



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09D 11/50 (2024.01); C09K 11/06 (2024.01); C09K 11/07 (2024.01); G01N 31/22 (2024.01); C09K 2211/185 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2021108668, 31.08.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
31.08.2019

Дата регистрации:
08.07.2024

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
03.09.2018 EP 18192329.3

(43) Дата публикации заявки: 05.10.2022 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 08.07.2024 Бюл. № 19

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 05.04.2021(86) Заявка РСТ:
EP 2019/073290 (31.08.2019)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2020/048895 (12.03.2020)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ЭВАНЗ, Рэйчел (GB),
КОМБИ, Стив (IR)

(73) Патентообладатель(и):

ДЗЕ ПРОВЕСТ, ФЕЛЛОУЗ,
ФАУНДЕЙШН СКОЛАРЗ, ЭНД ДЗЕ
АЗЕР МЕМБЕРЗ ОФ БОРД, ОФ ДЗЕ
КОЛЛЕДЖ ОФ ДЗЕ ХОЛИ ЭНД
АНДИВАЙДЕД ТРИНИТИ ОФ КВИН
ЭЛИЗАБЕТ, НИАР ДУБЛИН (IE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 20140179019 A1, 16.06.2014. US
20140179019 A1, 16.06.2014. US 20140179019 A1,
16.06.2014. CN 108084366 A, 29.05.2018. WO
2005015181 A1, 17.02.2005. WO 2014195451 A1,
11.12.2014. WO 2004077035 A1, 10.09.2004. RU
2405141 C2, 27.11.2010.

(54) СОСТАВ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ДАТЧИКА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к составу колориметрического датчика, содержащему первый люминофор и второй люминофор, которые диспергированы в полимерной матрице. Состав датчика содержит: (i) первый люминофор - платина-5,10,15,20-тетраakis (2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PtTFPP), второй люминофор - 3-(2-бензотиазолил)-7-(диэтиламино) кумарин (С6); (ii) первый люминофор - платина-5,10,15,20-тетраakis (2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PtTFPP),

второй люминофор - 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин(9,1-gh) кумарин (С153); (iii) первый люминофор - платина-октаэтилпорфирин (PtOEP), второй люминофор - 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин(9,1-gh) кумарин (С153); (iv) первый люминофор - платина-октаэтилпорфирин (PtOEP), второй люминофор - 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол (BBD); (v) первый люминофор - платина-октаэтилпорфирин (PtOEP), второй люминофор - родамин 6G (R6G); (vi)

первый люминофор - рутений(II)-4,7-дифенил-1,10'-фенантролин $[Ru(dpp)_3]^{2+}$, второй люминофор - 3-(2-бензотиазолил)-7-(диэтиламино) кумарин (С6); (vii) первый люминофор - рутений(II)-4,7-дифенил-1,10'-фенантролин $[Ru(dpp)_3]^{2+}$, второй люминофором - 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин(9,1-gh) кумарин (С153); (viii) первый люминофор - рутений(II)-4,7-дифенил-1,10'-фенантролин $[Ru(dpp)_3]^{2+}$, второй люминофор - родамин 6G (R6G); (ix) первый люминофор - платина-мезо-тетрафенилпорфирин (PtTPP), второй люминофор - 3-(2-бензотиазолил)-7-(диэтиламино) кумарин (С6); (x) первый люминофор - платина-мезо-тетрафенилпорфирин (PtTPP), второй люминофор - 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин(9,1-gh) кумарин (С153); (xi) первый люминофор - платина-мезо-тетрафенилпорфирин (PtTPP), второй люминофор - 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол (BBD); (xii) первый люминофор - платина-мезо-тетрафенилпорфирин (PtTPP), второй люминофор - родамин 6G (R6G); (xiii) первый люминофор - палладий-5,10,15,20-тетраakis(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PdTFPP), второй люминофор - 3-(2-бензотиазолил)-7-

(диэтиламино) кумарин (С6); (xiv) первый люминофор - палладий-5,10,15,20-тетраakis(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PdTFPP), второй люминофор - 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин(9,1-gh) кумарин (С153); (xv) первый люминофор - 4,7-дифенил-1,10'-фенантролин $([Ru(dpp)_3]^{2+})$, второй люминофор - 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол (BBD); (xvi) первый люминофор - платина-5,10,15,20-тетраakis(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PtTFPP), второй люминофор - 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол (BBD); (xvii) первый люминофор - палладий-5,10,15,20-тетраakis(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PdTFPP), второй люминофор - 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол (BBD). Также предложены способ определения содержания кислорода в газовой среде, многослойная пленка и этикетка и их получение. Состав датчика обеспечивает изменение цвета в соответствующем диапазоне концентраций кислорода и позволяет определять концентрацию кислорода, в частности в регулируемых газовых средах, содержащих кислород, таких как при упаковывании пищевых продуктов. 5 н. и 7 з.п. ф-лы, 3 ил., 4 табл., 10 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09D 11/50 (2014.01)
C09K 11/06 (2006.01)
G01N 31/22 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C09D 11/50 (2024.01); *C09K 11/06* (2024.01); *C09K 11/07* (2024.01); *G01N 31/22* (2024.01); *C09K 2211/185* (2024.01)

(21)(22) Application: **2021108668, 31.08.2019**(24) Effective date for property rights:
31.08.2019Registration date:
08.07.2024

Priority:

(30) Convention priority:
03.09.2018 EP 18192329.3(43) Application published: **05.10.2022 Bull. № 28**(45) Date of publication: **08.07.2024 Bull. № 19**(85) Commencement of national phase: **05.04.2021**(86) PCT application:
EP 2019/073290 (31.08.2019)(87) PCT publication:
WO 2020/048895 (12.03.2020)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**EVANS, Rachel (GB),
COMBY, Steve (IR)**

(73) Proprietor(s):

**THE PROVOST, FELLOWS, FOUNDATION
SCHOLARS, AND THE OTHER MEMBERS
OF BOARD, OF THE COLLEGE OF THE
HOLY AND UNDIVIDED TRINITY OF
QUEEN ELIZABETH, NEAR DUBLIN (IE)**(54) **COLORIMETRIC SENSOR COMPOSITION AND USE THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a colorimetric sensor composition containing a first luminophore and a second luminophore, which are dispersed in a polymer matrix. Sensor contains: (i) first luminophore: platinum-5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)porphyrin (PtTFPP), second luminophore: 3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin (C6); (ii) first luminophore: platinum-5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)porphyrin (PtTFPP), second luminophore: 2,3,6,7-tetrahydro-9-trifluoromethyl-1H,5H-quinolysine(9,1-gh)coumarin (C153); (iii) first luminophore: platinum-

octaethylporphyrin (PtOEP), second luminophore: 2,3,6,7-tetrahydro-9-trifluoromethyl-1H,5H-quinolysine (9,1-gh)coumarin (C153); (iv) first luminophore: platinum-octaethylporphyrin (PtOEP), a second luminophore: 7-benzylamino-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole (BBD); (v) first luminophore: platinum-octaethylporphyrin (PtOEP), second luminophore: rhodamine 6G (R6G); (vi) first luminophore: ruthenium (II)-4,7-diphenyl-1,10'-phenanthroline [Ru(dpp)₃]²⁺, second luminophore: 3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin (C6); (vii) first luminophore: ruthenium (II)-4,7-diphenyl-1,10'-phenanthroline [Ru

(dpp)₃]²⁺, second luminophore: 2,3,6,7-tetrahydro-9-trifluoromethyl-1H,5H-quinolysine(9,1-gh)coumarin (C153); (viii) first luminophore is ruthenium (II)-4,7-diphenyl-1,10'-phenanthroline [Ru(dpp)₃]²⁺, second luminophore is rhodamine 6G (R6G); (ix) first luminophore: platinum-meso-tetraphenylporphyrin (PtTPP), second luminophore -3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin (C6); (x) first luminophore: platinum-meso-tetraphenylporphyrin (PtTPP), second luminophore: 2,3,6,7-tetrahydro-9-trifluoromethyl-1H,5H-quinolysine(9,1-gh)coumarin (C153); (xi) first luminophore platinum-meso-tetraphenylporphyrin (PtTPP), second luminophore: 7-benzylamino-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole (BBD); (xii) first luminophore: platinum-meso-tetraphenylporphyrin (PtTPP), second luminophore is rhodamine 6G (R6G); (xiii) first luminophore: palladium-5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)porphyrin (PdTFPP), second luminophore: 3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin (C6); (xiv) palladium-5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)

porphyrin (PdTFPP), second luminophore: 2,3,6,7-tetrahydro-9-trifluoromethyl-1H,5H-quinolysine(9,1-gh)coumarin (C153); (xv) first luminophore: 4,7-diphenyl-1,10'-phenanthroline ([Ru(dpp)₃]²⁺), second luminophore: 7-benzylamino-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole (BBD); (xvi) first luminophore: platinum-5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)porphyrin (PtTFPP), second luminophore: 7-benzylamino-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole (BBD); (xvii) first luminophore: palladium-5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)porphyrin (PdTFPP), second luminophore is 7-benzylamino-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole (BBD). Also disclosed is a method of determining content of oxygen in a gas medium, a multilayer film and a label and their production.

EFFECT: composition of the sensor provides a color change in the corresponding range of oxygen concentrations and enables to determine the oxygen concentration, in particular in controlled gaseous media containing oxygen, such as when packing food products.

12 cl, 3 dwg, 4 tbl, 10 ex

R U 2 8 2 2 4 8 2 C 2

R U 2 8 2 2 4 8 2 C 2

Область техники

Настоящее изобретение относится к составу колориметрического датчика на основе люминесценции, чернилам для печати, его содержащим, и способам их использования. Колориметрический датчик можно использовать для определения концентрации кислорода, в частности в регулируемых газовых средах, содержащих кислород, таких как при упаковывании пищевых продуктов, медицинских изделий и электронных компонентов. В вариантах осуществления изобретение также относится к многослойным пленкам, содержащим напечатанные колориметрические датчики, и способам их получения.

Уровень техники

Упаковывание в защитной газовой среде, как правило, включает в себя упаковывание в безгазовой (т.е. вакуумной) среде и в модифицированной газовой среде (МАР). Безгазовая среда создается путем вытеснения всего воздуха и, следовательно, кислорода из упаковки под вакуумом. Безгазовые среды предпочтительны для упаковки продуктов, подверженных окислительному разрушению, в том числе электронных компонентов, фармацевтических препаратов и продуктов питания. МАР создается путем изменения нормального газового состава воздуха (78% азота, 21% кислорода, 1% следовых газов) внутри упаковки. Эти процессы создают газовую среду, которая препятствует первичным процессам порчи пищевых продуктов, тем самым продлевая срок хранения продуктов и повышая качество и безопасность пищевых продуктов.

Кислород (O_2) и углекислый газ (CO_2) являются наиболее часто используемыми газами для МАР. Как правило, модифицированная газовая среда подбирается к подлежащему упаковке продукту, при этом фрукты и овощи, а также колбасные изделия обычно хранятся в газовой среде с низким содержанием кислорода (0-20%), а например сырое красное мясо и продукция из птицы хранятся в газовой среде с повышенным содержанием кислорода (20-80%). Парциальные давления этих газов (pCO_2 , pO_2) в свободном пространстве упаковки могут колебаться во времени и зависят от таких факторов, как тип продукта, микробная деятельность, условия хранения, а также упаковочный материал и целостность. Поскольку любые вытекания или повреждение упаковки ведут к нарушению модифицированной газовой среды и возврат к условиям окружающего воздуха, а неправильное наполнение газом может привести к созданию ненадлежащей газовой среды внутри упаковки, состав газа в свободном пространстве упаковки может служить полезным индикатором целостности упаковки и надежности процесса наполнения, а также свежести и безопасности упакованных пищевых продуктов.

Известны тонкопленочные кислородные датчики для оценки содержания кислорода при упаковывании пищевых продуктов. В этих известных датчиках реакция датчика обычно основана на изменении оптических свойств, таких как спектральная поглощательная способность или люминесценция, в зависимости от концентрации кислорода. Датчики на основе спектральной поглощательной способности обычно предпочтительны для этих применений, поскольку реакция датчика - обычно изменение цвета - позволяет проводить качественное, а иногда и полуколичественное определение содержания кислорода, не требующее дорогостоящих приборов для обнаружения или специальных знаний. Однако чувствительность датчиков на основе спектральной поглощательной способности низкая, и для полностью количественных измерений требуются внешние измерительные приборы. Датчики на основе спектральной поглощательной способности также необратимы и не могут давать реакцию в реальном

масштабе времени. Они также не могут обеспечить прямое измерение концентрации O_2 во время запечатывания упаковок и, следовательно, не могут использоваться для контроля качества в исходной точке выполнения работ по упаковке товаров.

5 Датчики на основе люминесценции являются альтернативой датчикам на основе спектральной поглотительной способности и предоставляют неразрушающие средства количественного обнаружения. Известны датчики на основе люминесценции, такие как те, что описаны в WO2004/077035 A1 и US2014/179019 A1. Однако, поскольку эти датчики регистрируют излучение со сдвигом фазы (на основе времени жизни или затухания) и/или интенсивность излучения, результирующая реакция датчика визуально не
10 воспринимается, а это означает, что требуется спектроскопическая аппаратура и соответствующий опыт для работы с этой аппаратурой. Эти факторы влекут за собой значительные затраты, делая такие известные методы неудобными для выхода на коммерческие масштабы.

15 Целью изобретения является устранение или смягчение одного или нескольких недостатков, связанных с предшествующим уровнем техники. В идеале было бы выгодно предоставить настраиваемый состав колориметрического датчика, который мог бы обеспечивать строго определенное изменение цвета в соответствующем диапазоне концентраций кислорода. Состав, который может быть предоставлен в виде чернил для печати на подложках, таких как пленки для многослойной упаковки, был бы
20 предпочтительным, особенно для индустрии упаковывания пищевых продуктов. Датчик, который можно было бы использовать с минимальным количеством внешних инструментов, и который мог бы обеспечить такие преимущества, как экономичное и/или неразрушающее определение концентрации кислорода на месте, был бы очень полезным. Наконец, высокопроизводительный способ, позволяющий определять
25 концентрацию кислорода в упакованных изделиях, таких как продукты питания, а также для проверки качества или в качестве индикатора целостности упаковки пищевых продуктов или их свежести, или безопасности, имел бы явное преимущество.

Сущность изобретения

30 В соответствии с настоящим изобретением предлагается состав колориметрического датчика кислорода, содержащий первый люминофор и второй люминофор, диспергированные в полимерной матрице, причем:

- (i) первым люминофором является платина-5,10,15,20-тетраakis (2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PtTFPP), а вторым люминофором является 3-(2-бензотиазолил)-7-(диэтиламино) кумарин (C6);
- 35 (ii) первым люминофором является платина-5,10,15,20-тетраakis(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PtTFPP), а вторым люминофором является 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1H,5H-хинолизин (9,1-gh) кумарин (C153);
- (iii) первым люминофором является платина-октаэтилпорфирин (PtOEP), а вторым люминофором является 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1H,5H-хинолизин (9,1-gh)
40 кумарин (C153);
- (iv) первым люминофором является платина-октаэтилпорфирин (PtOEP), а вторым люминофором является 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол (BBD);
- (v) первым люминофором является платина-октаэтилпорфирин (PtOEP), а вторым люминофором является родамин 6G (R6G);
- 45 (vi) первым люминофором является рутений (II)-4,7-дифенил-1,10'-фенантролин $[Ru(dpp)_3]^{2+}$, а вторым люминофором является 3-(2-бензотиазолил)-7-(диэтиламино) кумарин (C6);

(vii) первым люминофором является рутений (II)-4,7-дифенил-1,10'-фенантролин $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$, а вторым люминофором является 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин(9,1-gh) кумарин (С153);

(viii) первым люминофором является рутений (II)-4,7-дифенил-1,10'-фенантролин $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$, а вторым люминофором является родамин 6G (R6G);

(ix) первым люминофором является платина-мезо-тетрафенилпорфириин (PtTPP), а вторым люминофором является 3-(2-бензотиазолил)-7-(диэтиламино) кумарин (С6);

(x) первым люминофором является платина-мезо-тетрафенилпорфириин (PtTPP), а вторым люминофором является 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин (9,1-gh) кумарин (С153);

(xi) первым люминофором является платина-мезо-тетрафенилпорфириин (PtTPP), а вторым люминофором является 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол (ВВD);

(xii) первым люминофором является платина-мезо-тетрафенилпорфириин (PtTPP), а вторым люминофором является родамин 6G (R6G);

(xiii) первым люминофором является палладий-5,10,15,20-тетраakis(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфириин (PdTFPP), а вторым люминофором является 3-(2-бензотиазолил)-7-(диэтиламино) кумарин (С6);

(xiv) первым люминофором является палладий-5,10,15,20-тетраakis(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфириин (PdTFPP), а вторым люминофором является 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин (9,1-gh) кумарин (С153);

Или где первый люминофор выбирается из следующего: пирен, эритрозин В, рутений (II)-1,10-фенантролин $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$, осмий (II)-1,10-фенантролин $[\text{Os}(\text{phen})_3]^{2+}$, рутений

(II)-4,7-дифенил-1,10'-фенантролин $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$, осмий (II)-4,7-дифенил-1,10'-

фенантролин $[\text{Os}(\text{dpp})_3]^{2+}$, мезо-тетрафенилпорфириин (TPP), платина-мезо-тетрафенилпорфириин (PtTPP), платина-5,10,15,20-тетраakis(4-карбоксифенил)порфириин (PtTCPP), платина-5,10,15,20-тетраakis(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфириин (PtTFPP),

платина-копропорфириин (PtCP), платина-копропорфирина тетраэтиловый сложный эфир (PtCPTEE), платина-мезо-тетра (2,6-дихлорфенил)порфириин (PtTDCPP), платина-мезо-тетра (3,5-бис (трифторметил) фенил)порфириин (PtTFMPP), платина-мезо-тетраakis (4-N- метилпиридил)порфириин (PtTMPyP⁴⁺), палладий-мезо-тетрафенилтетрабензопорфириин (PdTTBP), палладий-5,10,15,20-тетраakis(4-карбоксифенил)порфириин (PdTCPP), палладий-мезо-тетрафенилпорфириин (PdTPP), 5,10,15,20-тетраakis(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфириин (PdTFPP)];

Или второй люминофор выбирают из акрифлавина, профлавина, родамина 110, родамина зеленого (5(6)-карбоксихородамина 110), 5- карбоксихлоресцеина, эозина Y, 8-(фениламино-1- нафталинсульфонової кислоти (1,8-ANS), N-(5-аминопентил)-5-(диметиламино) нафталин-1-сульфонамид (дансилкадаверин); 2,3,5,6-1Н,4Н-тетрагидро-9- карбэтоксихинолизин-[9,9а,1-gh]кумарин (более известный как кумарин 314), 10-Ацетил-2,3,6,7-тетрагидро-1Н,5Н,11Н-пирано [2,3-f]пиридо[3,2,1-ij]хинолин-11-он (более известный как кумарин 334), 11-оксо-2,3,6,7-тетрагидро-1Н,5Н,11Н- пирано [2,3-f]пиридо [3,2,1-ij]хинолин-10-карбоновая кислота (более известная как кумарин 343), сульфат хинина, 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол (ВВD) и 7-фтор-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол.

В другом аспекте настоящего изобретения предоставляется способ определения содержания кислорода в газовой среде, при этом способ включает в себя воздействие

газовой среды на состав колориметрического датчика кислорода, описанного выше; воздействие источника УФ/УФ излучения видимой области спектра на состав; и наблюдение за цветом состава.

Газовая среда может быть газовой средой упаковки пищевых продуктов.

5 Альтернативно, газовая среда может быть любой средой, причем предпочтительными являются вакуумная среда или среда с регулируемой концентрацией кислорода; такой как при упаковке фармацевтических препаратов, одноразовых медицинских изделий или электронных компонентов; или при упаковывании или хранении в зонах сохранения/консервации (например, произведений искусства, предметов старины и т. д.).

10 В дополнительном аспекте настоящего изобретения предлагается способ изготовления многослойной пленки или этикетки, содержащей колориметрический датчик кислорода, при этом способ включает в себя печать описанным выше составом на пленке подложки. Изобретение также относится к многослойной пленке или этикетке, содержащей напечатанный колориметрический датчик кислорода, и к использованию таких

15 многослойных пленок и этикеток при применениях для упаковки.

Различные дополнительные признаки и аспекты изобретения определены в формуле изобретения.

Краткое описание чертежей

20 Варианты осуществления настоящего изобретения теперь будут описаны только в качестве примера со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых одинаковые части снабжены соответствующими ссылочными позициями, где:

На Фиг. 1 показан способ изготовления многослойной покрывной пленки, содержащей встроенный колориметрический датчик кислорода.

25 На Фиг. 2 показана цветовая реакция составов датчика для (i) PtTFPP:C6 (1:1); (ii) PtTFPP:BBD (1:3); (iii) PtOEP:C153 (1:1); (iv) PtOEP:C153 (1,25:1), (v) PtOEP:BBD (1:3); (vi) [Ru(dpp)₃]²⁺:C153 (1:1); (vii) [Ru(dpp)₃]²⁺:BBD (1:3); и (viii) PtOEP:C6:[Ru(bpy)₃]²⁺ (1:3:6).

30 На Фиг. 3 показана цветовая реакция состава PtOEP:C153 (1:1) датчика в исследовании упаковки по технологии MAP сырой говядины.

Подробное описание

Настоящее изобретение относится к составу колориметрического датчика кислорода, содержащему первый люминофор и второй люминофор, диспергированные в полимерной матрице, причем:

35 (i) первым люминофором является платина-5,10,15,20-тетраakis(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PtTFPP), а вторым люминофором является 3-(2-бензотиазолил)-7-(диэтиламино) кумарин (C6);

40 (ii) первым люминофором является платина-5,10,15,20-тетраakis(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PtTFPP), а вторым люминофором является 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1H,5H-хинолизин(9,1-gh) кумарин (C153);

(iii) первым люминофором является платина-октаэтилпорфирин (PtOEP), а вторым люминофором является 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1H,5H-хинолизин(9,1-gh) кумарин (C153);

45 (iv) первым люминофором является платина-октаэтилпорфирин (PtOEP), а вторым люминофором является 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол (BBD);

(v) первым люминофором является платина-октаэтилпорфирин (PtOEP), а вторым люминофором является родамин 6G (R6G);

(vi) первым люминофором является рутений (II)-4,7-дифенил-1,10'-фенантролин [Ru

(dpp)₃]²⁺, а вторым люминофором является 3-(2-бензотиазолил)-7-(диэтиламино) кумарин (С6);

(vii) первым люминофором является рутений (II)-4,7-дифенил-1,10'-фенантролин [Ru (dpp)₃]²⁺, а вторым люминофором является 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин(9,1-gh) кумарин (С153);

(viii) первым люминофором является рутений (II)-4,7-дифенил-1,10'-фенантролин [Ru (dpp)₃]²⁺, а вторым люминофором является родамин 6G (R6G);

(ix) первым люминофором является платина-мезо-тетрафенилпорфирин (PtTPP), а вторым люминофором является 3-(2-бензотиазолил)-7-(диэтиламино) кумарин (С6);

(x) первым люминофором является платина-мезо-тетрафенилпорфирин (PtTPP), а вторым люминофором является 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин (9,1-gh) кумарин (С153);

(xi) первым люминофором является платина-мезо-тетрафенилпорфирин (PtTPP), а вторым люминофором является 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол (ВВД);

(xii) первым люминофором является платина-мезо-тетрафенилпорфирин (PtTPP), а вторым люминофором является родамин 6G (R6G);

(xiii) первым люминофором является палладий-5,10,15,20-тетраakis(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PdTFPP), а вторым люминофором является 3-(2-бензотиазолил)-7-(диэтиламино) кумарин (С6);

(xiv) первым люминофором является палладий-5,10,15,20-тетраakis(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PdTFPP), а вторым люминофором является 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин(9,1-gh) кумарин (С153);

Или, где первый люминофор выбирается из следующего: пирен, эритрозин В; рутений (II)-1,10-фенантролин ([Ru(phen)₃]²⁺), осмий (II)-1,10-фенантролин ([Os(phen)₃]²⁺), рутений (II)-4,7-дифенил-1,10'-фенантролин ([Ru(dpp)₃]²⁺), осмий (II)-4,7-дифенил-1,10'-

фенантролин ([Os(dpp)₃]²⁺), мезо-тетрафенилпорфирин (TPP), платина-мезо-тетрафенилпорфирин (PtTPP), платина 5,10,15,20-тетраakis(4-карбокисфенил)порфирин (PtTCPP), платина-5,10,15,20-тетраakis(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PtTFPP), платина-копропорфирин (PtCP), платина-копропорфрина тетраэтиловый сложный эфир) (PtCPTEE), платина-мезо-тетра (2,6-дихлорфенил)порфирин (PtTDCPP), платина-мезо-тетра (3,5-бис (трифторметил) фенил)порфирин (PtTFMPP), платина мезо-тетраakis (4-N-метилпиридил)порфирин (PtTMPyP⁴⁺), палладий-мезо-тетрафенилтетрабензопорфирин (PdTTBP), палладий-5,10,15,20-тетраakis(4-карбокисфенил)порфирин (PdTCPP), палладий-мезо-тетрафенилпорфирин (PdTPP), палладий-5,10,15,20-тетраakis(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PdTFPP)];

Или второй люминофор выбирается из акрифлавина (3,6-диамино -10-метилакридиния хлорид 3,6-акридиндиамин (1:1:1), профлавина (3,6- акридиндиамин), родамина 110 (3,6-диамино-9-(2-карбокисфенил)ксантений хлорид), родамина зеленого (5(6)-карбокисродамин 110), 5- карбокисфлуоресцеина, эозина Y, 8-(фениламино-1-нафталинсульфоновой кислоты (1,8-ANS), N-(5-аминопентил)-5-(диметиламино) нафталин-1-сульфонамид (дансилкадаверин); 2,3,5,6-1Н,4Н- тетрагидро-9-карбэтоксихинолизин-[9,9а,1-gh]кумарин (более известный как кумарин 314), 10-Ацетил-2,3,6,7-тетрагидро-1Н,5Н,11Н-пирано [2,3-f]пиридо[3,2,1-ij]хинолин-11-он (более известный как кумарин 334), 11-оксо-2,3,6,7-тетрагидро-1Н,5Н,11Н- пирано [2,3-f]пиридо [3,2,1-ij]хинолин-10-карбоновая кислота (более известная как кумарин 343), сульфат

хинина, 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазола (BBD) и 7-фтор-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазола.

На всем протяжении данного описания, термин «люмофор» используется как синоним «люминофора» для обозначения химического вещества, которое спонтанно излучает свет при излучательной релаксации (люминесценции) из возбужденного электронного состояния с более высокой энергией (нестабильное) в основное состояние с самой низкой энергией (стабильное). Электронное состояние с более высокой энергией формируется, когда люминофор поглощает излучение, которое обычно, но не всегда, имеет энергию, большую, чем у излучаемого затем света. Состав колориметрического датчика чувствителен к кислороду, то есть демонстрирует наблюдаемое изменение цвета в ответ на изменение концентрации кислорода в газовой среде или ближайшей окружающей среде, воздействию которой он подвергается.

Состав колориметрического датчика основывается на люминесценции. Изменение цвета возникает благодаря избирательному гашению света, излучаемого, по меньшей мере, одним из люминофоров в составе. Изменение цвета видно невооруженным глазом только при воздействии УФ-излучения на состав. Это может иметь преимущества с точки зрения контроля потребительских товаров, поскольку датчики при желании могут быть скрыты от общего обзора.

Состав колориметрического датчика - это состав датчика кислорода. На всем протяжении данного описания «датчик кислорода» означает датчик с одним параметром, чувствительным к кислороду как аналиту.

Первым люмофором (люминофором) является люминофор, чувствительный к кислороду, т.е. его излучение гасится, преимущественно значительно, в присутствии кислорода. Излучение первого люминофора нечувствительно к pH и температуре. Подходящие чувствительные к кислороду люминофоры для применения в качестве первого люминофора в настоящем изобретении содержат платину-октаэтилпорфирин (PtOEP), рутений (II)-4,7-дифенил-1,10'-фенантролин ($[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$), платину-мезо-тетрафенилпорфирин (PtTPP), пирен, эритрозин В; рутений (II)-1,10-фенантролин ($[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$), осмий (II)-1,10-фенантролин ($[\text{Os}(\text{phen})_3]^{2+}$), рутений (II)-4,7-дифенил-1,10'-фенантролин ($[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$), комплекс осмия (II) и 4,7-дифенил-1,10'-фенантролина ($[\text{Os}(\text{dpp})_3]^{2+}$), мезо-тетрафенилпорфирин (TPP), платину-мезо-тетрафенилпорфирин (PtTPP), платину-5,10,15,20-тетраakis(4-карбоксифенил)порфирин (PtTCPP), платину-5,10,15,20-тетраakis(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PtTFPP), платину-копропорфирин (PtCP), платина-копропорфирин тетраэтиловый сложный эфир (PtCPTEE), платина-мезо-тетра (2,6-дихлорфенил)порфирин (PtTDCPP), платина мезо-тетра (3,5-бис (трифторметил) фенил)-порфирин (PtTFMPP), платина мезо-тетраakis(4-N-метилпиридил) порфирин (PtTMPyP⁴⁺), палладий-мезо-тетрафенилтетрабензопорфирин (PdTPTBP), палладий-5,10,15,20-тетраakis(4-карбоксифенил)порфирин (PdTCPP), и палладий-мезо-тетрафенилпорфирин (PdTPP).

В одном из вариантов осуществления, первый люминофор выбирается из следующего: PtOEP, $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$, PtTPP, рутений (II) 2,2'- бипиридин ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$), PtTFPP и PdTFPP.

Второй люминофор является нечувствительным к кислороду люминофором, т.е. его излучение не гасится существенно в присутствии кислорода. Второй люминофор обычно поглощает УФ и/или УФ-излучение в видимой области спектра главным образом в той же области спектра, что и первый люминофор. Это выгодно, поскольку позволяет

использовать один источник возбуждения. Однако, если первый и второй люминофоры не поглощают главным образом в одной и той области спектра, можно использовать несколько источников возбуждения. Второй люминофор излучает по существу в другой, чем первый люминофор, области спектра. Под «главным образом» подразумевается, что максимальное излучение каждого люминофора должно отличаться, по меньшей мере, на ~ 20 нм, чтобы можно было наблюдать изменение цвета. Излучение второго люминофора также нечувствительно к pH и температуре.

В одном из вариантов осуществления второй люминофор выбирается из кумарина 6, кумарина 153, родамина 6G, 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазола (BBD), и сульфата хинина.

Состав датчика меняет цвет в ответ на изменение концентрации кислорода в газовой среде или ближайшей окружающей среде, воздействию которой он подвергается, из-за избирательного и количественного снижения (гашения) люминесценции чувствительного к кислороду люминофора. Преимущественно изменение цвета является обратимым, позволяя изменениям цвета происходить в прямом и обратном направлениях диапазона чувствительности в соответствии с увеличением или уменьшением локальной концентрации кислорода. Это служит основанием для широкой применимости состава датчика в коммерческих применениях.

В вариантах осуществления изобретения первым люминофором является люминофор с красным излучением, а вторым люминофором является люминофор с синим, зеленым или оранжевым излучением. Подходящие примеры включают в себя: PtTFPP (излучающий красный) в качестве первого люминофора и кумарин 6 (излучающий зеленый) в качестве второго люминофора; PtTFPP (излучающий красный) в качестве первого люминофора и 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1H,5H-хинолизин(9,1-gh) кумарин (кумарин 153, C153) (излучающий синий/зеленый) в качестве второго люминофора; PtOEP (излучающий красный) в качестве первого люминофора и 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1H,5H-хинолизин(9,1-gh) кумарин (кумарин 153, C153) (излучающий синий/зеленый) в качестве второго люминофора; PtOEP (излучающий красный) в качестве первого люминофора и 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол (BBD) (излучающий зеленый) в качестве второго люминофора; PtOEP (излучающий красный) в качестве первого люминофора и родамин 6G (излучающий оранжевый) в качестве второго люминофора; $[Ru(dpp)_3]^{2+}$ (излучающий оранжевый-красный) в качестве первого люминофора и кумарин 6 (излучающий зеленый) в качестве второго люминофора; $[Ru(dpp)_3]^{2+}$ (излучающий оранжевый-красный) в качестве первого люминофора и кумарин 153 (излучающий синий/зеленый) в качестве второго люминофора; $[Ru(dpp)_3]^{2+}$ (излучающий оранжевый-красный) в качестве первого люминофора и родамин 6G (излучающий оранжевый) в качестве второго люминофора; платина-мезо-тетрафенилпорфириин (PtTPP) (излучающий красный) в качестве первого люминофора и кумарин 6 (излучающий зеленый) в качестве второго люминофора; платина мезо-тетрафенилпорфириин (PtTPP) (излучающий красный) в качестве первого люминофора и кумарин 153 (излучающий синий/зеленый) в качестве второго люминофора; платина-мезо-тетрафенилпорфириин (PtTPP) (излучающий красный) в качестве первого люминофора и BBD (излучающий зеленый) в качестве второго люминофора; платина-мезо-тетрафенилпорфириин (PtTPP) (излучающий красный) в качестве первого люминофора и родамин 6G (излучающий оранжевый) в качестве второго люминофора; PdTFPP (излучающий красный) в качестве первого люминофора и кумарин 6 (излучающий зеленый) в качестве второго люминофора; PdTFPP

(излучающий красный) в качестве первого люминофора и 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин(9,1-gh) кумарин (кумарин 153, С153) (излучающий синий/зеленый) в качестве второго люминофора; $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ (излучающий оранжевый-красный) в качестве первого люминофора и 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-дiazол (BBD) (излучающий зеленый) в качестве второго люминофора; PtTFPP (излучающий красный) в качестве первого люминофора и 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-дiazол (BBD) (излучающий зеленый) в качестве второго люминофора; PdTFPP (излучающий красный) в качестве первого люминофора и 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-дiazол (BBD) (излучающий зеленый) в качестве второго люминофора.

В одном из вариантов осуществления изобретения первым люминофором является $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$, а вторым люминофором является С153. Когда первым люминофором является $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$, а вторым люминофором является С153, отношение первого люминофора (т.е. люминофора 1) ко второму люминофору, (т.е. люминофору 2) в определенных вариантах осуществления может составлять от 0,6:1 до 1:1.

В одном из вариантов осуществления изобретения первым люминофором (люминофором) является PtTFPP, а вторым люминофором является С6. Когда первым люминофором является PtTFPP, а вторым люминофором (люминофором) является С6, отношение первого люминофора (т.е. люминофора 1) ко второму люминофору, (т.е. люминофору 2) в определенных вариантах осуществления может составлять от 1:1 до 0,5:1.

Для отображения изменения цвета в интересующем диапазоне концентрации кислорода можно выбрать пару люминофоров (люминофоров), как более подробно изложено ниже. Это позволяет настроить колориметрический датчик в соответствии с нужным применением.

Излучение каждого из люминофоров обычно нечувствительно к рН и температуре, что позволяет применять состав датчика непосредственно в самых разных средах и гарантирует, что колориметрическое изменение напрямую связано с изменением концентрации кислорода.

Первый люминофор (люминофор) и второй люминофор (люминофор) входят в состав полимерной матрицы в определенном стехиометрическом соотношении. В одном из вариантов осуществления соотношение люминофор 1: люминофор 2 составляет от 1:4 до 2:1.

В одном из вариантов осуществления изобретения состав дополнительно содержит третий люминофор (люминофор). Включение в состав третьего люминофора позволяет дополнительно настраивать спектральную чувствительность. Например, когда состав датчика содержит два люминофора с частично перекрывающимися излучениями в одной и той же области, цвет излучения может поддерживаться в более широком диапазоне концентраций O_2 , что означает, что изменение цвета проявляется только в более узких диапазонах концентраций O_2 . Это позволяет более конкретно нацеливать датчик на интересующие диапазоны концентраций O_2 .

Включение в состав третьего (или дополнительного) люминофора также может позволить люминофору действовать светособирающее, т.е. сильно поглощать УФ и/или УФ-излучение в видимой области спектра, а затем передавать избыточную энергию излучательным или неизлучательным образом в направлении одного или обоих других люминофоров.

В одном из вариантов осуществления, в котором третий люминофор включен в

состав датчика, стехиометрическое соотношение люминофор 1: люминофор 2: люминофор 3 может находиться в диапазоне от 1:2-3:6-20.

В колориметрическом составе по изобретению, по меньшей мере, два люминофора диспергированы в полимерной матрице. В колориметрическом составе по изобретению люминофоры диспергированы непосредственно в полимерной матрице и не инкапсулируются или иным образом не встраиваются (например, в гель) перед диспергированием в полимерную матрицу. Люминофоры не встраиваются в поверхность микрогранул. Люминофоры не встраиваются в мезопористые структуры. Таким образом, при встраивании, например, в этикетку датчика или многослойную пленку люминофоры диспергируются в одном слое люминофор содержащего полимера. Преимущественно эта конфигурация устраняет проблемы с невозпроизводимостью, связанные с получением многослойных покрытий, в которых люминофоры диспергированы в отдельных полимерных слоях, которые могут возникать из-за ряда факторов, таких как гашение излучения, перенос энергии и повторное растворение ранее отлитых слоев. Таким образом, предпочтительно, чтобы, по меньшей мере, два люминофора были однородно диспергированы в полимерной матрице.

Полимер можно выбрать из полистиролов, поливинилов, полиамидов, полиуретанов, акрилатов, шеллака, канифоли, сложных эфиров канифоли, целлюлозы и производных целлюлозы; и их смесей.

Полимер может быть, например, полимером или полимерами на основе целлюлозы. Подходящие полимеры на основе целлюлозы включают в качестве неограничивающих примеров этил целлюлозу (ЕС), целлюлозу ацетат (СА), целлюлозу ацетат пропионат (САР), целлюлозу ацетат бутират (СAB), нитроцеллюлозу (НС), гидроксипропил целлюлозу (НРС), гидроксипропил метил целлюлозу (НРМС) или карбоксиметил целлюлозу (СМС).

В одном из вариантов осуществления полимер представляет собой один или несколько из следующего: ЕС, САР или СAB.

Колориметрический состав может быть в форме чернил, в частности чернил для печати.

На всем протяжении данного описания термин «чернила» означает текучую среду или вязкое вещество, которым можно печатать с использованием подходящей технологии печати. Подходящие технологии печати включают в себя, например, струйную печать, такую как струйная пьезоэлектрическая или термоструйная печать, флексографическая печать, глубокая печать, офсетная литография, трафаретная печать и высокая печать. В одном из вариантов осуществления печать выполняется посредством струйной печати, флексографической печати или глубокой печати.

Чернила могут состоять из первого люминофора (люминофора) и второго люминофора (люминофора), диспергированных в полимерной матрице, необязательно вместе с любыми растворителями, используемыми в процессе изготовления. Альтернативно, чернила могут содержать дополнительные люминофоры и/или дополнительные компоненты. Таким образом, полимер и любые растворители действуют как носители для люминофоров, облегчая печать.

Состав чернил может дополнительно содержать одну или несколько добавок для печати. Такие добавки включают в себя, например, реологические модификаторы, дисперсанты, смачивающие реагенты, пластификаторы и т.д., которые хорошо известны специалисту в данной области.

Реологические свойства чернил можно регулировать для обеспечения совместимости с применяемым процессом печати, т.е. для обеспечения высокой производительности

печати и минимизации расплывания чернил, а в случае струйной печати - для минимизации засорения сопел. Для флексографической и глубокой печати обычно обеспечивается вязкость чернил в диапазоне от 20 до 80 МПа·с, тогда как для струйной печати обычно обеспечивается вязкость чернил в диапазоне от 2 до 10 МПа·с. Другие свойства состава чернил можно регулировать так, чтобы получить составы,

показывающие числа Рейнольдса (Re), Вебера (We) и Онезорге ($Oh = We^{1/2}/Re$), которые находятся в подходящем диапазоне для обеспечения идеального состава капель и непрерывного распыления ($50 \leq Re \leq 500$; $20 \leq We \leq 300$; $0,1 \leq Oh \leq 1$) и для предотвращения засорения сопла и эффекта «образования пленки», каждое из этих явлений приводит к некачественной печати и/или прерыванию струи.

Изобретение также относится к способу определения содержания кислорода в газовой среде. Этот способ включает в себя этапы воздействия на состав колориметрического датчика, описанный выше, в газовой среде; применение источника УФ излучения или УФ-излучения видимой области спектра к составу; и наблюдение за цветом состава.

Специалисту в общем понятно, что УФ-область составляет от 190 до 400 нм, а видимая область - от 400 до 700 нм.

В одном из вариантов осуществления длина волны возбуждения составляет от 340 нм до 465 нм.

Преимущественно изменение цвета видно невооруженным глазом только при воздействии источника УФ/УФ-видимой области спектра на состав. Это означает, что состав датчика можно скрыть, например, в упаковке пищевых продуктов, что может быть полезно при поставке потребительских товаров.

Еще одно преимущество заключается в том, что изменение цвета происходит очень быстро и обычно в течение нескольких секунд после воздействия при МАР. Это позволяет использовать состав датчика для контроля в реальном времени.

Для определения содержания кислорода цвет состава можно сравнить эталонным цветом. Например, цвет состава можно визуально наблюдать и сравнивать с калиброванной цветовой картой для конкретного состава датчика, которая может дать быстрый полуколичественный ответ о концентрации кислорода в газовой среде.

Альтернативно, полностью количественный анализ может быть проведен с помощью флуоресцентной спектроскопии.

Изобретение также относится к автоматизированным способам оценки концентрации кислорода в газовой среде с использованием состава датчика, описанного выше.

Например, в одном из вариантов осуществления изобретения для получения цифрового изображения цветового признака состава датчика можно использовать камеру. Затем цифровое изображение может быть обработано, а цвет преобразован в числовое значение, которое можно автоматически сопоставить с предварительно откалиброванной цветовой картой, чтобы получить значение содержания кислорода.

Программное обеспечение может быть разработано для определения местоположения датчика (например, на упаковке изделия или пищевого продукта), а также для выявления и устранения оптических отклонений (например, отражения, рассеяния и т.д.) в изображении до обработки изображения, посредством сопоставления с файлом эмпирической калибровки для конкретного состава датчика и присвоения ему процентного содержания кислорода. Такой подход может обеспечить высокую производительность и удаленный анализ в реальном времени нескольких образцов, например, каждого упакованного продукта на сборочной линии. Затем процентное содержание кислорода, определенное в соответствии с этим подходом, можно использовать для исключения упаковок, которые не подпадают под предписанные

требования. Например, сборочная линия может включать в себя связанный механизм отбраковки, который может удалять такие исключенные упаковки с линии, тем самым предотвращая движение этих продуктов вниз по цепочке поставок.

Преимущественно состав датчика по настоящему изобретению позволяет визуально
5 наблюдать изменение цвета, т.е. изменение цвета видно невооруженным глазом после воздействия УФ/УФ-излучения в видимой области спектра. Это устраняет необходимость в дорогостоящем внешнем оборудовании для обнаружения (например, спектрометре), а также позволяет выполнять обнаружение неспециалистом (т.е. не требуются
10 специальные технические навыки). Еще одним преимуществом является то, что обнаружение может выполняться с использованием стандартных систем технического зрения. Во многих случаях они уже присутствуют на производственных линиях, например, для использования при проверке этикеток, проверке на повреждения, цвета продукта и т.д., что позволяет избежать в этих случаях необходимости устанавливать
15 дорогостоящие системы обнаружения. Сравнение цвета с базой данных калибровочных кривых или цветовых карт, характерных для используемой пары люминофоров (или трех люминофоров и т.д.) позволяет произвести количественное определение.

Однако при необходимости изменение цвета можно отслеживать с помощью спектрометрии и проводить полный количественный анализ. Варианты осуществления изобретения также относятся к электронным средствам обнаружения изменения цвета,
20 то есть с помощью программного обеспечения, которое можно закодировать в «приложение» и которое может обнаруживать цвет газовой среды и сравнивать его с заранее подготовленной базой данных, для получения результата в отношении свежести или безопасности упакованного предмета или целостности упаковки. Такой результат может быть двояким (т.е. свежий=да/нет; безопасный=да/нет) или это может быть
25 количественное значение, указывающее степень свежести упакованного продукта (например, чтобы указать продавцу, что «содержать запасы как обычно», «снизить цену», «выбросить товар» и т. д.).

Как указано выше, датчик особенно подходит для использования в случае газовых сред для упаковки пищевых продуктов, хотя специально он этим не ограничен, и ему
30 можно найти применение в других областях, в которых контролируется концентрация кислорода, как например, при хранении фармацевтической продукции, упаковке одноразовых стерильных медицинских изделий, произведений искусства и культурных ценностей или упаковке электронных компонентов. Для всех этих применений может быть предпочтительна (т.е. 0% O₂) бескислородная или среда с регулируемой
35 концентрацией кислорода. Кроме того, составы колориметрических датчиков на основе люминесценции по могут найти применение при контроле продуктов, относящихся к поставкам газа, например, баллонам с предварительно смешанным газом, где требуется регулируемая концентрация кислорода (~0-100%).

Как указано выше, колориметрический датчик может быть настроен на интересующее
40 применение т.е. управляя выбором люминофора(люминофора) можно получить колориметрический отклик в пределах интересующих диапазонов концентраций O₂. В одном из вариантов осуществления состав колориметрического датчика задается так, чтобы обеспечить изменение цвета в диапазоне концентраций O₂ от 0 до 20% (применимо
45 к фруктам, овощам и чувствительным к кислороду продуктам питания, таким как вареное мясо, орехи, рыба и сыр) или от 20 до 80% (применимо к мясным продуктам и другим продуктам питания, требующим высокого содержания O₂ в MAP). Другие определенные диапазоны концентраций можно подобрать в зависимости от

интересующей области применения.

Согласно одному из аспектов изобретения предлагается способ изготовления многослойной пленки или этикетки, содержащей колориметрический датчик, причем способ включает в себя печать составом датчика на пленке подложки. В одном из вариантов осуществления пленка подложки является полимерной пленкой подложки.

Пленка подложки сама может быть многослойной пленкой и может состоять из множества слоев или может быть однослойной пленкой, на которой печатается состав датчика для формирования многослойной или однослойной пленки с отпечатанным датчиком.

Чтобы улучшить смачивающую способность чернил датчика на пленке перед печатью можно провести поверхностную обработку полимерной подложки. Такие этапы поверхностной обработки включают в себя, например, обработку коронным разрядом, активацию пламенем, обработку кислородной плазмой низкого давления, лазерным лучом, сфокусированным ионным пучком или электронным пучком, а также химическую обработку посредством нанесения органического или неорганического покрытия.

Внедрение состава чернил датчика в упаковочный материал является ключевым компонентом изобретения и позволяет размещать датчик в упаковке с регулируемой газовой средой для обнаружения/или контроля концентрации кислорода в регулируемой или модифицированной газовой среде. Таким образом, полимерная подложка должна быть совместима с обычными/имеющимися в продаже многослойными полимерными пленками, используемыми для герметизации лотков с пищевыми продуктами, упакованными по технологии MAP, или с покрытиями из пластиковой пленки, обычно применяемыми в лотках для пищевых продуктов в вакуумной упаковке или при упаковке электронных/медицинских изделий. Датчик может быть напечатан на любой стороне многослойной полимерной пленки или покрытия из пластиковой пленки.

Полимерная пленка подложки может быть слоем многослойной пленки. В одном из вариантов осуществления полимерная пленка подложки имеет высокую скорость пропускания O_2 . Подходящие примеры включают в качестве неограничивающих примеров, полиэтилен (PE), полипропилен (PP), полистирол (PS) и поликарбонат (PC).

Альтернативно, составом чернил датчика можно осуществить реверсивное печатание полимерной пленочной подложки, которая имеет низкую или очень низкую скорость пропускания O_2 . Подходящие полимерные пленочные подложки с низкой или очень низкой скоростью пропускания O_2 включают в себя полиамид (PA), который включает в себя тот же нейлон, литой нейлон и т.д., поливинилиденхлорид (PVDC), полиэфир (PET) и ориентированный полиэфир (ОРЕТ). Слой с низким или очень низким пропусканием O_2 может сохранять модифицированную газовую среду внутри упаковки.

После того, как полимерная пленка подложки с высокой скоростью пропускания O_2 была напечатана с помощью состава чернил датчика, напечатанная полимерная пленка подложки затем приклеивается к покрывной пленке, которая предпочтительно является газонепроницаемой пленкой, такой как PA или PET, так что чернила датчика задерживаются между полимерной пленкой подложки и покрывной пленкой.

Полимерную пленку подложки можно приклеить к покрывной пленке с помощью подходящего клея, такого как двухкомпонентный клей на акриловой основе или полиуретановый клей, который может приклеивать пластик с низкой поверхностной энергией, но, когда клей служит для склеивания поверхностей и совместим с пищевыми продуктами, он не имеет особых ограничений. Клей можно нанести по краям

ламинируемых слоев, чтобы закрепить его на месте, т.е., чтобы он не покрывал напечатанный датчик или большую часть поверхности раздела между слоем 1 и слоем 2. Альтернативно, клей можно нанести поперек слоя, то есть покрыть напечатанный датчик и полимерную пленку подложки. В этом случае клей должен быть

5 газопроницаемым.

По выбору, напечатанная полимерная пленка подложки может дополнительно удерживаться на месте или поддерживаться дополнительным полимерным слоем.

Подходящие коммерческие покрывные пленки, с которыми можно использовать этот способ включают в себя, например, пленки из полиамида (РА)/полиэтилена (РЕ), пленки из полиэфира (РЕТ)/полиэтилена (РЕ), пленки из полиэфира (ПЭТ)/

этиленвинилового спирта (ЕVОН)/полиэтилена (РЕ), пленки из полипропилена (РР)/этиленвинилового спирта (ЕVОН)/полиэтилена (РЕ) и пленки из полипропилена (РР)/полиамида (РА)/полиэтилена (РЕ).

Этот процесс схематически показан на Фиг. 1, на которой показана имеющаяся в

15 продаже газонепроницаемая покрывная пленка (1), к которой приложена напечатанная полимерная пленка (2) подложки, лицевой стороной внутрь, т.е. так, чтобы напечатанный датчик (2а) задержался между покрывной пленкой (1) и полимерной пленкой (2) подложки. В показанном варианте осуществления напечатанная полимерная пленка (2) подложки приклеивается к пленке (1) посредством слоя клея (3), нанесенного

20 по краям слоя.

Альтернативно, после того как полимерная пленка подложки (имеющая либо высокую, либо низкую скорость пропускания O_2) была напечатана посредством состава чернил датчика, напечатанная полимерная пленка подложки затем ламинируется вторым полимерным слоем, так что чернила датчика задерживаются между слоями.

25 Затем слоистую структуру можно при необходимости применить при упаковывании в модифицированной газовой среде, например, путем термосваривания. В одном из вариантов осуществления второй полимерный слой имеет дополнительные характеристики пропускания O_2 для напечатанной полимерной пленки подложки (т.е.

30 проницаемый для O_2 слой/полимер с высокой скоростью пропускания O_2 составляет пару с барьерным слоем для O_2 /низкой скоростью пропускания O_2 , и наоборот, если выполнялось реверсивное печатание). На месте, полимерный слой с высокой скоростью пропускания граничит с модифицированной газовой средой, причем газонепроницаемый слой действует как барьер, предотвращающий обмен O_2 между внутренней частью

35 упаковки (т.е. модифицированной газовой средой) и внешней средой (т.е. внешними условиями снаружи упаковки). Этап ламинирования может включать в себя нанесение тонкого слоя клея (на основе растворителя или без растворителя) на один из слоев, формирующих слоистый материал (в одном из вариантов осуществления слой без напечатанного датчика). Затем слоистый материал выдерживают при комнатной

40 температуре (~ 20°C) в течение 8-30 дней для полного отверждения клея. Обычно предпочтительным является диапазон от 14 до 21 дня, чтобы гарантировать полное отверждение и ограничить возможность миграции каких-либо компонентов клея или растворителей в пищевые продукты. В одном из вариантов осуществления время отверждения можно сократить, если слоистый материал находится в нагретой среде

45 (например, если слоистый материал хранится при температуре ~35-50°C, время отверждения можно сократить до диапазона от 5 до 7 дней).

Альтернативно, этап ламинирования может выполняться посредством применения тепловой обработки вместо или одновременно с использованием клея.

В одном из вариантов осуществления изобретения состав датчика печатается на газопроницаемой подложке, образуя этикетку. Этикетка может быть самоклеящейся или может быть прикреплена с помощью клея (например, к нижней стороне соответствующей покрывной пленки). Подложка может быть, например, прозрачной этикеткой из PE или PP.

В одном из вариантов осуществления изобретения этикетка, напечатанная с помощью состава датчика по изобретению, может быть заключена внутри упаковки продукта, например под коммерческую покрывную пленку, и приложена, например, с помощью промышленного аппликатора этикеток.

Изобретение также относится к слоистому материалу или многослойной пленке, изготовленной в соответствии с описанным выше способом, причем пленка содержит колориметрический датчик кислорода.

В одном из вариантов осуществления изобретение относится к многослойной пленке, содержащей колориметрический датчик кислорода как подробно описано выше.

Преимущественно состав датчика не виден невооруженным глазом при печати на многослойных пленках или этикетках. Это означает, что внедренные или встроенные датчики, используемые, например, для контроля целостности упаковки на сборочной линии, не видны потребителям.

Настоящее изобретение также относится к системе для контроля содержания кислорода в упаковке с регулируемой газовой средой. Система может содержать упаковочную пленку из слоистого материала или этикетку, содержащую колориметрический датчик кислорода, как подробно описано выше, источник УФ излучения или источник УФ излучения видимой области спектра и считыватель изображений.

Теперь изобретение будет описано со ссылкой на следующие примеры, которые предназначены только для иллюстрации.

Примеры

Пример 1. Приготовление составов датчика

1.1 Платина(II)-октаэтилпорфирин: 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин(9,1-gh) кумарин

PtOEP:C153 (1:1 стехиометрическое соотношение)

10 г сухого полимера этилцеллюлозы добавляли к смеси 80:20 (v/v) толуола:этанола (84,7 мл толуола; 21,2 мл этанола) и перемешивали в течение ночи для обеспечения полного растворения полимера. 36,90 мг платина(II)-октаэтилпорфирина (PtOEP, Люминофор 1) и 14,97 мг 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин(9,1-gh) кумарина (C153, Люминофор 2) затем последовательно добавляли к раствору в виде порошка и раствор перемешивали до тех пор, пока не достигалась полная гомогенизация и не наблюдалось осаждения люминофоров. Затем измеряли ответное изменение цвета состава датчика, как описано в Примере 2 ниже.

Хотя люминофоры были добавлены к раствору в виде сухого порошка в описанном выше протоколе, люминофоры альтернативно можно растворить в растворителе (тетрагидрофуране, толуоле или этаноле для PtOEP, $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, PtTFPP и PdTFPP, тетрагидрофуране или этаноле для C6, C153, R6G и BBD) перед добавлением к раствору полимера микропипеткой. В этом варианте осуществления высокие концентрации люминофора (>2 мМ) в растворах гарантируют, что не произойдет дальнейшего или минимального ($\leq 2\%$) разбавления раствора полимера. Этот способ приготовления подходит для составов с суммарной массой ≤ 20 г.

1.2. Дополнительные составы

Дополнительные составы, содержащие PtTFPP:C6 (1:1 стехиометрическое соотношение); PtTFPP:BBD (1:3 стехиометрическое соотношение); PtOEP:C153 (1,25:1 стехиометрическое соотношение); PtOEP:BBD (1:3 стехиометрическое соотношение); [Ru(dpp)₃]²⁺:C153 (1:1); [Ru(dpp)₃]²⁺:BBD (1:3 стехиометрическое соотношение); PdTFPP: BBD (1:1 стехиометрическое соотношение); PtTPP:C6 (1:1 стехиометрическое соотношение) и PtOEP:R6G (1:1) были приготовлены с использованием методологии, описанной в Примере 1.1. Кроме того, состав, содержащий два чувствительных к кислороду люминофора, излучающих красный цвет, PtOEP и рутений(II)-2,2'- бипиридиновый комплекс [Ru(bpy)₃]²⁺; и один нечувствительный к кислороду люминофор, излучающий зеленый цвет, C6, был приготовлен в соответствии с процедурой, описанной выше, причем люминофоры были смешаны в соотношении 1: 3:6 (PtOEP:C6:[Ru(bpy)₃]²⁺).

1.3 Платина(II)-октаэтилпорфирин: 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин(9,1-gh) кумарин PtOEP: C153 (1:1 стехиометрическое соотношение) в ацетопропионате целлюлозы целлюлозы (САР) и в ацетобутирате целлюлозы (СAB)

Чтобы оценить влияние полимерной матрицы на реакцию датчика, состав датчика PtOEP:C153 (1:1) готовили в САР и в СAB, следуя процедуре, описанной в примере 1.1, с поправкой на 1 г полимера.

Пример 2. Измерение цветовой реакции

Цветовую реакцию состава датчика на изменение концентрации кислорода определяли следующим образом:

Датчики были приготовлены путем ротационного отложения различных составов на предварительно вырезанные предметные стекла. Измеренная толщина нанесенного слоя составляла от 1,1 до 1,6 мкм. Затем стекло с покрытием, представляющим собой датчик, помещали в одноразовую кювету или ячейку из поли(метилметакрилата) (PMMA) в регулируемую газовую среду. Держатель образца на основе тефлона использовался для удерживания стекла с покрытием, представляющим собой датчик, на пути возбуждающего света СИД 365 нм под фиксированным углом 45°, таким образом гарантируя, что положение образца было одинаковым для каждого измеряющего датчика. Изменение газовой среды в кювете достигалось путем смешивания газов O₂ и N₂ в требуемых соотношениях (0-100% O₂, что соответствует 100-0% N₂) с использованием управляемого компьютером газового смесителя. Два отверстия в верхней части держателя образца делали возможным приток и отток газовой смеси. Фотографии были сделаны с помощью компактной цифровой камеры с выдержкой 1-4 с, прикрепленного к штативу для устранения размытости.

Результаты этих измерений показаны на Фиг. 2, соответственно (i) PtTFPP:C6 (1:1); (ii) PtTFPP:BBD (1:3); (iii) PtOEP:C153 (1:1); (iv) PtOEP:C153 (1,25:1), (v) PtOEP:BBD (1:3), (vi) [Ru(dpp)₃]²⁺:C153 (1:1), (vii) [Ru(dpp)₃]²⁺:BBD (1:3); и (viii) PtOEP:C6:[Ru(bpy)₃]²⁺ (1: 3:6).

По этим результатам было определено, что первая пара люминофоров PtTFPP:C6 (1:1) дает изменение цвета с красновато-розового на зеленый в модифицированной газовой среде, содержащей 0-21% O₂ при комнатной температуре. Существенное изменение цвета от розовато-лилового до зеленого, видимое невооруженным глазом, наблюдалось между 2 и 10%, что идентифицирует этот конкретный датчик как кандидата для MAP свежих фруктов и овощей, которые обычно упаковываются в

модифицированных газовых средах с $\leq 5\% \text{ O}_2$.

Состав PtTFPP:BBD (1:3) датчика дает четырехступенчатое изменение цвета от красновато-оранжевого до желтого, от грушевого до зеленого в модифицированных газовых средах, содержащих 0-80% O_2 при комнатной температуре. Заметные изменения цвета, видимые невооруженным глазом, можно наблюдать при низком $p\text{O}_2$ (например, от 0 до 5% (от красновато-оранжевого до лососевого); и от 5 до 21% (от лососевого до грушево-зеленого), что делает эту конкретную комбинацию люминофоров подходящей в качестве показателей целостности упаковки при вакуумной упаковке продуктов (т.е. 0% O_2), а также свежих продуктов.

Состав PtOEP:C153 (1:1) датчика дает изменение цвета на красный-пурпурный-фиолетовый-синий в модифицированных газовых средах, содержащих 0-80% O_2 при комнатной температуре. Заметное изменение цвета с пурпурного на синий наблюдается между 20 и 80% O_2 . Этот диапазон кислорода имеет значение для MAP таких продуктов, как сырое мясо (например, говядина), которое упаковано в богатой O_2 газовой среде (70-80% O_2), чтобы сохранить свой аппетитный цвет для потребителей.

Состав PtOEP:C153 (1,25:1) датчика демонстрирует изменение цвета: красный-пурпурный-синий при 20, 40 и 80% O_2 . Этот состав имеет преимущество из-за своей быстрой реакции, что позволяет визуальным образом обнаруживать потенциальные вытекания при MAP за более короткий период времени по сравнению с другими составами.

Состав PtOEP:BBD (1:3) датчика показывает изменение цвета от красного до оранжевого в диапазоне 0-10% O_2 , прежде чем пожелтеть при уровне (21% O_2) в газовой среде и затем позеленеть при более высоком $p\text{O}_2$ ($> 21\%$). Этот диапазон содержания кислорода имеет значение при контроле целостности свежих продуктов или чувствительных к кислороду пищевых продуктов при MAP, таких как колбасные изделия.

Состав PtOEP:C6:[Ru(bpy) $_3$] $^{2+}$ (1:3:6) датчика дает изменение цвета: красный-оранжевый-бледно желто-зеленый в модифицированной газовой среде, содержащей 0-80% O_2 при комнатной температуре. Значительное изменение цвета с красного на оранжевый, видимое невооруженным глазом, можно наблюдать между 0 и 5% O_2 , прежде чем снова изменить цвет на бледно-желтый с некоторым оттенком зеленого при 21% O_2 . Затем изменение цвета завершается увеличением уровня кислорода до 80%, при этом датчик становится зеленым. Диапазон изменений цвета, возможно, определяет этот конкретный состав датчика как потенциального кандидата для MAP пищевых продуктов, упакованных в газовой среде без или с низким содержанием O_2 , а также для MAP пищевых продуктов, где требуется высокий уровень O_2 внутри упаковки, таких как свежие сырые мясные продукты.

Состав [Ru(dpp) $_3$] $^{2+}$:C153 (1:1) датчика дает изменение цвета от бледно-оранжевого до голубовато-серого в модифицированных газовых средах, содержащих 0-80% O_2 при комнатной температуре. Более низкую чувствительность [Ru(dpp) $_3$] $^{2+}$ к кислороду можно использовать для приготовления составов, подходящих для MAP пищевых продуктов, для которых требуются высокие уровни O_2 в упаковке, например, для свежих сырых мясных продуктов.

Состав $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$: BBD (1:3) датчика дает изменение цвета от ярко-оранжевого до желтого в диапазоне 0-21% O_2 . При более высоком $p\text{O}_2$, цвет меняется на бледно-зеленовато-желтый. Этот диапазон содержания кислорода имеет значение при контроле целостности при вакуумной упаковке продуктов (0-20% O_2) или чувствительных к кислороду пищевых продуктов при MAP.

Состав PdTFPP:BBD (1:1) датчика показывает изменение цвета от слабого красного до бледно-желтого. Несмотря на относительно низкую яркость изменения цвета, состав очень чувствителен к кислороду и реагирует на содержание кислорода всего лишь 1-2%. Высокая чувствительность особенно подходит как для чувствительных к кислороду продуктов, упакованных в вакууме, так и для пищевых продуктов при MAP, таких как вареное мясо.

Состав PtTPP:C6 (1:1) датчика показывает изменение цвета от ярко-оранжевого до зеленого в диапазоне 0-20% O_2 . Трехцветный переход от оранжевого к желтому и зеленому в этом конкретном диапазоне содержания кислорода имеет значение при контроле целостности при вакуумной упаковке продуктов (0 до 20% O_2), чувствительных к кислороду пищевых продуктов при MAP, а также MAP свежих продуктов.

Состав PtOEP:R6G (1:1) датчика показывает изменение цвета от ярко-красного до темно-оранжевого в диапазоне 0-20% O_2 , прежде чем оранжевый цвет станет бледнее. Этот диапазон содержания кислорода имеет значение при контроле целостности при вакуумной упаковке продуктов (0-20% O_2) или чувствительных к кислороду пищевых продуктов при MAP.

Состав PtOEP:C153 (1:1) CAP датчика дает изменение цвета: красный-розовый-пурпурный-фиолетовый в модифицированных газовых средах, содержащих 0-80% O_2 при комнатной температуре, и состав PtOEP:C153 (1:1) CAB датчика дает изменение цвета: розовый-пурпурный-фиолетовый-бирюзовый при тех же условиях (не показаны). Заметное изменение цвета наблюдается между 20 и 80% O_2 для обоих составов. Эти результаты приведены в Таблице 1 ниже.

Таблица 1. Концентрации O_2 , при которых наблюдается изменение цвета

Люминофор 1 (L1)	Люминофор 2 (L2)	Люминофор 3 (L3)	Полимерная матрица	Отношение L1:L2:L3	Диапазон концентрации O_2 , где наблюдается видимое изменение цвета	Соответствующий пищевой сектор	Другие возможные области применения
PtTFPP	C6	н.п.	ЕС	1:1	0-20%	Фрукты, овощи и другие чувствительные к кислороду пищевые продукты (орехи, рыба, сыр), не требующие O_2 или требующие низкого содержания O_2 для MAP	Хранение фармацевтической продукции, упаковка одноразовых стерильных медицинских изделий, упаковывание электронных компонентов, все, требующее низкого содержания O_2 или его отсутствия
PtTFPP	BBD	н.п.	ЕС	1:3	0-20%	Мясные продукты (говядина, мясо птицы) или другие пищевые продукты, требующие упаковки с высоким содержанием O_2 при MAP	Баллоны с предварительно смешанным газом, терапия O_2 /уход за пациентами
PtOEP	C153	н.п.	ЕС	1:1	0-20%	Фрукты, овощи и другие чувствительные к кислороду пищевые продукты (орехи, рыба, сыр),	Хранение фармацевтической продукции, упаковка одноразовых стерильных медицинских изделий, упаковывание элек-

						не требующие O ₂ или требующие низкого содержания O ₂ для MAP	тронных компонентов, все, требующее низкого содержания O ₂ или его отсутствия	
5					20-80%	Мясные продукты (говядина, мясо птицы) или другие пищевые продукты, требующие упаковки с высоким содержанием O ₂ при MAP	Баллоны с предварительно смешанным газом, кислородотерапия /уход за пациентами	
10	PtOEP	C153	н.п.	ЕС	1.25:1	Фрукты, овощи и другие чувствительные к кислороду пищевые продукты (орехи, рыба, сыр), не требующие O ₂ или требующие низкого содержания O ₂ для MAP	Хранение фармацевтической продукции, упаковка одноразовых стерильных медицинских изделий, упаковывание электронных компонентов, все, требующее низкого содержания O ₂ или его отсутствия	
15					20-80%	Продукты (говядина, мясо птицы) или другие пищевые продукты, требующие упаковки с высоким содержанием O ₂ при MAP	Баллоны с предварительно смешанным газом, кислородотерапия /уход за пациентами	
20	PtOEP	BBD	н.п.	ЕС	1:3	Фрукты, овощи и другие чувствительные к кислороду пищевые продукты (орехи, рыба, сыр), не требующие O ₂ или требующие низкого содержания O ₂ для MAP	Хранение фармацевтической продукции, упаковка одноразовых стерильных медицинских изделий, упаковывание электронных компонентов, все, требующее низкого содержания O ₂ или его отсутствия	
25					20-80%	Продукты (говядина, мясо птицы) или другие пищевые продукты, требующие упаковки с высоким содержанием O ₂ при MAP	Баллоны с предварительно смешанным газом, кислородотерапия /уход за пациентами	
30	PtOEP	C6	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	ЕС	1:3:6	Фрукты, овощи и другие чувствительные к кислороду пищевые продукты (орехи, рыба, сыр), не требующие O ₂ или требующие низкого содержания O ₂ для MAP	Хранение фармацевтической продукции, упаковка одноразовых стерильных медицинских изделий, упаковывание электронных компонентов, все, требующее низкого содержания O ₂ или его отсутствия	
35					20-80%	Мясные продукты (говядина, мясо птицы) или другие пищевые продукты, требующие упаковки с высоким содержанием O ₂ при MAP	Баллоны с предварительно смешанным газом, кислородотерапия /уход за пациентами	
40	[Ru(dpp) ₃] ²⁺	C153	н.п.	ЕС	1:1	20-80%	Свежие мясные продукты (говядина, мясо птицы) или другие пищевые продукты, требующие упаковки с высоким содержанием O ₂ при MAP	Баллоны с предварительно смешанным газом, кислородотерапия /уход за пациентами
45	[Ru(dpp) ₃] ²⁺	BBD	н.п.	ЕС	1:3	20-80%	Мясные продукты (говядина, мясо птицы) или другие пищевые продукты, требующие упаковки с высоким содержанием O ₂ при MAP	Баллоны с предварительно смешанным газом, кислородотерапия /уход за пациентами

						ким содержанием O ₂ при MAP		
5	PdTFPP	BBD	н.п.	ЕС	1:1	0-5%	Продукты питания (орехи, рыба, сыр) не требующие O ₂ или требующие низкого содержания O ₂	Хранение фармацевтической продукции, упаковка одноразовых стерильных медицинских изделий, упаковывание электронных компонентов, все, требующее низкого содержания O ₂ или его отсутствия
10	PtTPP	C6	н.п.	ЕС	1:1	0-20%	Фрукты, овощи и другие чувствительные к кислороду пищевые продукты (орехи, рыба, сыр), не требующие O ₂ или требующие низкого содержания O ₂ для MAP	Хранение фармацевтической продукции, упаковка одноразовых стерильных медицинских изделий, упаковывание электронных компонентов, все, требующее низкого содержания O ₂ или его отсутствия
15	PtOEP	R6G	н.п.	ЕС	1:1	0-20%	Фрукты, овощи и другие чувствительные к кислороду пищевые продукты (орехи, рыба, сыр), не требующие O ₂ или требующие низкого содержания O ₂ для MAP	Хранение фармацевтической продукции, упаковка одноразовых стерильных медицинских изделий, упаковывание электронных компонентов, все, требующее низкого содержания O ₂ или его отсутствия
20	PtOEP	C153	n/a	САР	1:1	0-20%	Фрукты, овощи и другие чувствительные к кислороду пищевые продукты (орехи, рыба, сыр), не требующие O ₂ или требующие низкого содержания O ₂ для MAP	Хранение фармацевтической продукции, упаковка одноразовых стерильных медицинских изделий, упаковывание электронных компонентов, все, требующее низкого содержания O ₂ или его отсутствия
25						20-80%	Мясные продукты (говядина, мясо птицы) или другие пищевые продукты, требующие упаковки с высоким содержанием O ₂ при MAP	Баллоны с предварительно смешанным газом, кислородотерапия /уход за пациентами
30	PtOEP	C153	n/a	СAB	1:1	0-20%	Фрукты, овощи и другие чувствительные к кислороду пищевые продукты (орехи, рыба, сыр), не требующие O ₂ или требующие низкого содержания O ₂ для MAP	Хранение фармацевтической продукции, упаковка одноразовых стерильных медицинских изделий, упаковывание электронных компонентов, все, требующее низкого содержания O ₂ или его отсутствия
35						20-80%	Мясные продукты (говядина, мясо птицы) или другие пищевые продукты, требующие упаковки с высоким содержанием O ₂ при MAP	Баллоны с предварительно смешанным газом, кислородотерапия /уход за пациентами
40								

Пример 3. Воспроизводимость, стабильность и временная характеристика

Воспроизводимость, стабильность и временная характеристика чернил PtOEP:C153 (1:1) датчика, приготовленных в Примере 1, были подробно исследованы.

45 Воспроизводимость методики осаждения, измерения данных и приготовления состава оценивали путем определения чувствительности к кислороду. Чувствительность к кислороду определяли путем измерения излучения составов датчиков при возбуждении светодиодами с 365 или 385 нм при 298 К в зависимости от концентрации рO₂ с

использованием спектрофотометра, который дает полный спектр видимой и ближней инфракрасной областей (420-850 нм). Чувствительность пленки (выраженная как $1/S_{50}$) соответствует величине, обратной pO_2 , что приводит к гашению 50% начальной интенсивности люминесценции пленок датчика (численность выборки > 10).

Была получена хорошая воспроизводимость, при этом все датчики показали чувствительность в пределах ожидаемого диапазона чувствительности (от 0,082 до 0,144 Торр⁻¹ для влажных и сухих датчиков PtOEP/EC соответственно, по определению Douglas и Eaton (P. Douglas and K. Eaton «Response characteristics of thin film oxygen sensors, Pt and Pd octaethylporphyrins in polymer films», Sensors & Actuators B 2002, 82, 200-208).

Составы датчиков также продемонстрировали превосходную долгосрочную стабильность как состава, так и напечатанной пленки. Четыре датчика PtOEP:C153 (1:1) EC, нанесенных (1,1-1,6 мкм) на стекло, измерялись через равные промежутки времени в течение 5 месяцев. Средняя чувствительность, определенная для каждого образца за 5-месячный период (0,096-0,106±0,015 Торр⁻¹), находилась в диапазоне ожидаемой чувствительности.

Ожидается, что разработанные датчики, которые будут применяться в качестве индикаторов целостности, будут практически немедленно реагировать на изменения уровня кислорода в упаковке и, таким образом, обеспечивать контроль качества в режиме реального времени, а также идентификацию поврежденных/протекающих упаковок или потенциальных проблем с используемыми газовыми смесями для заполнения упаковок. Время ответного изменения цвета датчиков на модификацию локальной газовой среды, независимо от того, встроены они или нет в пластиковые пленки, имеющие разную проницаемость кислорода, все укладывалось во временные рамки от секунд до минут. Хотя эти эксперименты проводились на меньших объемах (ячейка 4,5 см³ против примерно 1365 см³ для типичной упаковки сырого мяса по технологии MAP), датчики по изобретению должны по-прежнему позволять визуально обнаруживать потенциальные вытекания из упаковки в реалистичные сроки для предполагаемого коммерческого использования.

Пример 4. Осаждение чернил датчика на подложку из полимерной пленки

Составы колориметрических датчиков, приготовленные согласно Примеру 1, были напечатаны на различных полимерных подложках (PE, PET и PA) с использованием струйной, флексографической и глубокой печати, и их реакции на содержание кислорода исследовали таким же образом, как в Примере 2. Для струйной печати вязкости составов датчиков доводили до уровня ниже 10 мПа·с за счет уменьшения мас.% полимера с 10% до ~1-2,5 мас.%. Для флексографической и глубокой печати можно использовать более высокие вязкости. На вязкость состава в основном влияет вес используемой полимерной матрицы; с ~ 10-12 мас.% полимера, пригодного для флексографической печати, и ~ 9-10 мас.%, используемого для глубокой печати.

Все напечатанные составы датчиков показали ожидаемое изменение цвета в зависимости от концентрации кислорода, демонстрируя, что составы датчиков могут быть успешно напечатаны на полимерных пленках без потери функциональности.

Пример 5. Приготовление многослойной пленки, содержащей встроены колориметрический датчик

Состав PtOEP:C153 (1:1) чернил колориметрического датчика был напечатан на коммерчески доступной PET-пленке (размером A4) с использованием флексографического ручного пробопечатного устройства, оснащенного анилоксовым валиком 200/12. Поверхностно-обработанные (например, коронным или плазменным

разрядом, посредством химического покрытия) и необработанные РЕТ-подложки были протестированы, и не было обнаружено разницы ни в реакции датчика, ни в адгезии чернил.

Отдельно на РЕ-пленку напыляли клей на основе изоцианата без использования растворителей. Затем РЕТ-лист ламинировали с РЕ-пленкой, используя процесс без применения растворителя. В кратком изложении, напечатанный РЕТ вошел в контакт с РЕ-пленкой, которая была покрыта тонким слоем (~ 2 мкм) двухкомпонентного изоцианат/полиолового (полиуретанового) клея. Затем образцы слоистого материала оставляли при комнатной температуре на 8 дней до полного (или близкого к завершению) отверждения клея. Затем реакцию слоистого материала в зависимости от концентрации кислорода оценивали следующим образом: Емкость в форме чашки Петри помещали поверх слоистого материала так, чтобы газопроницаемый слой слоистого материала (т.е. РЕ-слой) был обращен вверх. Затем концентрация кислорода внутри емкости, и только в пределах емкости, менялась от 0 до 100% с использованием газового смесителя (смесь O_2 , N_2). В такой установке слоистый материал, который не был закрыт емкостью, находился под воздействием обычных внешних условий, т.е. 21% O_2 . Изображения были записаны при УФ-освещении с использованием системы контроля или HD-камеры, как описано ранее.

Цветовая реакция на изменения pO_2 показала хорошую корреляцию с таковыми, наблюдаемыми для образцов без слоистого материала.

Пример 6

Составы PtOEP:C153 (1:1) и PtOEP:BVD (1:1, 1:2 и 1:3) чернил для колориметрического датчика, приготовленные в Примере 1, были каждый нанесены путем ротационного отложения на неклеящую сторону коммерчески доступной самоклеящейся РЕ-подложки (пленка EZ-PierceTM, EZP-100, Excel Scientific) толщиной 70 мкм для формирования самоклеящейся сенсорной этикетки. Этикетка была приклеена к внутренней стороне (т.е. стороне контакта с пищевыми продуктами) коммерческой покрывной пленки из слоистого материала.

Пример 7. Применение колориметрического датчика к MAP (сырая говядина)

Состав PtOEP:C153 (1:1) колориметрического датчика был приготовлен, как описано в Примере 1, и напечатан на РЕ-пленке, как описано ранее. В кратком изложении, двухкомпонентный клей на основе акрила был распределен вокруг датчика до того, как напечатанная РЕ-пленка была герметично присоединена к газопроницаемой стороне коммерческого слоистого материала покрывной пленки из PA/PE путем применения дополнительного РЕ-слоя. Такой подход гарантировал, что датчик удерживался на месте и не входил в прямой контакт с упакованным мясом в любой момент во время испытания. Затем многослойную пленку, содержащую встроенный колориметрический датчик, использовали для запечатывания сырой говядины по технологии MAP, упакованной при 80% O_2 и 20% CO_2 .

Два испытания срока годности были проведены при 4°C в течение 12 дней, в ходе которых упаковка намеренно повреждалась различными способами, чтобы имитировать случайное повреждение во время транспортировки пищевых продуктов или вытекание при MAP из-за неправильной герметизации во время процесса упаковки. Контрольные образцы, упаковка которых не была повреждена, использовались в качестве эталонов для всех тестов. В каждом случае реакцию датчика контролировали как функцию времени, используя как качественные (фотографии), так и полуколичественные способы (цветовые координаты RGB/CIE (x, y)).

По технологии MAP было подготовлено 16 упаковок. Из них 4 остались неповрежденными в качестве контрольных или эталонных образцов (R1-R4), 4 с нанесенными повреждениями в виде 5 отверстий диаметром 0,8 мм (от Н1-1 до Н1-4), 4 с нанесенными повреждениями в виде 10 отверстий диаметром 0,8 мм (от Н2-1 до Н2-4) и 4 использовались для имитации плохой герметизации (от L1 до L4), что является одной из основных причин вытекания в технологии MAP. Чтобы имитировать плохую герметизацию, перед этапом упаковки между лотком из полистирола и покрывной пленкой вставляли кусок сложенной ленты шириной 1 см. Это привело к образованию пространства в 1 см по периметру лотка, где РЕ не запаивалось должным образом, что обеспечивало медленное вытекание/газообмен из свободного пространства упаковки. Вставленная лента складывалась (не липкой стороной, крепче бумаги), чтобы потом ее можно было легко удалить. В Таблице 2 приведены смоделированные повреждения упаковки для каждого образца.

Таблица 2. Смоделированные повреждения упаковки для образцов, исследованных во время испытания на хранение мяса

Образец	Описание и день повреждения
R-1 - R-4	Контрольные пакеты=без повреждений
Н1-1 - Н1-4	5 отверстий (диаметром 0,80 мм) на покрывной пленке - день 4
Н2-1 - Н2-4	10 отверстий (диаметром 0,80 мм) на покрывной пленке - день 4
L-1 - L-4	Пакеты, имитирующие плохую герметичность

Сначала упаковки хранились в неприкосновенности при 4°С в течение 4 дней, чтобы убедиться, что датчики работают должным образом, т.е. путем проверки того, не было ли изменений цвета в течение этого периода наблюдения. Все упаковки объемом 4 л, которые использовались для имитации плохой герметичности, уже имели другой цвет в этот период времени, что свидетельствует о немедленной реакции. Остальные неповрежденные 12 упаковок показали сине-фиолетовый цвет, что указывало на отсутствие изменений в концентрации кислорода.

На 4-й день испытания упаковки Н1 и Н2 были повреждены путем продырявливания с помощью иглы 5 отверстий диаметром 0,80 мм и 10 диаметром 0,80 мм в покрывных пленках, соответственно. Пакеты Н2 (10 отверстий) показали четкое изменение цвета менее чем за 3 часа, после чего цветовая реакция датчика со временем усилилась, прежде чем остаться неизменной в течение оставшейся части испытания (7 дней). Для упаковок Н1 меньшее количество отверстий привело к потере MAP в течение более длительного периода, при этом цветовую реакцию четко можно было идентифицировать между 8 и 24 часами после повреждения. Цветовая реакция достигала своего максимального изменения через 31 час, указывая, что это была та самая точка, в которой MAP была потеряна и полностью замещена обычной газовой средой (~ 21% O₂, 79% N₂). В течение того же периода не наблюдалось ответного изменения цвета неповрежденных контрольных упаковок R1-R4. Чтобы убедиться, что все датчики, использованные для испытания, работали должным образом, в конце 10-го дня все упаковки, включая эталонные упаковки, были значительно повреждены. Все датчики, как и ожидалось, имели одинаковый пурпурно-красный цвет, характерный для уровней кислорода в атмосфере.

Результаты этого эксперимента показаны на Фиг. 3.

Чтобы оценить пригодность датчиков для оценки качества продукта, таким же образом, как описано выше, по технологии MAP была упакована сырая говядина при 80% O₂ и 20% N₂, т.е. CO₂ в газовой смеси для MAP был заменен на N₂. Было замечено,

что при замене CO₂ на N₂, подавляющее действие CO₂ на размножение бактерий пропадало, и наблюдалось значительное ответное изменение цвета датчика в результате роста бактерий. По мере увеличения популяции аэробных бактерий потребляется больше кислорода, что приводит к его истощению в упаковке, вызывая реакцию датчика.

5 Пример 8. Применение колориметрического датчика в газовых средах с нулевым и низким содержанием кислорода

10 Покрывные PE-пленки, содержащие (i) PtTFPP: C6 (1: 1); (ii) PtTFPP: BBD (1: 3) и (iii) PtOEP: C153 (1: 1), как готовили в Примере 1, изготовили, как описано в Примере 6 выше. Эти покрывные пленки использовались для герметизации трех пустых упаковок в газовой среде со 100% N₂ для имитации условий газовой среды для пищевых продуктов, упакованных в вакууме или чувствительных к кислороду.

15 Пакеты оставляли нетронутыми в течение первых 4 дней при комнатной температуре, после чего покрывные пленки прокалывали 5 раз иглой диаметром 0,80 мм. Перед повреждением датчик имел либо оранжевый/темно-персиковый цвет для обоих датчиков на основе PtTFPP (т.е. PtTFPP:C6 (1:1) и PtTFPP:BBD (1:3)), либо интенсивный розово-красный цвет для Pt:C153 1:1. Эти начальные цвета все еще наблюдались через 4 дня, что указывает на отсутствие вытекания при MAP. Однако после прокалывания отверстий, наблюдались быстрые и значительные изменения цвета (<3 часов), при этом 20 составы датчиков на основе C6- и BBD стали зелеными и зеленовато-желтыми соответственно, в то время как составы датчиков на основе C153 изменились с розового на фиолетово-малиновый. Цветовая реакция датчика появилась почти мгновенно, и после первоначальной реакции, наблюдаемой в течение первых 3 часов, никаких дальнейших изменений цвета, кроме усиления цветов, не наблюдалось в течение всего оставшегося периода испытания.

25 Эти результаты показывают, что датчики PtTFPP:C6, PtTFPP:BBD и PtOEP:C153 можно использовать в качестве индикаторов целостности для MAP для пищевых продуктов, для которых требуется низкий или очень низкий уровень кислорода и/или вакуумная упаковка. Действительно, изменение цвета от красного до пурпурного или от оранжевого до зеленого или зеленовато-желтого происходит для системы на основе 30 PtOEP:C153 и PtTFPP в модифицированных газовых средах, содержащих менее чем 20% O₂ при комнатной температуре, что делает этот состав пригодным для использования при упаковке фруктов и овощей, а также для пищевых продуктов, упаковываемых в вакуум или чувствительных к кислороду, таких как орехи, рыба, сыр и готовые мясные изделия.

35 Пример 9. Применение колориметрического датчика для MAP (колбасные изделия)

40 Состав PtOEP:C153 (1:1) датчика был приготовлен, как описано в Примере 1, и напечатан на PE-пленке, как описано в Примере 7. Покрывную PE-пленку использовали для запечатывания колбасных изделий по технологии MAP (свинина и лук-порей) при 70% N₂ и 30% CO₂ в полистироловом лотке. Затем упаковку подвергли испытанию на срок годности, которое включало в себя прокалывание покрывной пленки части упаковки для имитации случайной потери MAP, которая может произойти либо в процессе производства или упаковки пищевых продуктов, либо во время транспортировки и раскладки.

45 Было подготовлено 16 упаковок по технологии MAP, которые подверглись испытанию на срок годности, в ходе которого упаковки хранили при 4°C в течение 21 дня (за исключением T1-T4, которые хранили при 20°C для имитации неправильного управления температурой, как описывается ниже). Из 16 упаковок 4 остались

неповрежденными в качестве контрольных или эталонных образцов (R1-R4), 4 с нанесенными на 6-й день (от Н1-1 до Н1-4) повреждениями в виде 5 игольных отверстий диаметром 0,8 мм, 4 с нанесенными на 7-й день (от Н2-1 до Н2-4) повреждениями в виде 2 игольных отверстий диаметром 0,8 мм, а 4 пострадали от нарушения температурного режима при хранении их при 20°C с 1-го дня испытания (от Т-1 до Т-4).

Таблица 3. Смоделированные повреждения упаковки для образцов, исследованных во время испытания на хранение колбасных изделий

Образец	Описание и день повреждения
R-1 - R-4	Контрольные пакеты=без повреждений
Н1-1 - Н1-4	5 отверстий (диаметром 0,80 мм) на покрывной пленке - день 6
Н2-1 - Н2-4	2 отверстия (диаметром 0,80 мм) на покрывной пленке - день 7
Т-1 - Т-4	Имитация ненадлежащего обращения (нарушения температурного режима), образцы выдерживаются при 20°C с первого дня

На фотографиях, сделанных для всех 16 упаковок в течение первых 6 дней, видны датчики, излучающие ярко-красный цвет, типичные для реакции, ожидаемой в отсутствие кислорода, и продемонстрировано, что датчики работают идеально и что потери МАР из-за непреднамеренных повреждений или неправильной герметизации не произошло. На 6-й день испытания упаковки Н1 были повреждены путем продырявливания в покрывных пленках 5 отверстий диаметром 0,80 мм. Затем каждые 20 минут в течение следующих 4 часов получали изображение упаковок Н1. Упаковки R использовались в качестве эталонов, в течение этого периода их изображение получали каждый час, чтобы убедиться, что за это время не произошло никаких изменений цвета. Из этих изображений было ясно видно, что поврежденные упаковки начали показывать небольшое изменение цвета в течение часа после повреждения, причем отчетливое изменение цвета наблюдалось между 1 и 2 часами. Спустя 3 часа никаких дальнейших изменений цвета не наблюдалось, что указывает на то, что МАР была полностью утрачена в течение этого короткого периода времени и что концентрация кислорода в это время была такая же, какая была в обычных внешних условиях. Аналогичная методика была повторена с упаковками Н2, но в покрывных пленках было проделано только 2 игольных отверстия вместо 5, как в прошлый раз. Как и ожидалось, изменение цвета происходило медленнее, но отчетливо заметное изменение наблюдалось менее чем через 4 часа, что указывает на то, что концентрация кислорода в упаковках возрастала. Дальнейшие изменения цвета наблюдались вплоть до 24 часов после повреждения, после чего дальнейших изменений цвета не наблюдалось.

Никакого ответного изменения цвета не наблюдалось для упаковок от Т-1 до Т-4 в течение первых 7 дней несмотря на то, что визуальный осмотр упаковки показал, что колбасные изделия испортились. Это произошло потому, что кислород не участвует в росте микробов в анаэробных условиях. Повышение давления внутри упаковок Т из-за выделения СО₂ в результате анаэробного дыхания не позволило получить надежные изображения после 7-го дня.

Пример 10. Применение колориметрического датчика для вакуумной упаковки в облегающую пленку рыбного филе (путассу)

Датчик PtOEP:C153 (1:1) был нанесен на дно лотка с пищевым продуктом, упакованным в облегающую пленку, следующим образом. Состав датчика был нанесен путем ротационного отложения на самоклеящуюся этикетку на основе PE (пленка EZ-PierceTM, EZP-100, Excel Scientific). Затем этикетку помещали на нижний лоток из термоформованного PET/PE как можно ближе к пищевым продуктам, подлежащим упаковке, прежде чем использовать коммерческую верхнюю пленочную ленту/пленку

для запечатывания рыбного филе в анаэробных условиях путем нагревания верхней пленочной ленты/пленки для ее размягчения перед вакуумной герметизацией упаковки, формируя запечатывание продукта, облегчающее его форму.

С использованием этого процесса были подготовлены 18 упаковок. Еще 6 упаковок
5 были приготовлены без включения состава датчика для использования в микробиологических исследованиях в ходе испытания.

Из 18 упаковок 10 оставались неповрежденными в качестве контрольных или эталонных образцов (RB1-RB6 с черными лотками и RT1-RT4 с прозрачными лотками).
10 На 5-й день испытания 4 упаковки были повреждены путем продырявливания 5 игольных отверстий (от H1-1 до H1-4) диаметром 0,8 мм в верхней пленочной ленте/пленке, а 4 упаковки были повреждены путем продырявливания 10 игольных отверстий (от H2-1 до H2-4) диаметром 0,8 мм в верхней пленочной ленте/пленке, причем, по меньшей мере, одно из отверстий было выполнено в непосредственной близости от датчика. Затем в течение испытания (15 дней) получали изображение упаковок.

15 Таблица 4. Смоделированные повреждения упаковки для вакуумной упаковки рыбы в облегчающую пленку

Образец	Описание и день повреждения	Цвет лотка
RB-1 - RB-6	Контрольные пакеты=без повреждений	Черный
RT1-RT4	Контрольные пакеты=без повреждений	Прозрачный
20 H1-1 - H1-4	5 отверстий (диаметром 0,80 мм) на покрывной пленке - день 5	Прозрачный
H2-1 - H2-4	10 отверстий (диаметром 0,80 мм) на покрывной пленке - день 5	Прозрачный

На фотографиях, сделанных для всех 18 упаковок в течение первых 4 дней, видны датчики, излучающие ярко-красный цвет, типичный для реакции, ожидаемой в отсутствие
25 кислорода, и продемонстрировано, что датчики работают идеально и что кислород не проникает через облегчающую пленку упаковки из-за непреднамеренных повреждений или неправильной герметизации. На 5-й день испытания 8 упаковок были повреждены, как указано выше. Затем в оставшееся время испытания получали изображения поврежденных упаковок, а неповрежденные упаковки использовались в качестве
30 эталонных или контрольных, чтобы гарантировать отсутствие изменений цвета в течение этого времени. Несмотря на то, что прозрачные нижние лотки кажутся слегка флуоресцентными при УФ-освещении, что влияет на общий цвет, регистрируемый датчиками, изменения цвета по-прежнему четко обнаруживались для поврежденных упаковок. Как и ожидалось для таких типов упаковки (т.е. с минимальным свободным
35 пространством или без него), реакция датчика была медленнее, чем для образцов по технологии MAP, с изменением цвета, которое можно измерить, и появляющимся только через 6 часов. Однако, результаты показывают очевидную применимость составов датчика при вакуумной упаковке в облегчающую пленку.

Колориметрические датчики на основе люминесценции по изобретению сочетают в себе высокую чувствительность к кислороду и могут быть настроены на конкретные
40 концентрации кислорода через изменение цвета, вызванное гашением люминесценции. Датчики позволяют проводить полуколичественный анализ, основанный исключительно на индуцированных колориметрических изменениях, в то время как радиометрические измерения можно использовать, если требуется, для выполнения полностью
45 количественных измерений. Датчики можно использовать вместе с анализом цифровых изображений, выполняемым с помощью программного обеспечения или приложения, запрограммированного вместе с внутренней калибровкой датчика, для обеспечения визуализации с высокой пропускной способностью и оценки реакции датчика. Неразрушающий характер датчика обеспечивает непрерывный контроль качества,

например, когда каждый упакованный продукт на сборочной линии анализируется на месте и по всей цепочке поставок.

5 Все признаки, раскрытые в этом описании (в том числе вся прилагаемая формула изобретения, реферат и чертежи), и/или все этапы любого раскрытого таким образом
способа или процесса, можно объединить в любой комбинации, кроме комбинаций,
где, по меньшей мере, некоторые из таких признаков и/или этапов являются
взаимоисключающими. Каждый признак, раскрытый в этом описании (в том числе вся
10 прилагаемая формула изобретения, реферат и чертежи), можно заменить
альтернативными признаками, служащими той же, эквивалентной или аналогичной
цели, если явно не указано иное. Таким образом, если явно не указано иное, каждый
раскрытый признак является лишь одним примером общей серии эквивалентных или
подобных признаков. Изобретение не ограничивается деталями вышеприведенного
15 варианта(ов) осуществления. Изобретение распространяется на любой новый признак
или любую новую комбинацию признаков, раскрытых в этом описании (в том числе
всю прилагаемую формулу изобретения, реферат и чертежи), или на любой новый этап
или любую новую комбинацию этапов любого способа или процесса, раскрытых таким
образом.

Что касается использования в настоящем документе практически любых терминов
во множественном и/или единственном числе, специалисты в данной области техники
20 смогут перевести из множественного числа в единственное и/или из единственного
числа во множественное, в зависимости от контекста и/или применения. Различные
перестановки единственного/множественного числа могут быть для ясности явно
изложены в настоящем документе.

Специалистам в данной области техники будет понятно, что в термины, используемые
25 в данном документе, и особенно в прилагаемой формуле изобретения как правило
подразумеваются как «открытые» термины (например, термин «включая» следует
интерпретировать как «включая в качестве неограничивающих примеров», «имеющий»
следует интерпретировать как «имеющий, по меньшей мере», термин «включает» следует
интерпретировать как «включает в качестве неограничивающих примеров» и т.д.).
30 Кроме того, специалистам в данной области техники будет понятно, что если в
предлагаемой формуле предполагается изложение определенного числа пунктов, то
такое намерение будет явно выражено в формуле, а в отсутствие такого изложения
отсутствует и соответствующее намерение. Например, в качестве помощи для понимания
нижеследующая прилагаемая формула изобретения может содержать использование
35 вводных фраз «по меньшей мере один» и «один или несколько» для введения пунктов
формулы изобретения. Однако использование таких фраз не должно толковаться как
предположение, что введение пунктов формулы изобретения через неопределенные
артикли ограничивает любой конкретный пункт формулы, содержащий так введенный
пункт формулы в вариантах осуществления, содержащих только одно такое упоминание,
40 даже если тот же пункт формулы содержит вводные фразы «один или несколько» или
«по меньшей мере один» и неопределенные артикли (их следует интерпретировать как
«по меньшей мере один» или «один или несколько»); то же самое верно и в отношении
использования определенных артиклей, используемых для введения пунктов формулы
изобретения. Кроме того, даже если определенное число пунктов предлагаемой формулы
45 указано явно, специалистам в данной области понятно, что такое перечисление следует
интерпретировать как означающее, по меньшей мере, указанное число (например,
простое перечисление «двух перечислений» без других модификаторов, означает, по
меньшей мере, два перечисления, или два или более перечислений).

Следует иметь в виду, что различные варианты осуществления настоящего раскрытия были описаны в настоящем документе для целей иллюстрации и что различные модификации могут быть осуществлены, не выходя за объем настоящего раскрытия. Таким образом, различные варианты осуществления, описываемые в настоящем документе, не предназначены для ограничения, истинный объем которых указан в следующей формуле изобретения.

(57) Формула изобретения

1. Состав колориметрического датчика кислорода, содержащий первый люминофор и второй люминофор, при этом указанные люминофоры диспергированы в полимерной матрице и не инкапсулируются или иным образом не встраиваются перед диспергированием в полимерную матрицу, причем:

- (i) первым люминофором является платина-5,10,15,20-тетракис(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PtTFPP), а вторым люминофором является 3-(2-бензотиазолил)-7-(диэтиламино) кумарин (С6);
- (ii) первым люминофором является платина-5,10,15,20-тетракис(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PtTFPP), а вторым люминофором является 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин(9,1-gh) кумарин (С153);
- (iii) первым люминофором является платина-октаэтилпорфирин (PtOEP), а вторым люминофором является 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин(9,1-gh) кумарин (С153);
- (iv) первым люминофором является платина-октаэтилпорфирин (PtOEP), а вторым люминофором является 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол (ВВD);
- (v) первым люминофором является платина-октаэтилпорфирин (PtOEP), а вторым люминофором является родамин 6G (R6G);
- (vi) первым люминофором является рутений (II)-4,7-дифенил-1,10'-фенантролин $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$, а вторым люминофором является 3-(2-бензотиазолил)-7-(диэтиламино) кумарин (С6);
- (vii) первым люминофором является рутений (II)-4,7-дифенил-1,10'-фенантролин $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$, а вторым люминофором является 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин(9,1-gh) кумарин (С153);
- (viii) первым люминофором является рутений (II)-4,7-дифенил-1,10'-фенантролин $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$, а вторым люминофором является родамин 6G (R6G);
- (ix) первым люминофором является платина-мезо-тетрафенилпорфирин (PtTPP), а вторым люминофором является 3-(2-бензотиазолил)-7-(диэтиламино) кумарин (С6);
- (x) первым люминофором является платина-мезо-тетрафенилпорфирин (PtTPP), а вторым люминофором является 2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н,5Н-хинолизин(9,1-gh) кумарин (С153);
- (xi) первым люминофором является платина-мезо-тетрафенилпорфирин (PtTPP), а вторым люминофором является 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол (ВВD);
- (xii) первым люминофором является платина-мезо-тетрафенилпорфирин (PtTPP), а вторым люминофором является родамин 6G (R6G);
- (xiii) первым люминофором является палладий-5,10,15,20-тетракис(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PdTFPP), а вторым люминофором является 3-(2-бензотиазолил)-7-(диэтиламино) кумарин (С6);
- (xiv) первым люминофором является палладий-5,10,15,20-тетракис(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (PdTFPP), а вторым люминофором является 2,3,6,7-

тетрагидро-9-трифторметил-1H,5H-хинолизин(9,1-gh) кумарин (C153);

(xv) первым люминофором является 4,7-дифенил-1,10¹-фенантролин ($[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$), а вторым люминофором является 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол (BBD);

5 (xvi) первым люминофором является платина-5,10,15,20-тетракис(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина (PtTFPP), а вторым люминофором является 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол (BBD);

10 (xvii) первым люминофором является палладий-5,10,15,20-тетракис(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина (PdTFPP), а вторым люминофором является 7-бензиламино-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазол (BBD).

2. Состав колориметрического датчика кислорода по п. 1, в котором полимерная матрица выбирается из полистиролов, поливинилов, полиамидов, полиуретанов, акрилатов, шеллака, канифоли, сложных эфиров канифоли, целлюлозы и производных целлюлозы и их смесей.

15 3. Состав колориметрического датчика кислорода по любому из предшествующих пунктов, в котором состав колориметрического датчика кислорода включает в себя третий люминофор, диспергированный в полимерной матрице.

4. Состав колориметрического датчика кислорода по любому из предшествующих пунктов, в котором состав находится в форме чернил.

20 5. Способ определения содержания кислорода в газовой среде, при этом способ включает в себя воздействие на состав колориметрического датчика кислорода по любому из пп. 1-4 для газовой среды; применение источника УФ-излучения или УФ-излучения видимой области спектра к составу; и наблюдение за цветом состава, причем способ дополнительно включает в себя сравнение цвета состава с эталонным цветом для оценки содержания кислорода.

25 6. Способ определения содержания кислорода в газовой среде по п. 5, в котором наблюдение за цветом состава осуществляется невооруженным глазом с помощью спектрометрии или с помощью устройства цифровой визуализации.

30 7. Способ по любому из пп. 5 или 6, в котором газовая среда представляет собой газовую среду упаковки пищевых продуктов.

8. Способ изготовления многослойной пленки или этикетки, содержащей состав колориметрического датчика кислорода по любому из пп. 1-4, при этом способ включает в себя печать слоя чернил на подложке, опционально на полимерной пленке подложки.

35 9. Способ по п. 8, в котором напечатанную полимерную пленку подложки ламинируют со второй полимерной пленкой подложки, так что слой чернил задерживается между полимерными пленками подложки.

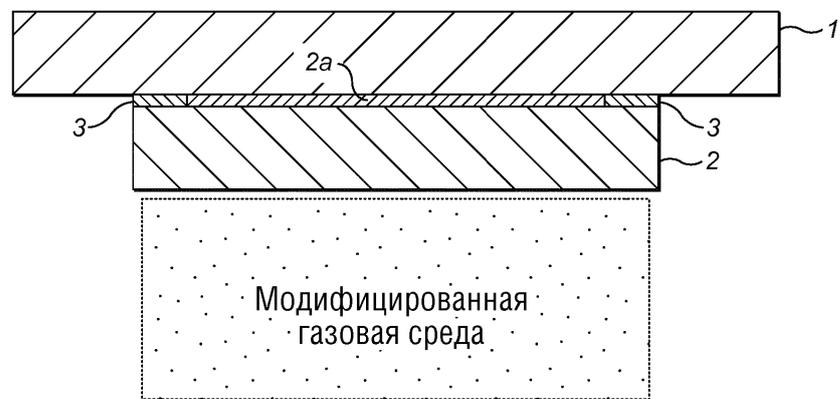
10. Способ по п. 9, в котором ламинирование выполняется термическим способом, с использованием клея или их комбинации.

40 11. Многослойная пленка, содержащая состав колориметрического датчика кислорода по любому из пп. 1-4 или изготовленная способом по любому из пп. 8-10.

45 12. Многослойная пленка или этикетка для упаковки пищевых продуктов, содержащая состав колориметрического датчика по любому из пп. 1-4, напечатанный на подложке, причем состав датчика демонстрирует изменение цвета в ответ на изменение концентрации кислорода в газовой среде или ближайшей окружающей среде, при этом указанное изменение цвета видно невооруженным глазом при воздействии источника УФ/УФ-видимой области спектра.

1

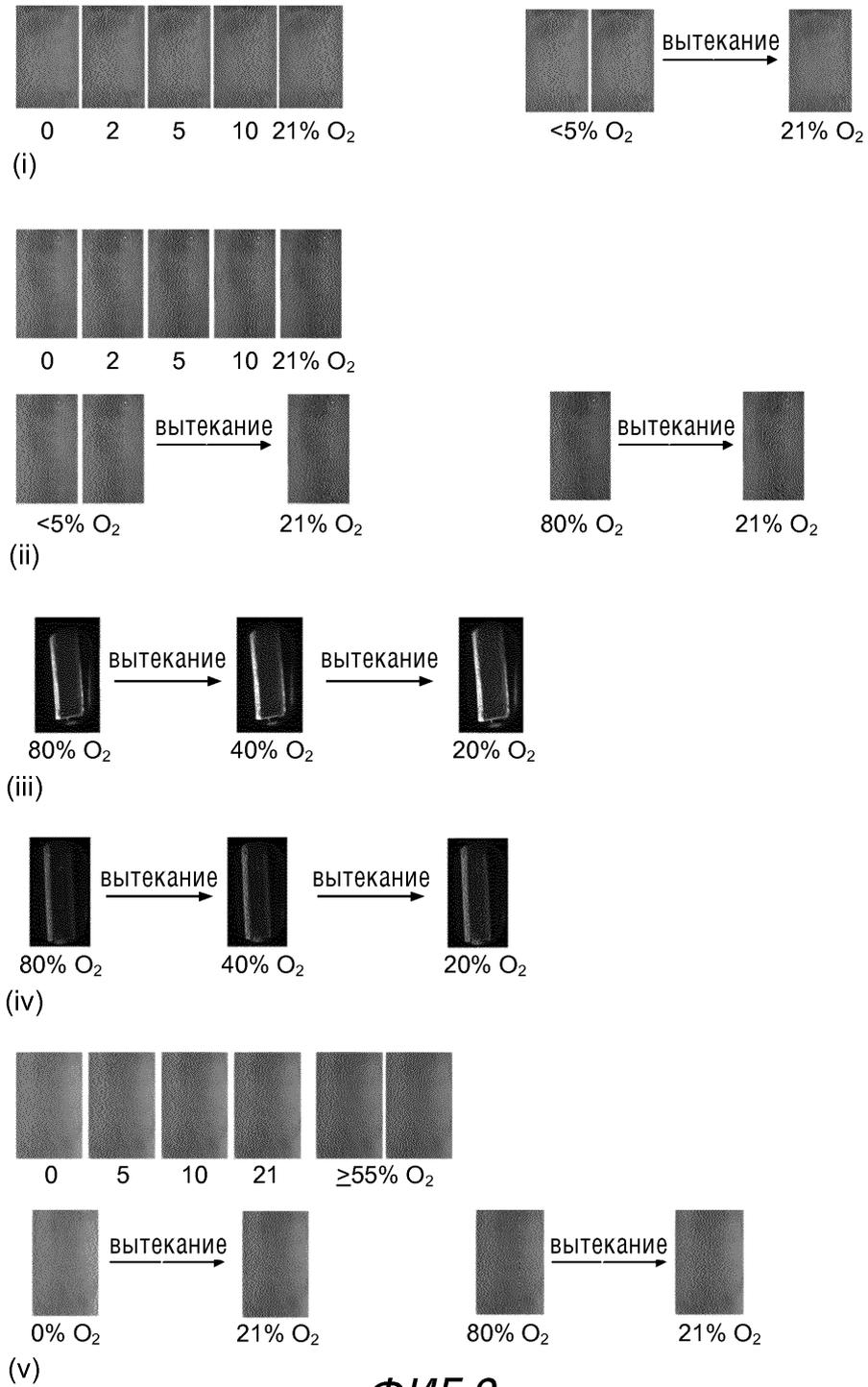
1/4



ФИГ.1

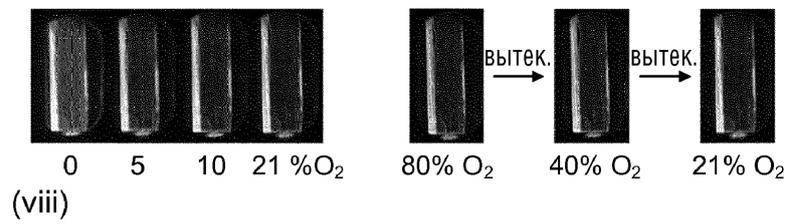
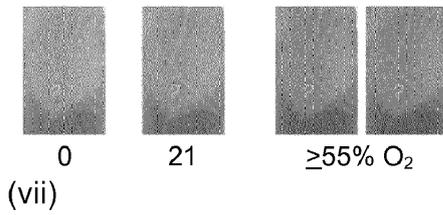
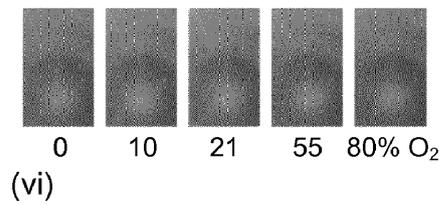
2

2/4



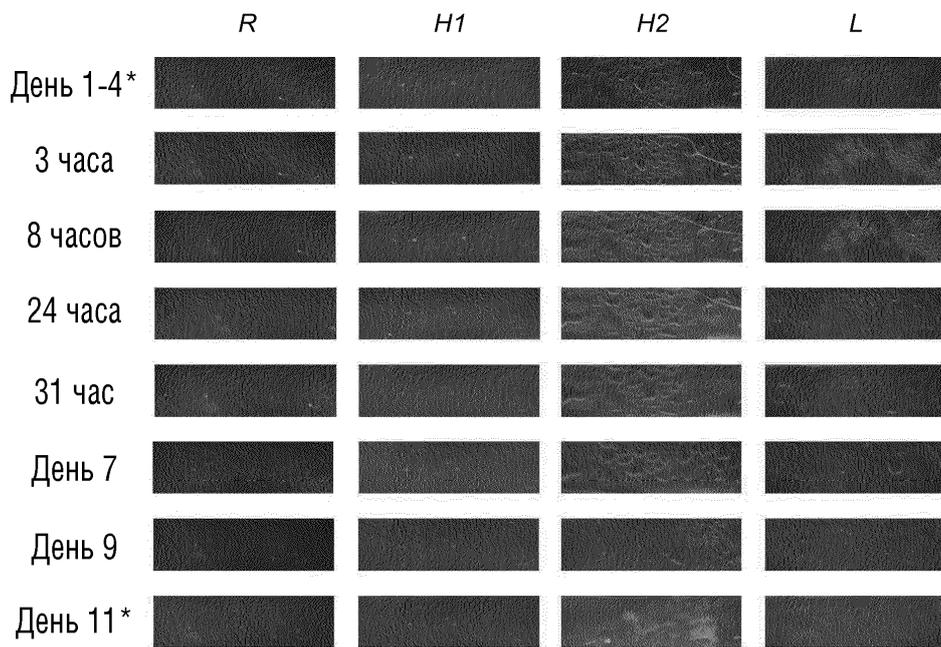
ФИГ.2

3/4



ФИГ.2, продолжение

4/4



ФИГ.3