

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202193328** (13) **A2**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2022.04.29

(22) Дата подачи заявки
2019.11.12

(51) Int. Cl. *A01N 25/10* (2006.01)
A01N 25/18 (2006.01)
A01N 59/00 (2006.01)
A01N 59/08 (2006.01)

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

(31) 62/760,519

(32) 2018.11.13

(33) US

(62) 202092157; 2019.11.12

(71) Заявитель:
СИЭСПИ ТЕКНОЛОДЖИЗ, ИНК.
(US)

(72) Изобретатель:

Пратт Джейсон, Фридман
Джонатан Р., Гупта Дипти С.,
Джонстон Майкл А., Белфенс Джон,
Спано Уильям Фредерик (US)

(74) Представитель:

Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)

(57) Раскрыты противомикробные высвобождающие средства, способы получения противомикробных высвобождающих средств и полимеры с включениями, содержащие противомикробные высвобождающие средства. Противомикробное высвобождающее средство получено с подкисленным гидрофильным материалом с показателем рН ниже 3,5 в качестве носителя, активным соединением и активизатором. Полимер с включениями согласно настоящему изобретению высвобождает противомикробное средство в газообразной форме, такое как ClO₂, необязательно с концентрацией в диапазоне от 150 до 1800 ppm на один грамм полимера с включениями при определенных испытанных условиях.

A2

202193328

202193328

A2

СРЕДСТВА, ВЫСВОБОЖДАЮЩИЕ ПРОТИВОМИКРОБНЫЙ ГАЗ, И СИСТЕМЫ И СПОСОБЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

Данная заявка испрашивает приоритет согласно предварительной заявке на патент США № 62/760519, озаглавленной «ANTIMICROBIAL GAS RELEASING AGENTS AND SYSTEMS AND METHODS FOR USING THE SAME», поданной 13 ноября 2018 г., содержание которой полностью включено в настоящую заявку посредством ссылки.

ПРЕДПОСЫЛКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. ОБЛАСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к композициям, системам и способам уменьшения и предотвращения роста микробов и/или уничтожения микробов, например, в емкостях для пищевых продуктов, с использованием полимеров с включением противомикробных высвобождающих средств.

2. ОПИСАНИЕ ПРЕДШЕСТВУЮЩЕГО УРОВНЯ ТЕХНИКИ

Существует множество предметов, которые предпочтительно хранят, перевозят и/или используют в среде, которую следует контролировать и/или регулировать. 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 микробов. 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, перебои 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 консервации пищевых продуктов, заключается в добавлении пищевых консервантов в качестве компонента пищи, таких 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 консервации 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.

Другая такая трудность относится к доступным в настоящее время активным средствам для высвобождения противомикробного газа. Одно доступное в настоящее время противомикробное высвобождающее средство предоставлено под торговой маркой ASEPTROL 7.05 компанией BASF Catalysts LLC. Этот материал и его получение описаны в патенте США № 6676850. Вкратце, ASEPTROL представляет собой материал, высвобождающий диоксид хлора, который содержит активное соединение хлорита натрия, глинистый носитель и активизатор. Хотя ASEPTROL определенно имеет применение в

качестве материала, высвобождающего диоксид хлора, он имеет некоторые недостатки. Один такой недостаток заключается в том, что он недостаточно действенный для некоторых вариантов применения и его действенность невозможно изменить. Другой недостаток заключается в том, что он может быть очень нестабильным при обработке и обращении.

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. Существует необходимость решить эту проблему. Также существует необходимость в улучшенном материале, высвобождающем диоксид хлора, с модифицированной и адаптированной действенностью для обеспечения контролируемого профиля высвобождения для заданного варианта применения. Было бы желательно, чтобы такой материал обеспечивал улучшенную способность к обработке при изготовлении и безопасность в обращении по сравнению с доступным в настоящее время материалом ASEPTROL.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Соответственно, в одном аспекте настоящего изобретения предоставлено противомикробное высвобождающее средство. Противомикробное высвобождающее средство содержит материал-носитель, активное соединение и активизатор. Необязательно материал-носитель имеет показатель pH ниже 3,5, необязательно показатель pH от приблизительно 1,4 до приблизительно 3,1. Активное соединение предпочтительно представляет собой хлорит металла. Активизатор предпочтительно содержит гигроскопическое соединение. В одном варианте осуществления материал-носитель обработан одной или несколькими кислотами и представляет собой, например, подкисленный силикагель. Необязательно активизатор содержит по меньшей мере одно из следующего: хлорид натрия, хлорид кальция, хлорид магния, хлорид лития, нитрат магния, сульфат меди, сульфат алюминия, сульфат магния, карбонат кальция, пентоксид фосфора, и

бромид лития.

В другом аспекте настоящего изобретения предоставлен способ получения противомикробного высвобождающего средства. Способ включает этапы предоставления материала-носителя с показателем рН ниже 3,5 и смешивания материала-носителя с активизатором и активным соединением для создания противомикробного высвобождающего средства.

В другом аспекте настоящее изобретение предоставляет полимер с включениями, содержащий основной полимер, противомикробное высвобождающее средство и необязательно каналобразующее средство. Противомикробное высвобождающее средство содержит материал-носитель с показателем рН ниже 3,5, активное соединение и активизатор.

Необязательно в любом варианте осуществления противомикробное высвобождающее средство предоставлено в по меньшей мере одном изделии из полимера с включениями, расположенном во внутреннем пространстве. Изделие из полимера с включениями представляет собой монолитный материал, который содержит основной полимер, противомикробное высвобождающее средство и необязательно каналобразующее средство. Предпочтительно такой полимер с включениями предоставлен в виде пленки толщиной от 0,1 мм до 1,0 мм, предпочтительно от 0,2 мм до 0,6 мм, необязательно приблизительно 0,2 или 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 средство, высвобождающее газообразный диоксид хлора, предоставлено в по меньшей мере одном изделии из полимера с включениями, расположенном во внутреннем пространстве. Изделие из полимера с включениями представляет собой монолитный материал, который содержит основной полимер, средство, высвобождающее газообразный диоксид хлора, и необязательно каналобразующее средство. Предпочтительно такой полимер с включениями представлен в виде пленки, имеющей толщину от 0,1 мм до 1,0 мм, предпочтительно от 0,2 мм до 0,6 мм, необязательно приблизительно 0,2 или 0,3 мм. Альтернативно такой полимер с включениями может быть изготовлен в варианте применения с расплавом, в котором композиция полимера с включениями имеет индекс текучести расплава в диапазоне от 200 г/10 мин до 5000 г/10 мин при условиях

ASTM D1238 / ISO 1133. Необязательно композиция полимера с включениями имеет вязкость в диапазоне от 1000 сП до 50000 сП при измерении вязкости реометром при температуре 190 °С после сдвига при 5 Гц в течение двух минут. Дозирующее устройство для расплава и способы, которые могут быть необязательно применены для дозирования полимера с включениями, содержащего средства, высвобождающие диоксид хлора, описаны в документе PCT/US2018/049578, который полностью включен в данный документ посредством ссылки.

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 необязательно 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 покрытие для закрывания и/или герметизации емкости. Система также содержит по меньшей мере одно изделие из полимера с 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 с 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, например, влагой. 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 покрытие для закрывания и/или герметизации емкости. Способ дополнительно включает размещение по меньшей мере одного изделия из полимера с 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 предоставления концентрации в свободном пространстве над продуктом от 6 миллионных долей (PPM) до 35 PPM за период от 10 часов до 36 часов, необязательно от 15 PPM до 30 PPM за период от 16 часов до 36 часов, необязательно от 15 PPM до 30 PPM за период приблизительно 24 часа.

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 2 дней, необязательно 3 дней, необязательно 4 дней, необязательно 5 дней, необязательно 6 дней, необязательно 7 дней, необязательно 8 дней, необязательно 9 дней, необязательно 10 дней, необязательно 11 дней, необязательно 12 дней, необязательно 13 дней с момента размещения продукта во внутреннем пространстве и при температуре хранения 7 °C, по меньшей мере уменьшения на 1 порядок колониеобразующих единиц на один грамм

(КОЕ/г), необязательно 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, 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 1 порядка КОЕ/г (или по меньшей мере уменьшения на 2 порядка, или по меньшей мере уменьшения на 3 порядка, или по меньшей мере 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, как наблюдает обычный потребитель без специальной обнаруживающей аппаратуры (т. е., нет существенного ухудшения органолептических свойств).

Необязательно в любом варианте осуществления противомикробное высвобождающее средство предоставлено в по меньшей мере одном изделии из полимера с включениями, расположенном во внутреннем пространстве. Изделие из полимера с включениями представляет собой монолитный материал, который содержит основной полимер, противомикробное высвобождающее средство и необязательно каналобразующее средство. Предпочтительно такой полимер с включениями предоставлен в виде пленки толщиной от 0,1 мм до 1,0 мм, предпочтительно от 0,2 мм 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. Порошкообразная смесь дополнительно содержит по меньшей мере один носитель, необязательно подкисленный силикагель, 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 предоставления желаемой концентрации противомикробного газа в свободном пространстве над продуктом за предопределенный 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 предоставляет контролируемое высвобождение противомикробного газа для осуществления, по истечении 2 дней, необязательно 3 дней, необязательно 4 дней, необязательно 5 дней, необязательно 6 дней, необязательно 7 дней, необязательно 8 дней, необязательно 9 дней, необязательно 10 дней, необязательно 11 дней, необязательно 12 дней, необязательно 13 дней с момента размещения продукта во внутреннем пространстве и при температуре хранения 7 °C, по меньшей мере уменьшения на 1 порядок колониеобразующих единиц на один грамм (КОЕ/г), необязательно 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, необязательно по меньшей мере уменьшения на 4 порядка КОЕ/г, по меньшей мере одного типа патогена. Предпочтительно этот способ осуществляет уменьшение, не вызывая существенное или достаточно осязаемое (пользователем) ухудшение органолептических свойств пищевого продукта, например, не вызывая осветление или не вызывая иное заметное обесцвечивание пищевого продукта. Предпочтительно противомикробное высвобождающее средство предоставлено в полимере с включениями, более предпочтительно в пленке полимера с 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 осуществить, по истечении 2 дней, необязательно 3 дней, необязательно 4 дней, необязательно 5 дней, необязательно 6 дней, необязательно 7 дней, необязательно 8 дней, необязательно 9 дней, необязательно 10 дней, необязательно 11 дней, необязательно 12 дней, необязательно 13 дней с момента размещения продукта во внутреннем пространстве и при температуре хранения 7 °С, по меньшей мере уменьшения на 1 порядок колониобразующих единиц на один грамм (КОЕ/г), необязательно 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, необязательно по меньшей мере уменьшения на 4 порядка КОЕ/г, по меньшей мере одного типа патогена. Это предпочтительно осуществляется, не вызывая существенное ухудшение органолептических свойств пищевого продукта, например, не вызывая заметное 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 с включениями, который может быть осажден на подложку в соответствии со способами раскрытой концепции;

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

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

на фиг. 4 показано схематичное изображение полимера с включениями согласно необязательному варианту осуществления раскрытой концепции, 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 с включениями согласно необязательному варианту осуществления раскрытой концепции, приклеенной к подложке барьерного листа;

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

на фиг. 7 показан график профилей высвобождения ClO_2 иллюстративных средств, высвобождающих ClO_2 , согласно раскрытой концепции, при различных значениях показателя pH.

на фиг. 8 показан перспективный вид иллюстративной упаковки, содержащей пленки полимера с включениями согласно необязательному аспекту раскрытой концепции;

на фиг. 9 показан график профиля высвобождения ClO_2 иллюстративного полимера с включениями согласно раскрытой концепции по сравнению с двумя эталонными стандартами.

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 аспекту настоящего изобретения. 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 (например, влагой) для того, чтобы инициировать высвобождение высвобождаемого материала (например, диоксида хлора).

Используемый в данном документе термин «активное средство» в контексте полимера с включениями 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, например, при вступлении в реакцию с влагой.

Термин «противомикробное высвобождающее средство» относится к активному средству, способному высвободить высвобождаемый противомикробный материал, например, в газообразной форме. Это противомикробное высвобождающее 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, смешанного с основным полимером. 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 с включениями.

Основные полимеры, подходящие для применения в необязательных вариантах осуществления настоящего изобретения, включают этиленвинилацетат, термопластичные эластомеры, 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 полиэфиры, включая полимолочную кислоту, полиангидриды, полиакрилонитрил, полисульфоны, полиакрилат, акрил, полиуретан и полиацеталь, или их сополимеры или смеси.

В некоторых вариантах осуществления каналообразующее средство имеет скорость проникновения водяного пара по меньшей мере в два раза выше, чем у основного полимера. В других вариантах осуществления каналообразующее средство имеет скорость проникновения водяного пара по меньшей мере в пять раз выше, чем у основного полимера. В других вариантах осуществления каналообразующее средство имеет скорость проникновения водяного пара по меньшей мере в десять раз выше, чем у основного полимера. В иных вариантах осуществления каналообразующее средство имеет скорость проникновения водяного пара по меньшей мере в двадцать раз выше, чем у основного полимера. В еще одном варианте осуществления каналообразующее средство имеет скорость проникновения водяного пара по меньшей мере в пятьдесят раз выше, чем у основного полимера. В иных вариантах осуществления каналообразующее 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 с включениями при образовании путем смешивания каналообразующего средства с основным полимером. Необязательно такие каналы способны передавать выбранный материал через полимер с 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 с включениями» определяется как монолитный материал, образованный из по меньшей мере основного полимера, активного средства и необязательно также каналообразующего средства, включенного или распределенного повсюду. Полимер с включениями, таким образом, содержит по меньшей мере

мере две фазы (основной полимер и активное средство без каналобразующего средства) или по меньшей мере три фазы (основной полимер и активное средство с каналобразующим средством).

Используемый в данном документе термин «монолитный», «монолитная структура» или «монолитная композиция» определяется как композиция или материал, которые не состоят из двух или более дискретных макроскопических слоев или частей. Соответственно, многослойный композитный материал сам не является «монолитной композицией», хотя потенциально может иметь слой, который является монолитной композицией.

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 с 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, например, диоксид хлора.

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 с включениями, образованный из основного полимера, активного средства и каналобразующего 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, содержит или выполнен с возможностью удерживания или содержания товара, например, пищевого продукта и продуктов 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 закрыты, накрыты и/или герметизированы с помощью различных механизмов, включающих, например, обертку, покрытие, герметизирующий материал, клей и термосварку. Упаковка или емкость может состоять или быть сконструирована из различных материалов, таких как пластик (например, полипропилен или полиэтилен), бумага, стирофом, стекло, металл и их сочетания. В одном необязательном варианте осуществления упаковка или емкость состоит из жесткого или полужесткого полимера, необязательно полипропилена или полиэтилена, и предпочтительно имеет достаточную жесткость для сохранения своей формы под действием силы тяжести.

Иллюстративные полимеры с 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 с 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 с включениями могут содержать каналобразующие средства, такие как полиэтиленгликоль (PEG) и сополимер винилпирролидона и винилацетата (PVPVA), которые образуют каналы между поверхностью полимера с включениями и его внутренней частью для передачи выбранного материала (например, влаги) включенному активному средству (например, влагопоглотителю для поглощения влаги). Как объяснялось выше, полимеры с включениями могут быть двухфазными составами (т. е. содержать основной полимер и активное средство без каналобразующего средства) или трехфазными составами (т. е. содержать основной полимер, активное средство и каналобразующее средство). Полимеры с 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.

Основные полимеры, подходящие для применения в настоящем изобретении, необязательно включают одно или несколько из следующего: этиленвинилацетат, термопластичные эластомеры, 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 полиэфиры, включая полимолочную кислоту, полиангидриды, полиакрилонитрил, полисульфоны, полиакрилат, акрил, полиуретан и полиацеталь, или их сополимеры или смеси.

В настоящем изобретении подходящие каналобразующие средства могут включать одно или несколько из следующего: 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 каналобразующее средство может представлять собой, например, нерастворимый в воде полимер, такой как монобутиловый эфир полипропиленоксида, доступный в продаже под торговым наименованием Polyglykol B01/240, производимый компанией CLARIANT. В других вариантах осуществления каналобразующее средство может представлять собой монобутиловый эфир полипропиленоксида, доступный в продаже под торговым наименованием Polyglykol B01/20, производимый компанией CLARIANT, полипропиленоксида, доступный в продаже под торговым наименованием Polyglykol D01/240, производимый компанией CLARIANT, этиленвинилацетат, нейлон 6, нейлон 66 или любую комбинацию вышеизложенного.

Полимеры с включениями с противомикробными высвобождающими средствами в качестве активного средства подробнее описаны далее.

Противомикробные высвобождающие средства и необязательные полимеры с включениями, содержащие их

На фиг. 1–6 и 8 изображены полимеры 20 с включениями и различные виды тары в сборе, образованные из полимеров с включениями согласно некоторым необязательным вариантам осуществления настоящего изобретения. Каждый из полимеров 20 с включениями содержит основной полимер 25, необязательно каналобразующее средство 35 и активное средство 30. Активное средство 30 в предпочтительных вариантах осуществления представляет собой противомикробное высвобождающее средство. Как показано, каналобразующее средство 35 образует сообщающиеся каналы 45 через полимер 20 с 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 с включениями через отверстия 48 каналов, образованные на наружных поверхностях полимера 25 с 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 с включениями, которые необязательно не содержат каналообразующего средства. Подходящие активные средства согласно настоящему изобретению включают противомикробные высвобождающие средства.

На фиг. 4 изображен вариант осуществления полимера 10 с включениями согласно необязательному аспекту настоящего изобретения, в котором активное средство 30 представляет собой противомикробное высвобождающее средство. Стрелки обозначают траекторию выбранного материала, например, влаги или другого газа, снаружи полимера 10 с 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. Эти фигуры подробно рассмотрены ниже.

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 или газом (например, водой, влагой 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.

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, ε-полилизин 10%, метил- и/или пропилпарабены, 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; (3) они могут быть безопасно внедрены в состав полимера с 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 существенно 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 упаковыванию пищевых продуктов и маркировке готовых пищевых продуктов.

Противомикробное высвобождающее средство – средство, высвобождающее диоксид хлора

В одном аспекте настоящего изобретения противомикробное высвобождающее средство представляет собой летучее противомикробное средство, которое высвобождает диоксид хлора (ClO_2) в газообразной форме в качестве высвобождаемого противомикробного материала. Например, противомикробное высвобождающее средство может представлять собой соединение или композицию, содержащие: 1) активное соединение, 2) материал-носитель и 3) активизатор, которые в сочетании иницируются или активируются влагой для того, чтобы заставить средство высвободить диоксид хлора.

Как отмечено в разделе «Предпосылки изобретения» выше, существующее противомикробное высвобождающее средство предоставлено под торговой маркой ASEPTROL 7.05 компанией BASF Catalysts LLC, как описано в патенте США № 6676850.

Заявитель изобрел новые и уникальные противомикробные высвобождающие средства, которые необязательно обеспечивают определенные преимущества над ASEPTROL. Настоящее изобретение заявителя предусматривает средства, высвобождающие газообразный диоксид хлора, который обеспечивает контролируемые профили высвобождения и требуемую способность к обработке при изготовлении. Новые средства, высвобождающие ClO_2 , предоставленные заявителем, больше подходят для производства в промышленных масштабах, являются относительно стабильными и адаптируемыми для процесса производства полимера с включениями с высокими уровнями загрузки. В частности, в настоящем изобретении предоставлена композиция, высвобождающая ClO_2 , содержащая активное соединение, материал-носитель и активизатор. Необязательно противомикробное высвобождающее средство согласно настоящему изобретению представляет собой сухой порошок. Далее в заявке описан каждый из вышеупомянутых компонентов композиций, высвобождающих ClO_2 , согласно необязательным аспектам настоящего изобретения.

Активное соединение

Разнообразные хлориты металлов могут быть применены в качестве активного соединения при получении противомикробного высвобождающего средства, в том числе хлориты щелочных металлов, хлориты щелочноземельных металлов и хлориты переходных металлов. В одном варианте осуществления хлориты металлов представляют собой хлориты щелочных металлов, такие как хлорит натрия и хлорит калия. В другом варианте осуществления хлориты металлов представляют собой хлориты щелочноземельных металлов, такие как хлорит бария, хлорит кальция и хлорит магния. В необязательном варианте осуществления хлорит металла представляет собой хлорит натрия.

Хлориты металлов доступны из множества различных коммерческих источников. Технический хлорит натрия (80%) в форме хлопьев доступен от компаний Acros, Aldrich Chemical Co. и Alfa Asser. Хлорит кальция и хлорит калия доступны от компаний T.J. Baker Co. и Aldrich Chemical Co. соответственно. В целом, эти коммерческие хлориты высушивают (например, при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов) и охлаждают перед использованием.

Материал-носитель

В одном аспекте материал-носитель содержит материал с показателем pH ниже 3,5. Показатель pH в настоящем документе относится к показателю pH водной фазы

материала-носителя, суспендированного или растворенного в воде. Необязательно образец материала-носителя массой 2 г суспендирован в 10 мл воды. Показатель pH водной фазы измерен. Необязательно материал-носитель представляет собой гидрофильный материал. Необязательно материал-носитель представляет собой сухой твердый материал или сухой твердый неорганический материал. В необязательном варианте осуществления материал-носитель представляет собой подкисленный силикагель. В другом необязательном варианте осуществления материал-носитель обработан одной или несколькими кислотами. Необязательно кислота представляет собой минеральную кислоту, необязательно выбранную из группы, состоящей из серной кислоты, соляной кислоты и азотной кислоты. Необязательно чистый материал-носитель обрабатывают одной или несколькими кислотами, чтобы показатель pH водной фазы итогового обработанного материала-носителя был ниже 3,5. Необязательно показатель pH водной фазы итогового обработанного гидрофильного материала составляет от 0,5 до 3,5, необязательно от 0,5 до 3,0, необязательно от 1,0 до 3,5, необязательно от 1,0 до 3,0 или необязательно от 1,0 до 2,0. Необязательно показатель pH водной фазы итогового обработанного гидрофильного материала составляет от 1,5 до 1,8 или от 1,0 до 1,5. Заявитель обнаружил, что показатель pH водной фазы от 1,4 до 3,1 обеспечивает требуемое окно, которое обеспечивает отличный баланс между безопасностью и эффективностью. Другими словами, диапазон, упомянутый непосредственно выше, обеспечивает «безопасную зону» для обработки и обращения с материалом, при этом также обеспечивая требуемые свойства высвобождения диоксида хлора. Необязательно материал-носитель высушивают (например, при температуре 300 °C в течение 3 часов) после подкисления и охлаждают перед использованием.

Необязательно чистый материал-носитель пропитывают раствором минеральной кислоты. Концентрация раствора минеральной кислоты может находиться в диапазоне от приблизительно 0,1 М до насыщенного состояния, в зависимости от требуемого значения показателя pH материала-носителя.

Активизатор

В другом аспекте активизатор содержит гигроскопический материал. Необязательно гигроскопический материал представляет собой гигроскопическую соль. Необязательно гигроскопический материал представляет собой любое из следующего: хлорид натрия, хлорид кальция, хлорид магния, хлорид лития, нитрат магния, сульфат меди, сульфат алюминия, сульфат магния, карбонат кальция, пентоксид фосфора и/или бромид лития. В необязательном варианте осуществления активизатор представляет собой хлорид кальция.

В целом, гигроскопический материал высушивают (например, при температуре 300 °C в течение 3 часов) и охлаждают перед использованием.

Обычно из-за гигроскопичности активизатора влага объединяется и собирается, что затем вызывает реакцию с активным соединением, которая приводит к высвобождению диоксида хлора.

Средство, высвобождающее диоксид хлора

Каждый из компонентов средства, высвобождающего диоксид хлора, описанного выше, получают отдельно. Например, материал-носитель и активизатор получают по отдельности, а затем в итоге объединяют с активным соединением.

Необязательно материал-носитель представляет собой подкисленный силикагель. Необязательно подкисленный силикагель получают путем обработки чистого силикагеля водным раствором серной кислоты с получением суспензии. Суспензию тщательно высушивают теплом с предоставлением подкисленного силикагеля в сухом состоянии. Необязательно показатель pH подкисленного силикагеля составляет ниже 3,5, необязательно от 1,0 до 3,5, необязательно от 1,4 до 3,1, необязательно от 1,0 до 3,0, необязательно от 1,0 до 2,0, необязательно от 1,0 до 1,5, необязательно от 1,5 до 1,8, необязательно от 1,5 до 3,0, необязательно от 1,5 до 2,5, необязательно от 1,5 до 1,8, необязательно от 2,0 до 3,0, необязательно от 2,0 до 2,5. Показатель pH измеряют стандартным способом, например, измеряя показатель pH водной фазы 2 г подкисленного силикагеля в 10 мл воды.

Материал-носитель затем смешивают с активизатором и активным соединением в любом порядке. В необязательном варианте осуществления материал-носитель (такой как подкисленный силикагель) смешивают с активизатором (таким как CaCl_2) с получением смеси. Необязательно смесь в конце объединяют с активным соединением (таким как хлорит металла, включая NaClO_2) с созданием активного средства, высвобождающего ClO_2 . В другом варианте осуществления материал-носитель смешивают с активным соединением, а затем смешивают с активизатором. В другом варианте осуществления материал-носитель смешивают с активным соединением и активизатором одновременно.

Количество активного соединения, материала-носителя и активизатора в противомикробном высвобождающем средстве зависит от нескольких факторов, включая, но без ограничения, конкретные выбранные компоненты, требуемое количество высвобожденного газообразного диоксида хлора, скорость требуемого высвобождения газообразного диоксида хлора и общее количество противомикробного высвобождающего

средства, требуемого для использования. Однако профиль высвобождения газообразного диоксида хлора является более чувствительным к кислотности и сухости материала-носителя, чем к другим факторам, таким как количество активного материала.

В любом варианте осуществления материал-носитель необязательно составляет от 50% до 90% по весу относительно общего веса противомикробного высвобождающего средства. Необязательно материал-носитель составляет от 60% до 90%, необязательно от 60% до 80%, необязательно от 60% до 70%, необязательно от 70% до 90%, необязательно от 70% до 80% по весу относительно общего веса противомикробного высвобождающего средства.

В любом варианте осуществления активное соединение необязательно составляет от 5% до 30% по весу относительно общего веса противомикробного высвобождающего средства. Необязательно активное соединение составляет от 7% до 25%, необязательно от 9% до 20%, необязательно от 11% до 20% по весу относительно общего веса противомикробного высвобождающего средства.

В любом варианте осуществления активизатор необязательно составляет от 2% до 20% по весу относительно общего веса противомикробного высвобождающего средства. Необязательно активизатор составляет от 5% до 18%, необязательно от 8% до 15%, необязательно приблизительно 10% по весу относительно общего веса противомикробного высвобождающего средства.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения средство, высвобождающее ClO_2 , полученное таким образом, является сухим, твердым и гигроскопическим, а также является герметизированным и хранится в атмосфере азота до использования.

Свойства высвобождения ClO_2 средств, высвобождающих ClO_2 , согласно необязательным аспектам настоящего изобретения изображены на фиг. 7. Иллюстративные варианты осуществления средств, высвобождающих ClO_2 , согласно раскрытой концепции получали в соответствии со следующей композицией: подкисленный силикагель 77%, хлорит натрия 13% и хлорид кальция 10%. На графике на фиг. 7 изображены свойства высвобождения данной композиции при разных уровнях pH: от показателя pH 1,42 до показателя 3,14. На графике показано, что самый низкий показатель pH обеспечивает самый высокий уровень концентрации ClO_2 , а самый высокий показатель pH обеспечивает самый низкий уровень концентрации ClO_2 . Эти данные демонстрируют, что изменение показателя pH позволяет модулировать концентрацию ClO_2 до целевых уровней.

Один грамм средства, высвобождающего ClO_2 , полученного согласно

необязательным аспектам настоящего изобретения, обеспечивает концентрацию ClO_2 от 1000 ppm до 4000 ppm при комнатной температуре (23°C), когда высвобождение газа инициировано контактом с влагой. Необязательно концентрация ClO_2 составляет: от 1000 ppm до 3500 ppm, необязательно от 1000 ppm до 3000 ppm, необязательно от 1000 ppm до 2500 ppm, необязательно от 1000 ppm до 2000 ppm, , необязательно от 1000 ppm до 1500 ppm, необязательно от 1500 ppm до 3500 ppm, необязательно от 1500 ppm до 3000 ppm, необязательно от 1500 ppm до 2500 ppm, необязательно от 1500 ppm до 2000 ppm, необязательно от 2000 ppm до 3500 ppm, необязательно от 2000 ppm до 3000 ppm, необязательно от 2000 ppm до 2500 ppm, необязательно от 2500 ppm до 3500 ppm, необязательно от 2500 ppm до 3000 ppm, необязательно от 3000 ppm до 3500 ppm.

Концентрацию ClO_2 , упоминаемую в настоящем документе, измерили следующим образом. Губку (1 дюйм на 1 дюйм на $\frac{1}{2}$ дюйма) поместили на дно стеклянной банки с завинчивающейся крышкой объемом 2,1 л. К губке добавили воду (10 мл). Вода полностью впиталась в губку и свободной воды не наблюдалось. Образец средства, высвобождающего ClO_2 , в форме порошка (2 г) поместили на дно стеклянной банки без физического контакта с губкой. Стеклянную банку герметично закрыли и укрыли от окружающего света. Концентрацию ClO_2 в свободном пространстве над продуктом отслеживали. Линия транспортировки газа, содержащая линию вывода и линию возврата, отводила воздух в свободном пространстве над продуктом в портативный газоанализатор ClO_2 перед возвратом.

Полимер с включениями, содержащий противомикробное высвобождающее средство

Необязательно противомикробное высвобождающее средство представляет собой компонент полимера с включениями, который состоит из по меньшей мере двух фаз и содержит противомикробное высвобождающее средство и основной полимер. Предпочтительно полимер с включениями является по меньшей мере трехфазным и содержит противомикробное высвобождающее средство, основной полимер и каналобразующее средство. Форма полимера с включениями не ограничена. Необязательно такой полимер с включениями имеет, например, форму пленки, листа или пробки.

В целом считается, что чем выше концентрация активного средства в смеси, тем больше будет способность к абсорбции, адсорбции или высвобождению (в зависимости от случая) конечной композиции. Однако слишком высокая концентрация активного

вещества может привести к тому, что полимер с включениями будет более хрупким, а расплавленную смесь активного вещества, материала основного полимера и каналообразующего вещества будет более сложно либо термически образовывать, экструдировать, либо формировать литьем под давлением.

В одном варианте осуществления уровень загрузки противомикробного высвобождающего средства находится в диапазоне от 20% до 80%, необязательно от 40% до 70%, необязательно от 40% до 60%, необязательно от 40% до 50%, необязательно от 45% до 65%, необязательно от 45% до 60%, необязательно от 45% до 55%, необязательно от 50% до 70%, необязательно от 55% до 65% по весу относительно общего веса полимера с включениями. Согласно настоящему изобретению необязательный уровень загрузки для средства, высвобождающего ClO_2 , согласно настоящему изобретению выбран с учетом таких факторов, как безопасность. Например, при уровнях загрузки более приблизительно 50% для средства, высвобождающего ClO_2 , с силикагелем с показателем pH более 2,5, компоненты полимера с включениями при рабочих температурах могут представлять опасность возгорания. Соответственно, в таких вариантах осуществления уровень загрузки средства, высвобождающего ClO_2 , находится в диапазоне от 20% до 60%, необязательно от 20% до 55%, необязательно от 20% до 50%, необязательно от 30% до 60%, необязательно от 30% до 55%, необязательно от 30% до 50%, необязательно от 40% до 60%, необязательно от 40% до 55%, необязательно от 40% до 50%, необязательно от 45% до 60%, необязательно от 50% до 55%.

Необязательно основной полимер находится в диапазоне от 10% до 70%, необязательно от 15% до 60%, необязательно от 15% до 50%, необязательно от 15% до 40%, необязательно от 20% до 60%, необязательно от 20% до 50%, необязательно от 20% до 40%, необязательно от 20% до 35%, необязательно от 25% до 60%, необязательно от 25% до 50%, необязательно от 25% до 40%, необязательно от 25% до 30%, необязательно от 30% до 60%, необязательно от 30% до 50%, необязательно от 30% до 45%, необязательно от 40% до 60%, необязательно от 40% до 50% по весу полимера с включениями.

Поскольку средство, высвобождающее ClO_2 , разлагается при высоких температурах, основные полимеры, особенно подходящие для использования в настоящем изобретении, включают такие термопластичные эластомеры и термопластичные полимеры, температура плавления которых составляет $180\text{ }^\circ\text{C}$ или ниже. Примеры включают полиолефины, такие как полипропилен и полиэтилен, полиизопрен, полибутadiен, полибутен, полиамиды, сополимеры этилена и винилацетата, сополимер этилена и метакрилата,

поли(винилхлорид), сложные полиэфиры, включая полимолочную кислоту, или их сополимеры или смеси.

Необязательно каналообразующее средство находится в диапазоне от 1% до 25%, необязательно от 1% до 20%, необязательно от 1% до 15%, необязательно от 2% до 15%, необязательно от 5% до 20%, необязательно от 5% до 15%, необязательно от 5% до 10%, необязательно от 8% до 15%, необязательно от 8% до 10%, необязательно от 10% до 20%, необязательно от 10% до 15% или необязательно от 10% до 12% по весу относительно общего веса полимера с включениями.

В одном варианте осуществления полимер с включениями может представлять собой трехфазный состав, содержащий от 35% до 60% по весу противомикробного высвобождающего средства в форме порошкообразной смеси, описанной выше, от 30% до 50% по весу основного полимера (такого как этилвинилацетат (EVA)) и от 5% до 12% по весу каналообразующего средства (такого как полиэтиленгликоль (PEG)). Основной полимер и каналообразующее средство конкретно не ограничены.

Способы изготовления полимеров 10 с включениями согласно необязательным аспектам настоящего изобретения конкретно не ограничены. Примеры включают перемешивание основного полимера 25 и каналообразующего средства 35. Активное средство 30 замешивают в основной полимер 25 либо до, либо после добавления каналообразующего средства 35. Все три компонента равномерно распределены в смеси полимера 10 с включениями. Полимер с включениями, полученный таким образом, содержит по меньшей мере три фазы.

На фиг. 1–6 и 8 изображены полимеры 10 с включениями и различные виды тары в сборе, образованные из полимеров с включениями согласно настоящему изобретению. Каждый из полимеров 10 с включениями содержит материал 25 основного полимера, каналообразующее вещество 35 и активное вещество 30. Как показано, каналообразующее вещество 35 образует сообщающиеся каналы 45 через полимер 10 с включениями. По меньшей мере часть активного вещества 30 содержится в этих каналах 45, так что каналы 45 сообщаются между активным веществом 30 и наружной частью полимера 10 с включениями через отверстия 48 каналов, образованные на наружных поверхностях полимера 10 с включениями. Активным веществом 30 может быть, например, любой из множества абсорбирующих, адсорбирующих или высвобождающих материалов. Термин «активное средство» можно понимать как «противомикробное высвобождающее средство» или «средство, высвобождающее ClO_2 » в соответствии с контекстом. Хотя

предпочтительным является каналообразующее вещество, например, 35, раскрытая концепция в широком смысле включает полимеры с включениями, которые необязательно не содержат каналообразующие вещества.

На фиг. 1 показана пробка 55, состоящая из полимера 20 с включениями, согласно некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения. Пробка 55 может быть размещена внутри емкости. Как упоминалось ранее, полимер 20 с 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 с 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 с включениями через отверстия 48 каналов, образованные на наружных поверхностях полимера 25 с 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 с 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 выполняет роль барьера, препятствующего проникновению этих материалов. По этой причине, основной полимер 25 сам выполняет роль барьерного вещества, внутри которого может быть включено активное средство 30. Сообщающиеся каналы 45, образованные из каналообразующего средства 35,

обеспечивают проходы для движения желаемого материала через полимер 10 с 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 высвободиться 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. 4 изображен вариант осуществления полимера 10 с включениями в соответствии с раскрытой концепцией, в котором активное вещество 30 представляет собой абсорбирующий или адсорбирующий материал. Стрелки обозначают траекторию выбранного материала, например, влаги или газа, снаружи полимера 10 с включениями через каналы 45 к частицам активного средства 30, которые абсорбируют или адсорбируют выбранный материал.

На фиг. 5 изображен активный лист или пленка 75, образованная из полимера 20 с включениями, используемая в сочетании с барьерным листом 80 для образования композита, согласно одному аспекту настоящего изобретения. Характеристики активного листа или пленки 75 подобны характеристикам, описанным применительно к пробке 55. Барьерный лист 80 может представлять собой подложку, такую как фольга и/или полимер с низкой проницаемостью для влаги или кислорода. Барьерный лист 80 совместим со структурой 75 полимера с включениями и, таким образом, выполнен с возможностью термического присоединения к активному листу или пленке 75, когда активный лист или пленка 75 отвердевают после нанесения.

На фиг. 6 изображен вариант осуществления, в котором активный лист или пленка 75 и барьерный лист 80 объединены таким образом, чтобы образовывать упаковочную обертку, имеющую активные характеристики на внутренней поверхности, образованной полимером 10 с включениями в активном листе или пленке 75, и паронепроницаемые характеристики на внешней поверхности, образованной барьерным листом 80. В этом варианте осуществления активный лист или пленка 75 занимают часть барьерного листа 80. Способы согласно настоящему изобретению, предназначенные для создания активного листа или пленки 75 и приклеивания их к барьерному листу 80, конкретно ограничены.

В одном варианте осуществления листы, показанные на 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 или пленки 75, соединенных с барьерным листом 80. Листы слоистых материалов уложены в стопку, при этом активный лист или пленка 75 обращены друг к другу так, чтобы быть размещенными на внутренней части упаковки, и соединены в области 90 герметизации, образованной по периметру герметичной области внутренней части упаковки.

Необязательно в любом из вышеуказанных вариантов осуществления противомикробный полимер с 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.

Альтернативно пленка может быть осаждена и приклеена к внутренней поверхности упаковки посредством прямого поточного процесса плавления. Размер и толщина пленки могут варьироваться. В некоторых вариантах осуществления пленка имеет толщину приблизительно 0,2 мм или 0,3 мм. Необязательно толщина пленки может находиться в диапазоне от 0,1 мм до 1,0 мм, более предпочтительно от 0,2 мм до 0,6 мм.

Необязательно пленка 114 полимера с включениями присоединена посредством термоусадки к упаковке (например, на боковой стенке, как описано и показано на фиг. 8). 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 или к другой подложке.

Например, в некоторых вариантах осуществления пленка 114 из противомикробного полимера с включениями может быть присоединена к поверхности покровной пленки 112

(или крышки) которая находится внутри емкости, вместо секций 114 пленки на боковой стенке (стенках) 106 или в дополнение к ним. В качестве альтернативы пленка 114 противомикробного полимера с включениями может быть внедрена в состав покровной пленки 112 (или крышки). Необязательно сама покровная пленка может содержать слой покровного барьера и слой пленки противомикробного полимера с включениями под ним. Необязательно в любом варианте осуществления, в котором крышка или покровная пленка представляет собой подложку, пленка полимера с включениями может быть присоединена посредством термоусадки к ней для приклеивания пленки полимера с включениями к крышке или покровной пленке.

Помимо размещения пленки 114, другим важным фактором является профиль высвобождения высвобождаемого противомикробного материала. Как упоминалось ранее, для обеспечения достаточного срока хранения высвобождение средства предпочтительно является контролируемым до требуемой скорости. Например, в некоторых вариантах осуществления все высвобождение не должно происходить немедленно; вместо этого, высвобождение может быть более предпочтительно продлить, поддерживать и заранее определить для достижения желаемого срока хранения. Однако в некоторых вариантах применения может быть желательным более короткое, но более мощное «быстрое выделение» диоксида хлора в свободное пространство над продуктом.

В общем, полимер с включением противомикробного высвобождающего средства является самоактивируемым, то есть 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, включенным в полимер, 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 predetermined 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 с 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 мм 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.

В необязательном варианте осуществления один грамм пленки, полученной из противомикробного полимера с включениями согласно настоящему изобретению, обеспечивает концентрацию ClO_2 от 150 ppm до 2000 ppm при комнатной температуре (23 °C), когда высвобождение газа иницировано контактом с влагой при стандартных условиях (см. примеры). Необязательно концентрация ClO_2 составляет: от 150 ppm до 1800 ppm, необязательно от 150 ppm до 1600 ppm, необязательно от 150 ppm до 1200 ppm, необязательно от 150 ppm до 1000 ppm, необязательно от 150 ppm до 800 ppm, необязательно от 150 ppm до 600 ppm, необязательно от 150 ppm до 400 ppm, необязательно от 150 ppm до 250 ppm, необязательно от 400 ppm до 1800 ppm, необязательно от 400 ppm до 1600 ppm, необязательно от 400 ppm до 1200 ppm, необязательно от 400 ppm до 1000 ppm, необязательно от 400 ppm до 800 ppm, необязательно от 400 ppm до 600 ppm, необязательно от 600 ppm до 1800 ppm, необязательно от 600 ppm до 1600 ppm, необязательно от 600 ppm до 1200 ppm, необязательно от 600 ppm до 1000 ppm, необязательно от 600 ppm до 800 ppm, необязательно от 800 ppm до 1800 ppm, необязательно от 800 ppm до 1600 ppm, необязательно от 800 ppm до 1200 ppm, необязательно от 800 ppm до 1000 ppm, необязательно от 1000 ppm до 1800 ppm, необязательно от 1000 ppm до 1600 ppm, необязательно от 100 ppm до 1200 ppm, необязательно от 1200 ppm до 1800 ppm, необязательно от 1200 ppm до 1600 ppm, необязательно от 1600 ppm до 1800 ppm.

Концентрацию ClO_2 , упоминаемую в настоящем документе, измеряют следующим образом. В стеклянную банку с завинчивающейся крышкой объемом 2,1 л на дно поместили губку (1 дюйм на 1 дюйм на ½ дюйма). К губке добавили воду (10 мл). Вода полностью впиталась в губку и свободной воды не наблюдалось. Полосу пленки (2 г, 1,7 дюйма на 1 дюйм, 0,3 мм в толщину) поместили на дно стеклянной банки без

физического контакта с губкой. Стекланную банку герметично закрыли и укрыли от окружающего света. Концентрацию ClO_2 в свободном пространстве над продуктом отслеживали. Линия транспортировки газа, содержащая линию вывода и линию возврата, отводила воздух в свободном пространстве над продуктом в портативный газоанализатора ClO_2 перед возвратом.

Иллюстративные емкости или упаковки согласно настоящему изобретению

Полимер с включениями, содержащий противомикробное высвобождающее средство согласно настоящему изобретению, необязательно может быть использован в пищевых упаковках. Эффективность полимера с включениями основана не на прямом контакте с пищевым продуктом, хранящимся в упаковке, а основана на высвобождении диоксида хлора в свободное пространство над продуктом внутри упаковки для обеспечения противомикробного эффекта в отношении пищевого продукта. Полимер с включениями может быть прикреплен, приклеен или иным образом содержаться в любой емкости или упаковке с помощью традиционных способов. Емкость или упаковка используется в торговле для транспортировки, консервации и хранения пищи. Форма или геометрия емкости или упаковки не ограничена.

На фиг. 8 показана необязательная 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, однако 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 необязательно 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 противомикробного полимера с 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 114 пленки 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 114 пленки, поскольку такое размещение способствует желаемому распределению высвобождаемого противомикробного материала в свободное пространство над продуктом в упаковке 100. Было обнаружено, что размещение полимера с включениями слишком низко над основанием 104 или под пищей в упаковке не обеспечивает желаемого распределения высвобождаемого противомикробного материала в свободном пространстве над продуктом. Если массообмен противомикробного вещества не является оптимальным, 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. 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 полимера с включениями присоединена посредством термоусадки к упаковке (например, на боковой стенке, как описано и показано на фиг. 8). 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 высвободить 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.

Необязательно пленка 114 полимера с включениями осаждена и приклеена к упаковке посредством прямого поточного процесса склеивания в расплаве.

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

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

Иллюстративные варианты осуществления

Следующие иллюстративные варианты осуществления дополнительно описывают необязательные аспекты настоящего изобретения и являются частью данного описания. Эти иллюстративные варианты осуществления изложены в формате, по существу сходным с формулой изобретения (каждый имеет численное обозначение, после которого идет буквенное обозначение), однако технически они не являются формулой настоящего изобретения. Следующие иллюстративные варианты осуществления ссылаются друг на друга в зависимой взаимосвязи как «варианты осуществления» вместо «пунктов».

1А. Противомикробное высвобождающее средство, содержащее: материал-носитель, активное соединение и активизатор, причем материал-носитель имеет показатель рН ниже 3,5, активное соединение представляет собой хлорит металла и активизатор содержит гигроскопическое соединение.

2А. Противомикробное высвобождающее средство согласно варианту осуществления 1А, причем материал-носитель представляет собой подкисленный сухой твердый материал.

3А. Противомикробное высвобождающее средство согласно варианту осуществления 1А или 2А, причем материал-носитель обработан одной или несколькими кислотами.

4А. Противомикробное высвобождающее средство согласно любому из вариантов осуществления 1А–3А, причем материал-носитель представляет собой подкисленный сухой твердый неорганический материал.

5A. Противомикробное высвобождающее средство согласно любому из вариантов осуществления 1A–4A, причем материал-носитель представляет собой подкисленный гидрофильный материал.

6A. Противомикробное высвобождающее средство согласно любому из вариантов осуществления 1A–5A, причем показатель pH составляет от 0,5 до 3,0, необязательно от 1,0 до 3,0, необязательно от 1,0 до 2,0, необязательно от 1,5 до 1,8 или необязательно от 1,0 до 1,5.

7A. Противомикробное высвобождающее средство согласно любому из вариантов осуществления 1A–6A, причем материал-носитель представляет собой подкисленный силикагель.

8A. Противомикробное высвобождающее средство согласно любому из вариантов осуществления 1A–7A, причем активное соединение представляет собой хлорит металла.

9A. Противомикробное высвобождающее средство согласно варианту осуществления 8A, причем хлорит металла представляет собой хлорит щелочного металла, хлорит щелочноземельного металла или хлорит переходного металла.

10A. Противомикробное высвобождающее средство согласно варианту осуществления 8A, причем хлорит металла представляет собой по меньшей мере одно из следующего: хлорит натрия, хлорит калия, хлорит бария, хлорит кальция и хлорит магния.

11A. Противомикробное высвобождающее средство согласно варианту осуществления 9A или 10A, причем хлорит металла представляет собой хлорит натрия.

12A. Противомикробное высвобождающее средство согласно любому из вариантов осуществления 1A–11A, причем активизатор содержит по меньшей мере одно из следующего: хлорид натрия, хлорид кальция, хлорид магния, хлорид лития, нитрат магния, сульфат меди, сульфат алюминия, сульфат магния, карбонат кальция, пентоксид фосфора и бромид лития.

13A. Противомикробное высвобождающее средство согласно любому из вариантов осуществления 1A–12A, причем активизатор содержит хлорид кальция.

14A. Противомикробное высвобождающее средство согласно любому из вариантов осуществления 1A–13A, причем материал-носитель составляет от 50% до 90%, необязательно от 60% до 90%, необязательно от 60% до 80%, необязательно от 60% до 70%, необязательно от 70% до 90%, необязательно от 70% до 80% по весу относительно общего веса противомикробного высвобождающего средства.

15A. Противомикробное высвобождающее средство согласно любому из вариантов осуществления 1A–14A, причем хлорит металла составляет от 5% до 30%, необязательно от 7% до 25%, необязательно от 9% до 20%, необязательно от 11% до 20% по весу относительно общего веса противомикробного высвобождающего средства.

16A. Противомикробное высвобождающее средство согласно любому из вариантов осуществления 1A–15A, причем активизатор составляет от 2% до 20%, необязательно от 5% до 18%, необязательно от 8% до 15%, необязательно приблизительно 10% по весу относительно общего веса противомикробного высвобождающего средства.

1B. Способ получения противомикробного высвобождающего средства, включающий этапы: (i) предоставления материала-носителя; и (ii) смешивания материала-носителя с активизатором и активным соединением для получения противомикробного высвобождающего средства, причем противомикробное высвобождающее средство содержит: (a) материал-носитель; (b) активное соединение; и (c) активизатор, кроме того, материал-носитель имеет показатель pH ниже 3,5.

2B. Способ согласно варианту осуществления 1B, причем материал-носитель обеспечивают путем обработки гидрофильного материала минеральной кислотой, после чего высушивают, причем необязательно минеральная кислота представляет собой серную кислоту, соляную кислоту или азотную кислоту.

3B. Способ согласно варианту осуществления 1B или 2B, причем материал-носитель представляет собой подкисленный силикагель.

4B. Способ согласно любому из вариантов осуществления 1B–3B, причем активное соединение содержит хлорит щелочного металла, хлорит щелочноземельного металла или хлорит переходного металла.

5B. Способ согласно любому из вариантов осуществления 1B–4B, причем активизатор содержит гигроскопическое соединение.

1C. Полимер с включениями, содержащий: (i) основной полимер; (ii) противомикробное высвобождающее средство; и (iii) необязательно каналобразующее средство, причем противомикробное высвобождающее средство содержит: (a) материал-носитель; (b) активное соединение; и (c) активизатор, кроме того, материал-носитель имеет показатель pH ниже 3,5; необязательно активное соединение содержит хлорит щелочного металла, хлорит щелочноземельного металла или хлорит переходного металла; и необязательно активизатор содержит гигроскопическое соединение.

2С. Полимер с включениями согласно варианту осуществления 1С, причем основной полимер находится в диапазоне от 10% до 70%, необязательно от 15% до 60%, необязательно от 15% до 50%, необязательно от 15% до 40%, необязательно от 20% до 60%, необязательно от 20% до 50%, необязательно от 20% до 40%, необязательно от 20% до 35%, необязательно от 25% до 60%, необязательно от 25% до 50%, необязательно от 25% до 40%, необязательно от 25% до 30%, необязательно от 30% до 60%, необязательно от 30% до 50%, необязательно от 30% до 45%, необязательно от 40% до 60%, необязательно от 40% до 50% по весу полимера с включениями.

3С. Полимер с включениями согласно варианту осуществления 1С или 2С, причем противомикробное высвобождающее средство находится в диапазоне от 20% до 80%, необязательно от 40% до 70%, необязательно от 40% до 60%, необязательно от 40% до 50%, необязательно от 45% до 65%, необязательно от 45% до 60%, необязательно от 45% до 55%, необязательно от 50% до 70%, необязательно от 55% до 65% по весу относительно общего веса полимера с включениями.

4С. Полимер с включениями согласно любому из вариантов осуществления 1С–3С, причем каналобразующее средство находится в диапазоне от 2% до 25%, необязательно от 2% до 20%, необязательно от 2% до 15%, необязательно от 5% до 15%, необязательно от 5% до 10%, необязательно от 8% до 15%, необязательно от 8% до 10%, необязательно от 10% до 20%, необязательно от 10% до 15% или необязательно от 10% до 12% по весу относительно общего веса полимера с включениями.

1D. Материал полимера с включениями, содержащий противомикробное высвобождающее средство, причем противомикробное высвобождающее средство содержит: (а) материал-носитель; (b) активное соединение; и (с) активизатор, причем материал-носитель имеет показатель рН ниже 3,5; необязательно активное соединение содержит хлорит щелочного металла, хлорит щелочноземельного металла или хлорит переходного металла; и необязательно активизатор содержит гигроскопическое соединение.

1E. Материал полимера с включениями, содержащий полимер с включениями, причем полимер с включениями содержит: (i) основной полимер; (ii) противомикробное высвобождающее средство; и (iii) необязательно каналобразующее средство, причем противомикробное высвобождающее средство содержит: (а) материал-носитель; (b) активное соединение; и (с) активизатор, кроме того, материал-носитель имеет показатель рН ниже 3,5; необязательно активное соединение

содержит хлориты щелочных металлов, хлорит щелочноземельного металла или хлорит переходного металла; и необязательно активизатор содержит гигроскопическое соединение.

1F. Материал полимера с включениями согласно варианту осуществления 1D или 1E, причем противомикробное высвобождающее средство высвобождает ClO_2 с концентрацией на один грамм материала полимера с включениями от 150 ppm до 1800 ppm, необязательно от 400 ppm до 1600 ppm, необязательно от 600 ppm до 1200 ppm, необязательно от 800 ppm до 1000 ppm при измерении концентрации с 2 г материала полимера с включениями в банке объемом 2,1 л, содержащей губку, пропитанную 10 мл воды.

1G. Емкость для подавления или предотвращения роста микробов и/или для уничтожения микробов внутри, причем емкость содержит противомикробное высвобождающее средство, при этом противомикробное высвобождающее средство содержит: (a) материал-носитель; (b) активное соединение; и (c) активизатор, причем материал-носитель имеет показатель pH ниже 3,5; необязательно активное соединение содержит хлориты щелочных металлов, хлорит щелочноземельного металла или хлорит переходного металла; и необязательно активизатор содержит гигроскопическое соединение.

1H. Емкость для подавления или предотвращения роста микробов и/или для уничтожения микробов внутри, причем емкость содержит материал полимера с включениями, содержащий: (i) основной полимер; (ii) противомикробное высвобождающее средство; и (iii) необязательно каналобразующее средство, причем противомикробное высвобождающее средство содержит: (a) материал-носитель; (b) активное соединение; и (c) активизатор, кроме того, материал-носитель имеет показатель pH ниже 3,5; необязательно активное соединение содержит хлориты щелочных металлов, хлорит щелочноземельного металла или хлорит переходного металла; и необязательно активизатор содержит гигроскопическое соединение.

II. Применение емкости согласно варианту осуществления 1G или варианту осуществления 1H для хранения и консервации пищевых продуктов.

Настоящее изобретение будет более детально изображено со ссылкой на следующие примеры, однако, следует понимать, что настоящее изобретение не должно быть ограничено ими.

ПРИМЕРЫ

Пример 1 – средство, высвобождающее ClO₂

К 0,6 н. раствору серной кислоты (приблизительно 20 л) медленно добавляли силикагель (25 фунтов) с образованием суспензии. Суспензию тщательно перемешали, высушили в печи и охладили до комнатной температуры. Образец подкисленного силикагеля массой 2 г суспендировали в 10 мл воды. Показатель pH водной фазы составлял приблизительно 1,4–1,6.

Часть подкисленного силикагеля (приблизительно 20 фунтов) тщательно перемешали с сухим порошком хлорида кальция (приблизительно 2,5 фунта) перед добавлением порошка хлорита натрия (приблизительно 3,2 фунта). Смесь снова тщательно перемешали и очистили азотом. Средство, высвобождающее ClO₂, полученное таким образом, герметизировали и хранили в атмосфере азота.

Образец средства, высвобождающего ClO₂, представлен в таблице 1 ниже.

Таблица 1

Композиция #1, высвобождающая ClO ₂	Процент по весу
Силикагель (pH ~1,6)	77
Хлорид кальция	10
Хлорит натрия	13

Другие подкисленные силикагели с разной кислотностью получали подобным образом и внедряли в соответствующее средство, высвобождающее ClO₂.

Вызывали высвобождение ClO₂ средством, высвобождающим ClO₂, полученным таким образом. В стеклянную банку с завинчивающейся крышкой объемом 2,1 л на дно поместили губку (1 дюйм на 1 дюйм на ½ дюйма). К губке добавили воду (10 мл), и она полностью впиталась в губку, и свободной воды не наблюдалось. Образец средства, высвобождающего ClO₂ (2 г), поместили на дно стеклянной банки без физического контакта с губкой. Стеклянную банку герметично закрыли и укрыли от окружающего света. Концентрация ClO₂, как правило, достигала пикового значения через 2–4 часа при комнатной температуре (23 °C).

Высвобождение ClO₂ средства, высвобождающего ClO₂, полученного с силикагелем с разными уровнями кислотности подытожено в таблице 2 и изображено на графике на фиг.

7. Пиковая концентрация высвобожденного ClO_2 увеличивается с увеличением кислотности силикагеля-носителя.

Таблица 2 Концентрация высвобожденного ClO_2 (ppm/г) с разной кислотностью силикагеля.

Время (ч)	pH 3,14	pH 2,45	pH 2,09	pH 2,45	pH 1,42
0	0	0	0	0	0
0,85	103	416	559	858	253
1,33	175	466	625	1085	530
1,83	208	487	654	1112	840
2,33	262	486	674	1067	1272
2,85	347	514	673	1038	1732
3,83	350	468	633	935	2339
4,30	416	453	636	931	2406
4,82	406	435	606	873	2406

Пример 2 – полимер с включениями, содержащий противомикробное высвобождающее средство

Пленку экструдировали с использованием полимера с включениями, содержащего противомикробное высвобождающее средство, описанное выше, основной полимер и каналообразующее средство согласно таблице 3 ниже. Обычная толщина экструдированной пленки составляет 0,2 мм или 0,3 мм.

Таблица 3 – Компоненты пленки полимера с включениями

Пленка #	Компоненты	Процент по весу
1	Композиция #1, высвобождающая ClO_2	50
	Этиленвинилацетат	43
	PEG	7

В стеклянную банку с завинчивающейся крышкой объемом 2,1 л на дно поместили губку (1 дюйм на 1 дюйм на ½ дюйма). К губке добавили воду (10 мл), и она полностью впиталась в губку, и свободной воды не наблюдалось. Полосу пленки (2 г, приблизительно 1,7 дюйма на 1 дюйм, 0,3 мм в толщину) поместили на дно стеклянной банки без

физического контакта с губкой. Стеклянную банку герметично закрыли и укрыли от окружающего света.

Установили линию транспортировки газа, содержащая линию вывода и линию возврата, с двумя отверстиями в крышке стеклянной банки с завинчивающейся крышкой. Воздух в свободном пространстве над продуктом в банке направляли на АТІ С16 портативный газоанализатор ClO_2 (Analytical Technology Inc., Колледжвилл, Пенсильвания) перед возвратом. Обычно концентрация ClO_2 достигала пикового значения через приблизительно 2–5 часов. Концентрацию ClO_2 , упоминаемую в настоящем документе, измеряют следующим образом. В стеклянную банку с завинчивающейся крышкой объемом 2,1 л на дно поместили губку (1 дюйм на 1 дюйм на $\frac{1}{2}$ дюйма). К губке добавили воду (10 мл). Вода полностью впиталась в губку и свободной воды не наблюдалось. Полоса пленки (2 г, 1,7 дюйма на 1 дюйм) поместили на дно стеклянной банки без физического контакта с губкой. Стеклянную банку герметично закрыли и укрыли от окружающего света. Концентрацию ClO_2 в свободном пространстве над продуктом отслеживали.

Эксплуатационные качества полимера с включениями также могут характеризоваться пиковой концентрацией высвобожденного ClO_2 . В таблице, приведенной непосредственно ниже (таблица 4), показаны пиковые концентрации некоторых иллюстративных пленок, содержащих средство, высвобождающее ClO_2 , согласно настоящему изобретению, идентифицированных по ID партии. Концентрация газообразного диоксида хлора, как правило, достигает своего пикового значения спустя приблизительно 2–5 часов при комнатной температуре (23 °C) и спустя приблизительно 22 часа при температуре 4 °C. Порошок «Cloxout» и соответствующие пленки, идентифицированные в таблице 4, относятся к пленкам полимера с включением подкисленного силикагеля согласно необязательному аспекту настоящего изобретения. В одном пункте для сравнения предоставлен порошок Aseptrol и соответствующая пленка.

Таблица 4 – Пиковая концентрация ClO_2 пленок

Условие	23°C Добавка	4°C Получение	23°C Получение
Форма	Порошок	Пленка	Пленка
Единицы	ppm/г	ppm/г	ppm/г
Aseptrol*	2406,0	-	1213,8
VB1	1774,0	-	980,7

VB2	2369,4	-	1119,7
VB3	2406,0	-	1203,0
QB6	1305,3	527,2	661,5
QB7	3369,0	821,1	1313,5
QB8	2622,0	736,9	1622,5
QB9	3840,7	968,3	1267,5
QB10	3241,3	773,9	1035,0
QB11	2416,7	732,9	934,8
QB12	2114,7	339,0	-
QB13	1643,7	861,0	-
QB14	2007,7	758,3	-
QB15	1663,7	789,3	-
*Пленка Aseptrol, образованная при 12% каналообразующего средства			
*Пленки Cloxout, образованные при 7% каналообразующего средства			

* Пленка Aseptrol, содержащая Aseptrol 50%, Carbowax 4000P 12% и EVA 38%.

Пример 3 – полимер с включениями по сравнению с эталоном

Используя пленку 1 из таблицы 3 в качестве примера, профиль высвобождения ClO_2 полимера с включениями согласно настоящему изобретению сравнивают с эталонной пленкой, описанной в документе WO 2005/041660. Состав и способы получения эталонной пленки изложены в таблице 5, приведенной непосредственно ниже.

Таблица 5 – Эталонные пленки с Aseptrol и без каналообразующего средства

Образец	Состав	Способ получения пленки
Эталон 1	Пример А из WO 2005/041660: Aseptrol 7.05 – 50 вес. % Elvaloy 742 – 50 вес. %	Пример 1 из WO 2005/041660
Эталон 2	Пример В из WO 2005/041660: Aseptrol 7.05 – 50 вес. %	Пример 2 из WO 2005/041660

	Elvaloy HP661 – 50 вес. %	
--	---------------------------	--

Свойства высвобождения ClO₂ эталонов 1 и 2 оценили с использованием способа измерения, описанного выше в примерах 1 и 2. Концентрация высвобожденного ClO₂ в свободном пространстве над продуктом показана в таблице 6 ниже (приведена в ppm на один грамм пленки) и изображена на графике на фиг. 9 вместе с концентрацией у пленки 1 согласно необязательному аспекту настоящего изобретения.

Таблица 6 Сравнение концентрации ClO₂ в свободном пространстве над продуктом (ppm/г пленки)

Время (ч)	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
Эталон 1 ¹	0	0	0	9	32	57	68
Эталон 2 ¹	0	0	44	78	144	162	169
Пленка 1	0	20	337	623	849	825	755

¹Пленка образовали из отлитого материала до удаления основного полимера PET.

Один грамм пленки 1 необязательный вариант осуществления настоящего изобретения высвобождает более чем в 4 раза больше ClO₂ в пиковой концентрации и поддерживает концентрацию ClO₂ в течение длительного периода времени.

В попытке сравнить профиль высвобождения ClO₂ полимера с включениями согласно настоящему изобретению с отлитой из раствора пленкой из документа WO 2005/041660 заявитель попытался получить отлитую из раствора пленку, описанную в документе WO 2005/041660, путем внедрения средства, высвобождающего ClO₂, на основе подкисленного силикагеля согласно настоящему изобретению. Однако полимеры Evaloy в существенной мере разложились в присутствии средства, высвобождающего ClO₂, из подкисленного силикагеля, что сделало сравнение непрактичным.

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. Противомикробное высвобождающее средство, содержащее:
 - (a) хлорит металла,
 - (b) материал-носитель, который представляет собой подкисленный сухой твердый неорганический материал, имеющий показатель рН ниже 3,5, и
 - (c) активизатор, содержащий гигроскопическое соединение.

2. Противомикробное высвобождающее средство по п. 1, в котором хлорит металла представляет собой хлорит щелочного металла, хлорит щелочноземельного металла или хлорит переходного металла.

3. Противомикробное высвобождающее средство по п. 1 или 2, в котором хлорит металла представляет собой по меньшей мере одно вещество, выбранное из группы, состоящей из: хлорита натрия, хлорита калия, хлорита бария, хлорита кальция и хлорита магния, и активизатор представляет собой по меньшей мере одно вещество, выбранное из группы, состоящей из: хлорида натрия, хлорида кальция, хлорида магния, хлорида лития, нитрата магния, сульфата меди, сульфата алюминия, сульфата магния, карбоната кальция, пентоксида фосфора и бромида лития.

4. Противомикробное высвобождающее средство по любому из п.п. 1 – 3, в котором материал-носитель представляет собой подкисленный силикагель.

5. Противомикробное высвобождающее средство по любому из п.п. 1-4, в котором материал-носитель имеет показатель рН от 1,0 до 2,0.

6. Противомикробное высвобождающее средство по любому из п.п. 1-5, в котором активизатор представляет собой хлорид кальция.

7. Противомикробное высвобождающее средство по любому из предыдущих пунктов, в котором (a) хлорит металла составляет от 5 до 30%, необязательно от 7 до 25%, необязательно от 9 до 20%, необязательно от 11 до 20% по весу относительно общего веса противомикробного высвобождающего средства, (b) материал-носитель составляет от 50 до 90%, необязательно от 60 до 90%, необязательно от 60 до 80%, необязательно от 60 до 70%, необязательно от 70 до 90%, необязательно от 70 до 80% по весу относительно

общего веса противомикробного высвобождающего средства и (с) активизатор составляет от 2 до 20%, необязательно от 5 до 18%, необязательно от 8 до 15%, необязательно приблизительно 10% по весу относительно общего веса противомикробного высвобождающего средства.

8. Противомикробное высвобождающее средство по любому из предыдущих пунктов, где противомикробное высвобождающее средство высвобождает газообразный диоксид хлора.

9. Способ получения противомикробного высвобождающего средства, включающий: смешивание хлорита металла, материала-носителя, который представляет собой подкисленный сухой твердый неорганический материал, имеющий имеет показатель рН ниже 3,5, и активизатора с образованием противомикробного высвобождающего средства.

10. Способ по п. 9, в котором материал-носитель представляет собой подкисленный силикагель.

11. Способ по п. 9 или 10, в котором материал-носитель представляет собой силикагель, обработанный минеральной кислотой, после чего высушенный, причем минеральная кислота представляет собой серную кислоту, соляную кислоту или азотную кислоту.

12. Полимер с включениями, содержащий:

- (a) основной полимер;
- (b) каналобразующее средство и
- (c) противомикробное высвобождающее средство по любому из пп. 1–8.

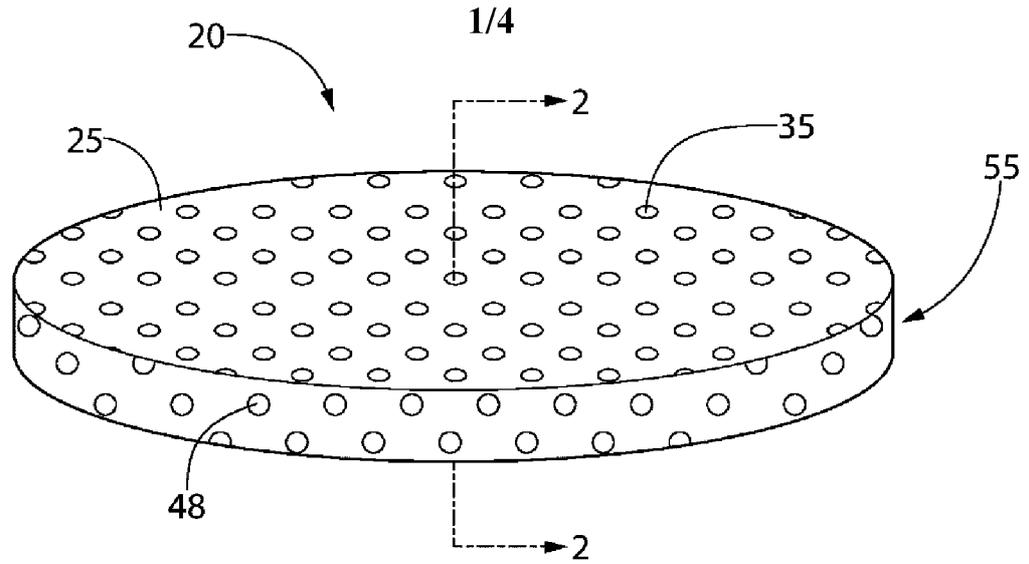
13. Полимер с включениями по п. 12, в котором (a) основной полимер находится в диапазоне от 20% до 50% по весу относительно общего веса полимера с включениями; (b) каналобразующее средство находится в диапазоне от 2% до 15% по весу относительно общего веса полимера с включениями; и (c) противомикробное высвобождающее средство составляет от 40% до 70% по весу относительно общего веса полимера с включениями.

14. Полимер с включениями по п. 12 или 13, где полимер с включениями выполнен в форме пленки, имеющей толщину от 0,1 мм до 1,0 мм.

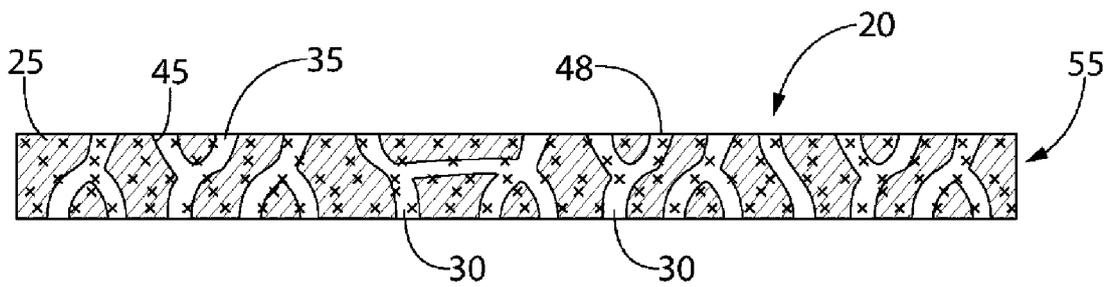
15. Емкость, содержащая полимер с включениями по любому из пп. 12 - 14.

16. Емкость по п. 15, в которой противомикробное высвобождающее средство высвобождает газообразный диоксид хлора.

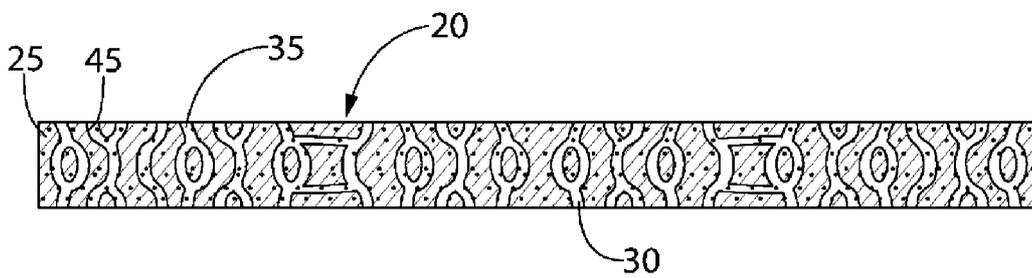
17. Применение емкости по п. 15 или 16 для подавления или предотвращения роста микробов внутри емкости.



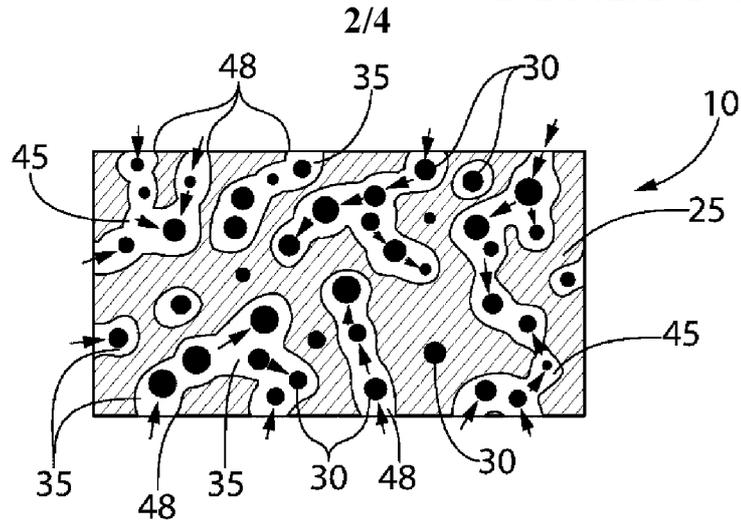
Фиг. 1



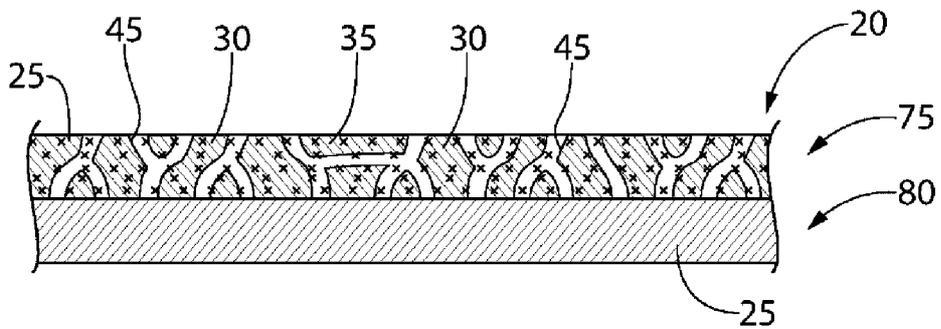
Фиг. 2



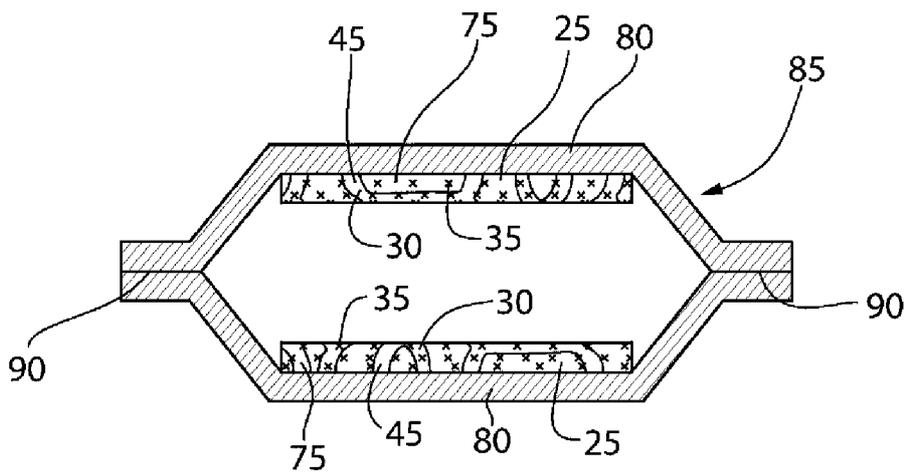
Фиг. 3



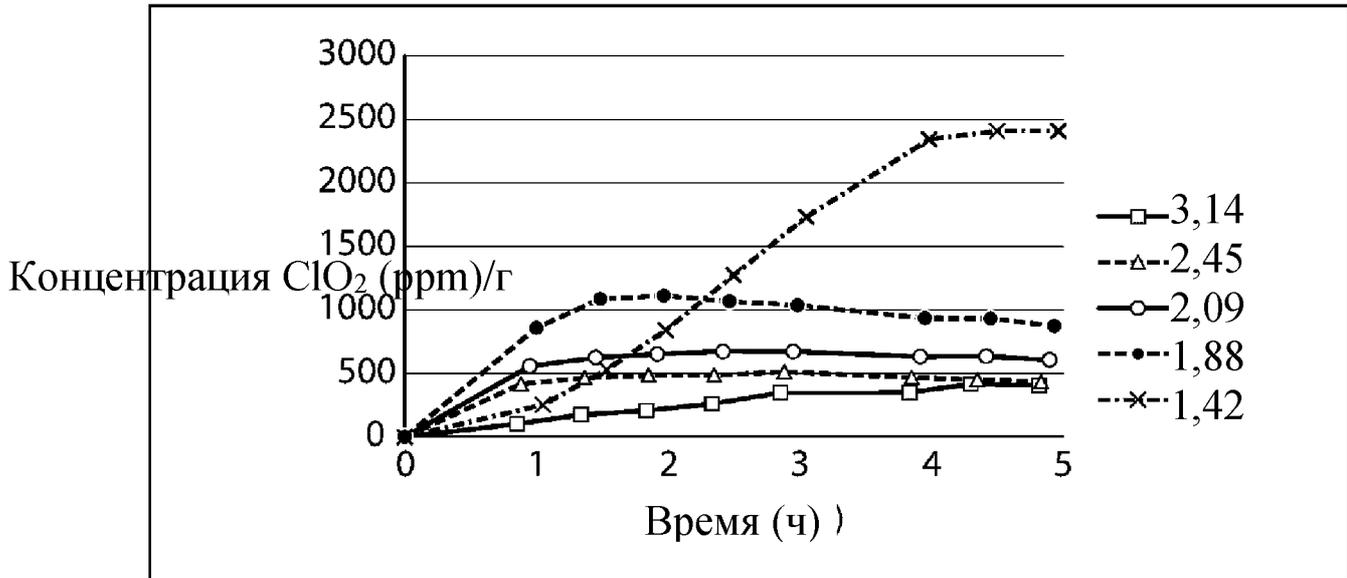
Фиг. 4



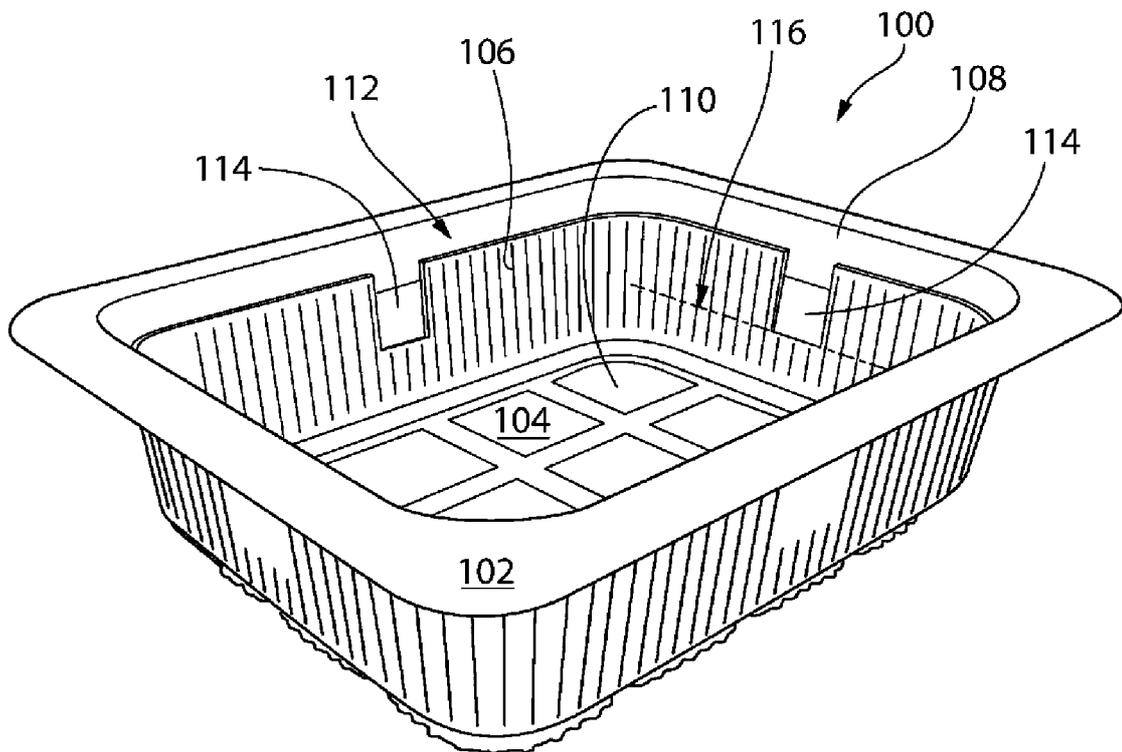
Фиг. 5



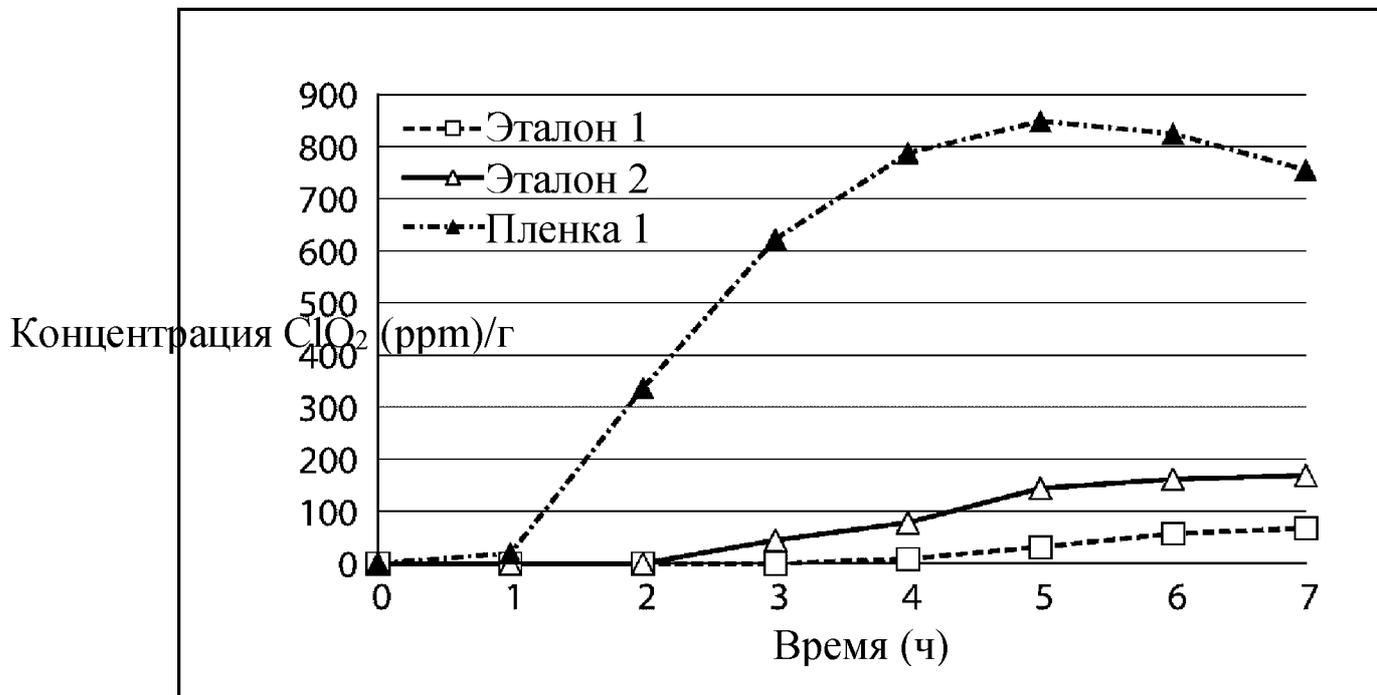
Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9