bekannten Bewegung des Kolbens 6 sowie der Elektrode 3 über den Exzenterantrieb 5 ermittelbar ist. Aus der sich ergebenden Geraden ist ersichtlich, daß der erwartete, lineare Zusammenhang zwischen dem sich ändernden Druck und dem Potential, welches in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Zeta-Potential steht, eine einfache Auswertung möglich macht, wobei weiters ersichtlich ist, daß in sehr kurzer Zeit eine Vielzahl von Meßzyklen bei der oszillierenden bzw. sich periodisch ändernden Druckbeaufschlagung durchführbar ist und somit eine genaue Auswertung durch das Vorhandensein einer Vielzahl von Meßdaten möglich wird. Dies steht in unmittelbarem Gegensatz zu bekannten Ausführungen, wobei eine überaus große Menge einer zu untersuchenden Flüssigkeit durch eine Meßzelle bei jeweils unterschiedlichem, angelegtem Druck durchgeleitet werden mußte.

In Fig. 4 ist eine Messung bei unterschiedlichen Frequenzen an in destilliertem Wasser gequollenen Baumwollfasern gezeigt, wobei ersichtlich ist, daß für die angegebenen drei unterschiedlichen Frequenzen unterschiedliche Meßwerte für das Potential ermittelt werden konnten.

Ähnlich wie bei der Auswertung der Daten gemäß den Fig. 2 und 3 läßt sich in weiterer Folge auch aus den Daten gemäß Fig. 4 ein im wesentlichen linearer Zusammenhang zwischen dem Druck und dem Potential ermitteln, woraus wiederum das

- 11 -

Zeta-Potential ermittelbar ist, welches beispielsweise einen unmittelbaren Hinweis auf die Konsistenz der untersuchten Baumwollfasern ergibt.

- 5 Es ist unmittelbar einsichtig, daß wiederum in sehr kurzer Zeit durch die Ermittlung einer Vielzahl von Meßpunkten eine äußerst genaue Auswertung bei stark variierendem Druck ermöglicht wird.
- 10 Anstelle des in Fig. 1 gezeigten Exzenterantriebs 5 zur Erzielung einer oszillierenden bzw. sich periodisch ändernden Druckbeaufschlagung könnte als alternativer Antrieb ein elektrodynamischer Schwingerreger Verwendung finden, wobei der Meßzelle, in welcher die Elektroden angeordnet sind,
- 15 eine Kammer vorzulagern wäre, in welcher das notwendige Volumen einer entsprechenden oszillierenden bzw. sich periodisch ändernden Druckbeaufschlagung unterworfen wird.

Anstelle der gezeigten, sinusförmigen Druckänderung können

20 selbstverständlich auch insbesondere im Zusammenhang mit einer vereinfachten und verbesserten Auswertung andere sich periodisch ändernde oder oszillierende Drücke auf die zu untersuchende Flüssigkeit angewandt bzw. aufgebracht werden.

25

- 12 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Bestimmung des Strömungspotentials bzw. Zeta-Potentials zur Charakterisierung des Oberflächenladungsverhaltens von makroskopischen Festkörpern, wobei eine Flüssigkeit relativ zum Festkörper mit sich änderndem Druck bewegt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit einer oszillierenden bzw. sich periodisch ändernden Druckbeaufschlagung unterworfen wird und der jeweilige Druck und das Strömungspotential ermittelt bzw. aufgezeichnet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die oszillierende bzw. sich periodisch ändernde Druckbeaufschlagung mit einer Frequenz von maximal 100 Hz, insbesondere maximal 20 Hz, aufgebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die oszillierende bzw. sich ändernde Druckbeaufschlagung durch einen über einen Exzenter (5) angetriebenen Kolben (6) oder einen insbesondere elektrodynamisch angetriebenen Schwingerreger aufgebracht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die oszillierende bzw. sich ändernde Druckbeaufschlagung durch einen Über- bzw. Unterdruck an einer Seite der Meßzelle (1) im Vergleich zur anderen Seite der Meßzelle (1) aufgebracht wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Strömungspotential mit einer gegenüber der Druckfrequenz erhöhten Abtastrate ermittelt wird.

- 13 -

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Strömungspotential wenigstens 20 mal, insbesondere wenigstens 50 mal pro Änderung der Druckfrequenz ermittelt wird.

5

7. Vorrichtung zur Ermittlung des Strömungspotentials bzw. Zeta-Potentials zur Charakterisierung des Oberflächenladungsverhaltens von makroskopischen Festkörpern, wobei in einer Meßzelle (1) zur Aufnahme dieser makroskopischen Festkörper sowie der Elektrolytlösung zwei Elektroden (2, 3) vorgesehen sind und die Flüssigkeit einer Druckbeaufschlagung unterworfen ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck der Flüssigkeit in der Meßzelle (1) periodisch veränderbar oder oszillierbar ist und der Druck und das Strömungspotential einer Aufzeichnungs- und/oder Auswerteeinheit (9) übermittelt sind.

10

15

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden (2, 3) das Volumen der Meßzelle (1) begrenzen und daß eine der Elektroden (3) mit einem Antrieb (5, 6) zur Änderung des Volumens der Meßzelle (1) verbunden ist.

20

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Antrieb von einem an einem Exzenterantrieb (5) gelagerten Druckkolben (6) gebildet ist.

25

10. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluß in der Meßzelle durch eine oszillierende Druckdifferenz zwischen Ein- und Auslaß der Meßzelle erzwungen wird.

30

- 14 -

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in bzw. an der Meßzelle (1) ein Drucksensor (7) vorgesehen ist.
- 5 12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßzelle (1) von einer Kapillare gebildet wird, welche mit unterschiedlichen Oberflächenmembranen versehen ist.

1 / 3

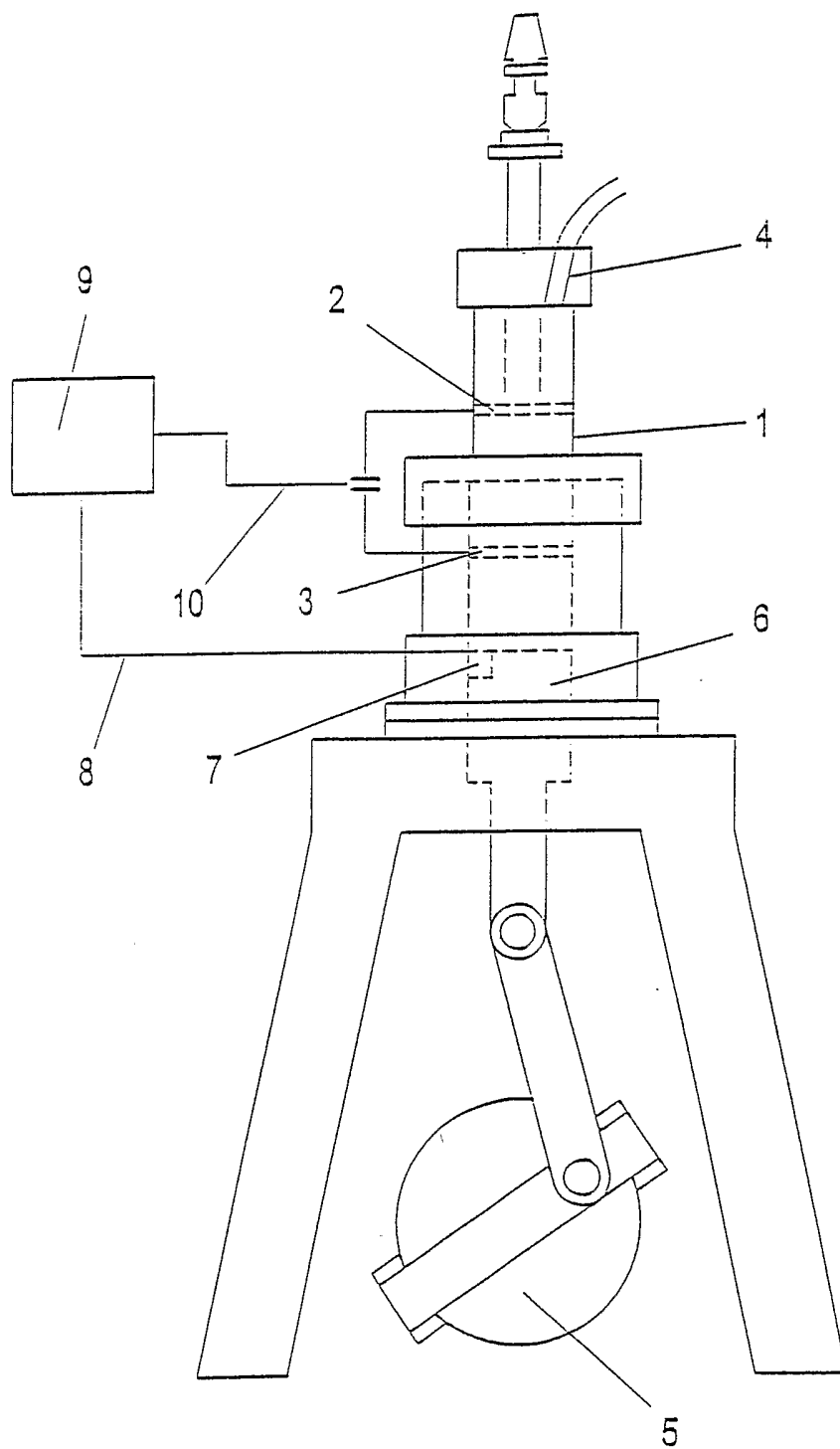


FIG. 1

2 / 3

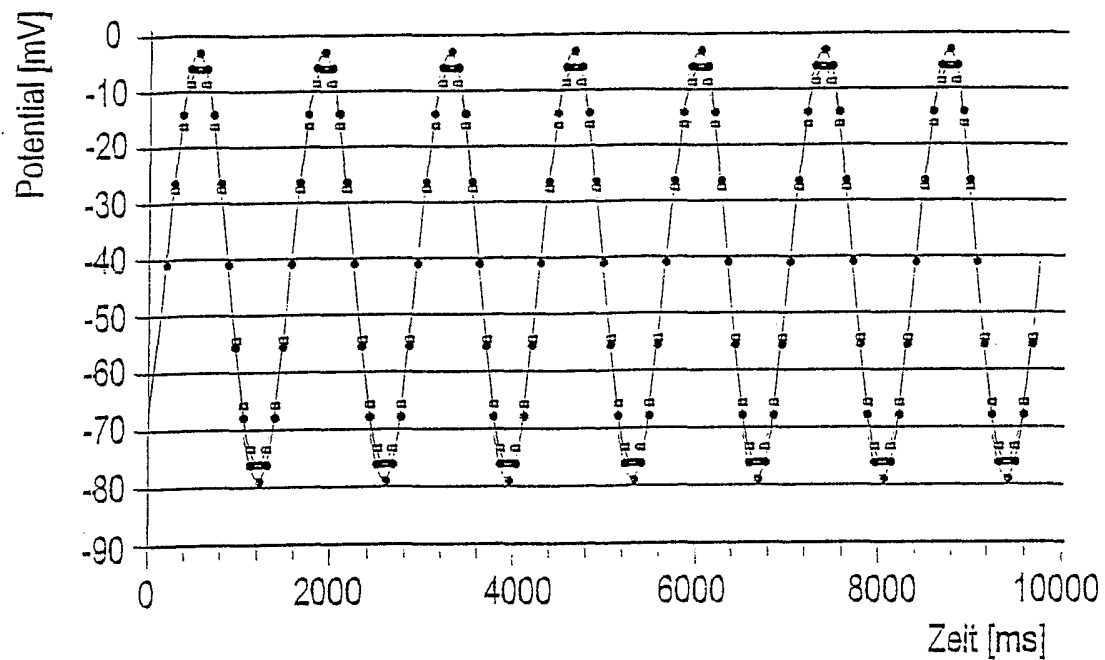


FIG. 2

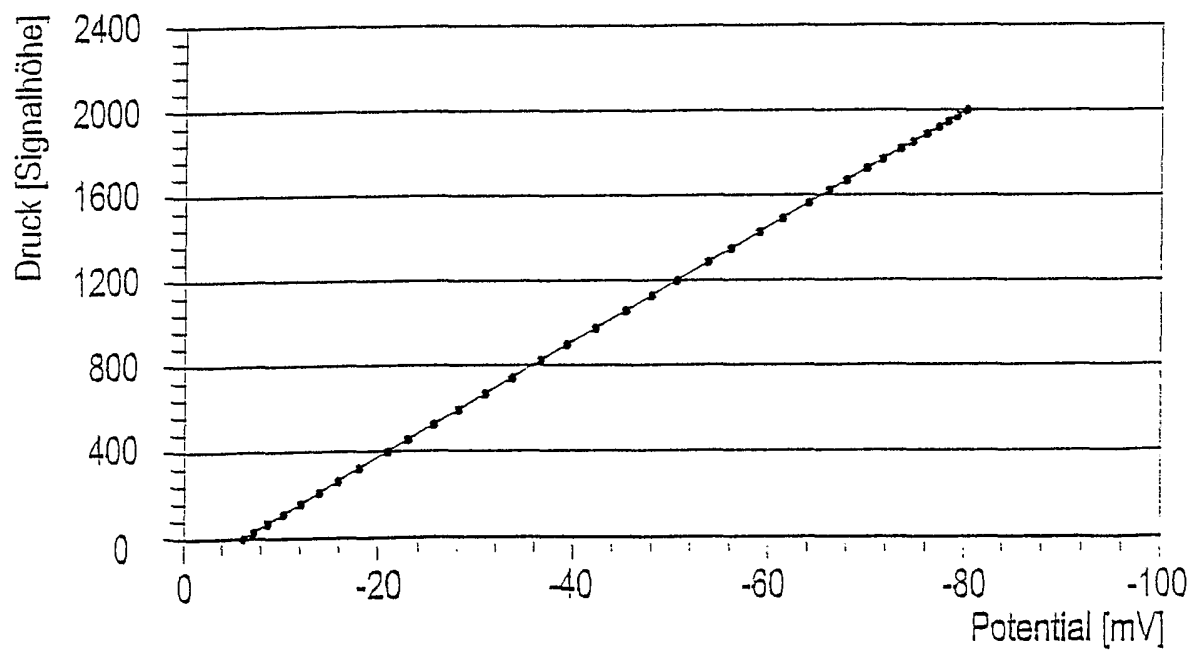


FIG. 3

3 / 3

## Frequenzmessungen an Baumwolle - Rohdaten

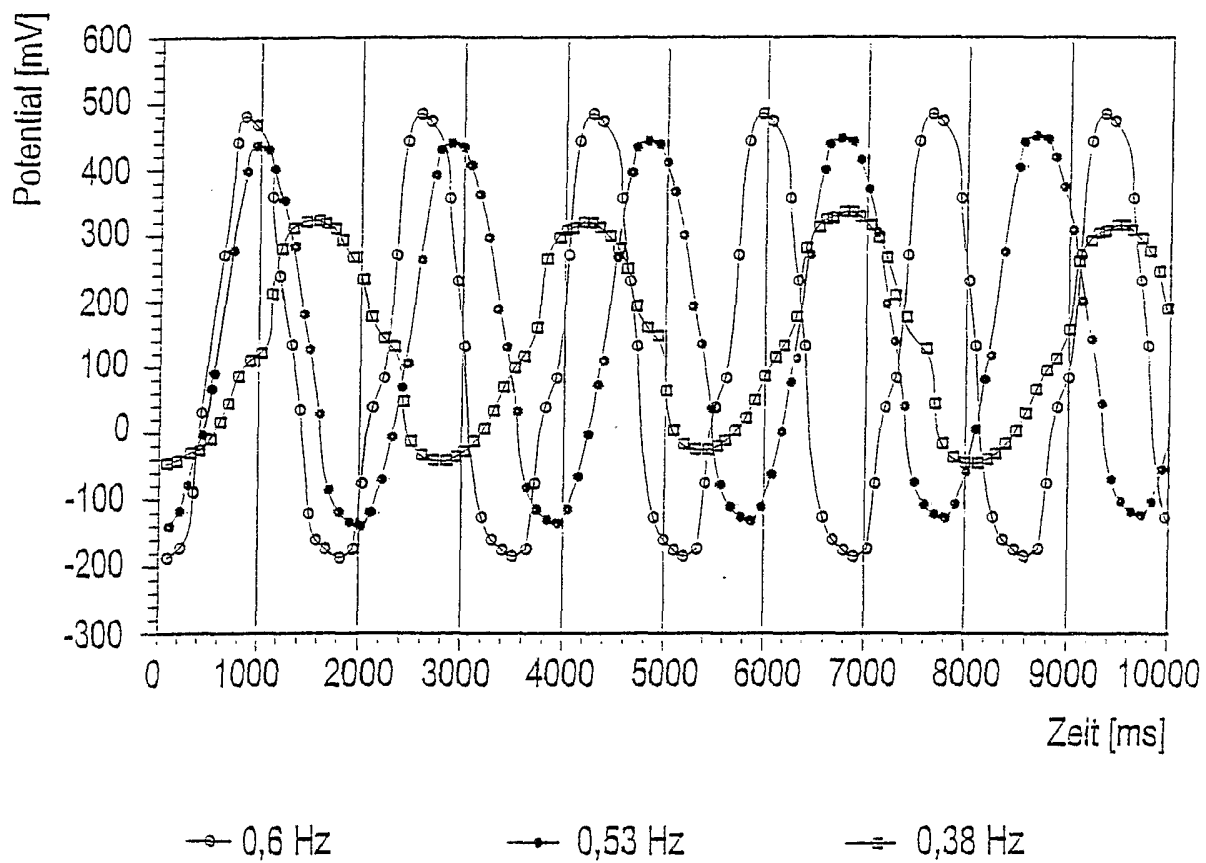


FIG. 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/AT 03/00228

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 G01N27/60

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

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, 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 0 462 703 A (PAPER CHEMISTRY LAB INC)<br>27 December 1991 (1991-12-27)<br>page 5, line 32 -page 6, line 5; claims<br>1,4; figure 3                                                                | 1                     |
| Y          | ---                                                                                                                                                                                                  | 2                     |
| Y          | US 4 297 640 A (MOORE ZACK J)<br>27 October 1981 (1981-10-27)<br>column 4, line 41-50                                                                                                                | 2                     |
| X          | ---<br>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 007, no. 093 (P-192),<br>19 April 1983 (1983-04-19)<br>& JP 58 018157 A (SHIMAZU SEISAKUSHO KK),<br>2 February 1983 (1983-02-02)<br>abstract<br>---<br>-/-- | 1                     |

☒ 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

8 December 2003

Date of mailing of the international search report

17/12/2003

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

Brison, O

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/AT 03/00228

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                     |                       |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category *                                           | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                  | Relevant to claim No. |
| X                                                    | WO 98 45029 A (MOSER GILBERT ; PELZ DIETER (AT); ZANKER GERALD (AT); RIBITSCH VOLK)<br>15 October 1998 (1998-10-15)<br>page 14, line 21 -page 16, line 15; figure 5 | 7,8                   |
| Y                                                    | ----                                                                                                                                                                | 9                     |
| Y                                                    | US 5 408 185 A (KRAH ROBERT)<br>18 April 1995 (1995-04-18)<br>cited in the application<br>column 4, line 10-24; figure 1                                            | 9                     |
| A                                                    | ----                                                                                                                                                                | 3                     |
| A                                                    | WO 86 00707 A (FORSCHUNGSANWENDUNGS GMBH)<br>30 January 1986 (1986-01-30)<br>abstract                                                                               | 1,7,12                |
| A                                                    | ----                                                                                                                                                                | 7                     |
| A                                                    | US 4 535 285 A (EVANS BRIAN E ET AL)<br>13 August 1985 (1985-08-13)<br>column 6, line 49-62; claims 14,15; figure 1                                                 | 7                     |
| A                                                    | ----                                                                                                                                                                | 1,7                   |
| A                                                    | WO 97 36173 A (KOLB W AG ; KOLB WERNER (CH); KLEE CHRISTIAN (CH))<br>2 October 1997 (1997-10-02)<br>abstract<br>column 6, line 49-62                                | 1,7                   |
| P,X                                                  | ----                                                                                                                                                                | 7-12                  |
| P,X                                                  | DE 202 09 563 U (KOHLER ROBERT ; DUECK RENATE (DE); QUINT BODO (DE))<br>23 January 2003 (2003-01-23)<br>the whole document                                          | 7-12                  |
| A                                                    | ----                                                                                                                                                                | 7                     |
| A                                                    | DE 43 45 152 A (INST POLYMERFORSCHUNG DRESDEN) 16 March 1995 (1995-03-16)<br>column 1, line 66 -column 2, line 16;<br>claims 1,2                                    | 7                     |
|                                                      | -----                                                                                                                                                               |                       |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/AT 03/00228

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)                                                                                                                                                         | Publication<br>date                                                                                                                                    |
|-------------------------------------------|---|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| EP 0462703                                | A | 27-12-1991          | AT 170002 T<br>DE 69130007 D1<br>DE 69130007 T2<br>EP 0462703 A1<br>US 5373229 A                                                                                                   | 15-09-1998<br>24-09-1998<br>11-02-1999<br>27-12-1991<br>13-12-1994                                                                                     |
| US 4297640                                | A | 27-10-1981          | NONE                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                        |
| JP 58018157                               | A | 02-02-1983          | JP 1455067 C<br>JP 63002469 B                                                                                                                                                      | 25-08-1988<br>19-01-1988                                                                                                                               |
| WO 9845029                                | A | 15-10-1998          | AT 407396 B<br>AT 407046 B<br>AT 59697 A<br>AU 724451 B2<br>AU 6891698 A<br>BR 9814243 A<br>CN 1259882 T<br>EP 0973603 A1<br>JP 2001519715 T<br>WO 9845029 A1<br>AT 59797 A        | 26-02-2001<br>27-11-2000<br>15-07-2000<br>21-09-2000<br>30-10-1998<br>06-11-2001<br>12-07-2000<br>26-01-2000<br>23-10-2001<br>15-10-1998<br>15-04-2000 |
| US 5408185                                | A | 18-04-1995          | DE 4008916 C1<br>AT 110850 T<br>CA 2078543 A1<br>DE 59102753 D1<br>WO 9114940 A2<br>EP 0521043 A1<br>JP 5508008 T<br>NO 911066 A                                                   | 23-05-1991<br>15-09-1994<br>21-09-1991<br>06-10-1994<br>03-10-1991<br>07-01-1993<br>11-11-1993<br>23-09-1991                                           |
| WO 8600707                                | A | 30-01-1986          | WO 8600707 A1<br>AU 4602785 A<br>EP 0225322 A1                                                                                                                                     | 30-01-1986<br>10-02-1986<br>16-06-1987                                                                                                                 |
| US 4535285                                | A | 13-08-1985          | AT 26888 T<br>CA 1207387 A1<br>DE 3276195 D1<br>DK 497582 A ,B,<br>EP 0079726 A1<br>ES 8405958 A1<br>FI 823796 A<br>JP 1603672 C<br>JP 2026739 B<br>JP 58135447 A<br>PT 75810 A ,B | 15-05-1987<br>08-07-1986<br>04-06-1987<br>10-05-1983<br>25-05-1983<br>01-10-1984<br>10-05-1983<br>22-04-1991<br>12-06-1990<br>12-08-1983<br>01-12-1982 |
| WO 9736173                                | A | 02-10-1997          | WO 9736173 A1                                                                                                                                                                      | 02-10-1997                                                                                                                                             |
| DE 20209563                               | U | 23-01-2003          | DE 20209563 U1                                                                                                                                                                     | 23-01-2003                                                                                                                                             |
| DE 4345152                                | A | 16-03-1995          | DE 4345152 A1                                                                                                                                                                      | 16-03-1995                                                                                                                                             |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 03/00228

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G01N27/60

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 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, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                     | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | EP 0 462 703 A (PAPER CHEMISTRY LAB INC)<br>27. Dezember 1991 (1991-12-27)<br>Seite 5, Zeile 32 -Seite 6, Zeile 5;<br>Ansprüche 1,4; Abbildung 3                                       | 1                  |
| Y          | ----                                                                                                                                                                                   | 2                  |
| Y          | US 4 297 640 A (MOORE ZACK J)<br>27. Oktober 1981 (1981-10-27)<br>Spalte 4, Zeile 41-50                                                                                                | 2                  |
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 007, no. 093 (P-192),<br>19. April 1983 (1983-04-19)<br>& JP 58 018157 A (SHIMAZU SEISAKUSHO KK),<br>2. Februar 1983 (1983-02-02)<br>Zusammenfassung | 1                  |
|            | -----<br>-/-                                                                                                                                                                           |                    |

☒ 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\* 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

8. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/12/2003

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

Brison, O

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 03/00228

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                             | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | WO 98 45029 A (MOSER GILBERT ; PELZ DIETER (AT); ZANKER GERALD (AT); RIBITSCH VOLK)<br>15. Oktober 1998 (1998-10-15)<br>Seite 14, Zeile 21 -Seite 16, Zeile 15;<br>Abbildung 5 | 7,8                |
| Y          | ---                                                                                                                                                                            | 9                  |
| Y          | US 5 408 185 A (KRAH ROBERT)<br>18. April 1995 (1995-04-18)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Spalte 4, Zeile 10-24; Abbildung 1                                                  | 9                  |
| A          | ---                                                                                                                                                                            | 3                  |
| A          | WO 86 00707 A (FORSCHUNGSANWENDUNGS GMBH)<br>30. Januar 1986 (1986-01-30)<br>Zusammenfassung                                                                                   | 1,7,12             |
| A          | ---                                                                                                                                                                            | 7                  |
| A          | US 4 535 285 A (EVANS BRIAN E ET AL)<br>13. August 1985 (1985-08-13)<br>Spalte 6, Zeile 49-62; Ansprüche 14,15;<br>Abbildung 1                                                 | 7                  |
| A          | ---                                                                                                                                                                            | 1,7                |
| A          | WO 97 36173 A (KOLB W AG ; KOLB WERNER (CH); KLEE CHRISTIAN (CH))<br>2. Oktober 1997 (1997-10-02)<br>Zusammenfassung<br>Spalte 6, Zeile 49-62                                  | 1,7                |
| P,X        | ---                                                                                                                                                                            | 7-12               |
| P,X        | DE 202 09 563 U (KOHLER ROBERT ; DUECK RENATE (DE); QUINT BODO (DE))<br>23. Januar 2003 (2003-01-23)<br>das ganze Dokument                                                     | 7-12               |
| A          | ---                                                                                                                                                                            | 7                  |
| A          | DE 43 45 152 A (INST POLYMERFORSCHUNG DRESDEN) 16. März 1995 (1995-03-16)<br>Spalte 1, Zeile 66 -Spalte 2, Zeile 16;<br>Ansprüche 1,2                                          | 7                  |
|            | -----                                                                                                                                                                          |                    |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 03/00228

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0462703                                         | A | 27-12-1991                    | AT 170002 T                       | 15-09-1998                    |
|                                                    |   |                               | DE 69130007 D1                    | 24-09-1998                    |
|                                                    |   |                               | DE 69130007 T2                    | 11-02-1999                    |
|                                                    |   |                               | EP 0462703 A1                     | 27-12-1991                    |
|                                                    |   |                               | US 5373229 A                      | 13-12-1994                    |
| US 4297640                                         | A | 27-10-1981                    | KEINE                             |                               |
| JP 58018157                                        | A | 02-02-1983                    | JP 1455067 C                      | 25-08-1988                    |
|                                                    |   |                               | JP 63002469 B                     | 19-01-1988                    |
| WO 9845029                                         | A | 15-10-1998                    | AT 407396 B                       | 26-02-2001                    |
|                                                    |   |                               | AT 407046 B                       | 27-11-2000                    |
|                                                    |   |                               | AT 59697 A                        | 15-07-2000                    |
|                                                    |   |                               | AU 724451 B2                      | 21-09-2000                    |
|                                                    |   |                               | AU 6891698 A                      | 30-10-1998                    |
|                                                    |   |                               | BR 9814243 A                      | 06-11-2001                    |
|                                                    |   |                               | CN 1259882 T                      | 12-07-2000                    |
|                                                    |   |                               | EP 0973603 A1                     | 26-01-2000                    |
|                                                    |   |                               | JP 2001519715 T                   | 23-10-2001                    |
|                                                    |   |                               | WO 9845029 A1                     | 15-10-1998                    |
|                                                    |   |                               | AT 59797 A                        | 15-04-2000                    |
| US 5408185                                         | A | 18-04-1995                    | DE 4008916 C1                     | 23-05-1991                    |
|                                                    |   |                               | AT 110850 T                       | 15-09-1994                    |
|                                                    |   |                               | CA 2078543 A1                     | 21-09-1991                    |
|                                                    |   |                               | DE 59102753 D1                    | 06-10-1994                    |
|                                                    |   |                               | WO 9114940 A2                     | 03-10-1991                    |
|                                                    |   |                               | EP 0521043 A1                     | 07-01-1993                    |
|                                                    |   |                               | JP 5508008 T                      | 11-11-1993                    |
|                                                    |   |                               | NO 911066 A                       | 23-09-1991                    |
| WO 8600707                                         | A | 30-01-1986                    | WO 8600707 A1                     | 30-01-1986                    |
|                                                    |   |                               | AU 4602785 A                      | 10-02-1986                    |
|                                                    |   |                               | EP 0225322 A1                     | 16-06-1987                    |
| US 4535285                                         | A | 13-08-1985                    | AT 26888 T                        | 15-05-1987                    |
|                                                    |   |                               | CA 1207387 A1                     | 08-07-1986                    |
|                                                    |   |                               | DE 3276195 D1                     | 04-06-1987                    |
|                                                    |   |                               | DK 497582 A ,B,                   | 10-05-1983                    |
|                                                    |   |                               | EP 0079726 A1                     | 25-05-1983                    |
|                                                    |   |                               | ES 8405958 A1                     | 01-10-1984                    |
|                                                    |   |                               | FI 823796 A                       | 10-05-1983                    |
|                                                    |   |                               | JP 1603672 C                      | 22-04-1991                    |
|                                                    |   |                               | JP 2026739 B                      | 12-06-1990                    |
|                                                    |   |                               | JP 58135447 A                     | 12-08-1983                    |
|                                                    |   |                               | PT 75810 A ,B                     | 01-12-1982                    |
| WO 9736173                                         | A | 02-10-1997                    | WO 9736173 A1                     | 02-10-1997                    |
| DE 20209563                                        | U | 23-01-2003                    | DE 20209563 U1                    | 23-01-2003                    |
| DE 4345152                                         | A | 16-03-1995                    | DE 4345152 A1                     | 16-03-1995                    |