

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **040718**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- (45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.07.20**
- (21) Номер заявки  
**201990966**
- (22) Дата подачи заявки  
**2017.11.13**
- (51) Int. Cl. **B65B 55/18** (2006.01)  
**A01N 59/00** (2006.01)  
**B65B 25/00** (2006.01)  
**B65D 25/14** (2006.01)  
**B65D 85/72** (2006.01)

---

(54) **СРЕДСТВА, ВЫСВОБОЖДАЮЩИЕ ПРОТИВОМИКРОБНЫЙ ГАЗ, И СИСТЕМЫ И СПОСОБЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ**

---

- (31) **62/421,348**
- (32) **2016.11.13**
- (33) **US**
- (43) **2019.12.30**
- (86) **PCT/US2017/061389**
- (87) **WO 2018/089933 2018.05.17**
- (71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**СиЭсПи ТЕКНОЛОДЖИЗ, ИНК. (US)**
- (72) Изобретатель:  
**Фридман Джонатан Р., Гупта  
Дипти С., Джонстон Майкл А.,  
Белфенс Джон (US)**
- (74) Представитель:  
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,  
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев  
А.В. (RU)**
- (56) **US-A1-2017332674  
WO-A1-2017031349  
WO-A1-03013843  
WO-A1-9639200  
WO-A1-2014172543  
WO-A1-2005041660**

- 
- (57) Описаны система и способ подавления или предотвращения роста микробов и/или уничтожения микробов в закрытой упаковке или емкости, в которой лежит или хранится товар (необязательно пищевой продукт). Система и способ необязательно включают применение изделия из полимера со включениями, предпочтительно пленки, которая включает противомикробное высвобождающее средство.

**B1**

**040718**

**040718 B1**

### **Перекрестная ссылка на родственные заявки**

Данная заявка испрашивает приоритет согласно 35 U.S.C. §119(e) предварительной заявки на патент США № 62/421348, озаглавленной "ENTRAINED POLYMERS WITH ANTIMICROBIAL RELEASING AGENTS", поданной 13 ноября 2016 г., содержание которой полностью включено в настоящую заявку посредством ссылки.

### **Предпосылки изобретения**

#### **Область техники, к которой относится изобретение**

Настоящее изобретение относится к системам и способам уменьшения и предотвращения роста микробов или уничтожения микробов во внутреннем пространстве емкости и/или на продукте/товаре, которых хранится в упаковке. Точнее, настоящее изобретение относится к системам и способам уменьшения и предотвращения роста микробов, или уничтожения микробов, например, в емкостях для пищевых продуктов, используя полимеры с захваченными противомикробными высвобождающими средствами.

#### **Описание предшествующего уровня техники**

Существует множество объектов, которые предпочтительно хранить, перевозить и/или использовать в контролируемой и/или регулируемой среде. Например, в области контроля влаги, емкости и/или упаковки, обладающие способностью поглощать излишнюю влагу, захваченную внутри них, были признаны желательными. Подобным образом, при упаковывании продуктов, которые имеют риск загрязнения, например пищи, может быть желательно контролировать рост и размножение микробов.

Пищевые продукты, в частности нарезанные ломтиками или кусками пищевые продукты, такие как мясо, птица, фрукты и овощи, обычно хранятся и продаются во вспомогательной емкости, например лотке, завернутом в прозрачную пластиковую пленку, позволяющую осматривать пищевые продукты. Эти пищевые продукты обычно выделяют жидкости (т.е. соки), которые могут быть источником роста микробных агентов. Кроме этого, загрязнение обрабатывающего оборудования или других поверхностей, с которыми контактируют пищевые продукты, может оставаться на пище, и микробы могут размножаться внутри упаковывания. Подобным образом, пищевые продукты могут быть загрязнены еще до процесса упаковывания. Например, в кожице помидора может быть отверстие, через которое нежелательные микроорганизмы поступают внутрь и размножаются. Перебой в процессе обработки пищи и/или в управлении холодильной цепью (например, перебой в замораживании на несколько часов при транспортировке пищи) может спровоцировать рост микробов на загрязненной пище, что потенциально приводит к вспышке заболевания пищевого происхождения. Независимо от источника или природы микробного загрязнения пищи, на срок хранения и безопасность загрязненных пищевых продуктов влияет загрязнение и размножение микробов.

Один из способов, используемых в пищевой промышленности для сохранения пищевых продуктов, заключается в добавлении пищевых консервантов в качестве компонента пищи, такого как сорбат калия, бензоат и нитриты натрия. Тем не менее, некоторые представители из области здравоохранения и потребители считают такие консерванты ненатуральными и представляющими угрозу для здоровья. Кроме этого, непрактично использовать такие консерванты с необработанной пищей, например свежими фруктами или овощами.

Другой способ, используемый в пищевой промышленности для сохранения пищи, заключается в применении противомикробных средств, которые непосредственно контактируют с пищей в качестве компонента упаковочного материала. Тем не менее, в некоторых вариантах применения такой прямой контакт может быть нежелательным.

Для определенных вариантов применения желательно предоставить противомикробные средства для высвобождения противомикробного газа в свободное пространство над продуктом в упаковке или емкости для пищевого продукта с целью контролирования роста микробов, по сравнению с твердым или жидким компонентом, требующим непосредственного контакта с хранящейся пищей для своей эффективности. Тем не менее, существуют трудности, связанные с предоставлением противомикробного газа в свободном пространстве над продуктом. Одной такой трудностью является получение желаемого профиля высвобождения противомикробного газа внутри свободного пространства над продуктом в течение намеченного периода времени. Неспособность достижения подходящего профиля высвобождения для заданного продукта может привести к неспособности достичь желаемого срока хранения для этого продукта. Таким образом, существует потребность в усовершенствованной доставке противомикробных средств для контролирования, уменьшения и по существу уничтожения микробного загрязнения в пищевой упаковке, а также в других вариантах применения, таких как, но без ограничения, упаковывание стерильных одноразовых медицинских приспособлений. Трудность, связанная с этой потребностью, заключается в сохранении баланса между предоставлением достаточного количества противомикробного газа в свободном пространстве над продуктом внутри упаковки для эффективного контролирования и/или уничтожения патогенов, и в то же время не допустить "передозировки" в свободном пространстве над продуктом внутри упаковки, что может негативно повлиять на качество продукта, например привести к ухудшению органолептических свойств.

### Краткое описание изобретения

Соответственно, в одном аспекте, настоящее изобретение предоставляет систему для подавления или предотвращения роста микробов и/или для уничтожения микробов в закрытой емкости, в которой расположен товар. Система содержит емкость, содержащую нижнюю поверхность, верхнее отверстие, одну или несколько боковых стенок, проходящих в вертикальном направлении от нижней поверхности к верхнему отверстию, внутреннее пространство, образованное одной или несколькими боковыми стенками, свободное пространство над продуктом, образованное внутренним пространством, которое не занято товаром, и крышку для закрывания и/или герметизации емкости. Система также содержит по меньшей мере одно изделие из полимера со включениями, расположенное во внутреннем пространстве, которое содержит монолитный материал, содержащий основной полимер, и противомикробное высвобождающее средство, выполненное с возможностью высвобождения высвобождаемого противомикробного газа. Система дополнительно содержит выбранный материал, присутствующий во внутреннем пространстве для инициирования высвобождения высвобождаемого противомикробного газа.

В другом аспекте, настоящее изобретение предоставляет способ подавления или предотвращения роста микробов и/или уничтожения микробов в закрытой емкости, в которой расположен товар. Способ включает формирование по меньшей мере одного изделия из полимера со включениями, что включает получение основного полимера, и объединение противомикробного высвобождающего средства с основным полимером с образованием монолитного материала, причем противомикробное высвобождающее средство выполнено с возможностью высвобождения высвобождаемого противомикробного материала в газообразной форме при активации выбранным материалом. Способ также включает получение емкости, которая содержит нижнюю поверхность, верхнее отверстие, одну или несколько боковых стенок, проходящих в вертикальном направлении от нижней поверхности к верхнему отверстию, внутреннее пространство, образованное одной или несколькими боковыми стенками, свободное пространство над продуктом, образованное внутренним пространством, которое не занято товаром, и крышку для закрывания и/или герметизации емкости. Способ дополнительно включает размещение по меньшей мере одного изделия из полимера со включениями во внутреннем пространстве емкости; помещение товара в емкость; закрывание емкости; предоставление выбранного материала во внутреннем пространстве емкости; и высвобождение высвобождаемого противомикробного материала во внутреннем пространстве в концентрации, эффективной для уменьшения или предотвращения роста микробов и/или для уничтожения микробов, присутствующих в и/или на товаре.

В другом аспекте предоставлена упаковка для подавления или предотвращения роста микробов и/или для уничтожения микробов в закрытой емкости, в которой расположен продукт. Упаковка содержит закрытую емкость, ограничивающую внутреннее пространство внутри себя. Продукт (необязательно пищевой продукт) предоставлен во внутреннем пространстве. Свободное пространство над продуктом образовано в пределах объема внутреннего пространства, которое не занято продуктом. Противомикробное высвобождающее средство расположено во внутреннем пространстве, причем противомикробное высвобождающее средство высвобождает газообразный диоксид хлора в свободное пространство над продуктом путем реакции влаги с противомикробным высвобождающим средством. Противомикробное высвобождающее средство предоставлено в количестве, которое высвобождает газообразный диоксид хлора для обеспечения концентрации в свободном пространстве над продуктом от 10 до 35 миллионных долей (PPM) за период от 16 до 36 ч, необязательно от 15 до 30 PPM за период от 16 до 36 ч, необязательно от 15 до 30 PPM за период приблизительно 24 ч.

Необязательно, в любом варианте осуществления, когда продукт предоставлен во внутреннем пространстве, продукт загрязнен по меньшей мере одним типом патогена. Противомикробное высвобождающее средство предоставляет контролируемое высвобождение газообразного диоксида хлора для осуществления, по истечении 13 дней с момента размещения продукта во внутреннем пространстве и при температуре хранения 7°C, по меньшей мере, уменьшения на 2 порядка колониеобразующих единиц на один грамм (КОЕ/г), необязательно, по меньшей мере, уменьшения на 3 порядка КОЕ/г, по меньшей мере одного типа патогена, необязательно, по меньшей мере, уменьшения на 4 порядка КОЕ/г, по меньшей мере одного типа патогена. Необязательно, по меньшей мере одним патогеном является *Salmonella*, *E. coli*, *Listeria* и/или *Geotrichum*.

Необязательно, если продукт представляет собой пищевой продукт и противомикробное высвобождающее средство и/или газообразный диоксид хлора присутствует в количестве, достаточном для осуществления, по меньшей мере, уменьшения на 2 порядка КОЕ/г, (или, по меньшей мере, уменьшения на 3 порядка или уменьшения на 4 порядка КОЕ/г), по меньшей мере одного типа патогена, такая эффективность достигается не за счет ухудшения органолептических свойств пищевого продукта. Например, пищевой продукт не светлеет или иным образом обесцвечивается.

Необязательно, в любом варианте осуществления противомикробное высвобождающее средство предоставлено в по меньшей мере одном изделии из полимера со включениями, расположенном во внутреннем пространстве. Изделие из полимера со включениями представляет собой монолитный материал, который содержит основной полимер, противомикробное высвобождающее средство и необязательно каналобразующее средство. Предпочтительно такой полимер со включениями предоставлен в виде

пленки толщиной от 0,1 до 1,0 мм, предпочтительно от 0,2 до 0,6 мм, необязательно приблизительно 0,3 мм. Предпочтительно такая пленка предоставлена над средней линией (предпочтительно по меньшей мере 2/3 или 3/4) боковых стенок емкости, что помогает, как было обнаружено авторами настоящего изобретения, достижению желаемого профиля высвобождения противомикробного газа.

Необязательно, в любом варианте осуществления противомикробное высвобождающее средство представляет собой порошкообразную смесь, содержащую хлорит щелочного металла, предпочтительно хлорит натрия. Необязательно, порошкообразная смесь дополнительно содержит по меньшей мере один катализатор, необязательно сернокислую глину, и по меньшей мере один активизатор, реагирующий на влажность, необязательно хлорид кальция.

Необязательно, в любом варианте осуществления предоставлен способ подавления или предотвращения роста микробов и/или уничтожения микробов в закрытой емкости, в которой расположен пищевой продукт. Способ включает предоставление закрытой емкости, ограничивающей внутри себя внутреннее пространство, и пищевого продукта во внутреннем пространстве. Свободное пространство над продуктом образовано в пределах объема внутреннего пространства, которое не занято продуктом. Противомикробное высвобождающее средство (такое как раскрыто в этом разделе "Суть изобретения" и в любой другой части данного технического описания) предоставлено во внутреннем пространстве. Это средство высвобождает противомикробный газ в свободное пространство над продуктом посредством реакции влаги с противомикробным высвобождающим средством. Противомикробное высвобождающее средство предоставлено в количестве, достаточном для высвобождения противомикробного газа с целью обеспечения желаемой концентрации противомикробного газа в свободном пространстве над продуктом за predetermined период времени. Согласно этому способу, если продукт загрязнен по меньшей мере одним типом патогена в то время, как продукт предоставлен во внутреннем пространстве, противомикробное высвобождающее средство необязательно обеспечивает контролируемое высвобождение противомикробного газа для осуществления, по истечении 13 дней при температуре хранения 7°C, по меньшей мере, уменьшения на 2 порядка КОЕ/г, необязательно, по меньшей мере, уменьшения на 3 порядка КОЕ/г, необязательно, по меньшей мере, уменьшения на 4 порядка КОЕ/г, по меньшей мере одного типа патогена. Предпочтительно этот способ осуществляет уменьшение, не вызывая ухудшение органолептических свойств пищевого продукта, например не вызывая осветление или не вызывая иное обесцвечивание пищевого продукта. Предпочтительно противомикробное высвобождающее средство предоставлено в пленке из полимера со включениями, например, как описано в настоящем документе.

Необязательно, в любом варианте осуществления упаковки, описанном в настоящем документе, один аспект настоящего изобретения может включать применение упаковки для хранения пищевого продукта, причем пищевой продукт выделяет влагу, которая активирует противомикробное высвобождающее средство с целью высвобождения газообразного диоксида хлора в свободное пространство над продуктом. Это применение может обеспечить желаемые концентрации противомикробного газа в свободном пространстве над продуктом, как описано в настоящем документе. Это применение может осуществлять, по истечении 13 дней с момента размещения продукта во внутреннем пространстве и при температуре хранения 7°C, по меньшей мере, уменьшение на 2 порядка колониеобразующих единиц на один грамм (КОЕ/г), необязательно, по меньшей мере, уменьшение на 3 порядка КОЕ/г, необязательно, по меньшей мере, уменьшение на 4 порядка КОЕ/г, по меньшей мере одного типа патогена. Это предпочтительно осуществляется, не вызывая ухудшение органолептических свойств пищевого продукта, например, не вызывая осветление или не вызывая иное обесцвечивание пищевого продукта.

#### **Краткое описание графических материалов**

Настоящее изобретение будет описано вместе со следующими графическими материалами, в которых подобные ссылочные позиции обозначают подобные элементы, и на которых:

на фиг. 1 показан вид в перспективе пробки, образованной из полимера со включениями, согласно необязательному варианту осуществления настоящего изобретения;

на фиг. 2 показано поперечное сечение, выполненное вдоль линии 2-2 по фиг. 1;

на фиг. 3 показано поперечное сечение, подобное показанному на фиг. 2, изображающее пробку, образованную из другого варианта осуществления полимера со включениями согласно необязательному варианту осуществления настоящего изобретения;

на фиг. 4 показано схематичное изображение полимера со включениями согласно необязательному варианту осуществления настоящего изобретения, в котором активное средство представляет собой материал, высвобождающий противомикробный газ, который активируется посредством контакта с выбранным материалом (например, влагой);

на фиг. 5 показан вид в поперечном сечении листа или пленки, образованной из полимера со включениями согласно необязательному варианту осуществления настоящего изобретения, приклеенной к подложке барьерного листа;

на фиг. 6 показано поперечное сечение упаковки, которая может быть образована с применением полимера со включениями согласно необязательному варианту осуществления настоящего изобретения;

на фиг. 7 показан перспективный вид иллюстративной упаковки, содержащей пленки из полимера со включениями согласно необязательному аспекту настоящего изобретения;

на фиг. 8А и 8В показаны графики, сравнивающие рост *Geotrichum* на загрязненных помидорах, хранящихся в упаковках, соответственно использующих и не использующих противомикробную пленку из полимера со включениями;

на фиг. 9 показан график, изображающий измеренное количество  $ClO_2$  (диоксида хлора), находящегося в свободном пространстве над продуктом в емкости, содержащей пленку из полимера со включениями, согласно некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения;

на фиг. 10 показан график, изображающий измеренное количество  $ClO_2$ , находящегося в свободном пространстве над продуктом в емкости, содержащей пленку из полимера со включениями, расположенную на разной высоте на боковой стенке, согласно некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения;

на фиг. 11 показан график, изображающий логарифмическое уменьшение КОЕ/грамм *Salmonella* для пищевого продукта, хранящегося в емкостях с размещенной в них пленкой из полимера со включениями, согласно некоторым вариантам осуществления, по сравнению с емкостями, в которых отсутствует пленка из полимера со включениями;

на фиг. 12 показан график, изображающий логарифмическое уменьшение КОЕ/грамм *E. Coli* для пищевого продукта, хранящегося в емкостях с размещенной в них пленкой из полимера со включениями, согласно некоторым вариантам осуществления, по сравнению с емкостями, в которых отсутствует пленка из полимера со включениями;

на фиг. 13 показан график, изображающий логарифмическое уменьшение КОЕ/грамм *Listeria* для пищевого продукта, хранящегося в емкостях с размещенной в них пленкой из полимера со включениями, согласно некоторым вариантам осуществления, по сравнению с емкостями, в которых отсутствует пленка из полимера со включениями;

на фиг. 14 показан график, изображающий измеренное количество  $ClO_2$ , находящегося в свободном пространстве над продуктом емкости, в зависимости от количества пленки из противомикробного полимера со включениями, находящейся в емкости.

#### **Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления**

Определения.

Используемый в данном документе термин "активный" определяется как способный действовать, взаимодействовать или вступать в реакцию с выбранным материалом (например, влагой или кислородом) согласно настоящему изобретению. Примеры таких действий или взаимодействий могут включать абсорбцию, адсорбцию или высвобождение выбранного материала. Другим примером "активного", соответствующего основной сфере настоящего изобретения, является средство, способное действовать, взаимодействовать или вступать в реакцию с выбранным материалом для того, чтобы инициировать высвобождение высвобождаемого материала.

Используемый в данном документе термин "активное средство" определяется как материал, который (1) предпочтительно неспособен смешиваться с основным полимером, а при смешивании и нагревании с основным полимером и каналобразующим средством не будет плавиться, т.е. имеет температуру плавления, которая выше температуры плавления как для основного полимера, так и для каналобразующего средства, и (2) действует, взаимодействует или вступает в реакцию с выбранным материалом. Термин "активное средство" может включать, но без ограничения, материалы, которые абсорбируют, адсорбируют или высвобождают выбранный материал (материалы). Активными средствами основной сферы в этом техническом описании являются те, которые высвобождают противомикробный газ (газы), предпочтительно газообразный диоксид хлора.

Термин "противомикробное высвобождающее средство" относится к активному средству, способному высвободить высвобождаемый противомикробный материал, например, в газообразной форме. Это активное средство может содержать в составе (например, порошкообразной смеси) активный компонент и другие компоненты (такие как катализатор и активизатор), выполненные с возможностью высвобождения противомикробного газа. "Высвобождаемый противомикробный материал" представляет собой соединение, подавляющее или предотвращающее рост и размножение микробов и/или уничтожающее микробов, например газообразный диоксид хлора. Высвобождаемый противомикробный материал высвобождается противомикробным высвобождающим средством. Исключительно в качестве примера, противомикробное высвобождающее средство может быть активизировано (например, химической реакцией или изменением физических свойств) посредством контакта с выбранным материалом (таким как влага). Например, влага может вступать в реакцию с противомикробным высвобождающим средством для того, чтобы инициировать высвобождение средством высвобождаемого противомикробного материала.

Используемый в данном документе термин "основной полимер" представляет собой полимер, необязательно имеющий скорость проникновения газов выбранного материала, которая существенно ниже, ниже или по существу равна скорости каналобразующего средства. В качестве примера, такой скоростью проникновения является скорость проникновения водяного пара в вариантах осуществления, где

выбранным материалом является влага, а активным средством является средство высвобождения противомикробного газа, активируемое влагой. Это активное средство может содержать в составе активный компонент и другие компоненты, выполненные с возможностью высвобождения противомикробного газа. Первичная функция основного полимера заключается в обеспечении структуры полимера со включениями.

Основные полимеры, подходящие для применения в настоящем изобретении, включают термопластичные полимеры, например полиолефины, такие как полипропилен и полиэтилен, полиизопрен, полибутадиен, полибутен, полисилоксан, поликарбонаты, полиамиды, сополимеры этилена и винилацетата, сополимер этилена и метакрилата, поливинилхлорид, полистирол, сложные полиэферы, полиангидриды, полиакрилонитрил, полисульфоны, полиакрилат, акрил, полиуретан и полиацеталь, или их сополимеры или смеси.

В некоторых вариантах осуществления каналаобразующее средство имеет скорость проникновения водяного пара по меньшей мере в два раза выше, чем у основного полимера. В других вариантах осуществления каналаобразующее средство имеет скорость проникновения водяного пара по меньшей мере в пять раз выше, чем у основного полимера. В других вариантах осуществления каналаобразующее средство имеет скорость проникновения водяного пара по меньшей мере в десять раз выше, чем у основного полимера. В иных вариантах осуществления каналаобразующее средство имеет скорость проникновения водяного пара по меньшей мере в двадцать раз выше, чем у основного полимера. В еще одном варианте осуществления каналаобразующее средство имеет скорость проникновения водяного пара по меньшей мере в пятьдесят раз выше, чем у основного полимера. В иных вариантах осуществления каналаобразующее средство имеет скорость проникновения водяного пара по меньшей мере в сто раз выше, чем у основного полимера.

Используемый в данном документе термин "каналообразующее средство" или "каналообразующие средства" определяется как материал, который неспособен смешиваться с основным полимером и характеризуется аффинностью к транспортировке газофазного вещества с более высокой скоростью, чем основной полимер. Необязательно, каналообразующее средство способно образовывать каналы через полимер со включениями при образовании путем смешивания каналообразующего средства с основным полимером. Необязательно, такие каналы способны передавать выбранный материал через полимер со включениями с более высокой скоростью, чем только в основном полимере.

Используемый в данном документе термин "каналы" или "сообщающиеся каналы" определяется как проходы, образованные из каналообразующего средства, которые проникают через основной полимер и могут быть связаны друг с другом.

Используемый в данном документе термин "полимер со включениями" определяется как монолитный материал, образованный из, по меньшей мере, основного полимера с активным средством и необязательно также каналообразующим средством, захваченным или распределенным повсюду. Таким образом, полимер со включениями содержит двухфазные полимеры (без каналообразующего средства) и трехфазные полимеры (с каналообразующим средством).

Используемый в данном документе термин "монолитный", "монолитная структура" или "монолитная композиция" определяется как композиция или материал, который не состоит из двух или более дискретных макроскопических слоев или частей. Соответственно, "монолитная композиция" не включает многослойный композит.

Используемый в данном документе термин "фаза" определяется как часть или компонент монолитной структуры или композиции, который равномерно распределен повсюду, чтобы придать структуре или композиции ее монолитные характеристики.

Используемый в данном документе термин "выбранный материал" определяется как материал, на который действует, воздействует или который взаимодействует или вступает в реакцию с активным средством и способен передаваться через каналы полимера со включениями. Например, в вариантах осуществления, в которых высвобождающий материал представляет собой активное средство, выбранный материал может быть влагой, вступающей в реакцию или иным образом активизирующей активное средство для высвобождения высвобождающего материала, такого как противомикробный газ.

Используемый в данном документе термин "трехфазный" определяется как монолитная композиция или структура, содержащая три или более фаз. Примером трехфазной композиции согласно настоящему изобретению является полимер со включениями, образованный из основного полимера, активного средства и каналообразующего средства. Необязательно, трехфазный состав или структура может содержать дополнительную фазу, например краситель, но тем не менее по-прежнему считается "трехфазной" за счет присутствия трех основных функциональных компонентов.

Кроме этого, термины "упаковка", "тара" и "емкость" могут использоваться в настоящем документе взаимозаменяемым образом для обозначения объекта, который удерживает или содержит товар, например пищевой продукт и продукты питания. Необязательно, упаковка может содержать емкость, в которой хранится продукт. Неограничивающие примеры упаковки, тары и емкости включают лоток, коробку, картонную тару, держатель для бутылок, сосуд, мешок и мягкий пакет. Мешок или мягкий пакет могут быть изготовлены из, например, полипропилена или полиэтилена. Упаковка или емкость могут быть за-

крыты, накрыты и/или герметизированы с помощью различных механизмов, включающих, например, обертку, крышку, герметизирующий материал, клей и термосварку. Упаковка или емкость состоит или сконструирована из различных материалов, таких как пластик (например, полипропилен или полиэтилен), бумага, стиропфом, стекло, металл и их сочетания. В одном необязательном варианте осуществления упаковка или емкость состоит из жесткого или полужесткого полимера, необязательно полипропилен или полиэтилена, и предпочтительно имеет достаточную жесткость для сохранения своей формы под действием силы тяжести.

Иллюстративные полимеры со включениями.

Традиционно, осушители, поглотители кислорода и другие активные средства используются в необработанной форме, например в виде рассыпчатых частиц, помещенных в пакетики или коробочки в таре, для контролирования внутренней среды упаковки. Для многих вариантов применения наличие активных веществ, хранящихся в рассыпчатом виде, является нежелательным. Таким образом, настоящее изобретение предоставляет активные полимеры со включениями, содержащие активные средства, причем такие полимеры могут быть экструдированы и/или отлиты в разнообразных формах, например, в виде внутренних покрытий емкостей, пробок, листов пленки, гранул и других подобных структур. Необязательно, такие активные полимеры со включениями могут содержать каналообразующие средства, такие как полиэтиленгликоль (PEG), которые образуют каналы между поверхностью полимера со включениями и его внутренней частью для переноса выбранного материала (например, влаги) к захваченному активному средству (например, осушителю для поглощения влаги). Как объяснялось выше, полимеры со включениями могут быть двухфазными составами (т.е. содержать основной полимер и активное средство без каналообразующего средства) или трехфазными составами (т.е. содержать основной полимер, активное средство и каналообразующее средство). Полимеры со включениями описаны, например, в патентах США № 5911937, 6080350, 6124006, 6130263, 6194079, 6214255, 6486231, 7005459 и в публикации патента США № 2016/0039955, каждая из которых включены в данный документ посредством ссылки во всей их полноте.

На фиг. 1-6 изображены иллюстративные полимеры 20 со включениями и различные виды тары в сборе, образованные из полимеров со включениями согласно некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения. Каждый из полимеров 20 со включениями содержит основной полимер 25, необязательно каналообразующее средство 35 и активное средство 30. Как показано, каналообразующее средство 35 образует сообщающиеся каналы 45 через полимер 20 со включениями. По меньшей мере, часть активного средства 30 содержится в этих каналах 45, так что каналы 45 сообщаются между активным средством 30 и наружной частью полимера 20 со включениями через отверстия 48 каналов, образованные на наружных поверхностях полимера 25 со включениями. Активное средство 30 может представлять собой, например, любой из множества высвобождающих материалов, как подробнее описано ниже. Хотя предпочтительным является каналообразующее средство, например 35, настоящее изобретение в широком смысле включает полимеры со включениями, которые необязательно не содержат каналообразующего средства.

Подходящие каналообразующие средства включают полигликоль, такой как полиэтиленгликоль (PEG), этиленвиниловый спирт (EVOH), поливиниловый спирт (PVOH), полиамин глицерина, полиуретан и поликарбоную кислоту, включая полиакриловую кислоту или полиметакриловую кислоту. В качестве альтернативы, каналообразующее средство 35 может представлять собой, например, нерастворимый в воде полимер, такой как монобутиловый эфир пропиленоксидного полимеризата, доступный в продаже под торговым наименованием Polyglykol B01/240, производимый компанией CLARIANT. В других вариантах осуществления каналообразующее средство может представлять собой монобутиловый эфир пропиленоксидного полимеризата, доступный в продаже под торговым наименованием Polyglykol B01/20, производимый компанией CLARIANT, пропиленоксидный полимеризат, доступный в продаже под торговым наименованием Polyglykol D01/240, производимый компанией CLARIANT, этиленвинилацетат, нейлон 6, нейлон 66 или любую комбинацию вышеизложенного.

Полимеры со включениями с противомикробными высвобождающими средствами подробнее описаны далее.

Противомикробные высвобождающие средства и составы необязательных полимеров со включениями, содержащих их.

Подходящие активные средства согласно настоящему изобретению включают противомикробные высвобождающие средства. На фиг. 4 изображен вариант осуществления полимера 10 со включениями согласно настоящему изобретению, в котором активное средство 30 представляет собой противомикробное высвобождающее средство. Стрелки обозначают траекторию выбранного материала, например влаги или другого газа, снаружи полимера 10 со включениями через каналы 45 к частицам активного средства 30 (в этом случае, к противомикробному высвобождающему средству). Необязательно, противомикробное высвобождающее средство вступает в реакцию или иным образом инициируется или активизируется выбранным материалом (например, влагой) и в ответ высвобождает высвобождаемый противомикробный материал, предпочтительно в газообразной форме.

Противомикробные средства, применимые в данном контексте, включают летучие противомикробные высвобождающие средства, нелетучие противомикробные высвобождающие средства и их сочетания.

Термин "летучее противомикробное высвобождающее средство" включает любое соединение, которое при контакте с текучей средой (например, водой или соком из пищевого продукта) образует газ и/или газовую фазу, такую как пар высвобождаемого противомикробного средства. Как будет подробнее описано ниже, летучее противомикробное высвобождающее средство в общем используется в закрытой системе, так что высвобождаемый противомикробный материал (газ и/или пар) не выходит за ее пределы. Примеры летучих противомикробных высвобождающих средств включают, но без ограничения, oiganum, базилик, коричный альдегид, средства, высвобождающие диоксид хлора (например, сочетание хлорита натрия, катализатора и активизатора), средства, высвобождающие углекислый газ, средства, высвобождающие озон, ванилин, ванилиновая кислота, масло кориандра, гвоздичное масло, масло хрена обыкновенного, масло мяты, розмарин, шалфей, чабрец, васоби или его экстракт, экстракт бамбука, экстракт из семечек грейпфрута, экстракт ревеня пальчатого (*Rheum palmatum*), экстракт коптиса китайского (*cortis chinensis*), лавандовое масло, лимонное масло, эвкалиптовое масло, масло мяты перечной, *cananga odorata*, *cupressus sempervirens*, *curcuma longa*, *symbopogon citratus*, *eucalyptus globulus*, *pinus radiata*, *piper crassinervium*, *psidium guayava*, *rosmarinus officinalis*, *zingiber officinale*, чабрец, тимол, аллиловое горчичное масло (АИТ), хинокитиол, карвакрол, эвгенол,  $\alpha$ -терпинол, кунжутное масло, или любое сочетание вышеуказанных соединений.

Термин "нелетучее противомикробное средство" включает любое соединение, которое при контакте с текучей средой (например, водой или соком из пищевого продукта) образует минимальное количество пара противомикробного средства или вовсе не производит его. Примеры нелетучих противомикробных средств включают, без ограничения, аскорбиновую кислоту, сорбатную соль, лимонную кислоту, соль лимонной кислоты, молочную кислоту, соль молочной кислоты, бензойную кислоту, соль бензойной кислоты, двууглекислую соль, хелатообразующее соединение, квасцовую соль, низин,  $\epsilon$ -полилизин 10%, метил- и/или пропилапарабены, или любое сочетание вышеуказанных соединений. Соли включают натриевые, калиевые, кальциевые или магниевые соли любых из вышеуказанных соединений. Конкретные примеры включают сорбат кальция, аскорбат кальция, бисульфит калия, метабисульфит калия, сорбат калия или сорбат натрия.

Предпочтительные признаки противомикробных высвобождающих средств, применяемых согласно одному аспекту настоящего изобретения, включают одну или несколько следующих характеристик: (1) они испаряются при температурах заморозки; (2) они безопасны для пищи и съедобны в окончательной форме; (3) они могут быть безопасно внедрены в состав полимера со включениями или другой механизм для высвобождения; (4) они являются стойкими при долговременном хранении; (5) они высвобождают высвобождаемый противомикробный материал только после того, как упаковка, в которой расположен средств, герметично закрыта вместе с продуктом, расположенным в упаковке; (6) их состав не влияет на органолептические свойства хранящегося пищевого продукта, и они выполнены с возможностью получения желаемого профиля высвобождения внутри упаковки; и (7) они предпочтительно являются допустимыми согласно применимым правительственным инструкциям и/или нормам, относящимся к упаковке пищевых продуктов и маркировке готовых пищевых продуктов.

Противомикробные высвобождающие средства, которые высвобождают диоксид хлора.

В одном аспекте настоящего изобретения предпочтительные противомикробные высвобождающие средства представляют собой летучие противомикробные средства, которые высвобождают диоксид хлора ( $ClO_2$ ) в газообразной форме в качестве высвобождаемого противомикробного материала. Например, противомикробное высвобождающее средство может представлять собой соединение или состав, содержащий хлорит щелочного металла, такой как, например, хлорит натрия или хлорит калия, катализатор и активизатор (например, в форме порошка), которые в сочетании иницируются или активируются влагой для того, чтобы заставить средство высвободить диоксид хлора. Одно иллюстративное противомикробное высвобождающее средство предоставлено под торговой маркой ASEPTROL 7.05 компанией BASF Catalysts LLC. Этот материал и его приготовление описаны в патенте США № 6676850, содержание которого полностью включено посредством ссылки. Пример 6 вышеупомянутого патента описывает состав, который особенно подходит в качестве противомикробного высвобождающего средства согласно необязательному аспекту настоящего изобретения.

Необязательно, подходящее противомикробное высвобождающее средство, основанное на примере 6 патента США № 6676850 и выполненное с возможностью высвобождения газообразного диоксида хлора при активации влагой, может быть приготовлено следующим образом.

Противомикробное высвобождающее средство содержит состав, содержащий хлорит натрия (в качестве активного компонента), основной катализатор и активизатор. Катализатор и активизатор приготавливают по отдельности, затем соединяют друг с другом и в итоге соединяют с хлоритом натрия.

Основной катализатор необязательно изготавливают, вначале подготавливая 25-30 вес.% раствора силиката натрия (пропорция  $SiO_2:Na_2O$  составляет 2,0 к 3,3 по весу). Этот раствор смешивают с водной суспензией, содержащей 28-44 вес.% каолиновой глины, добываемой в штате Джорджия (диаметр частиц приблизительно на 80% меньше одного микрометра), где раствор силиката натрия составляет 2 вес.% суспензии. Суспензию затем сушат при 100°C с образованием агломератов или микросфер размером приблизи-

тельно 70 мкм. 300 г этих микросфер насыщают 280 г 2,16N раствора серной кислоты. Эту смесь затем сушат при 100°C. Далее, высушенную смесь подвергают процессу кальцинирования при 350°C в течение 3 ч, за которым следует дополнительный процесс кальцинирования при 300°C в герметичном стеклянном сосуде, где герметичное уплотнение обмотано лентой. Эта смесь образует основной катализатор.

Затем, 84,6 г основного катализатора смешивают с 10,1 г активизатора, сухим хлоридом кальция. Эту смесь основного катализатора и активизатора измельчают с помощью пестика и ступки при комнатной температуре. Эту смесь сушат в течение 2 ч при 200°C. Смесь основного катализатора и активизатора затем охлаждают до комнатной температуры в герметичном стеклянном сосуде с лентой, обмотанной вокруг герметичного уплотнения.

Наконец, смесь основного катализатора и активизатора соединяют с 5,3 г хлорита натрия (который является активным компонентом активного средства). Полную смесь затем измельчают с помощью ступки и пестика при комнатной температуре, таким образом образуя необязательный вариант осуществления противомикробного высвобождающего средства. Противомикробное высвобождающее средство затем помещают в герметичный стеклянный сосуд с лентой, обмотанной вокруг герметичного уплотнения, для того, чтобы хранить его по существу без попадания влаги, которая приведет к его преждевременной активации (для высвобождения газообразного диоксида хлора).

Необязательно, противомикробное высвобождающее средство представляет собой компонент полимера со включениями, предпочтительно трехфазного полимера, содержащего активное средство (например, 40-70% по весу), основного полимер и каналообразующее средство. Необязательно, такой полимер со включениями имеет форму пленки, расположенной внутри герметичной упаковки, содержащей свежие пищевые продукты, например мясо или сельскохозяйственную продукцию.

Обычно считается, что чем выше концентрация противомикробного высвобождающего средства в смеси полимера со включениями, тем выше способность абсорбции, адсорбции или высвобождения у готового состава. Однако слишком высокая концентрация активного средства может привести к чрезмерной хрупкости полимера со включениями. Это также может привести к тому, что расплавленная смесь активного средства, основного полимера и (в случае применения) каналообразующего средства будет хуже поддаваться тепловому формованию, экструдированию или литью под давлением. В одном варианте осуществления уровень загрузки или концентрация противомикробного высвобождающего средства может варьироваться в диапазоне от 10 до 80%, предпочтительно от 40 до 70%, более предпочтительно от 40 до 60% и еще более предпочтительно от 45 до 55% по весу относительно общего веса полимера со включениями. Необязательно, каналообразующее средство может быть предоставлено в диапазоне от 2 до 10% по весу, предпочтительно приблизительно 5% по весу. Необязательно, основной полимер может находиться в диапазоне от 10 до 50% по весу всей композиции, предпочтительно от 20 до 35% по весу. Необязательно, добавляют краситель, например, приблизительно 2% по весу всей композиции.

В одном варианте осуществления полимер со включениями может представлять собой трехфазный состав, содержащий 50% по весу противомикробного высвобождающего средства ASEPTRON 7.05 в форме порошкообразной смеси, 38% по весу этилвинилацетата (EVA) в качестве основного полимера и 12% по весу полиэтиленгликоля (PEG) в качестве каналообразующего средства.

На фиг. 1 показана пробка 55, состоящая из полимера 20 со включениями, согласно некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения. Пробка 55 может быть размещена внутри емкости. Как упоминалось ранее, полимер 20 со включениями содержит основной полимер 25, каналообразующее средство 35 и активное средство 30.

На фиг. 2 показан вид в поперечном сечении пробки 55, изображенной на фиг. 1. Кроме этого, на фиг. 2 показано, что полимер 20 со включениями отвердел, так что каналообразующее средство 35 образует сообщающиеся каналы 45 для создания проходов через отвердевшую пробку 55. По меньшей мере, часть активного средства 30 содержится в этих каналах 45, так что каналы 45 сообщаются между активным средством 30 и наружной частью полимера 20 со включениями через отверстия 48 каналов, образованные на наружных поверхностях полимера 25 со включениями.

На фиг. 3 изображен один вариант осуществления пробки 55, конструкция и состав которой подобны конструкции и составу пробки 55, изображенной на фиг. 2, где сообщающиеся каналы 45 имеют меньший диаметр по сравнению с теми, что показаны на фиг. 2. Это может быть результатом применения димерного средства (т.е. пластификатора) вместе с каналообразующим средством 35. Димерное средство может улучшить совместимость между основным полимером 25 и каналообразующим средством 35. Этой улучшенной совместимости способствует меньшая вязкость смеси, что может обеспечивать более тщательное перемешивание основного полимера 25 и каналообразующего средства 35, которые при обычных условиях могут сопротивляться объединению в однородный раствор. После отвердевания полимера 20 со включениями, к которому добавлено димерное средство, сообщающиеся каналы 45, образованные в нем, имеют большее рассеивание и меньшую пористость, тем самым образуя большую плотность сообщающихся каналов в пробке 55.

Сообщающиеся каналы 45, такие как описаны в настоящем документе, способствуют переносу желаемого материала, такого как влага, газ или запах, через основной полимер 25, который обычно выпол-

няет роль барьера, препятствующего проникновению этих материалов. По этой причине, основной полимер 25 сам выполняет роль барьерного вещества, внутри которого может быть захвачено активное средство 30. Сообщающиеся каналы 45, образованные из каналобразующего средства 35, обеспечивают проходы для движения желаемого материала через полимер 10 со включениями. Полагают, что без этих сообщающихся каналов 45 относительно небольшие количества желаемого материала переносились бы через основной полимер 25 к активному средству 30 или от него. Дополнительно, когда желаемый материал переносится от активного средства 30, он может высвобождаться из активного средства 30, например, в вариантах осуществления, в которых активное средство 30 представляет собой высвобождающий материал, такой как материал, высвобождающий противомикробный газ.

На фиг. 5 изображен активный лист или пленка 75, образованная из полимера 20 со включениями, используемая в сочетании с барьерным листом 80 для образования композита, согласно одному аспекту настоящего изобретения. Характеристики активного листа 75 подобны характеристикам, описанным применительно к пробке 55, показанной на фиг. 1 и 2. Барьерный лист 80 может представлять собой подложку, такую как фольга и/или полимер (такой как стенка емкости) с низкой проницаемостью для влаги или кислорода. Барьерный лист 80 совместим с активным листом 75 и таким образом, выполнен с возможностью термического присоединения к активному листу 75, когда активный лист 75 отвердевает после нанесения. На фиг. 6 изображен вариант осуществления, в котором два листа 75, 80 объединены таким образом, чтобы образовывать упаковочную обертку, имеющую активные характеристики на внутренней поверхности, образованной полимером 20 со включениями /активным листом 75, и паронепроницаемые характеристики на внешней поверхности, образованной барьерным листом 80.

В одном варианте осуществления листы 75, 80 по фиг. 5 соединены друг с другом так, чтобы образовывать активную упаковку 85, как показано на фиг. 6. Как показано, предусмотрено два многослойных или композитных материала, каждый из которых состоит из активного листа 75, соединенного с барьерным листом 80. Листы многослойного материала уложены в стопку, причем каждый активный лист 75 обращен к другому, так что они размещены на внутренней части упаковки, и соединены в области 90 уплотнения, образованной по периметру герметичной области внутренней части упаковки.

Необязательно, в любом из вышеуказанных вариантов осуществления противомикробный полимер со включениями имеет форму пленки, расположенной внутри герметичной пищевой упаковки. Необязательно, пленка может быть приклеена, например, с помощью клея к внутренней поверхности упаковки. В качестве альтернативы, пленка может быть присоединена посредством термоусадки (без клея) к внутренней поверхности упаковки. Процесс присоединения пленки к субстрату посредством термоусадки известен в данной области техники и подробно описан в патенте США № 8142603, который полностью включен в данное описание посредством ссылки. Размер и толщина пленки могут варьироваться. В некоторых вариантах осуществления пленка имеет толщину приблизительно 0,3 мм. Необязательно, толщина пленки может находиться в диапазоне от 0,1 до 1,0 мм, предпочтительнее от 0,3 до 0,6 мм.

На фиг. 7 показана упаковка 100 для хранения свежих пищевых продуктов, например сельскохозяйственной продукции или мяса, согласно некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения. Упаковка 100 показана в форме пластикового лотка 102. Тем не менее, в пределах объема настоящего изобретения также предусмотрены другие формы и материалы. Лоток 102 содержит основание 104 и боковые стенки 106, проходящие вертикально от основания 104 и ведущие к отверстию 108 лотка. Основание 104 и боковые стенки 106 вместе образуют внутреннюю часть 110, например, для удержания и хранения свежей сельскохозяйственной продукции. Упаковка 100 также содержит гибкую пластиковую покрывную пленку 112, которая размещена поверх отверстия 108 и герметично закрывает его. Предполагается и подразумевается, что большое разнообразие покрытий или крышек может использоваться для закрывания и герметизации отверстия 108. Необязательно, покрытие или крышка является прозрачной, так что видна внутренняя часть. Когда продукт (например, нарезанные ломтиками помидоры) хранится во внутренней части 110, пустое пространство вокруг продукта и над ним называется в настоящем документе термином "свободное пространство над продуктом" (не показано).

Упаковка 100 дополнительно содержит секции пленки 114 из противомикробного полимера со включениями, расположенные на боковых стенках 106. В показанном варианте осуществления присутствуют четыре секции такой пленки 114, по одной секции пленки 114 на каждую боковую стенку 106. Пленка 114 предпочтительно расположена в верхней части боковой стенки 106 или около нее, вблизи отверстия 108. По меньшей мере, некоторая часть, хотя предпочтительно большая часть или все из каждой секции пленки 114 выступают над средней линией 116 боковой стенки 106, причем средняя линия 116 расположена по центру между основанием 104 и отверстием 108. Было обнаружено, что размещение пленки в верхней части упаковки 100 или около нее влияет на эффективность секций пленки 114, поскольку такое размещение способствует желаемому распределению высвобождаемого противомикробного материала в свободное пространство над продуктом в упаковке 100. Было обнаружено, что размещение полимера со включениями слишком низко над основанием 104 или под пищевой пленкой не обеспечивает желаемого распределения высвобождаемого противомикробного материала в свободном пространстве над продуктом. Если размещение не обеспечивает оптимальный массообмен противомикробного вещества, некоторая часть пищевого продукта/товара не будет в достаточной степени защищена

от роста микробов. Дополнительно, пища может вступать в нежелательную реакцию с высвобождаемым противомикробным материалом и/или впитывать его. Как подробнее описано ниже, было обнаружено, что размещение пленки над средней линией боковой стенки, предпочтительно на высоте по меньшей мере 67 или 75% или приблизительно 80% боковой стенки, способствует достижению желаемого профиля высвобождения противомикробного газа и концентрации в свободном пространстве над продуктом.

Необязательно, пленка 114 из полимера со включениями присоединена посредством термоусадки к упаковке (например, на боковой стенке, как описано и показано на фиг. 7). Преимущественным образом, термоусадка может позволить пленке необратимо приклеиваться к боковой стенке без применения клея. Клей может приводить к проблемам в некоторых обстоятельствах, поскольку он может высвобождать нежелательные летучие соединения в свободное пространство над пищевым продуктом. Аспекты процесса термоусадки, который может применяться согласно необязательным вариантам осуществления настоящего изобретения, раскрыты в патенте США № 8142603, как указано выше. В этом случае, термоусадка относится к нагреванию подложки герметизирующего слоя на боковой стенке, одновременно прикладывая достаточное давление к пленке и подложке герметизирующего слоя для приклеивания пленки к стенке емкости.

В некоторых вариантах осуществления пленка 114 из противомикробного полимера со включениями может быть присоединена к поверхности покровной пленки 112 (или крышки) которая находится внутри емкости, вместо секций пленки 114 на боковой стенке (стенках) 106, или в дополнение к ним. В качестве альтернативы, пленка 114 из противомикробного полимера со включениями может быть внедрена в состав покровной пленки 112 (или крышки).

Помимо размещения пленки 114, другим важным фактором является профиль высвобождения высвобождаемого противомикробного материала. Как упоминалось ранее, для обеспечения достаточного срока хранения, высвобождение средства не должно происходить немедленно; вместо этого, высвобождение необходимо продлить, поддерживать и заранее определить для достижения желаемого срока хранения.

В общем, полимер с захваченным противомикробным высвобождающим средством является самоактивируемым, т.е. высвобождение высвобождаемого противомикробного газа не инициируется до тех пор, пока противомикробное высвобождающее средство не подвергнется воздействию выбранного материала, например влаги. Обычно, влага не присутствует во внутренней части, например в свободном пространстве над продуктом, в емкости перед помещением пищевого продукта внутрь емкости. После помещения, пищевой продукт выделяет влагу, которая взаимодействует с противомикробным высвобождающим средством, захваченным в полимере, для создания противомикробного высвобождающего средства в свободном пространстве над продуктом. В одном варианте осуществления емкость герметично закрыта влагонепроницаемым образом для удерживания влаги, образованной пищевыми продуктами, выделяющими влагу, внутри емкости.

В некоторых вариантах осуществления контролируемое высвобождение и/или желаемый профиль высвобождения могут быть достигнуты путем нанесения покрытия на активное средство, например, используя распылитель, причем покрытие выполнено с возможностью высвобождения высвобождаемого противомикробного средства в желаемом временном диапазоне. Противомикробные высвобождающие средства могут иметь разные покрытия, нанесенные на них, для достижения разных эффектов высвобождения. Например, если необходим 14-дневный срок хранения, на основании предопределенной относительной влажности упаковки можно определить количество присутствующего выбранного материала (влаги) для активизации противомикробного высвобождающего средства. На основании этого определения, на средство могут быть нанесены покрытия с продленным высвобождением, имеющие разные значения толщины и/или свойства для достижения желаемого профиля высвобождения. Например, некоторое активное средство будет покрыто таким образом, что оно не начнет высвобождать высвобождаемый противомикробный материал до истечения одной недели, в то время как другое активное средство начнет высвобождение почти сразу. Технология нанесения покрытия распылением известна в данной области техники. Например, фармацевтические гранулы и тому подобное имеют распыленное покрытие для контролирования скорости высвобождения активного ингредиента, например, для создания лекарственных препаратов с замедленным или длительным высвобождением. Необязательно, такую технологию можно приспособить для нанесения покрытий на активное средство для достижения желаемой контролируемой скорости высвобождения противомикробного газа.

В качестве альтернативы, контролируемое высвобождение и/или желаемый профиль высвобождения могут быть достигнуты путем предоставления, необязательно с обеих сторон пленки, слоя материала, выполненного с возможностью управления поступлением влаги в полимер со включениями (что в свою очередь инициирует высвобождение высвобождаемого противомикробного материала). Например, пленка может содержать полимерный защитный слой, изготовленный, например, из полиэтилена низкой плотности (LDPE), нанесенный на любую из двух ее сторон или на обе стороны. Толщина пленки и защитного слоя (слоев) может варьироваться. В некоторых вариантах осуществления толщина пленки составляет приблизительно 0,3 мм, и толщина каждого из защитных слоев из LDPE на любой из сторон составляет приблизительно от 0,02 до 0,04 мм. Защитные слои из LDPE могут быть совместно экструдированы с пленкой или наслоены на нее.

В качестве альтернативы, контролируемое высвобождение и/или желаемый профиль высвобождения могут быть достигнуты путем модифицирования состава активизатора противомикробного высвобождающего средства. Например, активизатор при контакте с влагой превращается в жидкости и затем вступает в реакцию с активным компонентом (например, хлоритом натрия) для инициирования высвобождения противомикробного газа. Состав активизатора может быть выбран таким образом, чтобы он превращался в жидкость при контакте с влагой с разными скоростями. Чем быстрее активизатор превращается в жидкость, тем быстрее высвобождается противомикробный газ, и наоборот. Таким образом, модифицирование активизатора является еще одним способом обеспечения желаемой скорости высвобождения противомикробного газа.

Любое сочетание вышеупомянутых механизмов может применяться для достижения желаемых скоростей высвобождения и профилей высвобождения противомикробного газа в свободном пространстве над продуктом в емкости.

Изменяющиеся скорости высвобождения в зависимости от свойств хранящегося пищевого продукта.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что желаемый профиль высвобождения газообразного диоксида хлора в свободном пространстве над продуктом в емкости может варьироваться в зависимости от свойств хранящегося продукта. Например, авторы настоящего изобретения обнаружили, что пищевые продукты с высоким содержанием воды требуют резкого выделения большого количества противомикробного газа с последующим снижением концентрации в свободном пространстве над продуктом на протяжении срока хранения, в то время как пищевые продукты с меньшим содержанием воды хорошо реагируют на относительно неизменную концентрацию в свободном пространстве над продуктом на протяжении срока хранения.

Неограничивающие примеры пищевых продуктов, которые выделяют большие количества влаги и которые лучше защищены профилем высвобождения с быстрым выделением газообразного диоксида хлора с последующим снижением, включают нарезанные ломтиками, кубиками или другим образом нарезанные пищевые продукты, выбранные из группы, состоящей из: помидоров, мытого перца, мытого лука, арбуза, мускатной дыни, канталупы, ягод клубники, персиков, ананаса, апельсинов, морепродуктов, мяса и птицы. Для таких пищевых продуктов предоставлено такое количество противомикробного высвобождающего средства, которое высвобождает газообразный диоксид хлора для обеспечения концентрации в свободном пространстве над продуктом от 10 миллионных долей (PPM) до 35 PPM за период от 16 до 36 ч, необязательно от 15 до 30 PPM за период от 16 до 36 ч, необязательно от 15 до 30 PPM за период приблизительно 24 ч. Измерения концентрации в свободном пространстве над продуктом могут быть выполнены, например, с помощью газоопределителя PORTASENS II от компании Analytical Technology, Inc. на основании показаний, полученных от датчиков диоксида хлора, размещенных внутри упаковки. Датчики могут представлять собой одну или несколько из перечисленных моделей: Датчик диоксида хлора 00-1004, 0-1/5 PPM (норма 2 PPM), Датчик диоксида хлора 00-1005, 0-5/200 (норма 20 PPM) и Датчик диоксида хлора 00-1359, 0-200/1000 PPM (норма 1000), также от компании Analytical Technology, Inc., которые совместимы с газоопределителем PORTASENS II.

Этот тип "быстрого выделения" (концентрация в свободном пространстве над продуктом от 10 миллионных долей (PPM) до 35 PPM за период от 16 до 36 ч) необходим для того, чтобы газообразный диоксид хлора, который растворяется в воде, мог опережать график растворения для обеспечения достаточного противомикробного эффекта во время пика концентрации в свободном пространстве над продуктом, с целью увеличения срока хранения загрязненной пищи свыше приблизительно двухнедельного периода. Несмотря на то, что высвобождение охарактеризовано как "быстрое высвобождение", оно по-прежнему будет считаться контролируемым высвобождением, поскольку концентрация в свободном пространстве над продуктом по-прежнему регулируется таким образом, чтобы оставаться в пределах желаемой концентрации в заданный период, даже если высвобождение относительно "быстрое". Авторы настоящего изобретения обнаружили, например, что вышеупомянутая концентрация в свободном пространстве над продуктом хорошо работает для существенного уменьшения числа микробов на загрязненных нарезанных ломтиками помидорах на протяжении тринадцати дней без обесцвечивания помидоров. Это подкреплено примерами, предоставленными ниже.

Неограничивающие примеры пищевых продуктов, которые выделяют среднее или небольшое количество влаги, представляют собой целую или минимально обработанную сельскохозяйственную продукцию, выбранную из группы, состоящей из: брокколи, брюссельской капусты, капусты, огурцов, бананов, зелени, перца горошком, моркови, корнеплодов и картофеля. Для таких пищевых продуктов некоторое количество противомикробного высвобождающего средства высвобождает газообразный диоксид хлора с целью предпочтительного обеспечения концентрации в свободном пространстве над продуктом от 8 до 15 PPM за период в 13 дней. Независимо от того, обеспечена ли именно эта концентрация в свободном пространстве над продуктом, предпочтительно, чтобы противомикробные высвобождающие средства были предоставлены в пленках из полимера со включениями, как описано в настоящем документе, для таких пищевых продуктов, выделяющих низкое или среднее количество влаги.

Вышеупомянутые профили высвобождения и концентрация в свободном пространстве над продуктом предполагают присутствие в упаковке пищевого продукта, выделяющего влагу.

В любом случае (пищевые продукты, выделяющие большое количество влаги или среднее/низкое количество влаги), где продукт загрязнен по меньшей мере одним типом патогена, газообразный диоксид хлора имеет определенную концентрацию в свободном пространстве над продуктом в течение определенного периода времени для осуществления, по истечении 13 дней после помещения продукта во внутреннее пространство и при температуре хранения 7°C, по меньшей мере, уменьшения на 2 порядка колониеобразующих единиц на один грамм (КОЕ/г), необязательно, по меньшей мере, уменьшения на 3 порядка КОЕ/г, необязательно, по меньшей мере, уменьшения на 4 порядка КОЕ/г по меньшей мере одного типа патогена, не вызывая ухудшения органолептических свойств пищевого продукта. Такое ухудшение органолептических свойств может включать осветление или иное обесцвечивание пищевого продукта.

Необязательно, согласно любому варианту осуществления, 700-950 мг противомикробного высвобождающего средства являются эффективными в емкости объемом 1 л, в которой хранится 1,25 фунта помидоров. Предполагается, что пропорциональная регулировка массы противомикробного высвобождающего средства может быть выполнена согласно изменениям объема емкости и количества/типа содержаемого.

Варианты применения настоящего изобретения для непивших товаров.

В другом аспекте настоящее изобретение направлено на применение полимеров со включениями, содержащих противомикробные средства, для использования вне применений, связанных с сохранением пищи. Например, решения, раскрытые в настоящем документе, могут быть приспособлены для применения в стерилизации одноразовых медицинских приспособлений, т.е. для уменьшения биоагрессии таких устройств во время их упаковывания. Основным отличием между сохранением свежей пищи и медицинских устройств является срок хранения. Сохранение свежей пищи подразумевает срок хранения, измеряемый в днях или неделях, в то время как сохранение стерильности упакованных медицинских приспособлений требует срока хранения, измеряемого в месяцах или годах. Соответственно, профиль высвобождения с течением времени для одного варианта применения будет необходимым образом меняться по сравнению с другим вариантом.

Настоящее изобретение будет более детально изображено со ссылкой на следующие примеры, однако следует понимать, что настоящее изобретение не должно расцениваться как ограниченное этими примерами.

### Примеры

Пример 1. Контролируемое высвобождение газообразного ClO<sub>2</sub>.

Температура хранения 7°C была выбрана для воспроизведения температуры хранения, которая слегка повышена относительно идеальной температуры хранения (или для стимулирования непреднамеренного пика температуры во время хранения, например при поломке холодильного оборудования на несколько часов). Три упаковки, подобные показанной на фиг. 7, применялись в этом эксперименте. Все три содержали секции пленки из противомикробного полимера со включениями, расположенные по существу как показано на фиг. 7. Пленка представляла собой пленку из трехфазного полимера со включениями, содержащую противомикробное высвобождающее средство в форме порошкообразной смеси, содержащей хлорит натрия (который производит газообразный диоксид хлора), сернокислую глину (в качестве катализатора) и хлорид кальция (в качестве активизатора, реагирующего на влажность). Эта порошкообразная смесь доступна в продаже у компании BASF под наименованием ASEPTRON и описана выше.

Состав для самой пленки представляла собой трехфазный состав, содержащий 50% по весу вышеупомянутого противомикробного высвобождающего средства в форме порошкообразной смеси, 38% по весу этилвинилацетата (EVA) в качестве основного полимера и 12% по весу полиэтиленгликоля (PEG) в качестве каналобразующего средства. Этот состав пленки описан в настоящем документе как X2597 и считается одним иллюстративным неограничивающим вариантом осуществления полимера со включениями согласно одному аспекту описанной идеи. Как описано выше, противомикробное высвобождающее средство активизируется влагой для высвобождения газообразного диоксида хлора (ClO<sub>2</sub>) в качестве высвобождаемого противомикробного материала. Пленка, присутствующая в трех упаковках, имела одинаковый состав и размеры. Тем не менее, две пленки содержали внешние слои для управления поступлением влаги, а одна не содержала таких слоев. Пленка в упаковке А была расположена между совместно экструдированными слоями LDPE толщиной приблизительно 0,02 мм. Пленка в упаковке В была расположена между совместно экструдированными слоями LDPE толщиной приблизительно 0,04 мм. Пленка в упаковке С (контрольный образец) не содержала таких полимерных слоев ни на одной из сторон пленки.

Уровни ClO<sub>2</sub> в упаковках измеряли в течение 13 дней датчиками обнаружения, откалиброванными на желаемую концентрацию, которая, как известно, оказывает противомикробное воздействие на большинство организмов. Результаты представлены ниже (представлены величины концентрации ClO<sub>2</sub>, выраженной в ppm).

День	Упаковка А	Упаковка В	Упаковка С
1	24	17	34
2	27	22	43
3	28	21	29
4	27	21	27
5	28	20	26
6	29	20	25
7	26	21	18
8	21	21	12
9	17	19	9
10	13	17	4
11	11	16	4
12	8	13	4
13	6	11	4

Этот пример демонстрирует, что упаковка В имела наиболее равномерный и наиболее единообразный профиль высвобождения, приписываемый более толстому полимерному защитному слою, расположенному с обеих сторон противомикробной пленки, который контролировал поступление влаги в пленку. Профиль высвобождения в упаковке В может быть желательным для определенных вариантов применения, например, где пищевой продукт выделяет сравнительно невысокое количество влаги, такой как брокколи.

#### Пример 2. Испытание роста *Geotrichum*.

Распространенной причиной ухудшения качества помидоров является *Geotrichum candidum*, дрожжевидная плесень, которая растет в виде белого пуха. В этом примере нарезанные ломтиками помидоры, намеренно зараженные *candidum*, упаковали и подвергли испытаниям. Температура хранения 7°C была выбрана для воспроизведения температуры хранения, которая слегка повышена относительно идеальной температуры хранения (или для стимулирования непреднамеренного пика температуры во время хранения, например при поломке холодильного оборудования на несколько часов).

Упаковка, подобная показанной на фиг. 7, с противомикробной пленкой, высвобождающей  $ClO_2$ , размещенной у верхней части упаковки, использовалась для хранения загрязненных нарезанных ломтиками помидоров. Вторая упаковка, в остальном идентичная первой, за исключением отсутствия противомикробной пленки, использовалась для хранения загрязненных нарезанных ломтиками помидоров. Результаты показаны на графиках, показанных на фиг. 8А и 8В. Результаты убедительно показывают, что противомикробная пленка значительно подавляла рост *Geotrichum* на нарезанных ломтиками помидорах по сравнению с упаковкой без пленки. В упаковке без противомикробной пленки, размножение *Geotrichum* на нарезанных ломтиками помидорах было хорошо видно невооруженным глазом. Напротив, нарезанные ломтиками помидоры в упаковке с противомикробной пленкой из полимера со включениями, высвобождающей  $ClO_2$ , выглядели свежими, без видимых признаков роста *Geotrichum*. Это еще более заметно, учитывая неоптимальную температуру 7°C во время дневного испытания.

Следует понимать, что использование помидоров в качестве примеров является лишь иллюстративным и что другая сельскохозяйственная продукция и свежие пищевые продукты (например, мясо) могут использоваться согласно настоящему изобретению. Также следует понимать, что хотя диоксид хлора является одним предпочтительным высвобождаемым противомикробным материалом, другие высвобождаемые противомикробные материалы также находятся в пределах объема изобретения и могут быть предпочтительными для других вариантов применения.

#### Пример 3. Испытание местоположения противомикробной пленки.

Пленку из полимера со включениями (пленка X2597, описанная выше) поместили в свободное пространство над продуктом в лотке на разной высоте на боковых стенках для проверки эффективности различных местоположений/размещений противомикробной пленки, а также различных местоположений образцов. Аббревиатура "MCT", используемая в настоящем документе, относится к компании Maxwell Chase Technologies, LLC из Атланты, Джорджия. Аббревиатура "FPT" относится к лоткам FRESH-R-PAX® компании Maxwell Chase Technologies, LLC.

В этом примере использовались следующие материалы:

16 полос пленки X2597 массой 1 г партия #02116A030A (CSP Technologies – Оберн, Алабама).
66 помидоров (красные помидоры 5x5, приобретенные в продуктовом магазине в день эксперимента).
24 лотка МСТ FPT 125D (Maxwell Chase Technologies – Атланта, Джорджия), имеющих нижнюю поверхность и противоположное отверстие, с четырьмя боковыми стенками, проходящими вертикально от нижней поверхности. Длина боковых стенок составляла 10 дюймов и высота составляла 3 5/8" (измеренная от нижней поверхности).
24 пластиковых держателя (изготовленных из разрезанных лотков МСТ FPT125D).
Полипропиленовая (PP) покровная ориентированная пленка толщиной приблизительно 0,5 мил, отлитая из полипропилена/ 1 мил, отлитая из полипропилена (толщиной 0,00152 дюйма) прилб. 90 см <sup>3</sup> /100 дюймов <sup>2</sup> /день OTR, 0,8 г/100 дюймов <sup>2</sup> /день WVTR (МСТ – Атланта, Джорджия).
Устройство для ручной герметизации МСТ-MTS лотков при температуре 375 °F (МСТ Атланта, Джорджия).
Ручной нож для резки помидоров ломтиками SABER, ломтики размером 7/32 дюйма (Prince Castle, Кэрл Стрим, Иллинойс).
Портативный анализатор газов АТІ С16 (Analytical Technology Inc., Колледжвилл, Пенсильвания).
Датчик СІО2 #00–1425 1/5 (АТІ Колледжвилл, Пенсильвания).
Датчик СІО2 #00–1004 1/5.
Датчик СІО2 #00–1005 5/200.
Датчик СІО2 #00–1359 200/2000.
Лабораторный холодильник Tempire Scientific с верхним расположением (модель #LP-75-HG-TP), оснащенный компьютерным управлением Dixell XR40CX, установленным на температуру 7С с верхней настройкой охлаждения 8 °С и нижней настройкой 6 °С.
2 набора быстросъемных клапанов СРС #3438400 с прессуемой арматурой на одну стеклянную банку с завинчивающейся крышкой (McMaster-Carr (MCM) #5012K122).
Черный ПВХ трубопровод Flex® GP 70 с внутренним диаметром 3/16 дюйма и наружным диаметром ¼ дюйма (MCM #5231K35).
Кольцевая прокладка 011 Buna-N, маслостойкая, круглый профиль (MCM #9408K41).
Нож Хасто.

Лотки МСТ FPT125D (размер 1/4, полипропилен насыщенного белого цвета) были модифицированы следующим образом. В лотках МСТ FPT125D с помощью ножа Хасто сделали три отверстия шириной приблизительно 8,5 мм с интервалом 2 см. Края отверстий очистили и клапаны СРС ввинтили в отверстия с кольцевой прокладкой по обеим сторонам, и 2 кольцевые прокладки затянули посредством прессуемой арматуры. Оба этих клапана поместили с быстросъемными клапанами снаружи крышки и емкости для того, чтобы разместить автоматически запираемые клапаны снаружи с целью получения проб.

Черный ПВХ трубопровод Flex® GP 70 с внутренним диаметром 3/16 дюйма и наружным диаметром ¼ дюйма (MCM#5231K35) использовался как с впускным, так и с выпускным отверстием портативного анализатора газов С16, а также с другим концом быстросъемных клапанов СРС 3438400 с прессуемой арматурой для соединения с лотками для получения проб из свободного пространства над продуктом в лотках.

Образцы CSP пленки были нарезаны из одной и той же полосы пленки и имели одинаковую ширину. Затем взвесили 1000 г каждого образца и прикрепили его к боковой стенке лотка с помощью пластиковой детали для его удержания на месте. В каждом лотке было два образца, что дало в результате 2 г CSP пленки на один лоток. Каждый из образцов был соединен с отдельной боковой стенкой лотка.

Помидоры нарезали ломтиками с помощью ручного ножа для резки ломтиками, при этом чашечка была обращена вниз. Кончики выбросили. Приблизительно 7 ломтиков помидоров поместили на нижнюю поверхность каждого лотка.

Ручное устройство для герметизации нагрели до 375°F, и каждый лоток с помидорами в нем поместили на соответствующую герметизирующую пластину. Покровную/герметизирующую пленку поместили поверх лотка, герметизирующую ручку прижали вниз и удерживали в течение приблизительно 1-2 с для того, чтобы закрыть/герметизировать помидоры внутри лотка.

Для каждого из лотков измеряли скорость высвобождения СІО2 с интервалами в один час в течение

ние 11 ч. На фиг. 9 показано высвобождение С1О2 (ppm), соответствующее различным положениям CSP пленки в лотке, т.е. на высоте 0, 50, 64, 79 и 100% от нижней поверхности относительно общей высоты боковой стенки. Эти соответствующие значения высоты измерены от средней линии пленки. На фиг. 10 показано воздействие высоты CSP пленки на концентрацию в свободном пространстве над продуктом.

Результаты показывают, что изменение высоты CSP пленки в лотке оказало влияние на наличие С1О2 в свободном пространстве над продуктом. От дна лотка (0%) до средней точки (50% - приблизительно на 2 дюйма вверх по боковой стенке в этом конкретном неограничивающем примере) было лишь небольшое, например, незначительное изменение концентрации в свободном пространстве над продуктом. Тем не менее, от средней точки до верха лотка увеличение высоты привело к значительному увеличению концентрации. Концентрация удвоилась от положения на 64% от общей высоты до верха лотка (100%). Данные показывают, что для максимального увеличения концентрации С1О2 в свободном пространстве над продуктом для оптимальной эффективности и/или для минимизации необходимого количества пленки, пленка предпочтительно должна быть размещена в верхних 20% лотка, т.е. размещена на вертикальной высоте от 80 до 100% от общей высоты боковой стенки, измеренной от нижней поверхности, и должна быть размещена по меньшей мере на 64% от общей высоты боковой стенки лотка.

Пример 4. Применение профилей быстрого высвобождения для уничтожения патогенов.

Эффективность уменьшения уровня *Listeria monocytogenes*, *E. coli* и *Salmonella*, оценивали для CSP С1О2 пленки, нанесенной на верхнюю часть лотка, по сравнению с контрольными лотками, где отсутствовала CSP С1О2 пленка.

Использовались CSP пленки, выделяющие С1О2, с составом под названием Х2597 (описан выше), толщиной 0,3 мм. Этот состав был разработан таким образом, чтобы обладать профилем быстрого высвобождения С1О2, и не использовал покровный слой полиэтилена для уменьшения поступления влаги в пленку. Как описано выше, пленка Х-2597 представляет собой трехфазный состав, содержащий 50% по весу противомикробного высвобождающего средства, 38% по весу этилвинилацетата (EVA) в качестве основного полимера и 12% по весу полиэтиленгликоля (PEG) в качестве каналообразующего средства. Использовались лотки либо с 4 граммами, либо 3 граммами пленки на один лоток. Каждый помидор в лотке был засеян тремя патогенами, т.е. *Listeria monocytogenes*, *E. Coli* и *Salmonella*.

В этом примере использовались следующие материалы:

250 помидоров – категория 5x5 (с запасом на случай брака) (5 ящиков, 50 шт./ящик)
Ручной нож для резки помидоров ломтиками (Prince Castle)
Устройство для ручной герметизации с установленной температурой 375 °F (Maxwell Chase Tech).
Полипропиленовая покровная пленка, приблиз. 90 OTR (Maxwell Chase Tech)
5 инокулятов со штаммами <i>Listeria monocytogenes</i> (пищевые изоляты)
5 инокулятов со штаммами <i>Salmonella</i> (пищевые изоляты)
5 инокулятов со штаммами <i>E. coli</i> O157:H7 (пищевые изоляты)
Стерильная вода для разбавления и трубки
Стерильные щипцы
Лабораторный стакан со спиртом и горелка для стерилизации щипцов
Стерильные хирургические ножи
10 лотков FPT 125D (белые полипропиленовые лотки размером 1/4) с 1 г пленки С1О2 в каждом верхнем углу
10 лотков FPT 125D (белые полипропиленовые лотки размером 1/4) с 0,75 г пленки С1О2 в каждом верхнем углу
10 лотков FPT 125D (белые полипропиленовые лотки размером 1/4), обозначенных – МСТ
4 незасеянных лотка, обозначенных – UN
Холодильник с установленной температурой 7 °C
564 чашки Петри MOX (60 в день 0. по 168 в дни 5, 8, 12), обозначенные – List.
564 чашки Петри XLD (60 в день 0. по 168 в дни 5, 8, 12), обозначенных – Sal.
564 чашки Петри PCA (60 в день 0. по 168 в дни 5, 8, 12), обозначенных – APC
564 чашки Петри MAC (60 в день 0. по 168 в дни 5, 8, 12), обозначенных - <i>E. coli</i>
Питательный бульон для соответствующих патогенов
Дополнительные чашки Петри для проверки штриховой культуры

5 инокулятов со штаммами *Salmonella*, *Listeria monocytogenes*, и *E. Coli* O157:H7 приготовили, смешали и оставили на ночь. Цель заключалась в достижении засева помидоров на 5 порядков каждым патогеном. Засеянные помидоры имели инокулят в размере  $10^9$  КОЕ патогенов/мл. Засевы поместили в чашки Петри для проверки и определения начальных уровней.

Раствор 200 ppm раствора свободного хлора приготовили с помощью чуть теплой воды. Нож для резки ломтиками погрузили в раствор на 2 мин и затем промыли водопроводной водой.

Раствор 200-ppm свободного хлора приготовили с помощью теплой воды (приблизительно той же температуры, что и для помидоров). Вначале помидоры поместили в водопроводную воду, затем в раствор хлора на 2 минуты и промыли водопроводной водой. Помидоры нарезали ломтиками с помощью ручного ножа для резки ломтиками, при этом чашечка была обращена вниз. Кончики выбросили, так что в каждый лоток было упаковано 42 ломтика (6 помидоров по 7 ломтиков/помидор).

Восемнадцать (18) ломтиков помидоров были местно засеяны инокулятами *Salmonella*, *Listeria monocytogenes*, и *E. Coli* (по 6 каждый) для достижения трех параллельных анализов в каждом лотке. 18 выбранных ломтиков помидоров был идентифицированы путем маркировки каждого ломтика маркером рядом с областью, предназначенной для засева. В инокуляте создали вихревой поток и 10 мкл инокулята быстро втянули кончиком стерильной пипетки и выпустили на два ломтика, помеченных сверху. Это повторяли еще два раза на один лоток на один патоген.

Ручное устройство для герметизации нагрели до 375°F. Каждый лоток поместили на герметизирующую пластину, и покрывную пленку натянули поверх лотка. Герметизирующую ручку нажали и удерживали на месте в течение приблизительно 1-2 с. После герметизации, каждый лоток проверили, чтобы удостовериться, что покрывная пленка полностью присоединилась к лотку.

Анализ проверочных лотков проводили на день 0, 5, 8 и 12. Для каждого лотка, итого было три образца для каждого патогена, три патогена на лоток и три образца APC (определение числа аэробных микроорганизмов посевом на чашках Петри), были отобраны из каждого лотка. Каждый образец состоял из двух ломтиков, которые взяли с помощью стерильных щипцов. Два ломтика отмерили по весу в стерильный гомогенизатор Stomacher (вес составлял приблизительно 40-50 г) и добавили втрое большее количество стерильной воды Peptone. Помидоры гомогенизировали при 260 об/мин в течение 1 мин. Затем из гомогената подготовили необходимые разбавленные растворы (~3) и вторично распределили на соответствующих чашках Петри PCA, MOX, SMAC или XLD.

Данные вычисляли в колониеобразующих единицах (КОЕ) на один грамм. Величины КОЕ преобразовывали в логарифмические величины для анализа данных. Данные усредняли для одного лотка и для одного типа образца. Далее представлено краткое изложение испытаний, которые проводили в соответствующие дни. Термин "CSP3" относится к лоткам, использующим 3 г пленки X2597, а термин "CSP4" относится к лоткам, использующим 4 г пленки X2597.

День 0: 1 лоток MCT, засеянный 3 *Salmonella*, 3 *E. Coli*, 3 *Listeria* и 3 APC испытаний/лоток=12 испытаний; 1 лоток CSP4, засеянный 3 *Salmonella*, 3 *E. Coli*, 3 *Listeria* и 3 APC испытаний/лоток=12 испытаний; 1 лоток CSP3, засеянный 3 *Salmonella*, 3 *E. Coli*, 3 *Listeria* и 3 APC испытаний/лоток=12 испытаний; 1 лоток UN, не засеянный (негативный контроль)×4 испытания (sal, E.coli,Lm,APC)/лоток=4 испытания. Всего провели 40 таких испытаний.

День 5: 3 лотка MCT, засеянных 3 *Salmonella*, 3 *E. Coli*, 3 *Listeria* и 3 APC испытаний/лоток=36 испытаний; 3 лотка CSP4, засеянных 3 *Salmonella*, 3 *E. Coli*, 3 *Listeria* и 3 APC испытаний/лоток=36 испытаний; 3 лотка CSP3, засеянных 3 *Salmonella*, 3 *E. Coli*, 3 *Listeria* и 3 APC испытаний/лоток=36 испытаний; 1 лоток UN, не засеянный (негативный контроль)×4 испытания (sal, E.coli,Lm,APC)/лоток=4 испытания. Всего провели 112 таких испытаний.

День 8: 3 лотка MCT, засеянных 3 *Salmonella*, 3 *E. Coli*, 3 *Listeria* и 3 APC испытаний/лоток=36 испытаний; 3 лотка CSP4, засеянных 3 *Salmonella*, 3 *E. Coli*, 3 *Listeria* и 3 APC испытаний/лоток=36 испытаний; 3 лотка CSP3, засеянных 3 *Salmonella*, 3 *E. Coli*, 3 *Listeria* и 3 APC испытаний/лоток=36 испытаний; 1 лоток UN, не засеянный (негативный контроль)×4 испытания (sal, E.coli,Lm,APC)/лоток=4 испытания. Всего провели 112 таких испытаний.

День 12: 3 лотка MCT, засеянных 3 *Salmonella*, 3 *E. Coli*, 3 *Listeria* и 3 APC испытаний/лоток=36 испытаний; 3 лотка CSP4, засеянных 3 *Salmonella*, 3 *E. Coli*, 3 *Listeria* и 3 APC испытаний/лоток=36 испытаний; 3 лотка CSP3, засеянных 3 *Salmonella*, 3 *E. Coli*, 3 *Listeria* и 3 APC испытаний/лоток=36 испытаний; 1 лоток UN, не засеянный (негативный контроль)×4 испытания (sal, E.coli,Lm,APC)/лоток = 4 испытания. Всего провели 112 таких испытаний.

Итого, этот эксперимент в общем счете включал 376 испытаний (94 *Salmonella*, 94 *E. Coli*, 94 *Listeria*, 94 APC). Результаты показаны на фиг. 11-13.

На фиг. 11 показано уменьшение числа *Salmonella* после дня 0, и это уменьшенное число сохранялось до дня 12 для лотков CSP3 и продолжалось для лотков CSP4. Каждый из этих образцов продемонстрировал снижение числа *Salmonella* по меньшей мере на 1,8 порядка в день 5, на 2,5 порядка в день 8, и на 3 порядка в день 12 соответственно. Это продемонстрировал снижение количества *Salmonella* на 99,9% после 12 дней в лотках CSP.

На фиг. 12 показаны результаты для *E. coli*, которые подобны результатам для *Salmonella*. Снижение количества *E. Coli* после дня 0 привело к уменьшению по меньшей мере на 2 порядка в день 5, на 4 порядка в день 8, и на 3 порядка в день 12. Подобно фиг. 11 для *Salmonella*, на фиг. 12 показано увеличение для лотка CSP3 в день 12. Было определено уменьшение на 99,9% *E. coli* по истечении 12-дневного периода.

На фиг. 13 показано, что CSP пленка также уменьшила *Listeria* на 1 порядок в течение 12 дней срока хранения. Это согласуется с каждым из полученных дневных образцов, и продемонстрировало стабильное уменьшение *Listeria monocytogenes* на 90% в течение 12 дней.

Эти результаты демонстрируют эффективность лотков CSP (согласно необязательным аспектам настоящего изобретения) с нарезанными ломтиками помидорами на протяжении 12-дневного срока хранения для уменьшения количества засевов *Salmonella*, *E. coli* и *Listeria* на ломтиках помидоров, хранящихся при 8°C. Это не нормальное условие хранения, но оно моделирует потенциальное нарушение холодильной цепи, которое считается в практике безопасного хранения пищевых продуктов основной причиной порчи и роста патогенов. Применение этих лотков может способствовать уменьшению потенциала роста патогенов до опасных уровней в нарезанных ломтиками помидорах.

Пример 5. Графики быстрого высвобождения противомикробного газа.

Как описано выше в примере 4, лотки, использующие 3 г или 4 г пленки X2597, продемонстрировали значительное участие в подавлении роста и размножения патогенов в период испытаний. Составы пленки были выполнены с возможностью обеспечения профиля быстрого высвобождения, как описано в другом месте в данном описании. На фиг. 14 представлены графики высвобождения для версий с 3 г и 4 г, которые использовались в примере 4. На фиг. 14 также представлен график высвобождения для лотков, использующих лишь 2 г пленки.

Как показано на фиг. 14, лотки, использующие 4 г пленки (CSP4), имели максимальную концентрацию  $\text{ClO}_2$ , составляющую приблизительно 30 ppm, приблизительно в 18 ч, а также поддерживали концентрацию выше 10 ppm на интервале от приблизительно 6 до 33 ч. Лотки, использующие 3 г пленки (CSP3), имели максимальную концентрацию  $\text{ClO}_2$ , составляющую приблизительно 23 ppm, приблизительно в 15 ч, а также поддерживали концентрацию выше 10 ppm на интервале от приблизительно 6 до 33 ч. Как указано выше в примере 4, эти варианты осуществления обеспечили достаточную концентрацию в свободном пространстве над продуктом для достижения желаемого уничтожения микробов и сделали это без осветления помидоров.

На фиг. 14 также показан график высвобождения для лотков, использующих 2 г пленки. Как показано на графике, этот вариант осуществления имел максимальную концентрацию  $\text{ClO}_2$ , составляющую приблизительно 16 ppm, на интервале от 12 до 18 ч. Тем не менее, этот график показывает, что концентрация  $\text{ClO}_2$  поддерживалась выше величины 10 ppm только на интервале от приблизительно 8 до 26 ч. В некоторых обстоятельствах эта концентрация и график высвобождения могут обеспечить достаточный противомикробный эффект, но в этом случае эта концентрация не была предпочтительной (хотя по-прежнему находится в пределах объема необязательных аспектов описанных идей).

Хотя настоящее изобретение было описано подробно и со ссылкой на его конкретные примеры, специалисту в данной области техники будет очевидно, что в него могут быть внесены различные изменения и модификации без отступления от его сущности и объема.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Упаковка для подавления или предотвращения роста микробов и/или для уничтожения микробов в закрытой емкости, в которой расположен продукт, причем упаковка содержит:

- a) закрытую емкость, ограничивающую внутреннее пространство внутри себя;
- b) продукт, предоставленный во внутреннем пространстве;
- c) свободное пространство над продуктом, образованное в пределах объема внутреннего пространства, которое не занято продуктом; и

противомикробное высвобождающее средство, включающее хлорит щелочного металла, расположенное во внутреннем пространстве, причем противомикробное высвобождающее средство высвобождает газообразный диоксид хлора в свободное пространство над продуктом посредством реакции хлорита щелочного металла с влагой,

где противомикробное высвобождающее средство предоставлено в по меньшей мере одном изделии из полимера со включениями, расположенном во внутреннем пространстве, причем изделие из полимера со включениями содержит монолитный материал, который содержит основной полимер, противомикробное высвобождающее средство и каналобразующее средство, где монолитный материал характеризуется каналами, проходящими через полимер со включениями, образованными каналобразующим средством.

2. Упаковка по п.1, в которой противомикробное высвобождающее средство предоставлено в количестве, которое высвобождает газообразный диоксид хлора для обеспечения концентрации в свободном пространстве над продуктом от 10 до 35 миллионов долей (PPM) за период от 16 до 36 ч.

3. Упаковка по п.1 или 2, отличающаяся тем, что когда продукт предоставлен во внутреннем пространстве, продукт загрязнен по меньшей мере одним типом патогена, противомикробное высвобождающее средство предоставляет контролируемое высвобождение газообразного диоксида хлора для осуществления, по истечении 13 дней с момента размещения продукта во внутреннем пространстве и при температуре хранения 7°C, по меньшей мере, уменьшения на 2 порядка колониеобразующих единиц на

один грамм (КОЕ/г), необязательно, по меньшей мере, уменьшения на 3 порядка КОЕ/г, по меньшей мере одного типа патогена.

4. Упаковка по п.2, отличающаяся тем, что по меньшей мере один патоген выбран из группы, состоящей из: Salmonella, E. Coli, Listeria и Geotrichum.

5. Упаковка по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что продукт представляет собой пищевой продукт.

6. Упаковка по пп.2, 3 или 4, отличающаяся тем, что продукт представляет собой пищевой продукт, и противомикробное высвобождающее средство и/или газообразный диоксид хлора присутствует в количестве, достаточном для осуществления, по меньшей мере, уменьшения на 2 порядка КОЕ/г, необязательно, по меньшей мере, уменьшения на 3 порядка КОЕ/г, по меньшей мере одного типа патогена, не вызывая ухудшение органолептических свойств пищевого продукта.

7. Упаковка по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что изделие из полимера со включениями предоставлено в виде пленки толщиной от 0,1 до 1,0 мм.

8. Упаковка по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что емкость содержит основание, и одну или несколько боковых стенок, проходящих вертикально от основания к верхнему отверстию, и крышку, которая закрывает и/или герметизирует верхнее отверстие для образования закрытой емкости.

9. Упаковка по п.8, отличающаяся тем, что изделие из полимера со включениями представляет собой пленку, расположенную на по меньшей мере одной боковой стенке, которая имеет среднюю линию боковой стенки, равноудаленную от основания и отверстия, причем пленка имеет среднюю линию пленки, равноудаленную от верхнего края и нижнего края пленки, причем средняя линия пленки расположена, по меньшей мере, на той же высоте, что и средняя линия боковой стенки.

10. Упаковка по п.9, отличающаяся тем, что пленка расположена на вертикальной высоте, которая составляет от 80 до 100% от общей высоты боковой стенки, измеренной от нижней поверхности основания.

11. Упаковка по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что противомикробное высвобождающее средство представляет собой порошкообразную смесь, содержащую катализатор и активизатор, реагирующий на влажность.

12. Упаковка по п.11, отличающаяся тем, что хлорит щелочного металла представляет собой хлорит натрия или хлорит калия, катализатор представляет собой сернокислую глину, и активизатор, реагирующий на влажность, представляет собой хлорид кальция.

13. Упаковка по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что изделие из полимера со включениями покрыто полимерным защитным слоем, предназначенным для управления поступлением влаги в полимер.

14. Упаковка по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что основной полимер представляет собой полипропилен, полиэтилен, полиизопрен, полибутадиен, полибутен, сополимер этилена и винилацетата, сополимер этилена и метакрилата, поливинилхлорид, полистирол, или их сополимеры или смеси.

15. Упаковка по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что каналобразующее средство представляет собой полиэтиленгликоль (PEG), этиленвиниловый спирт, (EVOH), поливиниловый спирт (PVOH) или их смеси.

16. Способ подавления или предотвращения роста микробов и/или уничтожения микробов в закрытой упаковке, в которой расположен пищевой продукт, причем способ включает:

- a) предоставление закрытой емкости, ограничивающей внутреннее пространство внутри себя;
- b) предоставление пищевого продукта во внутреннем пространстве;
- c) предоставление свободного пространства над продуктом, образованного в пределах объема внутреннего пространства, которое не занято продуктом, и
- d) предоставление противомикробного высвобождающего средства во внутреннем пространстве, включающего хлорит щелочного металла, которое высвобождает газообразный диоксид хлора в свободное пространство над продуктом посредством реакции хлорита щелочного металла с влагой, причем противомикробное высвобождающее средство предоставлено в количестве, достаточном для высвобождения газообразного диоксида хлора с целью обеспечения желаемой концентрации газообразного диоксида хлора в свободном пространстве над продуктом за предопределенный период времени;

где противомикробное высвобождающее средство предоставлено в по меньшей мере одном изделии из полимера со включениями, расположенном во внутреннем пространстве, причем изделие из полимера со включениями содержит монолитный материал, который содержит основной полимер, противомикробное высвобождающее средство и каналобразующее средство, где монолитный материал характеризуется каналами, проходящими через полимер со включениями, образованными каналобразующим средством, и

если продукт загрязнен по меньшей мере одним типом патогена, в то время как продукт предоставлен во внутреннем пространстве, противомикробное высвобождающее средство обеспечивает контролируемое высвобождение противомикробного газа для осуществления, по истечении 13 дней при темпера-

туре хранения 7°C, по меньшей мере, уменьшения на 2 порядка КОЕ/г по меньшей мере одного типа патогена.

17. Способ по п.16, отличающийся тем, что контролируемое высвобождение газообразного диоксида хлора осуществляет уменьшение, не вызывая ухудшение органолептических свойств пищевого продукта.

18. Способ по п.16 или 17, отличающийся тем, что противомикробное высвобождающее средство представляет собой порошкообразную смесь, содержащую хлорит щелочного металла, катализатор и активатор, реагирующий на влажность.

19. Способ по п.18, отличающийся тем, что хлорит щелочного металла представляет собой хлорит натрия или хлорит калия, катализатор представляет собой сернокислую глину, и по меньшей мере один активатор, реагирующий на влажность, представляет собой хлорид кальция.

20. Способ по любому из пп.16-19, отличающийся тем, что противомикробное высвобождающее средство высвобождает газообразный диоксид хлора в свободное пространство над продуктом посредством реакции влаги с противомикробным высвобождающим средством, причем противомикробное высвобождающее средство предоставлено в количестве, достаточном для высвобождения газообразного диоксида хлора с целью обеспечения концентрации в свободном пространстве над продуктом от 10 до 35 миллионных долей (PPM) за период от 16 до 36 ч.

21. Способ по п.20, отличающийся тем, что пищевой продукт нарезан ломтиками, кубиками или другим образом нарезан и выбран из группы, состоящей из: помидоров, мытого перца, мытого лука, арбуза, мускатной дыни, канталупы, ягод клубники, персиков, ананаса, апельсинов, морепродуктов, мяса и птицы, или пищевой продукт представляет собой целую или минимально обработанную сельскохозяйственную продукцию, выбранную из группы, состоящей из: брокколи, брюссельской капусты, капусты, огурцов, бананов, зелени, перца горошком, моркови, корнеплодов и картофеля.

22. Способ по любому из пп.16-21, отличающийся тем, что противомикробное высвобождающее средство высвобождает газообразный диоксид хлора в свободное пространство над продуктом посредством реакции влаги с противомикробным высвобождающим средством, причем противомикробное высвобождающее средство предоставлено в количестве, достаточном для высвобождения газообразного диоксида хлора для обеспечения концентрации в свободном пространстве над продуктом от 8 до 15 PPM за период 13 дней.

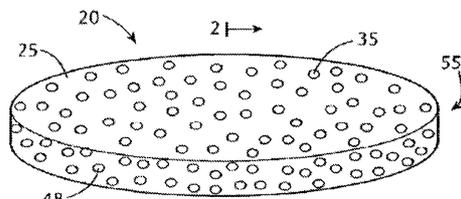
23. Способ по любому из пп.16-22, отличающийся тем, что по меньшей мере один патоген выбран из группы, состоящей из: Salmonella, E. Coli, Listeria и Geotrichum.

24. Способ по любому из пп.16-23, отличающийся тем, что основной полимер представляет собой полипропилен, полиэтилен, полиизопрен, полибутадиен, полибутен, сополимер этилена и винилацетата, сополимер этилена и метакрилата, поливинилхлорид, полистирол, или их сополимеры или смеси.

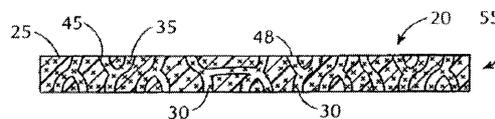
25. Способ по любому из пп.16-24, отличающийся тем, что каналобразующее средство представляет собой полиэтиленгликоль (PEG), этиленвиниловый спирт, (EVOH), поливиниловый спирт (PVOH) или их смеси.

26. Применение упаковки по любому из пп.1-15 для хранения пищевого продукта, при этом пищевой продукт выделяет влагу, которая активирует противомикробное высвобождающее средство с целью высвобождения газообразного диоксида хлора в свободное пространство над продуктом.

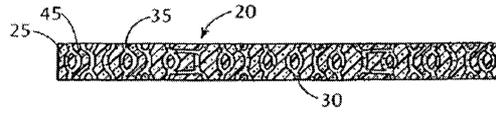
27. Применение по п.26, при этом когда продукт предоставлен во внутреннем пространстве, продукт загрязнен по меньшей мере одним типом патогена, противомикробное высвобождающее средство предоставляет контролируемое высвобождение газообразного диоксида хлора для осуществления, по истечении 13 дней с момента размещения продукта во внутреннем пространстве и при температуре хранения 7°C, по меньшей мере, уменьшения на 2 порядка колониеобразующих единиц на один грамм (КОЕ/г), по меньшей мере одного типа патогена.



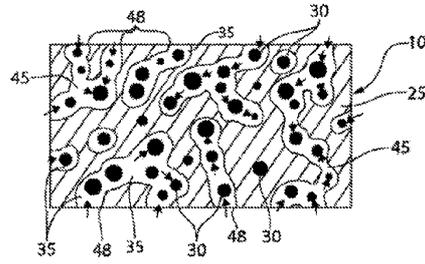
Фиг. 1



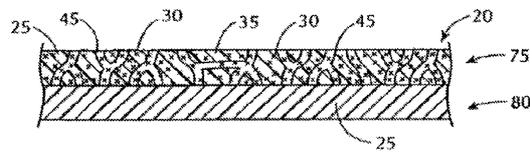
Фиг. 2



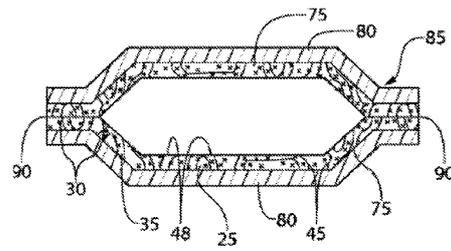
Фиг. 3



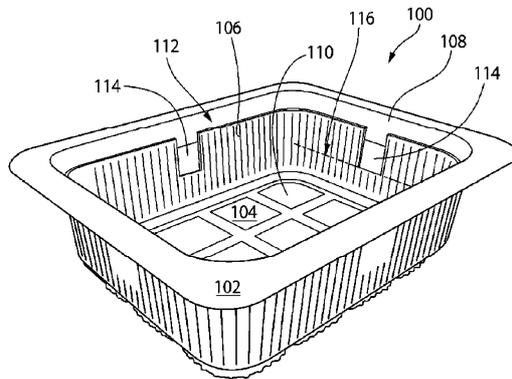
Фиг. 4



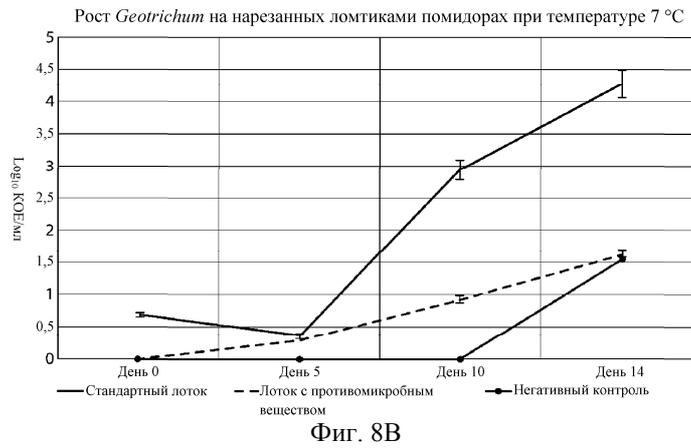
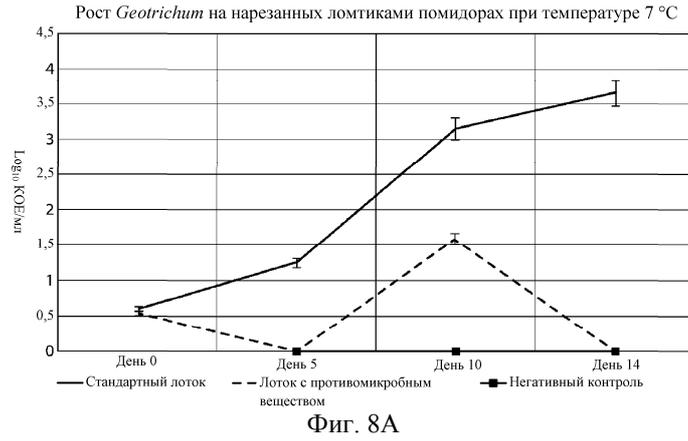
Фиг. 5



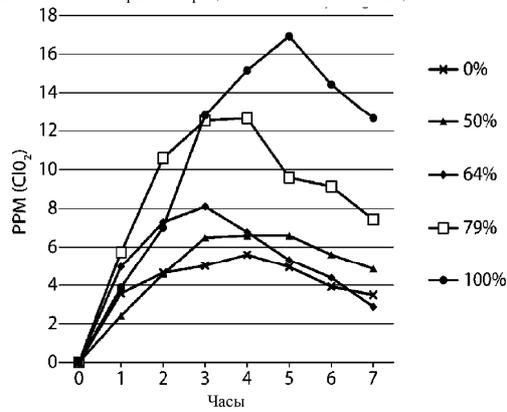
Фиг. 6



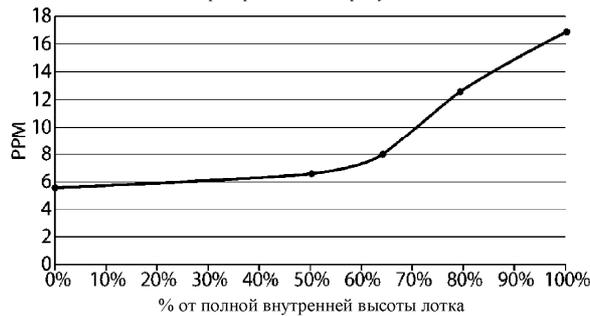
Фиг. 7



Пленка X2597 (2 г) в лотке МСТ FRT125D при температуре 7 °С, расположенная на разных процентных значениях от общей высоты лотка

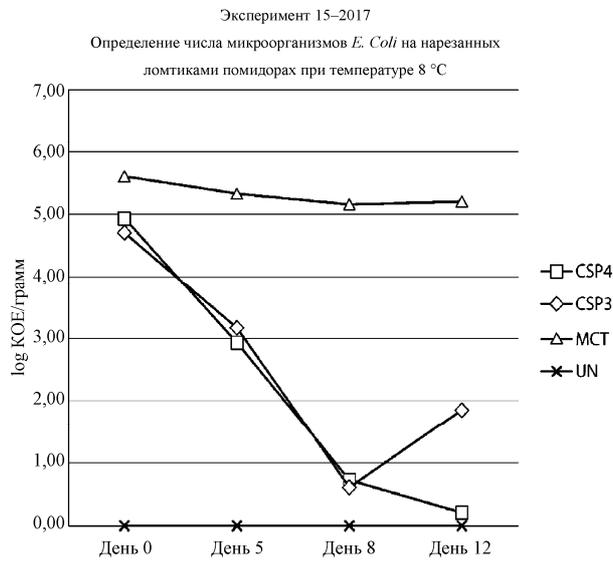


Влияние высоты пленки на концентрацию в свободном пространстве над продуктом





Фиг. 11



Фиг. 12



Фиг. 13



Фиг. 14

