

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 026355

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2017.03.31

(21) Номер заявки
201690359

(22) Дата подачи заявки
2015.03.17

(51) Int. Cl. G01N 25/48 (2006.01)
G01N 33/28 (2006.01)

(54) ОБНАРУЖЕНИЕ МАРКЕРА В ЖИДКОСТИ

(31) 14187065.9

(32) 2014.09.30

(33) EP

(43) 2016.07.29

(86) PCT/EP2015/055534

(87) WO 2016/050364 2016.04.07

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СИКПА ХОЛДИНГ СА (CH)

(72) Изобретатель:
Чиампини Давиде (IT)

(74) Представитель:
Носырева Е.Л. (RU)

(56) WO-A2-2007143541
US-A1-2008056946

LAWRENCE D. J. ET AL.: "Thermopile
Sensors for the Detection of Airborne Pollutants",
SENSORS, 2007 IEEE, IEEE, PI, 28 October
2007 (2007-10-28), pages 1237-1240, XP031221293,
ISBN: 978-1-4244-1261-7 the whole document

(57) Устройство обнаружения для обнаружения маркера в жидкости, содержащее реакционную камеру, снабженную термочувствительным датчиком, где указанная реакционная камера содержит фотополимер, способный высвободить или вырабатывать химическую частицу, которая способна подвергаться экзотермической или эндотермической химической реакции с маркером, присутствующим в жидкости, или инициировать ее.

026355

B1

026355

B1

Область техники

Областью техники настоящего изобретения является тепловое обнаружение реакционноспособных молекул в жидкой среде. В частности, настоящее изобретение относится к устройству обнаружения для обнаружения маркера в жидкости. Настоящее изобретение также относится к связанным с ним системам и способам.

Предпосылки создания изобретения

В настоящее время изменения энтальпии, связанные с химически реакционноспособными частицами, обнаруживают с применением настольного лабораторного оборудования, такого как DSC (дифференциальный сканирующий калориметр) или анализатор Photo-DSC. Оборудование DSC предоставляет точную информацию, но оно может быть большим и дорогостоящим. Более того, для его функционирования может требоваться квалифицированный персонал, и выполняемый анализ может занимать много времени.

Целью настоящего изобретения является обеспечение недорогого и портативного решения для обнаружения специальных маркеров, которые можно обнаружить растворенными в жидкости при низкой концентрации, в частности, в топливных жидкостях, таких как очищенные нефтепродукты, включая бензин, дизельное топливо, керосин и т.д. Маркеры предпочтительно обладают хорошей растворимостью в жидкости, и их предпочтительно сложно идентифицировать, извлекать и отделять. Предлагаемые решения предпочтительно обеспечивают быстрое и надежное обнаружение наличия маркера в жидкости, такой как жидкое топливо.

Краткое описание изобретения

Упомянутые проблемы и цели решаются с помощью объекта изобретения, предоставленного в независимых пунктах формулы настоящего изобретения. Дальнейшие предпочтительные варианты осуществления определены в зависимых пунктах формулы и также описаны в нижеследующем описании.

В соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения предоставляется устройство обнаружения для обнаружения маркера в жидкости, содержащее реакционную камеру, снабженную термочувствительным датчиком, где указанная реакционная камера содержит фотополимер, способный высвобождать или вырабатывать химическую частицу, которая способна подвергаться экзотермической или эндотермической химической реакции с маркером, присутствующим в жидкости, или инициировать ее.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения предоставляется система, содержащая устройство обнаружения согласно соответствующему варианту осуществления настоящего изобретения, топливо в качестве указанной жидкости и маркер, растворенный в топливе при концентрации <150 ppm (частей на миллион), который предпочтительно представляет собой эпоксидное соединение.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения предоставляется способ изготовления устройства обнаружения согласно любому из этапов 1-10, включающий этапы осаждения слоя фотоотверждаемой эпоксидной композиции, характеризующегося избытком фотоинициатора, на стенки и/или на дно реакционной камеры и/или на термочувствительный датчик, помещенный в реакционную камеру; фотоотверждения УФ-излучением слоя фотоотверждаемой эпоксидной композиции, характеризующегося избытком фотоинициатора, так что непрореагировавшие молекулы кислоты, полученные в результате разложения фотоинициатора, сохраняются в основной массе и/или на поверхности подкисленного слоя фотополимера.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения предлагается способ обнаружения маркера в жидкости, включающий этапы введения маркированной жидкости в реакционную камеру устройства обнаружения в соответствии с любым из соответствующих вариантов осуществления; обеспечения в реакционной камере реакции маркера с химическими частицами, выделяемыми или вырабатываемыми фотополимером для того, чтобы вызвать повышение или снижение температуры в месте расположения термочувствительного датчика с помощью экзотермической или эндотермической реакции маркера и химических частиц, высвобождаемых или вырабатываемых фотополимером; и измерения напряжения или выхода тока, вырабатываемого термочувствительным датчиком, помещенным в реакционную камеру.

Краткое описание графических материалов

Варианты осуществления настоящего изобретения, которые представлены для лучшего понимания новаторских идей и которые не следует рассматривать как ограничивающие настоящее изобретение, будут описаны далее со ссылкой на фигуры, на которых:

на фиг. 1 показано схематическое изображение однодатчикового устройства обнаружения энтальпии в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения;

на фиг. 2 показана примерная характеристическая кривая холодного немаркированного топлива;

на фиг. 3 показана примерная характеристическая кривая холодного маркированного топлива с концентрацией приблизительно 100 ppm;

на фиг. 4 показан пример рассчитанной разницы между кривыми на фиг. 2 и 3;

на фиг. 5 показано схематическое изображение двухдатчикового дифференциального устройства

обнаружения энтальпии в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения;

на фиг. 6 показано схематическое изображение двухдатчикового дифференциального одноканального устройства обнаружения энтальпии в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения;

на фиг. 7, 8 и 9 показаны схематические изображения двухдатчикового дифференциального устройства обнаружения энтальпии пара (нижний слой) в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения;

на фиг. 10 показано схематическое изображение 1,2-эпокси-2-метилпропана;

на фиг. 11 показано схематическое изображение 1,2,5,6-диэпоксидциклооктана;

на фиг. 12 показано схематическое изображение 1,2-эпоксигексана;

на фиг. 13 показано схематическое изображение диэтиленetriами́на;

на фиг. 14 показано схематическое изображение триэтиламина;

на фиг. 15 показано схематическое изображение 3',-4'-(эпоксидциклогексан)метил-3',-4'-эпоксидциклогексил-карбоксилата;

на фиг. 16 показано схематическое изображение тетрагидрофурана;

на фиг. 17 показано схематическое изображение бензилового спирта;

на фиг. 18 показано схематическое изображение (3-глицидоксипропил)триметоксисилана (Silquest A187);

на фиг. 19 показано схематическое изображение 9,10-дibuтоксиантрацена (Anthracure UVS1331);

на фиг. 20 показано схематическое изображение соли триарилсульфоний гексафторантимоната (1:1 в пропиленкарбонате);

на фиг. 21 показано схематическое изображение Araldite ECN9699 и

на фиг. 22 показано схематическое изображение 1,4-бис(гексафтор-2-гидрокси-2пропил)бензола [1,4-HFAB].

Подробное описание

В соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения предусмотрено устройство обнаружения, которое способно идентифицировать сильно разведенный маркер в жидкости путем измерения энтальпии реакции между указанным маркером и компонентом внутри устройства. В соответствии с дополнительным вариантом осуществления настоящего изобретения можно получить устройство, которое обнаруживает низкие концентрации разных типов маркеров, разведенных в топливе (при суммарной концентрации предпочтительно ≤ 100 ppm для всех маркеров). Такие устройства могут содержать полимер, способный высвобождать химическую частицу (предпочтительно кислоту), которая вступает в реакцию с маркером, растворенным в жидкости, производя тепловой эффект реакции, который, в свою очередь, может быть обнаружен с помощью пирозлектрического теплового датчика, предусмотренного в устройстве предпочтительно в непосредственной близости от полимерной активной поверхности. Сигнал датчика может предпочтительно представлять собой функцию механизма кинетической реакции.

С целью получения "лаборатории на чипе" небольшого размера, способной обнаруживать один или более маркеров, солюбилизованных в жидком топливе при суммарной концентрации, равной или ниже чем 100 ppm, устройство в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения может содержать фотополимерный материал, способный вырабатывать или высвобождать кислотообразующие частицы, и пирозлектрический датчик, способный обнаруживать изменения температуры жидкости в непосредственной близости от фотополимерного материала. Устройство соответствующего варианта осуществления содержит три сообщающиеся области: камеру для введения, куда вводят маркированное топливо; реакционную камеру, куда помещают термочувствительный датчик, которая связана с камерой для введения и которая содержит фотополимерный слой, способный высвобождать химическую частицу, вступающую в реакцию с маркером; и третью камеру, связанную с реакционной камерой, используемую для вентилирования устройства.

Маркер, растворенный в топливе, вступает в реакцию с химической частицей, предпочтительно кислотой, высвобожденной или вырабатываемой фотополимером; и реакция вырабатывает или поглощает количество теплоты (экзотермическая или эндотермическая реакция) с отличительным кинетическим профилем. Тепловой эффект реакции вызывает изменение температуры (т.е. повышение или снижение температуры, в зависимости от того, является реакция экзотермической или эндотермической) на датчике, расположенном в устройстве; и датчик, вследствие изменения температуры, вырабатывает напряжение или сигнал тока. Форма кривой, являющаяся следствием зависимости напряжения/сигнала тока от времени, сильно зависит от типа одного или более маркеров и их соответствующей концентрации, а также от химических характеристик фотополимерного слоя, содержащегося в реакционной камере, в частности, разновидности и количества химической частицы, которая высвобождается или вырабатывается, и ее кинетики реакции с одним или более маркерами.

В соответствии с дополнительным вариантом осуществления устройство выполняют для обнаружения наличия или реакции на наличие одного или более реакционноспособных маркеров, растворенных в жидкости. В основном, любое соединение, способное вступать в реакцию с химической частицей (предпочтительно кислотой), высвобождаемой фотополимером, можно применять в качестве маркера, по-

скольку любая такая реакция будет либо эндотермической, либо экзотермической, и будет приводить к образованию определенной формы кривой, измеряемой датчиком в качестве сигнала.

Маркер согласно настоящему изобретению представляет собой предпочтительно один или более соединений, выбранных из следующего:

неорганические и органические основания, из которых органические основания являются предпочтительными, при этом алифатические или ароматические амины являются более предпочтительными, и которые еще более предпочтительно содержат один или более атомов азотистого основания;

соединения, способные подвергаться дополнительной реакции при контакте с химической частицей, высвобождаемой фотополимером, предпочтительно этиленненасыщенные соединения, более предпочтительно те, которые содержат концевую этиленненасыщенную группу, включая соединения, содержащие винильную, аллильную или винилэфирную группу;

сложные эфиры, предпочтительно сложные эфиры карбоновых кислот, которые предпочтительно способны подвергаться омылению при реакции с химической частицей, высвобождаемой фотополимером;

силаны формулы $\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$, где по меньшей мере один из R_1 , R_2 , R_3 , и R_4 представляет собой атом водорода и остальные представляют собой органическую группу, предпочтительно алкоксигруппу, содержащую 1-6 атомов углерода;

соединения, содержащие эпоксигруппу, которые предпочтительно способны осуществлять реакцию раскрытия кольца при контакте с химической частицей, высвобожденной фотополимером, предпочтительно соединения, содержащие более одной эпоксигруппы;

метакрилаты и акрилаты (в дальнейшем обычно называемые как (мет)акрилаты), которые предпочтительно представляют собой C_{1-6} алкиловые сложные эфиры акриловой кислоты и метакриловой кислоты; и

спирты, содержащие одну или более гидроксильных групп, предпочтительно алифатические спирты или ароматические спирты, такие как этанол, пропанол, бутанол, гексанол или фенол.

В данной группе амины и эпоксидные соединения являются предпочтительными.

Каждая молекула, принадлежащая к данным химическим классам, будет демонстрировать отличительную кривую кинетической реакции. Это позволит устройству идентифицировать ее наличие и концентрацию в жидкости, например, путем сравнения полученного сигнала с предопределенным ожидаемым (сохраненным) сигналом или кривой.

В способе обнаружения маркера маркер может выступать в качестве средства аутентификации для аутентификации качества и/или происхождения жидкости. Для этой цели маркер, как правило, присутствует в концентрации 1000 ppm или менее, предпочтительно 500 ppm или менее и более предпочтительно 100 ppm или менее в жидкости, подлежащей испытанию. В данном документе и во всем описании значения, указанные в ppm или %, даны по массе.

Жидкость содержит один или более маркеров. В данном документе и во всем описании выражение "один или более" применяется для обозначения того, что присутствует один или более соответствующих элементов, как, например, один, два, три, четыре, пять, шесть или семь. Предпочтительно "один или более" означает один, два или три.

В предпочтительном варианте осуществления устройство специально адаптировано для работы с эпоксидными смолами, простыми виниловыми эфирами и аминами. Для данных трех классов существуют различные типы реакций, включая механизм раскрытия кольца с присоединением катионов (который может представлять собой полиприсоединение); механизм присоединения катионов (который может представлять собой полиприсоединение) и кислотно-основную реакцию.

В основном, устройство в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения может быть выполнено в конфигурации, состоящей из двух частей, включая верхнюю часть и нижнюю часть, которые собраны вместе при точном выравнивании с применением различных методов, таких как термоскрепление, адгезионное соединение, клейка с помощью растворителя, лазерная сварка и т.д.

На фиг. 1 показано схематическое изображение однодатчикового устройства обнаружения энтальпии в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения.

Показанное устройство содержит подложку 1, выполненную из органического или неорганического материала, который предпочтительно устойчив к целевой жидкости, такой как топливо. Материал предпочтительно является подходящим для механической обработки, так что он может быть надлежащим образом обработан с помощью механических способов изготовления (сверление, дробление и т.д.) или формирования рисунка методом фотолитографии для получения гидравлического контура и впускного/выпускного отверстий.

Устройство снабжено камерой 2 для введения, содержащей впускное отверстие 3 для введения жидкости или топлива. Камера для введения находится в сообщении с реакционной камерой 5, где расположен пироэлектрический датчик 6.

Подходящий пироэлектрический датчик небольшого размера может быть предусмотрен, например, в виде пироэлектрического устройства, которое содержит множество слоев полярного диэлектрического материала, демонстрирующего пироэлектрические свойства. Устройство может дополнительно содер-

жать множество проводящих электродов, где каждый проводящий электрод в основном находится в контакте с по меньшей мере участком одной поверхности соответствующего по меньшей мере одного из указанного множества слоев полярного диэлектрического материала. Указанные электроды далее электрически связаны в параллельной конфигурации для образования серий конденсаторов, состоящих из указанного множества слоев полярного диэлектрического материала и множества проводящих электродов. При помощи такой конфигурации можно получить пирозлектрический датчик, который обеспечивает достаточно небольшой формфактор, а также достаточную чувствительность с точки зрения разрешающей способности сигнала на выходе в зависимости от теплообмена в активной области и времени.

Далее описывается фотополимер, способный высвобождать химическую частицу, которая вступает в реакцию с маркером.

В настоящем изобретении термин "фотополимер" применяется для обозначения полимера, который производят с помощью реакции полимеризуемой композиции, включающей мономеры, путем инициации реакции полимеризации посредством инициатора фотополимеризации. Имеется в виду, что полимеризуемую композицию облучают электромагнитным излучением (как правило, УФ-светом с длиной волны в диапазоне от 200 до 380 нм или светом с длиной волны, например, до 450 нм) с целью разложения инициатора фотополимеризации. Таким образом, инициатор фотополимеризации разлагается, вызывая образование радикалов или других частиц (таких как катионы), способных инициировать реакцию полимеризации полимеризуемых компонентов в полимеризуемой композиции.

С помощью подходящего процесса фотополимерный материал осаждается на стенках и дне реакционной камеры и/или на датчике 6 как таковом. Образование сетки осуществляется посредством УФ-излучения с применением традиционной УФ ртутной лампы или системы облучения LED. Реакцию полимеризации инициируют посредством УФ-излучения с применением обычной УФ ртутной лампы или системы облучения LED.

Фотополимер, как правило, представляет собой материал на основе эпоксидной смолы, который может обеспечивать высокий уровень химического сопротивления к жидкости (например, топливу) после фотоотверждения. Крайне важно, чтобы образованный фотополимер был способен вырабатывать или высвобождать химическую частицу, способную вступать в реакцию с маркером, присутствующим в жидком топливе.

Эта частица может быть включена в фотополимер во время контакта с жидкостью и затем высвобождена в жидкость для реакции с ней, как, например, в случае кислоты, получаемой в результате избытка (катионного) фотоинициатора, применяемого и разлагаемого во время образования фотополимера. В то же время, химическая частица может также вырабатываться фотополимером как результат реакции на внешний стимул. Например, предусмотрено применение фотополимера, который способен вырабатывать кислоты при облучении в УФ (200-380 нм) или видимой части спектра. Также предусмотрено, что часть фотоинициатора, содержащегося в составе, остается непрореагировавшей при контакте с жидкостью в устройстве. Во время контакта внешний стимул можно применять для вырабатывания химической частицы (например, кислоты), например, путем подвергания воздействию УФ.

Один из способов достижения этого состоит, например, в применении избытка фотоинициатора, который способен вырабатывать химическую частицу, которая вступает в реакцию с молекулой маркера. Эта химическая частица, например, может представлять собой молекулы кислоты, которые являются реакционноспособными в отношении маркера, приводя, например, к полимеризации или реакции раскрытия кольца эпоксифункциональных групп.

Избыточное количество непрореагировавшей химической частицы, например кислоты, остается поглощенным внутри основной массы фотополимера и поглощенным на поверхности фотополимера. Подходящее выпускное отверстие 4 обеспечивает правильный поток жидкости, вентилируя гидравлический контур.

В настоящем изобретении фотополимер способен вырабатывать или высвобождать химическую частицу, которая вступает в реакцию с маркером в жидкости, в экзотермическую или эндотермическую реакцию. Химическая частица, высвобождаемая или вырабатываемая фотополимером, может представлять собой любое соединение, способное вступать в реакцию с маркером, в эндотермическую или экзотермическую реакцию, но предпочтительно представляет собой кислоту. В данном документе термин "кислота" не ограничен кислотами Бренстеда, а также включает кислоты Льюиса. Предпочтительно, кислота представляет собой кислоту Бренстеда и еще более предпочтительно представляет собой кислоту Бренстеда, имеющую рКа, равную 5 или менее, более предпочтительно 1 или менее и даже еще более предпочтительно 0 или менее. Более всего предпочтительно, что кислота представляет собой суперкислоту, т.е. представляет собой кислоту с кислотностью большей, чем у 100% чистой серной кислоты, которая имеет функцию кислотности Гаммета (H0), равную -12. Примеры такой кислоты включают гексафторсурьмяную кислоту или гексафторфосфорную кислоту.

Верхняя часть устройства содержит печатную плату (PCB), с которой связан пирозлектрический датчик 6, и две проводящие дорожки 7 выводят сигнал из датчика на внешний контур, как, например, прибор 8 (например, аппаратуру сбора данных или осциллоскоп), в целях сбора данных. Когда жидкость или топливо, содержащие реакционноспособный маркер, вводят в устройство, оно контактирует с фото-

полимером, расположенным в непосредственной близости от пироэлектрического датчика. Фотополимер высвобождает химическую частицу, например кислоту, и реакция происходит на поверхности фотополимера. Датчик измеряет тепловой эффект реакции, и сигнал считывается с помощью электропроводящих дорожек РСВ. Самопишущий измерительный прибор 8 генерирует график напряжения (или тока) в виде функции времени. Форма графика будет зависеть от кинетики реакции и, таким образом, она будет зависеть от типа молекулы и ее концентрации в топливе. В целом, сигнал указывает на изменение температуры в течение некоторого времени.

Относящееся к прототипу устройство, реализующее вариант осуществления настоящего изобретения, получали с тем, чтобы оно содержало реакционную камеру, покрытую фотополимером, способным высвобождать кислоту, и пироэлектрический датчик, расположенный поблизости. Осциллоскоп сопрягал с датчиком, который обнаруживает изменения температуры в реакционной камере, с целью построения графика с зависимостью напряжения от времени. В этом относящемся к прототипу устройстве последовательно вводили две разные жидкости: (1) топливо (дизельное) без добавки (см. фиг. 2) и (2) топливо (дизельное), содержащее реакционноспособный маркер (прибл. 100 ppm 1,2-эпокси-2-метилпропана) (см. фиг. 3).

В каждом эксперименте введенная жидкость и датчик изначально находились не при одинаковой температуре. В соответствии с дополнительным вариантом осуществления может обеспечиваться конфигурация для приведения жидкости и датчика в тепловое равновесие посредством, например, подходящего термостатического вспомогательного оборудования для обеспечения отсутствия охлаждающего эффекта в ходе первого контакта жидкости с датчиком. Это может быть особенно преимущественным для более надежной идентификации маркера, поскольку измеренный сигнал отображает кинетику реакции. В таком случае форма полученной кривой сигнала может быть разной для разных температур, поскольку кинетика реакции может отличаться при разных температурах.

На фиг. 2 показана примерная характеристическая кривая холодного (около 20°C) немаркированного топлива. В частности, показаны результаты первого испытания, выполненного с простым топливом без какого-либо маркера: жидкость находилась при более низкой температуре относительно датчика, так что осциллоскоп фиксировал изменение отрицательного напряжения в связи с остыванием пироэлектрического устройства. В топливе также не присутствовало никакой реакционноспособной добавки кроме маркера, следовательно, не возникало никакого доказательства эффекта нагревания в связи с экзотермическими реакциями в камере устройства. В результате этого разница температур между жидкостью и датчиком играла главную роль в сигнале напряжения на выходе.

На фиг. 3 показана примерная характеристическая кривая холодного маркированного топлива. В данном втором испытании топливо, содержащее прибл. 100 ppm реакционноспособного маркера (1,2-эпокси-2-метилпропан), вводили в реакционную камеру. Сигнал на выходе показан на фиг. 3, где в ходе первых нескольких секунд наблюдается противоположный эффект, который противопоставлялся охлаждению датчика, наблюдаемого и описываемого в связи с фиг. 2: после первой нисходящей части кривой, в связи с внезапным контактом жидкости и датчика, следует почти плоский участок, указывающий на то, что экзотермический эффект противопоставлялся охлаждению. Данный экзотермический эффект представляет собой эффект нагревания, вызванный ожидаемой экзотермической реакцией реакционноспособного маркера с частицей кислоты, высвобожденной фотополимером, в непосредственной близости от датчика.

Как и ожидалось, реакция может быть достаточно быстрой, и вследствие низкой концентрации может быть рекомендовано "приближение" ее на термограмме с фокусированием на первых секундах с целью получения более точного анализа. Как упоминалось ранее, возможное дополнительное улучшение может включать выравнивание температур топлива и датчика перед обеспечением возникновения реакции. Это позволило бы избежать физического охлаждающего эффекта и позволило бы получить чистый сигнал реакции.

На фиг. 4 показан пример рассчитанной разницы между кривыми на фиг. 2 и фиг. 3. В предварительных испытаниях сигнал очищали от нежелательного охлаждающего эффекта, численно вычитывая первую экспериментальную кривую (см. фиг. 2) из второй (см. фиг. 3). Результат данной операции получения разницы изображен на фиг. 4, которая демонстрирует окончательный сигнал в зависимости от химической реакции. На данном графике продемонстрировано вычитание двух графиков: форма данной функции и, в частности, достигаемые интегральное и пиковое значения напряжения зависят от энтальпии и от кинетики реакции добавки с частицей кислоты, вырабатываемой составом фотополимера. Преимущественным может быть получение высокой воспроизводимости обеих реакционных камер и датчиков в связи со способами и материалами, принятыми для изготовления устройства (форма, однородность фотополимерного покрытия, ширина, чувствительность датчика и т.д.).

На фиг. 5 показано схематическое изображение двухдатчикового дифференциального устройства обнаружения энтальпии в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения. В соответствии с данным вариантом осуществления принимается дифференциальный подход для упрощения оборудования для обнаружения. В данном случае после камеры 2 для введения топлива разделяется на два пути потока, достигая в одно и то же время, но независимо друг от друга, двух пироэлектрических дат-

чиков 61 и 62, расположенных в двух отделенных/разных камерах. Выпускные отверстия 4 обеспечивают вентилирование гидравлического контура. Только одна из этих двух камер будет содержать фотополимер 51, так что реакция будет происходить только в этой камере. Оба датчика будут фиксировать эффект, обусловленный разной температурой жидкости относительно датчика, но также только один обнаружит тепловой эффект реакции, по причине наличия химической частицы, высвобождаемой или вырабатываемой фотополимером, внутри относящейся к нему камеры. Путем выбора подходящего направления установки опор для линий электропередачи для каждого датчика и соединения их подходящим образом посредством проводов 71 и 72, дифференциальный сигнал можно было непосредственно получать и фиксировать или отображать в измерительном оборудовании 8 без необходимости в числовых операциях. Данный вариант осуществления позволяет избежать необходимости в предварительном выравнивании температур топлива и датчика.

В устройствах обнаружения маркера топлива в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения фотополимер 5 может быть расположен как можно ближе к пироэлектрическому датчику 6, так что количество теплоты, вырабатываемое посредством реакции на поверхности полимера, может вызывать заметный и четко выраженный эффект в датчике перед распространением по всей жидкости. Следовательно, размер реакционной камеры может быть разработан для помещения датчика с обеспечением потока жидкости, не оставляя слишком много пространства между стенками камеры и поверхностью датчика.

Возможным альтернативным решением является покрытие поверхности самого датчика фотополимером вместо или дополнительно к покрытию стенок реакционной камеры: непосредственная близость датчика и реакционноспособной поверхности может обеспечивать очень эффективный ответ датчика на количество теплоты, выработанное путем реакции. Подобная ситуация также изображена на фиг. 5, где датчик 61 непокрыт, в то время как датчик 62 имеет на своей поверхности фотополимерное покрытие 51, способное вступать в реакцию с маркером топлива. Как известно, предыдущее решение, где покрытие находится на внутренних стенках камеры, в целях удобства также можно осуществлять в отличительном варианте осуществления.

На фиг. 6 показано схематическое изображение двухдатчикового дифференциального одноканального устройства обнаружения энтальпии в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения. В данном случае дифференциальный подход осуществляют в устройстве с одной реакционной камерой; данное решение может обеспечить преимущество в получении упрощенного гидравлического контура. В данном варианте осуществления непокрытый датчик 61 и покрытый датчик 62 связаны на одном конце с выводом 74 от контакта, в то время как другие концы, посредством проводов 73, обеспечивают дифференциальный электрический сигнал для измерительного оборудования 8.

На фиг. 7, 8, и 9 показаны схематические изображения двухдатчикового дифференциального устройства обнаружения энтальпии пара (нижний слой) в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения. В частности, в связи с фигурами описывается альтернативная конфигурация устройства с более высокой чувствительностью, способная вырабатывать и обнаруживать пары и в более широком смысле летучие фракции из маркированного топлива или жидкости. Данная конфигурация и связанная методология позволяли концентрировать маркер, содержащийся в топливе, повышая конечный сигнал на выходе. Данное устройство содержит нагревательный элемент 76 (например, электрический резистор) на нижнем слое (см. фиг. 7); данный нижний слой 77 может представлять собой простую РСВ, которая содержит выпускное отверстие 3. На верхнем слое (см. фиг. 8) расположен микрогидравлический контур 75, который предпочтительно связан с основанием устройства; данный канал может таким образом транспортировать жидкость к нагревательному элементу 76, где она нагревается до конкретной температуры, граничащей с точкой кипения маркера, предпочтительно с контролируемой скоростью. Пар, содержащий концентрированную фракцию маркера, может таким образом контактировать с двумя датчиками 62 и 61, и реакционноспособный полимер 51, расположенный поблизости датчика 62, может вступать в реакцию с концентрированным маркером, обеспечивая характерную функцию сигнала энтальпии реакции испаренного маркера и реакционноспособного полимера. Топливо или жидкость могут содержать более одного маркера с различными точками кипения. В целом, с повышением температуры различные маркеры можно обнаруживать по отдельности. Предпочтительно устройство адаптировано для работы при атмосферном давлении благодаря выпускному отверстию 4.

Конфигурация, описанная на фиг. 9, обеспечивает сигнал, характеризующийся меньшим фоновым шумом (благодаря контакту между полимером и нереакционноспособной фракцией топлива), и, предпочтительным образом, в основном она обеспечивает возможность обнаруживать очень низкие концентрации одного или более маркеров. Наконец, данный способ может также повышать избирательность путем введения оценки пересечения физических свойств каждой молекулы маркера (точка кипения) параллельно энтальпии реакции с реакционноспособным полимером.

Разные химические частицы, разведенные в дизельном топливе (предоставленном ENI) при концентрациях 100 ppm, испытывали в качестве маркеров: 1,2-эпокси-2-метилпропан; 1,2,5,6-диэпоксициклооктан; 1,2-эпоксигексан и диэтиленгликоль. Данные маркеры перечислены ниже в табл. 1, и их молекулярные структуры приведены на фиг. 10-15. Уровни выходного напряжения, обнаруженные пироэлек-

трическим устройством, находились в диапазоне 1-5 мВ в зависимости от типа добавки.

Эпоксидные соединения способны вступать в реакцию с химической частицей, высвобожденной фотополимером, например, на поверхности фотополимера, посредством хорошо известной реакции раскрытия кольца с полиприсоединением катионов, инициируемой кислотой, высвобожденной из фотополимера. Испытуемый амин способен вступать в реакцию с высвобождаемой химической частицей, т.е. кислотой в данном случае, на или в непосредственной близости от поверхности фотополимера путем обычной кислотно-основной реакции.

Различные механизмы реакции хорошо заметны при оценивании кинетики реакции: реакции раскрытия эпоксикольца являются более быстрыми, чем реакция с амином. Это свидетельствует о том, что даже в пределах одного класса молекул является возможным проведение различий между наличием определенного соединения, применяемого в качестве маркера, и другого соединения путем осуществления контроля интенсивности сигнала в зависимости от времени реакции. Например, два раствора, содержащих разные эпоксидные молекулы в одинаковой концентрации по массе, но характеризующиеся различными значениями эпоксидного эквивалента или различными степенями молекулярной подвижности, будут, как правило, давать разный сигнал напряжения.

Другие возможные реакционноспособные соединения, коммерчески доступные от поставщиков, таких как Sigma Aldrich, и которые рассматриваются как подходящие для применения в качестве маркера в настоящем изобретении, перечислены в табл. 3.

Фотополимер образует реакционноспособное покрытие в устройстве. Компоненты, применяемые в составе, обобщены в табл. 4. Их молекулярные структуры приведены на фиг. 16-22.

Три состава, используемые для нанесения, перечислены в табл. 5 для сравнения. Все из них были приняты, но предпочтительным являлся F241W.

Реакционную способность относительно маркеров в табл. 2 испытывали с помощью прибора DSC путем приведения каждого чистого маркера в контакт с фотополимером. Прибор фиксирует динамические особенности сигнала нагревания или охлаждения реакции.

Каждая испытываемая молекула в табл. 1 обеспечивает заметный сигнал нагревания или охлаждения, обнаруживаемый при помощи прибора DSC. Пирозлектрический датчик способен обнаруживать экзотермическую и эндотермическую реакции между маркером и фотополимером. В табл. 2 некоторые реакционноспособные маркеры относительно полимерного состава F241W испытывали посредством оборудования DSC. Также испытываемое чистое дизельное топливо не показывает заметного сигнала DSC.

Оценки DSC выполняли с помощью следующей процедуры:

осаждение известного количества фотополимеризуемой композиции в алюминиевую чашу;

подвергание фотополимеризуемой композиции воздействию УФ посредством оборудования для плавки с помощью УФ с подверганием значениям энергии, равным или выше чем 2000 мДж/см^2 , в областях UVA, UVB, UVC;

осаждение подвергаемого действию УФ образца в приборе DSC;

осаждение небольшого количества одного маркера, перечисленного в табл. 2, в контакте с подвергаемым действию УФ фотополимером;

обнаружение характерного количества теплоты реакции.

В табл. 2 также перечислены данные растворимости испытываемых маркеров в дизельном топливе.

Все составы находятся в форме жидкости, и их можно распределять на желаемой поверхности с помощью методов нанесения покрытия распылением, или центрифугированием, или окунанием, или также с применением микрошприца. После распределения полимерную композицию можно было фототвердить с применением источника УФ-излучения с длиной волны испускания в диапазоне 250-450 нм. В данном конкретном случае облучение вызывает разложение фотоинициатора и далее приводит к вырабатыванию частиц суперкислоты, стабилизированных в матрице фотополимера. После образования сетки фотополимер готов к применению без какого-либо дополнительного процесса.

Как упоминалось ранее, фотополимеризуемую композицию можно распределять либо на внутренних стенках реакционной камеры, либо на поверхности пирозлектрического датчика; последнее решение может обеспечить лучший перенос теплоты к датчику, если слой покрытия полимером очень тонкий.

Три фотоотверждаемые эпоксидные композиции, характеризующиеся избытком фотоинициаторов, применяли для получения фотополимера в реакционной камере устройства обнаружения. Данные фотополимеры способны были высвобождать кислотообразующие частицы после контакта с жидкостью, такой как топливо. Их композиции перед УФ-облучением перечислены в табл. 5. Компоненты перечислены в табл. 4.

Таблица 1. Добавки, испытываемые в топливе

Название добавки	От
1,2-эпокси-2-метилпропан	
1,2,5,6-диэпоксициклооктан	Sigma-Aldrich
3',4'-(эпоксициклогексан)метил-3',4'-эпоксициклогексил-карбоксилат	
1,2-эпоксигексан	
Диэтилентриамин	
Триэтиламин	

Таблица 2. Перечень маркеров, испытываемых на составе полимера F241W

Ингредиенты теплоты	Максимальная оцениваемая концентрация количества маркера, растворимого в дизельном топливе	Изменение
1,2-эпокси-2-метилпропан (Sigma-Aldrich)	≤ 10000 ppm	Экзотермическая
1,2,5,6-диэпоксициклооктан (Sigma-Aldrich)	≤ 100 ppm	Экзотермическая
3',4'-(эпоксициклогексан)метил 3',4'-эпоксициклогексил-карбоксилат (Sigma-Aldrich)	≤ 10000 ppm	Экзотермическая
1,2-эпоксигексан (Sigma-Aldrich)	≤ 1000 ppm	Экзотермическая
Диэтилентриамин (Sigma-Aldrich)	< 100 ppm	Экзотермическая
Триэтиламин (Sigma-Aldrich)	≤ 1000 ppm	Эндотермическая
Дизельное топливо (ENI)	/	Отсутствие

Таблица 3. Перечень возможных эпоксидных добавок

Название	Молекулярная формула
Аллилглицидиловый эфир	C ₆ H ₁₀ O ₂
Бис[4-(глицидилокси)фенил]метан	C ₁₉ H ₂₀ O ₄
1,3-бутадиен диэпоксид	C ₄ H ₆ O ₂
1,4-бутандиол диглицидиловый эфир	C ₁₀ H ₁₈ O ₄
Бутилглицидиловый эфир	C ₇ H ₁₄ O ₂
Трет-Бутилглицидиловый эфир	C ₇ H ₁₄ O ₂
1,4-циклогександиметанол диглицидиловый эфир	C ₁₄ H ₂₄ O ₄
Циклогексеноксид	C ₆ H ₁₀ O
Цикlopентенoксид	C ₅ H ₈ O
Дидиклопентадиен диоксид	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
Дильдрин	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O
1,2,7,8-диэпоксиоктан	C ₈ H ₁₄ O ₂
Диглицидил-1,2-циклогександикарбоксилат	C ₁₄ H ₂₀ O ₆
N,N-диглицидил-4-глицидилоксианилин	C ₁₅ H ₁₉ NO ₄
1,2-эпоксибутан	C ₄ H ₈ O
2,3-эпоксибутан	C ₄ H ₈ O
3,4-эпокси-1-бутен	C ₄ H ₆ O
3,4-эпоксициклогексилметил-	C ₁₄ H ₂₀ O ₄
3,4-эпоксициклогексанкарбоксилат	
1,2-эпоксидодекан	C ₁₂ H ₂₄ O

Таблица 4. Перечень компонентов полимера

Araldite ECN9699
Ароматический эпоксидный олигомер Huntsmann, полученный из новолачной смолы
1,4-HFAB
Фторированный ароматический диол от Central Glass, применимый в катионной системе в качестве усилителя реакции передачи цепи
Anthracure 1331-UVS
Фотосенсибилизатор для катионных систем, произведенный Kawasaki Kasei Chemicals LTD.
Соль триарилсульфоний гексафторантимоната (1:1 в пропиленкарбонате)
Катионный фотоинициатор, применимый для вырабатывания суперкислоты посредством УФ-облучения, от Sigma-Aldrich.
(3-Глицидоксипропил)триметоксисилан (Silquest A187)
Усилитель адгезии от Momentive.
Вук 310
Неионная силиконсодержащая поверхностная добавка для не содержащих растворителя и органорастворимых систем покрытия от Вук Chemie
Тетрагидрофуран и бензиловый спирт
Общие органические растворители от Sigma-Aldrich

Araldite ECN9699 представляет собой ароматический эпоксидный олигомер, применимый в составе; он определяет, после этапа полимеризации, химические, физические и механические свойства полимера. Данный олигомер способен образовывать сетку с помощью механизма полиприсоединения катионов.

1,4-HFAB представляет собой диол, применимый в составе в качестве агента передачи цепи для полиприсоединения катионов эпоксидного мономера/олигомера (Araldite ECN9699). Данный компонент способствует повышению степени превращения эпоксидной смолы в конечный полимер. Он также снижает плотность образования сетки полимера, повышая его гибкость.

1331-UVS Anthracure представляет собой соединение антрацена, применимое с целью поглощения УФ-видимого излучения при длинах волн, при которых фотоинициатор не фоточувствителен. Возбужденное состояние Anthracure 1331-UVS индуцирует разложение фотоинициатора и последующее вырабатывание инициатора полимеризации суперкислоты.

Соль триарилсульфоний гексафторантимоната представляет собой фотоинициатор, который инициирует под воздействием УФ-излучения раскрытие эпоксикольца. УФ-облучение при определенных длинах волн вызывает разложение фотоинициатора и последующее вырабатывание инициатора суперкислоты (гексафторсурьмяная кислота). После окончания образования сетки эпоксидной смолы весь избыток суперкислоты остается поглощенным в полимерной структуре.

(3-Глицидоксипропил) триметоксисилан (Silquest A187) представляет собой усилитель адгезии, способный вступать в реакцию одновременно с полярными группами, присутствующими на поверхности (как правило гидроксиды, амины и тиолы), и составом на основе эпоксидной смолы, производя высокий уровень адгезии между полимером и поверхностью.

Вук 310 представляет собой поверхностно-активное вещество, применяемое для систем на основе неводного растворителя для снижения их поверхностного натяжения. Оно повышает смачивающую способность жидкого состава перед его образованием сетки относительно поверхностей, таких как пластмасса, металлы и т.д.

Тетрагидрофуран и бензиловый спирт (фенол) представляют собой два общих органических растворителя, применимых для солиubilизации всех ингредиентов в гомогенном составе с низкой вязкостью. Органические растворители способствуют снижению поверхностного натяжения жидкого состава.

Таблица 5. Дополнительные варианты осуществления

Название	F239W ...	F240W мас. %	F241W ...
Araldite ECN9699	44,24	44,24	22,12
Бензиловый спирт	28	0	0
Тетрагидрофуран		28	14
4-бис(гексафтор-2-гидрокси-2-пропил)бензол [1, 4-HFAB]	10	10	5
(3-глицидоксипропил) триметоксисилан [Silquest A187]	5,14	5,14	2,57
9,10-дибутоксидантрацен [1331-UVS Anthracure]	0,47	0,47	0,23
Соль триарилсульфоний гексафторантимоната (1:1 в пропиленкарбонате)	12	12	56
Вук 310	0,15	0,15	0,075

Ингредиенты, перечисленные в табл. 4 и 5, представляют собой Araldite ECN9699, соль триарил-сульфоний гексафторантимоната и один органический растворитель для солюбилизации этих двух компонентов.

В основном, в настоящем изобретении можно применять любую фотополимеризуемую композицию, содержащую олигомеры/мономеры на основе эпоксидной смолы. Фотоинициатор, содержащийся в ней, может быть способен продуцировать подходящее количество кислоты (предпочтительно суперкислоты) после подвергания воздействию УФ. Во многих случаях наблюдалось, что чем выше значение рКа кислоты, тем более высокий сигнал нагревания или охлаждения обнаруживается с помощью пироэлектрического датчика.

Таким образом, предпочтительно иметь фотоинициаторы, содержащие анионы суперкислот, как, например, гексафторантимонат, гексафторфосфат, трис(4-(4-ацетилфенил)тиофенил)сульфоний-тетракис(пентафторфенил)борат или трис(трисфторметансульфонил)метид.

Если применяют фотополимер на основе эпоксидной смолы, способный высвобождать кислоту, и кислота, высвобождаемая из него, получена из разложенного фотоинициатора, важным является правильное значение исходного соотношения эпоксидная смола/фотоинициатор. Предпочтительным является массовое соотношение фотоинициатора, равное значению выше чем 10%, предпочтительно равное или выше чем 50%, и в некоторых случаях равное или выше чем 100% относительно исходного материала эпоксидной смолы перед образованием фотополимера (т.е. перед облучением).

После УФ-облучения будет использоваться некоторая часть инициатора, и возможно будет иметь место также некоторая потеря более летучих фракций. Образованный фотополимер после УФ-облучения предпочтительно содержит кислоты и/или непрореагировавший фотоинициатор в количестве 0,1-5, или 1-8, или 2-10 мас.% в целях получения хорошей реакционной способности с маркером.

Очевидным для специалиста в данной области является то, что органические растворители, применимые в составе, не должны проявлять фотогенерацию, например, частицы кислоты или стабилизацию карбокатионных частиц в эпоксидной фракции. Следовательно, предпочтительно исключать наличие какого-либо основного соединения в составе, как, например, амины, амиды, циклические структуры соли азотной кислоты, тиолы, сульфиды. Подходящие растворители, такие как спирты, простые эфиры, сложные эфиры, ароматические углеводороды, простые гликолевые эфиры можно применять для разведения состава.

Предпочтительно иметь полимер, такой как F241W, обладающий характеристической способностью к набуханию под действием маркера, содержащегося в топливе; чем сильнее проникновение маркера, тем больше объем реакции и, следовательно, выше сигнал, обнаруживаемый с помощью пироэлектрического датчика.

Предпочтительно применять полимер, который является мягким, т.е. демонстрирует низкую температуру стеклования (Tg) 150°C или менее, предпочтительно 130°C или менее. Таким образом, высвобождение кислоты из полимера облегчается.

При скорости изменения температуры от 25 до 200°C в 10°C/мин. Измеряли следующие значения Tg для полимеров, полученных с помощью фотоотверждаемых композиций в табл. 5:

F239W и F240W	Tg=124°C
F241W	Tg=54°C

Следовательно, применимый фотополимер демонстрировал Tg от 25 до 150°C, более предпочтительно от 45 до 130°C.

Маркеры, предлагаемые в настоящем изобретении, тяжело выявить после растворения в топливе, и их обнаружение выполняли с применением конкретного (и, как правило, неизвестного) полимера. Следовательно, настоящее изобретение обеспечивает способ для аутентификации материала, маркированного маркером, поскольку лицо, желающее подделать жидкость, должно будет не только выявить наличие и концентрацию маркера, но также должно будет знать, какая разновидность полимера применима в устройстве.

Несмотря на то, что были описаны подробные варианты осуществления, они служат только для обеспечения лучшего понимания настоящего изобретения, определенного независимыми пунктами формулы, и не должны рассматриваться как ограничительные.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Устройство обнаружения для обнаружения маркера в жидкости, содержащее реакционную камеру, снабженную термочувствительным датчиком, где указанная реакционная камера содержит фотополимер, способный высвобождать или вырабатывать химическое вещество, которое способно вступать в экзотермическую или эндотермическую химическую реакцию с маркером, присутствующим в жидкости, или инициировать ее.

2. Устройство обнаружения по п.1, где химическое вещество, выработанное или высвобожденное фотополимером, представляет собой кислоту, предпочтительно суперкислоту.

3. Устройство обнаружения по п.1 или 2, где фотополимер может быть получен путем фотоотверждения полимеризуемой композиции, содержащей один или более полимеризуемых эпоксидных соединений с избытком фотоинициатора, и где получаемый фотополимер содержит молекулы кислоты из разложенного фотоинициатора, находящиеся внутри и/или на поверхности фотополимера.

4. Устройство обнаружения по любому из предыдущих пунктов, дополнительно содержащее что-либо из

камеры для введения в сообщении с реакционной камерой, имеющей впускное отверстие для введения жидкости; и

выпускного отверстия, связанного с реакционной камерой, для вентилирования гидравлического контура.

5. Устройство обнаружения по любому из предыдущих пунктов, дополнительно содержащее нагревательный элемент, расположенный в нижней части реакционной камеры, пригодный для нагревания и для выпаривания маркера, растворенного в жидкости, и для транспортировки указанного пара по направлению к термочувствительному датчику, покрытому подкисленной фотополимерной пленкой, имеющей молекулы кислоты, способные обеспечивать экзотермическую или эндотермическую химическую реакцию с паром маркера.

6. Устройство обнаружения по любому из предыдущих пунктов, где термочувствительный датчик представляет собой пирозлектрический датчик, дополнительно содержащее по меньшей мере две проводящие дорожки, передающие сигналы, вырабатываемые пирозлектрическим датчиком, к устройству измерения тока или напряжения, предпочтительно осциллоскопу.

7. Устройство обнаружения по любому из пп.1-6, где жидкость представляет собой топливо и маркер представляет собой разведенный маркер, растворенный в указанном топливе.

8. Способ изготовления устройства обнаружения по любому из пп.1-6, включающий этапы осаждения слоя фотоотверждаемой эпоксидной композиции, характеризующегося избытком фотоинициатора, на стенки и/или на дно реакционной камеры и/или на термочувствительный датчик, помещенный в реакционную камеру;

фотоотверждения УФ-излучением слоя фотоотверждаемой эпоксидной композиции, характеризующегося избытком фотоинициатора, так что непрореагировавшие молекулы кислоты, полученные в результате разложения фотоинициатора, сохраняются внутри и/или на поверхности подкисленного слоя фотополимера.

9. Способ по п.8, где фотоотверждаемая эпоксидная композиция содержит:

а) 20-50 мас.% эпоксидного мономера или олигомера, предпочтительно ароматического эпоксидного олигомера, полученного из новолачной смолы;

б) 5-60 мас.%, предпочтительно 6-40 мас.%, более предпочтительно 6-30 мас.% катионного фотоинициатора, предпочтительно соли гексафторантимоната или гексафторфосфата;

с) 10-30 мас.% органического растворителя, предпочтительно бензилового спирта или тетрагидрофурана;

на основе общей массы фотоотверждаемой композиции.

10. Способ по п.8 или 9, где соотношение эпоксидные эквиваленты/кислотные эквиваленты фотоотверждаемой композиции, применимое для получения подкисленного фотополимера, составляет от 1 до 18.

11. Способ обнаружения маркера в жидкости устройством обнаружения по любому из пп.1-7, включающий этапы

введения маркированной жидкости в реакционную камеру устройства обнаружения по любому из пп.1-7;

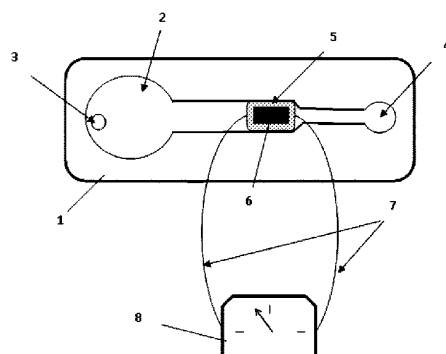
обеспечения контакта между маркером и химическим веществом, высвобождаемым или вырабатываемым фотополимером в реакционной камере, с возможностью протекания химической реакции так, чтобы вызвать повышение или снижение температуры в месте расположения термочувствительного датчика в результате экзотермической или эндотермической реакции между маркером химическим веществом, высвобожденным или выработанным фотополимером; и

измерения напряжения или выхода тока, вырабатываемого термочувствительным датчиком, помещенным в реакционную камеру.

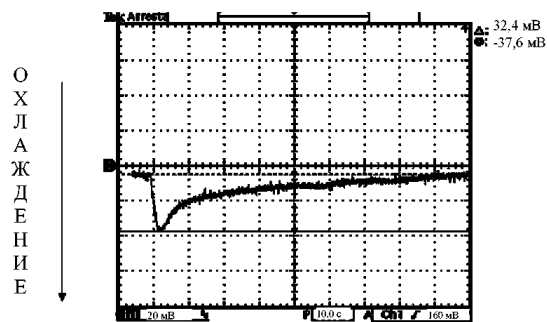
12. Способ по п.11, где жидкость представляет собой топливо и маркер представляет собой разведенный маркер, растворенный в указанном топливе.

13. Способ по любому из пп.11, 12, где жидкость содержит более одного маркера, предпочтительно два или три маркера, при этом химическое вещество, высвобожденное или выработанное фотополимером, способно вступать в химическую реакцию с более чем одним маркером.

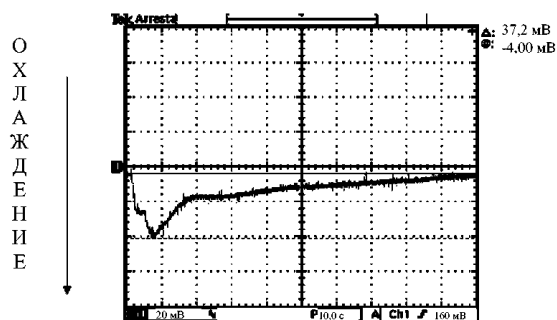
14. Способ по любому из пп.11-13, где химическое вещество, высвобожденное или выработанное фотополимером, представляет собой кислоту, предпочтительно суперкислоту, и где маркер представляет собой соединение, которое вступает в реакцию с кислотой путем раскрытия кольца или полимеризации, предпочтительно соединение, содержащее одну или более эпоксигрупп, или соединение, содержащее одну или более этиленненасыщенных групп.



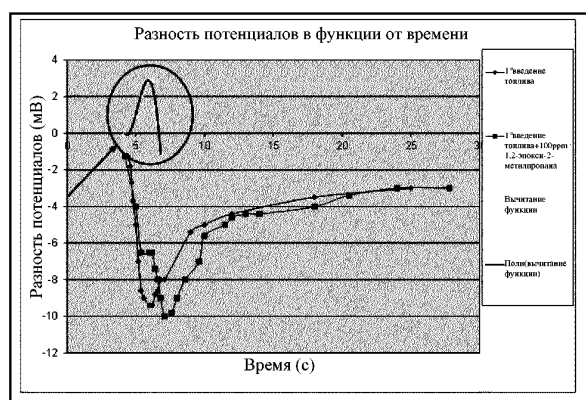
Фиг. 1



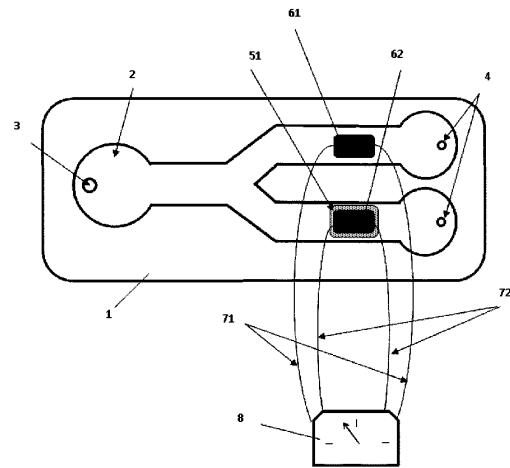
Фиг. 2



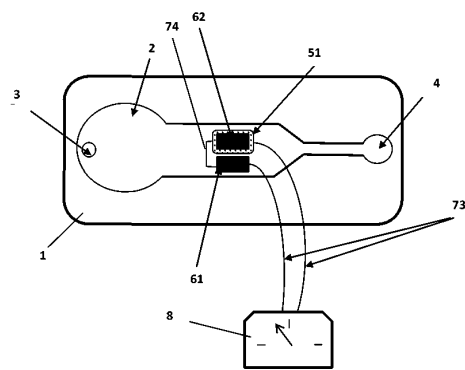
Фиг. 3



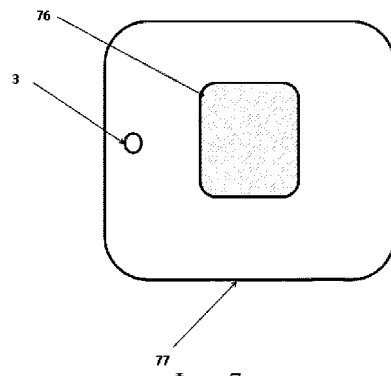
Фиг. 4



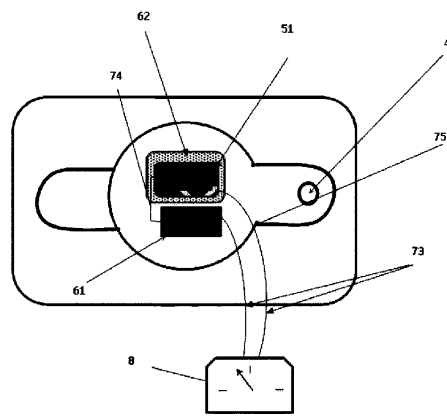
Фиг. 5



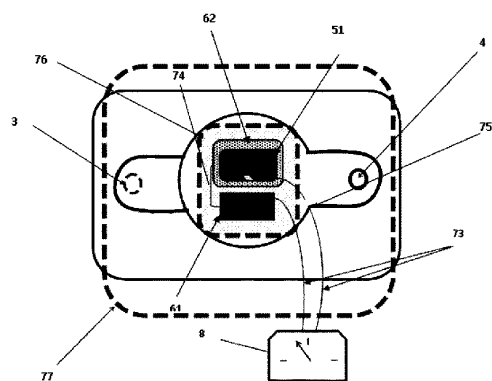
Фиг. 6



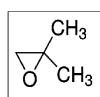
Фиг. 7



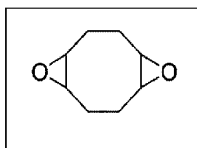
Фиг. 8



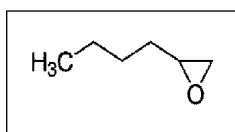
Фиг. 9



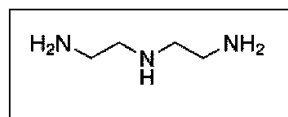
Фиг. 10



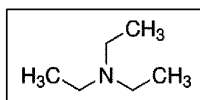
Фиг. 11



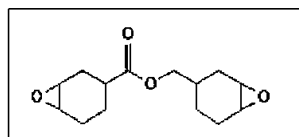
Фиг. 12



Фиг. 13



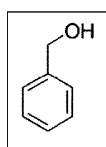
Фиг. 14



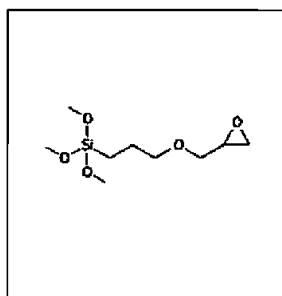
Фиг. 15



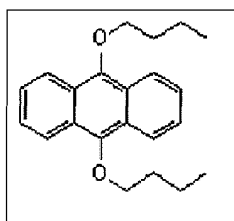
Фиг. 16



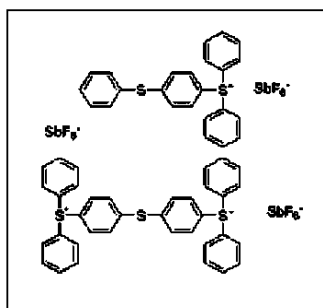
Фиг. 17



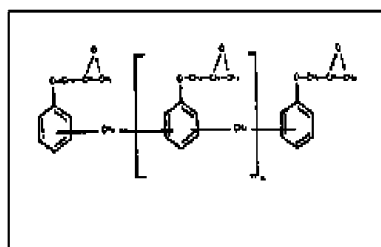
Фиг. 18



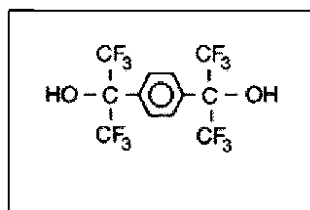
Фиг. 19



Фиг. 20



Фиг. 21



Фиг. 22

