

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

10. März 2016 (10.03.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/034643 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09K 11/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/070085

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. September 2015 (02.09.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14003034.7 3. September 2014 (03.09.2014) EP

(71) Anmelder: JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
WÜRZBURG [DE/DE]; Sanderring 2, 97070 Würzburg
(DE).

(72) Erfinder: MÜLLER-BUSCHBAUM, Klaus;
Sartoriusstraße 6, 97072 Würzburg (DE). MEINEL,
Lorenz; Heinrich-Zeuner-Straße 10, 97082 Würzburg
(DE). STANGL, Johannes; Tröltschstraße 13, 97070
Würzburg (DE). MATTHES, Philipp; Theresienstraße 11,
97070 Würzburg (DE). GERMERSHAUS, Oliver;
Brodlaube 17, CH-4310 Rheinfelden (CH).

(74) Anwalt: FDST PATENTANWÄLTE; Nordostpark 16,
90411 Nürnberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: USE OF A COMPOSITION FOR A PACKING MEANS

(54) Bezeichnung : VERWENDUNG EINER ZUSAMMENSETZUNG FÜR EIN PACKMITTEL

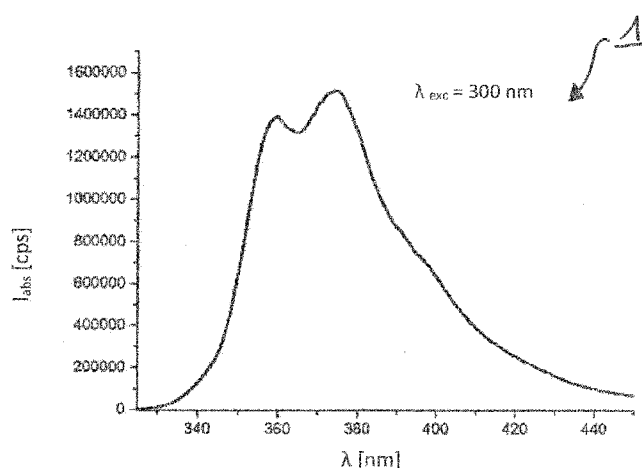


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to the use of a
composition for a packing means (33), in particular
for a packing means (33) of a pharmaceutical product.
The composition comprises a luminescent
coordination compound of the general formula
(M_xL_y)_n with at least one coordination center (M) and
a number of ligands (L) which are coordinated at the
coordination center(s) (M) in order to detect the
hydrolysis status of the product, and the coordination
center (M) or each coordination center is selected
from a group containing alkaline earth metals, rare
earth metals, and metals of the 13th group and 15th
group of the periodic system. The invention further
relates to a packing means (33) which uses a
corresponding composition. By selecting and/or
combining the coordination compounds contained in
the composition in a controlled manner, both the
quality as well as the safety of sensitive products
stored in a packing means (33) can be controlled in a
simple manner and an improved UV protection of
light-sensitive contents of a packing means can be
achieved on the basis of the luminescent properties of
the coordination compounds.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Zusammensetzung für ein Packmittel (33), insbesondere für ein Packmittel (33) eines pharmazeutischen Produktes, wobei die Zusammensetzung zur Erfassung des Hydrolysestatus des Produktes eine lumineszierende Koordinationsverbindung der allgemeinen Formel $(M_xL_y)_n$ mit zumindest einem Koordinationszentrum (M), sowie mit einer Anzahl von an dem oder jedem Koordinationszentrum (M) koordinierten Liganden (L) umfasst, und wobei das oder jedes Koordinationszentrum (M) ausgewählt ist aus einer Gruppe, die Erdalkalimetalle, Seltene-Erd-Metalle und Metalle der 13. Gruppe und der 15. Gruppe des Periodensystems enthält. Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Packmittel (33), welches eine entsprechende Zusammensetzung verwendet. Durch die gezielte Auswahl und/oder Kombination der in der Zusammensetzung enthaltenen Koordinationsverbindungen lassen sich - aufgrund der lumineszierenden Eigenschaften der Koordinationsverbindungen - sowohl die Qualität als auch die Sicherheit von in einem Packmittel (33) aufbewahrten empfindlichen Produkten auf einfache Weise kontrollieren und ein verbesserter UV-Schutz lichtempfindlicher Inhalte eines Packmittels erreichen.

Beschreibung

Verwendung einer Zusammensetzung für ein Packmittel

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Zusammensetzung für ein Packmittel, insbesondere für ein Packmittel eines pharmazeutischen Produkts, zur Erfassung des Hydrolysestatus des Produktes. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Packmittel mit einer entsprechenden Zusammensetzung.

Ein Packmittel als solches dient grundsätzlich der Verpackung eines Produktes und schützt dieses beispielsweise bei Transport oder Lagerung vor äußeren Einflüssen oder Beschädigungen. Eine besondere Bedeutung kommt Packmitteln zu, die zur Verpackung empfindlicher Produkte, wie beispielsweise zur Verpackung von pharmazeutischen Produkten und Arzneimitteln verwendet werden.

Da pharmazeutische Produkte bzw. Arzneimittel einen wichtigen Bestandteil der allgemeinen Gesundheitsversorgung darstellen, müssen insbesondere deren Qualität und Wirksamkeit sichergestellt werden. Hierzu muss einerseits eine Wechselwirkung eines verwendeten Packmittels mit den in den Produkten enthaltenen Wirkstoffen oder Formulierungen ausgeschlossen werden, um mögliche Veränderungen der Formulierung bzw. des Arzneimittels auszuschließen. Beispielsweise müssen Diffusionsvorgänge durch das Packmittel oder die Migrationen von Verpackungsbestandteilen in das Produkt komplett ausgeschlossen werden, um die Wirksamkeit eines pharmazeutischen Produktes über dessen Lebenszeit gewährleisten zu können.

Andererseits muss sichergestellt werden, dass das Packmittel einen ausreichenden Schutz vor Verlust, oxidativem Abbau, Lichteinwirkung oder vor mikrobieller Kontamination des Produktes bietet. Je nach eingesetztem Material des Packmittels kann jedoch auch bei einem unter hohen Qualitätsstandards gefertigten Packmittel nicht immer sicher ausgeschlossen werden, dass ein in diesem aufbewahrtes Produkt möglicherweise durch Feuchtigkeit oder Licht geschädigt wird.

Auch verlässliche Aussagen über die Echtheit eines in einem Packmittel aufbewahrten oder transportierten Produktes sind bisweilen nicht immer möglich.

Der Erfindung liegt als eine erste Aufgabe zugrunde, eine Zusammensetzung anzugeben, die sich aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften zur Charakterisierung und zum Schutz empfindlicher Produkte und insbesondere pharmazeutischer Produkte eignet.

Als eine zweite Aufgabe liegt der Erfindung zugrunde, ein Packmittel mit einer entsprechenden Charakterisierungs- und Schutzfunktion anzugeben.

Die erste Aufgabe der Erfindung wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung einer Zusammensetzung für ein Packmittel, insbesondere für ein Packmittel eines pharmazeutischen Produktes, wobei die Zusammensetzung zur Erfassung des Hydrolysestatus des Produktes eine lumineszierende Koordinationsverbindung der allgemeinen Formel $(M_xL_y)_n$ mit zumindest einem Koordinationszentrum M, sowie mit einer Anzahl von an dem oder jedem Koordinationszentrum M koordinierten Liganden L umfasst, und wobei das oder jedes Koordinationszentrum M ausgewählt ist aus einer Gruppe, die Erdalkalimetalle, Seltene-Erd-Metalle und Metalle der 13. Gruppe und der 15. Gruppe des Periodensystems enthält.

Die Erfindung geht von der Tatsache aus, dass der Sicherheit eines Konsumenten bzw. eines Patienten bei der Arzneimittelaufnahme eine große Bedeutung zukommt. Allerdings werden Patienten beispielsweise durch den unkontrollierten Versandhandel im Internet zunehmend mit Arzneimittelfälschungen konfrontiert. Diese stellen eine erhebliche Gefahr für die Gesundheit dar und können im ungünstigsten Fall ein Krankheitsbild verschlimmern. Eine Echtheitsprüfung der Arzneimittel ist hierbei insbesondere für Privatleute kaum möglich.

Weiterhin berücksichtigt die Erfindung, dass auch die Überprüfung der Verwendbarkeit eines pharmazeutischen Produktes hinsichtlich seiner Haltbarkeit nur in Grenzen möglich ist. Üblicherweise erfolgt eine solche Haltbarkeitsprüfung anhand des jeweiligen Verfallsdatums auf dem entsprechenden Packmittel des pharma-

zeitischen Produktes. Da das Verfallsdatum allerdings eine ordnungsgemäße Lagerung voraussetzt, die die Produktbeschaffenheit im Hinblick auf Qualität und Wirkung nicht verändert, gibt das Verfallsdatum nur bedingt Aufschluss über die tatsächliche Verwendbarkeit des Produktes.

So besteht beispielsweise bei Produkten, die über einen langen Zeitraum gelagert oder über weite Wege transportiert werden müssen, die Gefahr einer unerwünschten Exposition durch Feuchtigkeit, Lichteinstrahlung oder ähnlichem, so dass das Produkt trotz noch nicht abgelaufenem Verfallsdatum möglicherweise nicht mehr verwendbar ist. Alternativ besteht die Möglichkeit, dass ein Produkt noch über das Verfallsdatum hinaus nutzbar ist, und bei Überschreiten des Verfallsdatums dennoch verworfen wird. Das Verfallsdatum bzw. die Haltbarkeitsfristen lassen so nur begrenzt verlässliche Aussagen über die tatsächliche Qualität eines pharmazeutischen Produktes zu.

Unter Berücksichtigung der vorbeschriebenen Problematik erkennt die Erfindung nun, dass die Kontrolle eines pharmazeutischen Produktes vereinfacht und damit die Produktsicherheit als solche erhöht werden kann, wenn ein Packmittel mit einer Zusammensetzung eingesetzt wird, anhand derer auf einfache Art und Weise Aussagen sowohl hinsichtlich der zum Zeitpunkt der gewünschten Anwendung vorhandenen Qualität des Produktes, als auch hinsichtlich der Echtheit getroffen werden können. Hierzu wird eine Zusammensetzung verwendet, die zur Erfassung des Hydrolysestatus des jeweiligen Produktes eine Koordinationsverbindung mit lumineszierenden Eigenschaften umfasst. Die Koordinationsverbindung mit der allgemeinen Formel $(M_xL_y)_n$ umfasst zumindest ein Koordinationszentrum M, sowie eine Anzahl von an dem oder jedem Koordinationszentrum koordinierten Liganden, wobei das oder jedes Koordinationszentrum ausgewählt ist aus einer Gruppe, die Erdalkalimetalle, Seltene-Erd-Metalle und Metalle der 13. Gruppe und der 15. Gruppe des Periodensystems enthält.

Vorzugsweise wird die Zusammensetzung somit - auf dem Gebiet der Sensorik - als ein Feuchtigkeitssensor eingesetzt. Eine solche Zusammensetzung ermöglicht die Erfassung der Degradation hydrolyseempfindlicher pharmazeutischer Formu-

lierungen durch in ein Packmittel diffundierendes Wasser. Hierbei wird der Verlust oder die Veränderung der Lumineszenz der eingesetzten Zusammensetzung, bzw. der Lumineszenz der Koordinationsverbindungen genutzt, um indirekt die Degradation eines Wirkstoffes nachzuweisen. Im Fall eines Kontaktes des mit der Zusammensetzung versehenen Packmittels mit Wasser reagiert die Zusammensetzung im Verlauf der Lagerdauer mit in das Packmittel hinein diffundierendem Wasser. Durch die Hydrolyse der Koordinationsverbindung kommt es zu einem Verlust oder einer Änderung der Lumineszenz der Zusammensetzung, also des Feuchtigkeitssensors. So kann die reale verbleibende Haltbarkeit des Arzneimittels angezeigt werden.

Durch die gezielte Kombination verschiedener Koordinationszentren und/oder Liganden können die Hydrolyseempfindlichkeit und die Degradationsgeschwindigkeiten der Zusammensetzung beliebig an die Eigenschaften des pharmazeutischen Produktes bzw. eines Arzneimittels angepasst werden, ohne dass die als Feuchtigkeitssensor wirkende Zusammensetzung und der Wirkstoff direkt miteinander reagieren bzw. zu einer Veränderung des Wirkstoffes führen. Erfasst wird einzig die Hydrolyse der Formulierung. So können insbesondere von starren Haltbarkeitsfristen bzw. Verfallsdaten unabhängige, reale Haltbarkeitsdaten von pharmazeutischen Produkten anhand der Kontrolle der Lumineszenz überprüft werden.

So kommt es bei Lanthanid-Ionen als Koordinationszentren aufgrund ihrer hohen Oxophilie, also der Neigung Bindungen zu Sauerstoffatomen auszubilden, bei Exposition der Koordinationsverbindungen mit Wasser, wie zum Beispiel Luftfeuchtigkeit, zur Degradation des die Zentren umgebenden chemischen Gerüsts. Diese Umwandlungen bedingen einen Verlust an Lumineszenz der Zusammensetzung, dass diese an die chemische Umgebung des Koordinationszentrums gebunden ist. Hierbei ist es möglich, mit verschiedenen reinen Koordinationsverbindungen oder mit einer Kombination mehrerer Koordinationsverbindungen unterschiedlich empfindliche Sensorsysteme zu kreieren, da die Systeme bzw. die Zusammensetzungen je nach eingesetzten Koordinationsverbindungen über unterschiedliche Hydrolysegeschwindigkeiten und Schwellenwerte, ab welchem der Sensor reagiert, verfügen.

Mit anderen Worten können die Empfindlichkeit und der Schwellenwert des Feuchtigkeitssensors oder Hydrolysesensor über die Auswahl der Koordinationsverbindungen, sowie über deren Menge frei eingestellt werden und so optimal an die Anforderungen des Wirkstoffes angepasst werden. Durch die Korrelation von Koordinationsverbindungen mit Arzneimitteln, die über eine ähnliche Hydrolyseempfindlichkeit und Degradationsgeschwindigkeit verfügen, ist eine visuelle Sichtung der Qualität und der Haltbarkeit eines pharmazeutischen Produktes möglich.

Die Sichtung kann dabei insbesondere mit dem Auge, einem Photometer oder mit einem Photolumineszenzspektrometer erfolgen, mit in der genannten Reihenfolge ansteigender Empfindlichkeit der sensorischen Erfassung. Sie reicht somit vom rein visuellen Ergebnis bis hin zu einer quantitativen Bestimmung.

Die lumineszierenden Eigenschaften der Koordinationsverbindungen rühren von den Koordinationszentren und/oder den jeweiligen Liganden der in der Zusammensetzung eingesetzten Koordinationsverbindungen her und sind charakteristisch für die jeweils eingesetzte Koordinationsverbindung. Durch die gezielte Auswahl - und Kombination - einer oder mehrerer Koordinationsverbindungen kann ein Packmittel hergestellt bzw. bereitgestellt werden, welches verlässliche Aussagen sowohl hinsichtlich der tatsächlichen Haltbarkeit des in einem Packmittel aufbewahrten pharmazeutischen Produktes, als auch hinsichtlich der Echtheit liefert.

Die Anzahl von in einer Zusammensetzung enthaltener Koordinationsverbindungen, die für ein Packmittel verwendet wird, kann hierbei gezielt auf die in dem Packmittel aufzubewahrenden Produkte abgestimmt werden. Neben pharmazeutischen Produkten können selbstverständlich auch andere Produkte in einem Packmittel mit einer entsprechenden Zusammensetzung verpackt oder aufbewahrt werden. Hierzu zählen insbesondere alle Produkte, die empfindlich gegenüber Feuchtigkeit oder Licht sind.

Die Begrifflichkeit der Koordinationsverbindung ist vorliegend als ein Oberbegriff für verschieden koordinierte Verbindungen zu verstehen. Hiervon sind solche Verbindungen umfasst, an denen eine Anzahl von Liganden an einem oder an mehreren Koordinationszentren - Zentralatome bzw. Zentralteilchen - koordiniert sind. So sind von den Koordinationsverbindungen „klassische“ Komplexe mit einer Anzahl von an einem Koordinationszentrum koordinierten Liganden umfasst, bei denen die Liganden sowohl zwei oder mehrere Koordinationszentren verbrücken, als auch nicht verbrückend koordinieren (Monomere). Zusätzlich sind auch Koordinationsverbindungen umfasst, bei denen die Liganden zwei oder mehrere Koordinationszentren so verbrücken, dass eine polymer vernetzte Struktur aus alternierenden Koordinationszentren und Liganden entsteht.

Der Index n in der allgemeinen Formel $(M_xL_y)_n$ bezeichnet hierbei die Anzahl der jeweils aneinander gebundenen bzw. miteinander vernetzten Baueinheiten aus Metall und Ligand, die die jeweilige Koordinationsverbindung bilden, während x für die Anzahl an Koordinationszentren und y für die Anzahl an Liganden stehen. Bei einer Formel $(M_1L_6)_1$, also mit $n=1$, handelt es sich um einen „klassischen“ Komplex mit einem Zentralatom und sechs an diesem koordinierten Liganden. Bei einer Formel $(M_1L_6)_{10}$, also mit $n=10$, sind zehn Baueinheiten aus Metall und Ligand mit jeweils einem Zentralatom und sechs an diesem koordinierten Liganden ein- oder mehrdimensional miteinander vernetzt.

Bevorzugt ist als Koordinationsverbindung ein Koordinationspolymer umfasst. Koordinationspolymere sind Verbindungen, die - je nach Anzahl der Koordinationszentren und nach Anzahl und Beschaffenheit der an den Koordinationszentren koordinierten Liganden - unterschiedlich miteinander vernetzen können. Sie können entweder eindimensional vernetzte Strukturen, also Ketten bzw.- Stränge ausbilden. Vorzugsweise bilden die Koordinationsverbindungen und zweckmäßigerweise die Koordinationspolymere eine mehrdimensionale Struktur, insbesondere ein mehrdimensionales Netzwerk oder eine strangartige Verknüpfung, aus. Unter einer mehrdimensionalen Struktur werden insbesondere zwei- oder dreidimensional verknüpfte Netzwerke verstanden. Die Koordinationszentren in Koordinationspolymeren sind hierzu vorzugsweise über verbrückende Liganden koordiniert.

Die als verbrückende Liganden fungierenden Liganden werden als „Linker“ bezeichnet. Mithilfe solcher Linker werden beispielsweise dreidimensionale Raumnetze, sogenannte metallorganische Gerüststrukturen oder „MOFs“ (Metal Organic Frameworks) gebildet. Diese Netze entstehen durch die Koordination mehrerer Koordinationszentren mit einer hinreichenden Anzahl von Liganden. Die Liganden sind aus metallischen Knotenpunkten, den sogenannten SBUs (Secondary Building Units) und organischen Molekülen (Linkern) als Verbindungselementen zwischen den Knotenpunkten aufgebaut.

Als verbrückende Liganden, die durch Koordination an die entsprechenden Koordinationszentren ein-, zwei- oder dreidimensionale Netzwerke bilden, werden bevorzugt Liganden auf Basis von heterozyklischen und homozyklischen Aromaten eingesetzt. Weiter von Vorteil ist die Koordination der Koordinationszentren mittels terminaler stickstoffhaltiger, sauerstoffhaltiger oder schwefelhaltiger Liganden, wobei terminale Liganden nicht zu einem weiteren Koordinationszentrum verknüpfen.

Vorzugsweise ist das oder jedes Koordinationszentrum M der Koordinationsverbindung ausgewählt aus einer Gruppe, die Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Strontium (Sr), Barium (Ba), Scandium (Sc), Yttrium (Y), Lanthan (La), Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb), Lutetium (Lu), Aluminium (Al), Gallium (Ga), Indium (In) und Bismuth (Bi) enthält. Die Koordinationszentren sind zweckmäßigerweise ionischer Natur, also ionische Metallzentren. Sie können zur Herstellung einer gewünschten Koordinationsverbindung beispielsweise in Form von Halogenidsalzen oder als reine metallische Elemente mit den jeweiligen Liganden vermengt und umgesetzt werden.

Insbesondere sind als Liganden L solche geeignet, die ausgewählt sind aus einer Gruppe, die Azole, die zugehörigen, deprotonierten Azolate, Pyridine und Azine enthält. Besonders bevorzugt sind die Liganden L ausgewählt aus einer Gruppe, die 1H-Pyrrol (PyrH), 1H-Imidazol (ImH), 1H-Pyrazol (PzH), 1H-1,2,3-Triazol

(tz*H), 1H-1,2,4-Triazol (tzH), Thiazol (thz), Azol-1H⁺, Pyridin, 4,4'-Bipyridin, 4,4'-Dipyridylethan (dpa), 4,4'-Dipyridylethen (dpe), 4,4'-Dipyridylethin (dpi), Pyrazin (Pyz), 1H-Benzotriazol (Btz), Benzimidazol (BImH), *trans*-1-(2-Pyridyl)-2-(4-pyridyl)ethylen (tppe), 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol (amt), 2-Mercaptobenzimidazol (Mbim), 4,4':2':2'':4'':4'''-Quaterpyridin (qtpy), Pyridazin (pyd), 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-bipyrazol (Me₄BpzH), Pyren-2,7-dicarboxysäure (PDC), 1,2,3-Triazolopyridin (Tzpy), 1,3-Benzodinitril (1,3-PhCN) und 1,4-Benzodinitril (1,4-PhCN) enthält. Die Liganden sind an dem oder den jeweils vorhandenen Koordinationszentren koordiniert und bilden so die entsprechenden Koordinationsverbindungen aus.

Bevorzugt umfasst die Zusammensetzung eine Koordinationsverbindung, die ausgewählt ist aus einer Gruppe, die $^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})] \cdot 0,5-2(\text{dpe.py})$, $^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot \text{dpe}$, $^1_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$, $^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$, $^2_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{tz})_2(\text{thz})] \cdot (\text{thz})$, $^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{thz})_3] \cdot \text{thz}$, $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3\text{thz}$, $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$, $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4] \cdot 0,5-2(\text{thz})$, $^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{thz})$, $^3_{\infty}[\text{AE}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$, $^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-Bipy})] \cdot 2(4,4'\text{-Bipy})$, $^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(4,4'\text{-Bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$, $^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-Bipy})_4] \cdot (\text{py})$, $^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5-2(\text{thz})$, $^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5-4(\text{thz})$, $^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5-2(\text{py})$, $^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$, $^1_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4] - ^1_{\infty}[\text{LnCl}_4(\text{bipy})]$, $^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$, $^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}]$, $^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$, $^3_{\infty}[\text{Ln}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2] \cdot 2\text{ImH}$, $^3_{\infty}[\text{Ln}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$, $^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Im})_3]$ sowie $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_4]$ und $[\text{Bi}_{(2-x)}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(\text{pyz})_4]$ enthält.

Ln bezeichnet Ionen der Elemente der Lanthanide und umfasst bevorzugt Lanthan (La), Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd) und Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm) und Lutetium (Lu). Alternativ oder zusätzlich können auch solche Koordinationsverbindungen eingesetzt werden, die als Koordinationszentrum M anstelle von Ln Ionen der Elemente der 13. Gruppe des Periodensystems und/oder der Elemente der Erdalkalimetalle (AE) umfassen. Besonders bevorzugt können Koordinationsverbindungen mit Aluminium (Al), Gallium (Ga), Indium (In),

Bismuth (Bi), Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Strontium (Sr) und Barium (Ba) als Koordinationszentrum M eingesetzt werden. Der die Anzahl der jeweils aneinander gebundenen bzw. miteinander vernetzten Baueinheiten aus Metall und Ligand bezeichnende Index n, hat hierbei vorzugsweise einen Wert zwischen $x = 0,01$ und $x = 1$.

Zur Verwendung als Feuchtigkeitssensor für ein Packmittel und damit zur Erfassung des Hydrolysestatus eines Produktes eignet sich bevorzugt eine Zusammensetzung, die ausgewählt ist aus einer Gruppe, die ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})] \cdot 0,5\text{-}2(\text{dpe.py})$, ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot \text{dpe}$, ${}^1_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$, ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$, ${}^2_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{tz})_2(\text{thz})] \cdot (\text{thz})$, ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{thz})_3] \cdot \text{thz}$, $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3\text{thz}$, $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$, $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4] \cdot 0,5\text{-}2(\text{thz})$, ${}^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{thz})$, ${}^3_{\infty}[\text{AE}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$, ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-Bipy})] \cdot 2(4,4'\text{-Bipy})$, ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(4,4'\text{-Bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$, ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-Bipy})_4] \cdot (\text{py})$, ${}^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5\text{-}2(\text{thz})$, ${}^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5\text{-}4(\text{thz})$, ${}^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5\text{-}2(\text{py})$, ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$, ${}^1_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4] - {}^1_{\infty}[\text{LnCl}_4(\text{bipy})]$, ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$, ${}^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}]$, ${}^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$, ${}^3_{\infty}[\text{Ln}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2] \cdot 2\text{ImH}$, ${}^3_{\infty}[\text{Ln}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$, ${}^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Im})_3]$ sowie $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_4]$ und $[\text{Bi}_{(2-x)}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(\text{pyz})_4]$ enthält.

Ln bezeichnet vorliegend ebenfalls Ionen der Elemente der Lanthanide und umfasst vorzugsweise Lanthan (La), Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd) und Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm) und Lutetium (Lu). Alternativ oder zusätzlich können auch solche Koordinationsverbindungen eingesetzt werden, die als Koordinationszentrum M - anstelle von Ln - Ionen der Elemente der 13. Gruppe des Periodensystems, insbesondere Aluminium (Al), Gallium (Ga), Indium (In) und Bismuth (Bi), umfassen. Auch Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Strontium (Sr) und Barium (Ba) können als Elemente der Erdalkalimetalle (AE) als Koordinationszentrum M eingesetzt werden. Der Index n liegt vorzugsweise in einem Bereich zwischen $x = 0,01$ und $x = 1$.

Weiter bevorzugt wird eine Zusammensetzung eingesetzt, die eine Koordinationsverbindung umfasst, die ausgewählt ist aus einer Gruppe, die ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{thz})_3] \cdot \text{thz}$ mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$, $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3(\text{thz})$ mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$, $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{thz}$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$, $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$, $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{thz})_4]_2 \cdot 2(\text{thz})$, $[\text{Pr}_4\text{Cl}_{10}(\text{OH})_2(\text{thz})_8(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 10(\text{thz})$, $[\text{ErCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{Thz}$, $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4]_2 \cdot \text{Thz}$ mit $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$, $[\text{LnCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Thz})_3] \cdot (\text{Thz})_2$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$, $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$ und $[\text{LnCl}_3(\text{pyr})_3(\text{thz})_2]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}$ enthält.

Ebenfalls vorteilhaft ist eine Zusammensetzung, die eine Koordinationsverbindung umfasst, die ausgewählt ist aus einer Gruppe, die

${}^3_{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$, ${}^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$, ${}^3_{\infty}[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$, ${}^2_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{Tz})_2(\text{Thz})] \cdot (\text{thz})$, ${}^1_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{TzH})_4(\text{Thz})_2]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$, ${}^2_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{TzH})_2(\text{Thz})] \cdot \text{thz}$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$, ${}^2_{\infty}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$, mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}$, ${}^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ und ${}^3_{\infty}[\text{Ga}(\text{Tz})_3]$, ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$ enthält.

Vorteilhaft ist eine Zusammensetzung, die eine Koordinationsverbindung umfasst, die ausgewählt ist aus einer Gruppe, die ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})] \cdot 2\text{bipy}$, mit $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$, ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$,

${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$, ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$, $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-bipy})(\text{py})]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$, ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\mu\text{-bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$,

${}^1_{\infty}[\text{Lu}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]$, ${}^1_{\infty}[\text{LuCl}_4(\text{bipy})]$, ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_4] \cdot (\text{py})$,

${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2\text{bipy}$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$, ${}^3_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{bipy})]$

${}^2_{\infty}[\text{Ln}_3\text{Cl}_9(\text{bipy})_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$, ${}^1_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_2]$, ${}^3_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5](\text{bipy})_4$,

${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3](\text{bipy})_2$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$,

${}^2_{\infty}[\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(4,4\text{-bipy})_3](4,4'\text{-bipy})_2$ mit $x = 0-1$, $y = 0-1$,

${}^1_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_3(\text{bipy})_2(\text{py})_4]$, ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_4(\text{bipy})]$, ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_8] \cdot 4(\text{bipy})$,

${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3](\text{bipy})_2$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$,

${}^2_{\infty}[\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Cl}_6(4,4\text{-bipy})_3](4,4'\text{-bipy})_2$ mit $x = 0-1$, $y = 0-1$,

${}^1_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_3(\text{bipy})_2(\text{py})_4]$, ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_4(\text{bipy})]$, ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_8] \cdot 4(\text{bipy})$,

${}^1_{\infty}[\text{Hpy}][\text{LnCl}_4(\text{bipy})] \cdot (\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}$, ${}^1_{\infty}[\text{Hpy}]_2[\text{Sm}_2\text{Cl}_8(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{py})$ und ${}^2_{\infty}[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{qtpy})_2(\text{bipy})_2] \cdot \text{bipy}$ enthält.

In einer bevorzugten Ausgestaltung umfasst die Zusammensetzung eine Koordinationsverbindung, die ausgewählt ist aus einer Gruppe, die

${}^1_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$ mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}$,
 ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) 0.5(\text{thz})$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$
 ${}^1_{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$, ${}^2_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot (\text{dpe})$,
 ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpe}) 0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$ und
 ${}^1_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_3(\text{dpe})_3(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$ enthält.

Von Vorteil ist die Verwendung einer Zusammensetzung, die eine Koordinationsverbindung umfasst, die ausgewählt ist aus einer Gruppe, die ${}^2_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{dpa})$,

${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})(\text{py})_2] \cdot 0.5(\text{dpa}) 0.5(\text{py})$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}$, ${}^1_{\infty}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{dpa})(\text{thz})_6]$,
 ${}^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot \text{thz}$ mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$,
 ${}^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5-2(\text{thz})$, ${}^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5-4(\text{thz})$, ${}^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5-2(\text{py})$ und
 ${}^1_{\infty}[\text{Hdpa}][\text{EuCl}_4(\text{dpa})]$ enthält.

Weiter vorteilhaft ist eine Zusammensetzung, die eine Koordinationsverbindung umfasst, die ausgewählt ist aus einer Gruppe, die ${}^1_{\infty}[\text{Pr}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6]$,

$[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{thz})_6] \cdot 2(\text{thz})$ mit $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}$, ${}^3_{\infty}[\text{LaCl}_3(\text{pyz})]$, $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})(\text{py})_6] \cdot 2(\text{pyz})$
mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er}$, $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_4]$ und ${}^2_{\infty}[\text{Bi}_{(2-x)}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(\text{pyz})_4]$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$
enthält.

Eine weiter bevorzugte Zusammensetzung umfasst eine Koordinationsverbindung, die ausgewählt ist aus einer Gruppe, die ${}^3_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$, ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ mit $x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$, ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:0,1\text{Ce}^{3+}$, ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]:0,1\text{Ce}^{3+}$, ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]:0,1\text{Tb}^{3+}$, ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]:0,1\text{Tb}^{3+}$,

$^3_{\infty} [\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot (\text{ImH})_{0,5} : 0,1 \text{Ce}^{3+} / 0,05 \text{Ce}^{3+}, ^3_{\infty} [\text{Gd}(\text{Im})_3] : \text{Tb}^{3+} 0,1, 0,5, 0,01,$
 $[\text{Ga}(\text{ImH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}, ^3_{\infty} [\text{Ln}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, ^3_{\infty} [\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2] \cdot 2\text{ImH},$
 $^3_{\infty} [\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}, ^3_{\infty} [\text{Ln}(\text{Im})_3]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}, ^3_{\infty}$
 $[\text{Yb}(\text{Im})_3] \cdot \text{ImH}, ^3_{\infty} [\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})], ^3_{\infty} [\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2], ^3_{\infty} [\text{Eu}(\text{Im})_2], ^1_{\infty} [\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3],$
 $^2_{\infty} [\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2], ^2_{\infty} [\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2], ^3_{\infty} [\text{Sr}(\text{Im})_2], ^1_{\infty} [\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ und $^3_{\infty} [\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$
 mit $x = 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,5$ enthält.

Die Zusammensetzung umfasst vorteilhafterweise eine Koordinationsverbindung, die ausgewählt ist aus einer Gruppe, die $^1_{\infty} [\text{Ln}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr},$
 $^1_{\infty} [\text{Ln}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}, ^1_{\infty} [\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})(\text{NH}_3)], ^1_{\infty}$
 $[\text{La}(\text{Btz})_3(\text{Py})], ^3_{\infty} [\text{La}(\text{Btz})_3], ^3_{\infty} [\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ und $^1_{\infty} [\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ enthält.

Die Verwendung einer Zusammensetzung mit einer Koordinationsverbindung, die ausgewählt ist aus einer Gruppe, die $^3_{\infty} [\text{LnCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy},$
 $\text{Ho}, \text{Y}, ^2_{\infty} [\text{Ho}_2\text{Cl}_6(1,3\text{Ph}(\text{CN})_2)_3], ^3_{\infty} [\text{LnCl}_3(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ und
 $^3_{\infty} [\text{Y}_2\text{Cl}_6(1,4\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$ enthält, hat sich als gleichermaßen vorteilhaft erwiesen.

In einer weiter bevorzugten Ausgestaltung umfasst die Zusammensetzung eine Koordinationsverbindung, die ausgewählt ist aus einer Gruppe, die
 $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_2(\text{thz})_4]$ mit $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}, ^1_{\infty} [\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-pym})_2(\text{pym})_3] \cdot (\text{pym})$ und
 $[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{pym})_6]$ enthält.

Ebenfalls von Vorteil ist die Verwendung einer Zusammensetzung, die eine Koordinationsverbindung umfasst, die ausgewählt ist aus einer Gruppe, die
 $[\text{M}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_4]$ $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}, ^2_{\infty} [\text{M}(\text{BIm})_2]$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ba},$
 $^2_{\infty} [\text{Eu}(\text{BIm})_2(\text{BImH})_2], [\text{LnCl}_2(\text{MBim})(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Er}, [\text{LnCl}_2(\text{MBim})(\text{py})_3] \cdot \text{py}$
 mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Er}, ^1_{\infty} [\text{Ln}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$ mit $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Yb}$ und $(\text{BimH}_2)[\text{La}(\text{BbimH})_4]$ enthält.

Eine Zusammensetzung mit einer Koordinationsverbindung, die ausgewählt ist aus einer Gruppe, die ${}^1_{\infty}[\text{PrCl}_2(\text{amt})(\text{py})_3]$, ${}^1_{\infty}[\text{HNEt}_3][\text{LnCl}_2(\text{amt})_2]$ mit $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$, $[\text{ErCl}_3(\eta^2\text{-pyd})(\text{pyd})_2]$, ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_3(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)]$, ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{PDC})_3(\text{DMF})_3]$ und ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$ enthält, ist gleichermaßen bevorzugt.

Allen Koordinationsverbindungen, unabhängig davon, ob sie Komplexcharakter aufweisen oder als Koordinationspolymere ein- oder mehrdimensionale Netze bilden, ist deren intrinsische lumineszierende Eigenschaften gemein, die es ermöglicht, bei deren Einsatz als Teil einer Zusammensetzung die Qualität die Herkunft und die Haltbarkeit des jeweiligen pharmazeutischen Produktes zu ermitteln bzw. sicherzustellen. Zusätzlich wird bei einer Zusammensetzung auf Basis von Koordinationsverbindungen die Einbringbarkeit in organische Polymermatrizen des Packmaterials gegenüber herkömmlichen Phosphoren erweitert bzw. erhöht. Dabei erlaubt die Verwendung von organischen Liganden mit Azol- und Pyridincharakter eine verbesserte Akzeptanz insbesondere betreffend die Eigenschaften der Polymermatrix gegenüber herkömmlichen Phosphoren auf Basis von Oxiden oder Nitriden. Diese rührt von der chemischen Ähnlichkeit der organischen Liganden im Vergleich zu den organischen Polymermatrizen her. Herkömmliche anorganische Phosphore zeigen diese Ähnlichkeit organischer Baugruppen nicht.

Das Packmaterial ist vorzugsweise mit der Zusammensetzung beschichtet, die die oder jede Koordinationsverbindung enthält. Die Beschichtung erfolgt vorzugsweise als dünne, auf das Packmittel aufgetragene Schicht, so dass die Beschaffenheit des Packmittels, wie beispielsweise die Transparenz erhalten bleibt. Die Beschichtung kann vollflächig oder auch nur auf Teilflächen erfolgen. Je nach Herstellungsverfahren des Packmittels und anhängig von den in der Zusammensetzung eingesetzten Koordinationsverbindungen kann es ebenfalls vorteilhaft sein, wenn die Zusammensetzung in das Packmaterial eingebracht ist. Eine solche Einbringung kann beispielsweise direkt bei der Herstellung des Packmaterials erfolgen, so dass eine zusätzliche Beschichtung entfallen kann.

Aufgrund ihrer Lumineszenzeigenschaften eignen sich Zusammensetzungen mit den entsprechenden Koordinationsverbindungen insbesondere im Bereich der Sensorik. Hierbei ist es insbesondere möglich, eine Zusammensetzung einzusetzen, die die sensorischen Eigenschaften der ausgewählten Koordinationsverbindungen derart kombiniert, dass die Zusammensetzung als Feuchtigkeitssensor nutzbar ist, der Aufschluss über die Hydrolyse der Zusammensetzung und damit deren Haltbarkeit gibt und gleichzeitig beispielsweise UV-Strahlung absorbiert und so als ein Sicherheitsmerkmal für eine Echtheitsprüfung genutzt werden kann.

Mit anderen Worten ist der Einsatz einer Zusammensetzung, die mehrere Funktionen gleichzeitig erfüllt, besonders vorteilhaft. Vorzugsweise wird die Zusammensetzung zur Erfassung des Hydrolysestatus eines Produktes und zur Sicherstellung der Produkt Echtheit verwendet. In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung wird die Zusammensetzung somit zusätzlich als ein Echtheitssensor eingesetzt. Ein solcher Sensor, also die auf das Packmittel aufgebrachte oder in dieses eingebrachte Zusammensetzung, fungiert als ein UV-Sensor und ist in der Lage, einfallendes Licht in einem bestimmten Wellenlängenbereich zu absorbieren und schließlich wieder zu emittieren. Die emittierte Strahlung kann dabei von Wellenlängen im UV-Bereich (200 nm bis 380 nm) über den sichtbaren Bereich (380 nm bis 750 nm) bis in den infraroten Bereich reichen (750 nm bis 3000 nm). Die Absorption und die resultierende Emission sind hierbei spezifisch für die verwendete Zusammensetzung, also für die in der Zusammensetzung enthaltenen Koordinationsverbindungen.

Aufgrund der spezifische Emissionen und Emissionsspektren der Koordinationsverbindungen im sichtbaren Spektrum des Lichts lassen sich auf ein Packmittel aufgebrachte Zusammensetzungen als ein Logo, ein Label oder ein Barcode auslesen. So kann schnell und einfach die Echtheit eines pharmazeutischen Produktes anhand des Packmaterials verifiziert werden. Mit anderen Worten lässt sich eine solche Zusammensetzung in Form eines „anti counterfeiting labels“ als ein Sicherheitsmerkmal für die pharmazeutischen Produkte einsetzen und kann die Fälschungssicherheit deutlich erhöhen. Durch den Einsatz von Matrizen kann hierbei ein Label kreiert werden, das bei UV-Einstrahlung luminesziert und so eine

schnelle Verifizierung der Echtheit der jeweiligen pharmazeutischen Produkte garantiert.

Die Funktion als UV-Sensor - also als Sicherheitsmerkmal bzw. Echtheitssensor der Zusammensetzung - basiert auf der spezifischen Lumineszenz der eingesetzten Koordinationsverbindungen. Hierbei kommt es bei einer Anregung, zweckmäßigerweise über UV-Strahlung, zur Absorption und anschließender Emission längerwelliger Strahlung. Die Absorptionswellenlängen und Emissionswellenlängen sind hierbei abhängig von dem Koordinationszentrum und den entsprechenden an dem Koordinationszentrum koordinierten Liganden jeder Koordinationsverbindung. Das emittierte Licht kann bei je nach ausgewählter Koordinationsverbindung im UV-Bereich zwischen 200 nm und 380 nm, im VIS-Bereich zwischen 380 nm und 750 nm oder im NIR-Bereich zwischen 780 nm und 3 µm liegen.

Die Produkt Echtheit kann vorzugsweise mit Hilfe handelsüblicher UV-Lampen überprüft werden. Hierzu wird ein mit einer Zusammensetzung versehenes Packmittel mit UV-Licht bestrahlt, die entsprechenden in der Zusammensetzung enthaltenen Koordinationsverbindungen angeregt und anhand bekannter Emissionsspektren identifiziert. Zusätzlich kann auch durch das Design eines lumineszierenden Labels oder Barcodes die Fälschungssicherheit weiter erhöht werden, indem beispielsweise Chargen oder einzelne Produkte mit den entsprechenden lumineszierenden Logos, bzw. mit Logos, die aufgrund der Zusammensetzung lumineszierende Eigenschaften aufweisen, gekennzeichnet werden. Diese können dann einfach mit einem Scanner ausgelesen werden.

Zur Verwendung als UV-Sensor für ein Packmittel, zusätzlich zum Feuchtigkeitssensor, eignet sich insbesondere eine Zusammensetzung, die eine Koordinationsverbindung, die ausgewählt ist aus einer Gruppe, die ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})] \cdot 0,5-$

$2(\text{dpe.py})$, ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot \text{dpe}$,

${}^1_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$, ${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$, ${}^2_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{tz})_2(\text{thz})] \cdot (\text{thz})$,

${}^1_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{thz})_3] \cdot \text{thz}$, $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3\text{thz}$, $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$, $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4] \cdot 0,5-$

$2(\text{thz})$, ${}^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{thz})$, ${}^3_{\infty}[\text{AE}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$, ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-Bipy})] \cdot 2(4,4'\text{-Bipy})$,

$\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(4,4'\text{-Bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$, $\frac{2}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-Bipy})_4] \cdot (\text{py})$, $\frac{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5\text{-}2(\text{thz})$,
 $\frac{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5\text{-}4(\text{thz})$, $\frac{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5\text{-}2(\text{py})$, $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$,
 $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4]$, $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_4(\text{bipy})]$, $\frac{2}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$, $\frac{3}{\infty}[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}]$,
 $\frac{3}{\infty}[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$, $\frac{3}{\infty}[\text{Ln}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2] \cdot 2\text{ImH}$, $\frac{3}{\infty}[\text{Ln}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$, $\frac{3}{\infty}[\text{Ln}(\text{Im})_3]$
 sowie $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_4]$ und $[\text{Bi}_{(2-x)}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(\text{pyz})_4]$ enthält.

Auch hier bezeichnet Ln Ionen der Elemente der Lanthanide und umfasst vorzugsweise Lanthan (La), Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd) und Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm) und Lutetium (Lu). Alternativ oder zusätzlich können auch solche Koordinationsverbindungen eingesetzt werden, die als Koordinationszentrum M anstelle von Ln Ionen der Elemente der 13. Gruppe des Periodensystems umfassen. Besonders bevorzugt können Koordinationsverbindungen mit Aluminium (Al), Gallium (Ga), Indium (In) und Bismuth (Bi) als Zentralatom bzw. Koordinationszentrum M eingesetzt werden. Auch Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Strontium (Sr) und Barium (Ba), die die Elemente der Erdalkalimetalle (AE) repräsentieren, können als Koordinationszentrum M eingesetzt werden. Der Index n liegt vorzugsweise in einem Bereich zwischen $x = 0,01$ und $x = 1$.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung lässt sich die Zusammensetzung als Lichtschutz verwenden. Die Zusammensetzung bzw. die in der Zusammensetzung enthaltenen Koordinationsverbindungen dienen als UV-Absorber, dessen Absorptionsbereich durch den Einsatz und die Kombination verschiedener zur Verfügung stehender Koordinationszentren und verbrückender Liganden an das zu schützende pharmazeutische Produkt angepasst werden kann. Die Schutzfunktion einer solchen Zusammensetzung ergibt sich daraus, dass das auf ein Packmittel einfallende Licht nicht bis zum pharmazeutischen Produkt vordringen kann bzw. in seiner Intensität stark verringert wird. Stattdessen wird durch die Absorption der Strahlung ein Durchdringen des Packmittels verhindert und so eine unerwünschte Veränderung bzw. Schädigung der Formulierung eines pharmazeutischen Produktes verhindert.

Hierbei werden vorzugsweise zwei Arten von UV-Absorbern unterschieden. Zum einen kann die Zusammensetzung derart beschaffen sein, dass die absorbierte UV-Strahlung anteilig in eine Emission im sichtbaren Spektrum des Lichts umgewandelt wird. Alternativ kann eine Zusammensetzung verwendet werden, die die absorbierte UV-Strahlung im Infrarotbereich strahlungsfrei abgibt. Auch eine Kombination ist möglich, wenn eine Zusammensetzung eingesetzt wird, deren Koordinationsverbindungen unterschiedliche spektroskopische Eigenschaft aufweist.

Die aufgrund ihres Absorptionsvermögens des UV-Lichtes als Lichtschutz fungierenden Zusammensetzungen decken zweckmäßigerweise einen breiten Wellenlängenbereich ab und zeigen eine große Varianz bei den möglichen Absorptions- und Emissionswellenlängen. Vorzugsweise erstreckt sich hierbei die mögliche Absorption über den gesamten Bereich der UV-A und UV-B-Strahlung. Die Emission ist über das gesamte Spektrum des VIS-Bereiches bis hin zum NIR möglich.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung wird eine Zusammensetzung verwendet, die aufgrund einer Mehrzahl unterschiedlicher Koordinationsverbindungen Strahlung über einen breiten Wellenlängenbereich absorbiert. Auf diese Weise ist die Darstellung eines Breitbandabsorbers möglich. Ein solcher Breitbandabsorber, absorbiert aufgrund der in der Zusammensetzung enthaltenen Koordinationsverbindungen die energiereiche Strahlung vorzugsweise im gesamten UV-Bereich oder in einem bestimmten Teil des UV-Bereichs und eignet sich so besonders zum Schutz photolabiler Substanzen wie Arzneimitteln. Alternativ kann eine Zusammensetzung eingesetzt werden, die ein oder mehrere unterschiedliche Koordinationsverbindungen enthält, die wiederum gemeinsam mit herkömmlichen Absorbern wie Glas im gesamten UV-Bereich Strahlung absorbieren.

Eine erweiterte Haltbarkeit der UV-Absorber unter Einwirkung von UV-Licht gegenüber kommerziellen organischen Verbindungen ist durch die zusätzlichen Metall- Ligandbindungen gegeben und durch die Energiekonversion und Emission als unschädliches Licht verstärkt.

Zur Verwendung als zusätzlichen Lichtschutz für ein Packmittel ist insbesondere eine Zusammensetzung geeignet, die eine Koordinationsverbindung aus der Gruppe umfasst, die $^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})] \cdot 0,5\text{-}2(\text{dpe.py})$, $^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot \text{dpe}$, $^1[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$, $^1[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$, $^2[\text{LnCl}_3(\text{tz})_2(\text{thz})] \cdot (\text{thz})$, $^1[\text{LnCl}_3(\text{thz})_3] \cdot \text{thz}$, $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3\text{thz}$, $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$, $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4] \cdot 0,5\text{-}2(\text{thz})$, $^3[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{thz})$, $^3[\text{AE}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$, $^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-Bipy})] \cdot 2(4,4'\text{-Bipy})$, $^1[\text{LnCl}_3(4,4'\text{-Bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$, $^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-Bipy})_4] \cdot (\text{py})$, $^3[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5\text{-}2(\text{thz})$, $^3[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5\text{-}4(\text{thz})$, $^3[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5\text{-}2(\text{py})$, $^1[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$, $^1[\text{Ln}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4] - ^1[\text{LnCl}_4(\text{bipy})]$, $^2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$, $^3[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}]$, $^3[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$, $^3[\text{Ln}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2] \cdot 2\text{ImH}$, $^3[\text{Ln}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$, $^3[\text{Ln}(\text{Im})_3]$ sowie $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_4]$ und $[\text{Bi}_{(2-x)}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(\text{pyz})_4]$ umfasst.

Wie auch bei der Verwendung der Zusammensetzung als Feuchtigkeitssensor als solchen oder bei der Verwendung der Zusammensetzung als Feuchtigkeitssensor und als Echtheitssensor können alternativ zu den vorbenannten Koordinationsverbindungen auch hier solche Koordinationsverbindungen eingesetzt werden, die als Zentralatom bzw. Zentralteilchen M anstelle von Ln auch Ionen der Elemente der 13. Gruppe des Periodensystems und/oder der Elemente der Erdalkalimetalle (AE) umfassen. Besonders bevorzugt können Koordinationsverbindungen mit Aluminium (Al), Gallium (Ga), Indium (In), Bismuth (Bi), Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Strontium (Sr) und Barium (Ba) als Zentralatom bzw. Zentralteilchen M eingesetzt werden. Der Wert des Index n liegt insbesondere zwischen $x = 0,01$ und $x = 1$.

Insgesamt kann durch die gezielte Auswahl und Kombination der Koordinationsverbindungen eine Zusammensetzung bereitgestellt werden, die dank der Erfassung des Hydrolysestatus des Produktes verlässliche Aussagen bezüglich dessen Haltbarkeit ermöglicht und sich zusätzlich zur Sicherstellung der Produktetheit eines insbesondere pharmazeutischen Produktes und - zusätzlich oder alternativ - zu dessen Schutz eignet.

Die zweite Aufgabe der Erfindung wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Packmittel, insbesondere für ein pharmazeutisches Produkt, umfassend eine Zusammensetzung zur Erfassung des Hydrolysestatus des Produktes, die zumindest eine Koordinationsverbindung der allgemeinen Formel $(M_xL_y)_n$ mit zumindest einem Koordinationszentrum M, sowie mit einer Anzahl von an dem oder jedem Koordinationszentrum koordinierten Liganden L umfasst, wobei das oder jedes Koordinationszentrum M ausgewählt ist aus einer Gruppe, die Erdalkalimetalle, Selten-Erd-Metalle und Metalle der 13. Gruppe und der 15. Gruppe des Periodensystems enthält.

Vorzugsweise ist die Zusammensetzung somit als ein Feuchtigkeitssensor eingesetzt, der im Fall einer durch Feuchtigkeit bedingten Änderung anzeigt, dass das pharmazeutische Produkt nicht mehr verwendbar ist.

Ein Packmaterial mit einer solchen Zusammensetzung bietet durch die gezielte Auswahl und/oder Kombination der in der Zusammensetzung enthaltenen Koordinationsverbindungen die Möglichkeit, aufgrund der lumineszierenden Eigenschaften der oder jeder Koordinationsverbindung sowohl die Qualität als auch die Sicherheit empfindlicher Produkte auf einfache Weise zu kontrollieren.

Die Zusammensetzung kann hierbei sowohl auf Primär-, Sekundär und Tertiärpackmittel aufgebracht sein. Tertiärpackmittel oder Behältnisse bezeichnen hierbei sogenannte „logistische“ Packmittel, wie Kartons, Paletten oder Schrumpfolien, die keinen direkten Kontakt zu einem Produkt haben. Sekundärpackmittel sind Umverpackungen, die zwar ebenfalls nicht in direktem Kontakt zu dem zu verpackenden Produkt stehen, die dennoch eine Schutz- und Kontrollfunktion übernehmen können. Primärpackmittel stehen stattdessen im direkten Produktkontakt und spielen entsprechend bei der Entwicklung pharmazeutischer Produkte eine bedeutende Rolle für die Qualität eines pharmazeutischen Produkts.

Bevorzugt ist die Zusammensetzung als ein Echtheitssensor eingesetzt. Ein Echtheitssensor erhöht die Fälschungssicherheit eines pharmazeutischen Produktes erhöht. Hierzu kann beispielsweise ein Label auf das Packmittel aufgebracht

sein, welches bei UV-Strahlung luminesziert und so die Echtheit eines verpackten Produktes anzeigt.

Weiter von Vorteil ist es, wenn die Zusammensetzung als ein Lichtschutz eingesetzt, so dass eine durch Strahlung bedingte Änderung der Formulierung eines im Packmittel aufbewahrten pharmazeutischen Produktes verhindert werden.

Die Sensortypen sind irreversibel, so dass eine falsche Detektion durch nachträgliche Trocknung ausgeschlossen ist. Dadurch wird auch eine fehlerhafte Bestimmung der Arzneimittelhaltbarkeit kann auf diese Weise durch das Packmittel vermieden werden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen für das Packmittel mit einer entsprechenden Zusammensetzung ergeben sich aus den auf die Verwendung der Zusammensetzung gerichteten Unteransprüchen. Die für die Verwendung genannten vorteilhaften Weiterbildungen können sinngemäß auf das Packmittel übertragen werden.

Im Folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand einer Zeichnung näher erläutert. Dabei zeigen:

Fig. 1 ein Emissionsspektrum des Koordinationspolymers

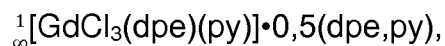


Fig. 2 ein Emissionsspektrum des Koordinationspolymers

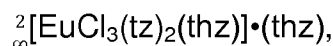
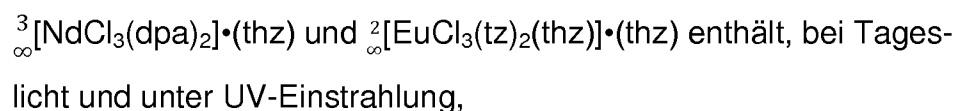


Fig. 3 ein Emissionsspektrum des Koordinationspolymers



Fig. 4 ein lumineszierendes Label, dessen Zusammensetzung



- Fig. 5 Emissionsspektren des Koordinationspolymers ${}^3[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$ unter Einfluss von Luftfeuchtigkeit
- Fig. 6 die Intensitätsabnahme der Lumineszenz des $5d \rightarrow 4f$ Übergangs des Koordinationspolymers ${}^3[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$ gemäß Fig. 5,
- Fig. 7 Emissionsspektren des Koordinationspolymers ${}^2[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{Bipy})] \cdot 2(4,4'\text{Bipy})$ unter Einfluss von Luftfeuchtigkeit,
- Fig. 8 die Intensitätsabnahme der Lumineszenz aller Übergänge des Koordinationspolymers ${}^2[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{Bipy})] \cdot 2(4,4'\text{Bipy})$ gemäß Fig. 7,
- Fig. 9 ein Anregungsspektrum des Koordinationspolymers ${}^1[\text{DyCl}_3(4,4'\text{-bipy})(\text{py})_2] \cdot \text{py}$,
- Fig. 10 ein Emissionsspektrum des Koordinationspolymers ${}^1[\text{DyCl}_3(4,4'\text{-bipy})(\text{py})_2] \cdot \text{py}$,
- Fig. 11 ein Anregungsspektrum des Koordinationspolymers ${}^2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_4] \cdot \text{py}$,
- Fig. 12 ein Emissionsspektrum des Koordinationspolymers ${}^2[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_4] \cdot \text{py}$,
- Fig. 13 ein Anregungsspektrum des Koordinationspolymers ${}^3[\text{TbCl}_3(\text{dpa})] \cdot \text{thz}$,
- Fig. 14 ein Emissionsspektrum des Koordinationspolymers ${}^3[\text{TbCl}_3(\text{dpa})] \cdot \text{thz}$,

- Fig. 15 ein Anregungsspektrum des Koordinationspolymers ${}^3_{\infty}[\text{YbCl}_3(\text{dpa})]\cdot\text{thz}$,
- Fig. 16 ein Emissionsspektrum des Koordinationspolymers ${}^3_{\infty}[\text{YbCl}_3(\text{dpa})]\cdot\text{thz}$,
- Fig. 17 ein dreidimensionales Emissionsspektrum des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 12 %,
- Fig. 18 ein zweidimensionales Emissionsspektrum des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 12 %,
- Fig. 19 die Intensitätsabnahme der Lumineszenz aller Übergänge des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 12 %,
- Fig. 20 ein dreidimensionales Emissionsspektrum des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 17 %,
- Fig. 21 die Intensitätsabnahme der Lumineszenz aller Übergänge des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 17 %,
- Fig. 22 die Intensitätsabnahme der Lumineszenz des ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergangs bei einer Luftfeuchtigkeit von 22 %,
- Fig. 23 ein dreidimensionales Emissionsspektrum des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 22 %,

- Fig. 24 ein zweidimensionales Emissionsspektrum des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 22 %,
- Fig. 25 die Intensitätsabnahme der Lumineszenz aller Übergänge des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 22 %,
- Fig. 26 ein dreidimensionales Emissionsspektrum des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 30 %,
- Fig. 27 ein zweidimensionales Emissionsspektrum des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 30 %,
- Fig. 28 die Intensitätsabnahme der Lumineszenz aller Übergänge des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 30 %,
- Fig. 29 ein dreidimensionales Emissionsspektrum des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 42 %,
- Fig. 30 ein zweidimensionales Emissionsspektrum des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 42 %,
- Fig. 31 die Intensitätsabnahme der Lumineszenz aller Übergänge des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 42 %,
- Fig. 32 ein dreidimensionales Emissionsspektrum des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 50 %,

- Fig. 33 ein zweidimensionales Emissionsspektrum des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 50 %,
- Fig. 34 die Intensitätsabnahme der Lumineszenz aller Übergänge des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 50 %,
- Fig. 35 ein dreidimensionales Emissionsspektrum des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 73 %,
- Fig. 36 ein zweidimensionales Emissionsspektrum des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 73 %,
- Fig. 37 die Intensitätsabnahme der Lumineszenz aller Übergänge des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 73 %, sowie
- Fig. 38 eine Auftragung der Halbwertszeiten der Abnahme der Lumineszenz des Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ gegen die relativen Luftfeuchtigkeiten.

Die im Folgenden anhand ihrer Spektren beschriebenen Koordinationsverbindungen können jeweils alleine oder in Kombination in einer Zusammensetzung eingesetzt werden, die auf ein Packmaterial aufgebracht oder in dieses eingebracht wird, um so pharmazeutische Formulierungen bzw. Produkte hinsichtlich ihrer Haltbarkeit und der Produktechtheit charakterisieren zu können. Hierbei sind die Zusammensetzungen nicht auf die im Folgenden benannten Koordinationsverbindungen bzw. Koordinationspolymere beschränkt.

In Fig. 1 ist ein Emissionsspektrum 1 des ein eindimensional-verknüpften Koordinationspolymers ${}^1_{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})]\cdot 0,5(\text{dpe},\text{py})$ in einer Auftragung der absoluten Intensität I_{abs} [cps] gegen die Wellenlänge λ [nm] gezeigt. Bei der Verbindung

handelt es sich um einen Teil einer Zusammensetzung als Sicherheitsmerkmal für ein pharmazeutisches Produkt fungiert und in Form einer Beschichtung auf entsprechendes Packmaterial aufgebracht oder in dieses eingebracht wird. Als Koordinationszentrum dient Gd^{3+} , an welchem die Liganden 4,4'-Dipyridyethen (dpe) und Pyridin (py) koordiniert sind.

Der gadoliniumhaltige Strang ${}^1_\infty[GdCl_3(dpe)(py)] \cdot 0,5(dpe,py)$ zeigt bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{exc} = 300$ nm eine intensive breite Emissionsbande, die sich von nahen UV-Bereich (UV-A) bis in den blauen Bereich des sichtbaren Spektrums hinein erstreckt. Die Fälschungssicherheit kann erhöht werden, da ein Teil der emittierten Strahlung unsichtbar ist.

In Fig. 2 ein Emissionsspektrum 11 des ein zweidimensionales Netzwerk ausbildenden Koordinationspolymers ${}^2_\infty[EuCl_3(tz)_2(thz)] \cdot (thz)$ in einer Auftragung der absoluten Intensität I_{abs} [cps] gegen die Wellenlänge λ [nm] gezeigt. Das auf den Eu^{3+} -Ionen und den daran koordinierten schwefelhaltigen Liganden 1,3-Thiazol (thz) und 1,2,4 Triazol (tz) aufbauende zweidimensionale Netzwerk ${}^2_\infty[EuCl_3(tz)_2(thz)] \cdot (thz)$ zeigt bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{exc} = 323$ nm eine Emission im orange-roten Bereich des sichtbaren Spektrums.

Anders als bei den Gd^{3+} -Ionen wie in Fig. 1, welche eine breite Emissionsbande besitzen, zeigt das Emissionsspektrum 11 von ${}^2_\infty[EuCl_3(tz)_2(thz)] \cdot (thz)$ ein diskontinuierliches Linienspektrum mit klar definierten Signalen, welche eine spezifische Feinaufspaltung besitzen. Auch diese Koordinationsverbindung kann als Komponente einer Zusammensetzung als Sicherheitsmerkmal für ein pharmazeutisches Produkt eingesetzt und in Form einer Beschichtung auf entsprechendes Packmaterial aufgebracht oder in dieses eingebracht werden. Aufgrund der einzelnen Übergänge in einem engen Wellenlängenbereich von 550 nm bis 700 nm ist die Fälschungssicherheit gegeben.

Fig. 3 zeigt ein Emissionsspektrum 21 des ein eindimensionales Netzwerk ausbildenden Koordinationspolymers ${}^3_\infty[NdCl_3(dpa)_2] \cdot (thz)$ in einer Auftragung der nor-

mierten Intensität I_{norm} [cps] gegen die Wellenlänge λ [nm]. In der Koordinationsverbindung ${}^3[\text{NdCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{thz})$ sind die Liganden 1,3-Thiazol (thz) und 4,4'-Dipyridylethan (dpa) an Nd^{3+} -Ionen koordiniert. Das dreidimensionale Netzwerk wandelt das bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm eingestrahlte UV-Licht in eine langwellige Emission im NIR-Bereich um. Die Koordinationsverbindung ${}^3[\text{NdCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{thz})$ dient als UV-Absorber ebenfalls der Fälschungssicherheit eines Packmittels bzw. des entsprechenden pharmazeutischen Produktes.

Fig. 4 zeigt ein lumineszierendes Label 31 bei Tageslicht (Fig. 4 I) und unter UV-Einstrahlung (Fig. 4 II). Das Label 31 ist auf ein Packmaterial 33 aufgebracht und dient als „anti counterfeiting label“. Das Label 31 wird mittels einer Maske und einer organischen Matrizie hergestellt, das bei UV Einstrahlung luminesziert und somit eine schnelle Verifizierung der Echtheit der Produkte garantiert (Abb.5). Die Fälschungssicherheit kann weiter erhöht werden, indem die Verbindung und damit die charakteristische Emission kombiniert werden; z.B. unsichtbar und sichtbar. Die Zusammensetzung des Labels 31 umfasst hierbei das ein eindimensionale Koordinationspolymer ${}^3[\text{NdCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{thz})$ und das Netzwerk ausbildende ${}^2[\text{EuCl}_3(\text{tz})_2(\text{thz})] \cdot (\text{thz})$.

In den Fig. 5 und 6 sind mehrere Emissionsspektren 41 des ein dreidimensionales Netzwerk ausbildenden Koordinationspolymers ${}^3[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$ unter Einfluss von Luftfeuchtigkeit (Fig. 5), sowie die zugehörige Intensitätsabnahme der Lumineszenz des $5d \rightarrow 4f$ Übergangs der Koordinationsverbindung ${}^3[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$ (Fig. 6) verdeutlichende Auftragung 43 gegen die Zeit gezeigt. Die Koordinationsverbindung ${}^3[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$ wird als Teil einer Zusammensetzung eingesetzt, die als Hydrolysesensor, bzw. als Feuchtigkeitssensor für ein Packmittel dient.

Anhand des Emissionsspektrums 41 in Fig. 5 ist die Änderung der Intensität der Lumineszenz bei einer Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc.}} = 366$ nm von ${}^3[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$ aufgrund von Hydrolyseprozessen in einer Auftragung der absoluten Intensität I_{abs} [cps] gegen die Wellenlänge λ [nm] über einen Zeitraum von 240 min zu sehen. Das Koordinationspolymer ${}^3[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$ zeigt bei ca. 25 % relativer Luftfeuch-

te eine Abnahme der Intensität der Lumineszenz des $5d \rightarrow 4f$ Übergangs innerhalb von 200 min bis zu einem Schwellenwert. So nimmt die Intensität der Lumineszenz von 1 Minute (Kurve 44) bis zu 100 Minuten Exposition deutlich ab (Kurve 45). Nach 200 min ist keine Änderung der Lumineszenz mehr zu verzeichnen (Kurve 46).

Ab diesem Punkt zeigt das metallorganische Grundgerüst (MOF) eine Passivierung, so dass kein Verlust der Lumineszenz mehr zu detektieren ist. Dies kann auch Fig. 6 entnommen werden, in welcher die absolute Intensität I_{abs} [cps] gegen die Zeit t [min] aufgetragen ist. Ab etwa 200 min tritt keine Änderung der Lumineszenz mehr ein, was anhand der Messkurve 47 und der Extrapolation 48 zu sehen ist. Die Passivierung ist als Schwellenwert durch die Partikelgröße einstellbar. Die Hydrolyse-Schwelle, die Hydrolyse-Geschwindigkeit und die Vollständigkeit der Hydrolyse hängen hierbei neben der Wassermenge auch von der Sensibilität des genutzten Systems ab.

Während es bei ${}^3[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$ zu einer Passivierung kommen kann, wird das System ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{Bipy})] \cdot 2(4,4'\text{Bipy})$ bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit vollständig hydrolysiert. Dies ist in den Fig. 7 und 8 gezeigt. Das ein zweidimensionales Netzwerk ausbildende Koordinationspolymer ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{Bipy})] \cdot 2(4,4'\text{Bipy})$ wird ebenfalls in einer Zusammensetzung eingesetzt, die als Feuchtigkeitssensor für ein Packmittel dient. Die Koordinationszentren sind Tb^{3+} -Ionen, an welche die Liganden 4,4'-Bipyridyl (4,4'Bipy) koordiniert sind.

In den Fig. 7 und 8 sind entsprechend ebenfalls Emissionsspektren 51 von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{Bipy})] \cdot 2(4,4'\text{Bipy})$ unter Einfluss von Luftfeuchtigkeit (Fig. 7), sowie eine die Intensitätsabnahme der Lumineszenz aller Übergänge der Koordinationsverbindung ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{Bipy})] \cdot 2(4,4'\text{Bipy})$ (Fig. 8) verdeutlichende Auftragung 53 der absoluten Intensität I_{abs} [cps] gegen die Zeit t [min] gezeigt. Das Koordinationspolymer ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{Bipy})] \cdot 2(4,4'\text{Bipy})$ wird als Feuchtigkeitssensor für ein Packmittel eingesetzt.

Man erkennt anhand des Emissionsspektrums 51, in dem die absolute Intensität I_{abs} [cps] gegen die Wellenlänge λ [nm] über einen Zeitraum von 15 min aufgetragen ist, dass bei Einwirkung einer definierten Luftfeuchtigkeit, der die Verbindung ausgesetzt wird, zügig eine vollständige Hydrolyse einsetzt. So ist nach 1 Minute noch eine hohe Lumineszenz zu beobachten (Kurve 54), die jedoch schnell deutlich abnimmt. Nach etwa 5 Minuten ist der die Intensität etwa halbiert (Kurve 55) und nach 10 Minuten ist kaum noch eine Lumineszenz zu beobachten (Kurve 56).

Dies kann auch anhand der Kurve 57 in der Auftragung 53 in Fig. 8 deutlich gezeigt werden, wo klar zu sehen ist, dass bereits nach etwa 10 Minuten Kontakt nahezu keine Lumineszenz der Koordinationsverbindung

${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{Bipy})]\cdot 2(4,4'\text{Bipy})$ mehr zu verzeichnen ist. Diese Abhängigkeit, also die schnelle Lumineszenzabnahme, eignet sich insbesondere für einen schnell ansprechenden Hydrolysesensor.

Diese Sensortypen sind irreversibel, so dass eine falsche Detektion durch nachträgliche Trocknung ausgeschlossen ist. Dadurch wird auch eine fehlerhafte Bestimmung der Arzneimittelhaltbarkeit vermieden.

In den Fig. 9 und 10 sind ein Anregungsspektrum 61 des ein eindimensionalen Koordinationspolymers ${}^1_{\infty}[\text{DyCl}_3(4,4'\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot \text{py}$ (Fig. 9), sowie ein Emissionsspektrum 63 (Fig. 10), jeweils in einer Auftragung der absoluten Intensität I_{abs} [cps] gegen die Wellenlänge λ [nm] gezeigt. Die Koordinationsverbindung ${}^1_{\infty}[\text{DyCl}_3(4,4'\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot \text{py}$ wird in einer Zusammensetzung eingesetzt, die als Absorber in den Wellenlängenbereichen 200 nm bis 330 nm, 355 nm, 365 nm sowie 375 nm bis 400 nm einen Lichtschutz von in einem Packmittel verwahrten pharmazeutischen Produkt darstellt.

Der Strang ${}^1_{\infty}[\text{DyCl}_3(4,4'\text{-bipy})(\text{py})_2]\cdot \text{py}$ zeigt im Anregungsspektrum 61 bei einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{\text{em}} = 576$ nm eine intensitätsabhängige Absorption über den gesamten UV-A-Bereich bis in den kurzwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums, wobei im Bereich von 200 nm bis 400 nm starke Absorptionen zu be-

obachten sind (Fig. 9). Die Abgabe der absorbierten Strahlung erfolgt teilweise als Licht, wie im Emissionsspektrum 63 in Fig. 10 gezeigt, im langwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums mit vier definierten Übergängen in einem Bereich zwischen etwa 450 nm und 800 nm („Downshifting“ der Energie).

Die Fig. 11 und 12 zeigen ein Anregungsspektrum 71 des ein zweidimensionales Netzwerk ausbildenden Koordinationspolymers ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_4]\cdot\text{py}$ (Fig. 11), sowie ein Emissionsspektrum 73 (Fig. 12), jeweils in einer Auftragung der absoluten Intensität I_{abs} [cps] gegen die Wellenlänge λ [nm]. Das Koordinationspolymer ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_4]\cdot\text{py}$ zeigt im Anregungsspektrum 71 eine breite Absorptionsbande im Bereich von etwa 270 nm bis 315 nm und deckt damit einen wesentlichen Bereich der hochenergetischen UV-B-Strahlung ab und wandelt diese in weniger energetische nahe UV-Strahlung sowie blaue Lumineszenz um.

Das Anregungsspektrum 71 von ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_4]\cdot\text{py}$ zeigt eine breite Absorption im UV-B-Bereich, wobei der beste Lichtschutz für maximale Absorption im Bereich von etwa 270 nm bis 315 nm erreicht wird. Das absorbierte Licht wird bathochrom verschoben im Bereich zwischen 330 nm und 480 nm re-emittiert, wie das Emissionsspektrum 73 zeigt. Erneut kommen Energiekonversion (Down-Shift) und geringe Aufheizung durch Eigenemission zum Tragen.

Fig. 13 zeigt ein Anregungsspektrum 81 des ein dreidimensionales Netzwerk ausbildenden Koordinationspolymers ${}^3_{\infty}[\text{TbCl}_3(\text{dpa})]\cdot\text{thz}$ in einer Auftragung der absoluten Intensität I_{abs} [cps] gegen die Wellenlänge λ [nm]. Fig. 14 zeigt ein Emissionsspektrum 83 von ${}^3_{\infty}[\text{TbCl}_3(\text{dpa})]\cdot\text{thz}$, ebenfalls in einer Auftragung der absoluten Intensität I_{abs} [cps] gegen die Wellenlänge λ [nm]. In der Koordinationsverbindung ${}^3_{\infty}[\text{TbCl}_3(\text{dpa})]\cdot\text{thz}$ sind die Liganden 1,3-Thiazol (thz) und 4,4'-Dipyridylethan (dpa) an Tb^{3+} -Ionen koordiniert. Das Anregungsspektrum 81 zeigt eine breite Absorption im Bereich von 260 nm bis 390 nm, wobei das Absorptionsmaximum der Liganden bei 280 nm und die Absorptionsmaxima der Tb^{3+} -Ionen zwischen 355 nm und 385 nm liegen. Das Emissionsspektrum 83 ist ein Linienspektrum und

zeigt die charakteristischen, scharfen Übergänge für Tb^{3+} im Bereich von 475 nm bis 675 nm und damit erneut einen deutlichen „Downshift“.

Den größten „Downshift“ der Energie zeigt das dreidimensionale Netzwerk des Koordinationspolymers ${}^3_{\infty}[\text{YbCl}_3(\text{dpa})]\cdot\text{thz}$. Dieses Koordinationspolymer eignet sich ebenfalls gut als Feuchtigkeitssensor, UV-Absorber und Echtheitsmerkmal für ein Packmittel. Fig. 15 zeigt hierzu ein Anregungsspektrum 91 von ${}^3_{\infty}[\text{YbCl}_3(\text{dpa})]\cdot\text{thz}$ und Fig. 16 ein Emissionsspektrum 93, jeweils in einer Auftragung der normierten Intensität I_{norm} [cps] gegen die Wellenlänge λ [nm]. Das Anregungsspektrum 91 von ${}^3_{\infty}[\text{YbCl}_3(\text{dpa})]\cdot\text{thz}$ (links) zeigt eine Absorption im kurzwelligen Bereich der UV-Strahlung zwischen 250-300nm. Das Emissionsspektrum 93 zeigt eine breitbandige Emission im NIR-Bereich von 950 nm bis 1050 nm, womit ein Gesamtshift der Energie von 700 nm erreicht wird.

Der Einfluss verschiedener Feuchtegrade auf die Lumineszenz, also zur Ermittlung des Hydrolysestatus, wurde anhand der Koordinationsverbindung ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ untersucht. ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ ist ein Koordinationspolymer, welches ein zweidimensionales Netzwerk ausbildet. Hierzu wurde die Koordinationsverbindung definierten Luftfeuchtigkeiten im Bereich zwischen 12 % und 73 % ausgesetzt. Hierbei tritt je nach Höhe der Luftfeuchtigkeit ein hydrolyse-induzierter Verlust der Lumineszenz ein. Im Folgenden werden die Ergebnisse detailliert erläutert.

${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ wurde Luftfeuchtigkeiten von 12 % (Fig. 17 bis 19.), 17% (Fig. 20 bis 22), 22% (Fig. 23 bis 25), 30% (Fig. 26 bis 28), 42% (Fig. 29 bis 31), 50% (Fig. 32 bis 34) und 73 % (Fig. 35 bis 37) ausgesetzt. Diese Luftfeuchten wurden mittels gesättigten Salzlösungen (12 % Luftfeuchtigkeit: LiCl-Lösung, 17 % Luftfeuchtigkeit: CaBr_2 -Lösung, 22 % Luftfeuchtigkeit: Kalium-Acetat-Lösung, 30 % Luftfeuchtigkeit: KF-Lösung, 42 % Luftfeuchtigkeit: Kalium-Carbonat-Lösung, 50 % Luftfeuchtigkeit: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 73 % Luftfeuchtigkeit: NaCl-Lösung) eingestellt und können als quantitative Standardisierung verwendet werden.

Anhand der Fig. 17 bis 19 ist zu erkennen, dass bei einer Luftfeuchtigkeit von < 12% keine Hydrolyse stattfindet. Dies lässt sich sowohl aus dem dreidimensionalen Emissionsspektrum 101 gemäß Fig. 17 als auch aus dem zweidimensionalen Emissionsspektrum 103 gemäß Fig. 18 entnehmen. Beide Spektren 101, 103 zeigen, dass bei einer Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc.}} = 300 \text{ nm}$ über einen Zeitraum von ca. 85 min. keine Lumineszenzänderung aufgrund von Hydrolyseprozessen zu erfassen ist. Die Intensität der Emission der einzelnen Übergänge (Peak 105: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$, Peak 107: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$, Peak 109: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$, Peak 111: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$) ändert sich mit zunehmender Zeit nicht.

Dieses Ergebnis wird auch durch die Auftragung 121 verdeutlicht. Hier ist die Intensität gegen die Zeit für die einzelnen Übergänge aufgetragen. Auch anhand dieser Auftragung 121 erkennt man die konstante Lumineszenz mit fortschreitender Zeit.

Wird die Luftfeuchtigkeit auf 17 % erhöht (Fig. 20 bis 22), kommt es über einen Zeitraum von ca. 85 min zu einem Lumineszenzverlust von ca. 25 % der Intensität, welcher sich sowohl aus dem dreidimensionalen Emissionsspektrum 131 gemäß Fig. 20, als auch aus der Auftragung 141 der Intensität gegen die Zeit für die einzelnen Übergänge (Peak 133: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$, Peak 135, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$, Peak 137: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$, Peak 139: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$) gemäß Fig. 21 entnehmen lässt.

Der Lumineszenzverlust der einzelnen Übergänge lässt sich hierbei linear beschreiben. Eine entsprechende Auftragung 151 zeigt Fig. 22. Eine Extrapolation (Linie 153) des Lumineszenzverlustes des $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Übergangs (Kurve 155) ermittelt aus Peak 135 gemäß Fig. 20 und 21) führt zu einer Halbwertszeit, also zu einem Verlust der Hälfte der anfänglich gemessenen Lumineszenzintensität - von ca. 160 min.

Bei einer Luftfeuchtigkeit von 22 % (Fig. 23 bis 25) kommt es bereits nach deutlich kürzerer Zeit zu einem größeren Lumineszenzverlust. Dieser liegt nach ca. 27 min bereits bei ca. 50 %. Dies lässt sich sowohl aus dem dreidimensionalen Emissionsspektrum 161 gemäß Fig. 23 als auch aus dem zweidimensionalen Emissions-

spektrum 171 gemäß Fig. 24 entnehmen. Mit fortschreitender Zeit nimmt die Lumineszenz ab, der Verlust also entsprechend zu. So liegt der Wert der absoluten Intensität zum Zeitpunkt $t = 0$ min bei etwa 4500 cps (Kurve 173), nach einer Zeit von ca 85 min. ist er auch etwa 700 gesunken (Kurve 175).

Auch hier lässt sich der Lumineszenzverlust der einzelnen Übergänge (Peak 163: $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$, Peak 165, $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$, Peak 167: $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$, Peak 169: $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) mittels einer exponentiellen Funktion beschreiben. Dies ist in Fig. 25 zu sehen, wo die Intensität gegen die Zeit für die einzelnen Übergänge aufgetragen ist. Auch anhand dieser Auftragung 181 erkennt man die abnehmende Lumineszenz mit fortschreitender Zeit.

Die Fig. 26 bis 28 zeigen die Diagramme 191, 201, 211 für ${}^\infty[Tb_2Cl_6(Bipy)_3] \cdot 2Bipy$ bei einer Luftfeuchtigkeit von 30 %. Es kommt über einen Zeitraum von ca. 9 min zu einem Lumineszenz Verlust von ca. 50 % welcher deutlich in der dreidimensionalen Darstellung (Auftragung 191), sowie der zweidimensionalen Darstellung (Auftragung 201) anhand der dort gezeigten Übergänge (Peak 193: $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$, Peak 195, $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$, Peak 197: $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$, Peak 199: $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) sichtbar wird.

Mit fortschreitender Zeit ist ein deutlicher Lumineszenzverlust zu verzeichnen. Der Wert der absoluten Intensität des Übergangs $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ zum Zeitpunkt $t = 0$ min liegt gemäß Auftragung 201 bei etwa 4500 cps (Kurve 203), nach einer Zeit von ca 30 min. liegt er bei nahezu 0 (Kurve 205). Der Lumineszenzverlust der einzelnen Übergänge lässt sich auch hier mittels einer exponentiellen Funktion beschreiben. Dies ist anhand der Auftragung 211 gemäß Fig. 28 zu erkennen, in welcher der Lumineszenzverlust des Übergangs $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ gegen die Zeit (Kurve 213), sowie eine entsprechende exponentielle Anpassung (Kurve 215) gezeigt ist.

Bei einer Luftfeuchtigkeit von 42 % kommt es zu einem noch schnelleren Lumineszenzverlust von ca. 50 % der anfänglichen Intensität. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Fig. 29 bis 31 gezeigt. Anhand des dreidimensionalen Emissionsspektrums 221 gemäß Fig. 29, als auch anhand des zweidimensionalen Emissionsspektrums 231 gemäß Fig. 30 ist dies deutlich entnehmen. Die

Übergänge (Peak 223: $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$, Peak 225, $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$, Peak 227: $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$, Peak 229: $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) beider Spektren 221, 231 zeigen, dass bei einer Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc.}} = 300 \text{ nm}$ der Anfangswert der Lumineszenz bei 17000 cps liegt (Kurve 233). Bereits nach einer Zeit von 10 Min. ist der Wert der Lumineszenz nahezu 0 (Kurve 235).

Der Verlust der einzelnen Übergänge lässt sich, wie in Auftragsung 241 gemäß Fig. 31 gezeigt, ebenfalls mittels einer exponentiellen Funktion (Kurve 243) beschreiben. Aufgetragen ist hier die Lumineszenzabnahme des $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ -Übergangs (Kurve 245).

Bei einer Luftfeuchtigkeit von 50 % (Fig. 32 bis 34) kommt es über einen Zeitraum von ca. 5 min zu einem Intensitätsverlust von ca. 50 %, welcher ebenfalls anhand des dreidimensionalen Emissionsspektrums 251 gemäß Fig. 32, als auch anhand des zweidimensionalen Emissionsspektrums 261 gemäß Fig. 33 sichtbar wird. Der Verlust der einzelnen Übergänge (Peak 253: $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$, Peak 255, $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$, Peak 257: $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$, Peak 259: $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) lässt sich mittels eines linearen Fits. Dies ist der Auftragsung 271 zu entnehmen, in welcher der Lumineszenzverlust des $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ -Übergangs (Kurve 273) linear angepasst ist (Kurve 275). Hierdurch werden die Untersuchungen mit 42% relativer Luftfeuchte gemäß den Fig. 29 bis 31 bestätigt.

Bei einer Luftfeuchtigkeit von 73 % (Fig. 35 bis 37) kommt es ebenfalls über einen Zeitraum von ca. 5 min zu einem Lumineszenz Verlust von ca. 50 %. Auch hierzu sind ein dreidimensionales Emissionsspektrums 281 (Fig. 35) und ein zweidimensionales Emissionsspektrums 291 (Fig. 36) gezeigt. Auch hier lässt sich der Lumineszenzverlust der einzelnen Übergänge (Peak 283: $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$, Peak 285, $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$, Peak 287: $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$, Peak 289: $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) mittels einer linearen Anpassung beschreiben.

Diese ist anhand der Auftragsung 301 in Fig. 37 zu sehen, wo die Intensität gegen die Zeit für den $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang (Kurve 303) aufgetragen ist. Auch hier erkennt man die abnehmende Lumineszenz mit fortschreitender Zeit, die sich linear

anpassen lässt (Kurve 305). Es zeigt sich also, dass höhere Luftfeuchten bei diesem Sensor, also bei der Koordinationsverbindung ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ zum selben Ergebnis führen, also keinen weiteren Einfluss auf die Lumineszenz haben.

Insgesamt konnte somit anhand der detaillierten Untersuchung der Lumineszenz der Koordinationsverbindung ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ gezeigt werden, dass diese im Bereich von 12 % Luftfeuchtigkeit über einen längeren Zeitraum stabil ist. Bei Erhöhung der Luftfeuchtigkeit verringert sich die Lumineszenz. So tritt bereits bei 17 % ein langsamer linear verlaufender Verlust der Lumineszenz eintritt 22 % ein schneller exponentiell verlaufender Verlust der Lumineszenz eintritt, jedoch „Restintensität“ verbleibt. Ab 30% ein rasant verlaufender Verlust der Lumineszenz tritt ein, der zum völligen Verlust der Luminezenzeigenschaft führt. Diese Abläufe lassen sich zum Teil exponentiell (30 % und 42 %), sowie linear (50 % und 73 %) beschreiben.

Die Halbwertszeit der Lumineszenz der Koordinationsverbindung ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ nimmt mit steigenden Luftfeuchten bis zu einem Punkt, bei dem eine weitere Erhöhung der Luftfeuchte keine weitere Beschleunigung mehr ergibt, ab. Aufgrund des Messablaufes und des Zeitbedarfs einer Spektrenaufnahme ist eine sekundengenaue Bestimmung der Halbwertszeit erschwert. Die einzelnen Werte der Halbwertszeiten, also die jeweilige Zeit bis zum Verlust von 50 % der Anfangsintensität der Lumineszenz, sind in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Halbwertszeiten der Lumineszenz für die Koordinationsverbindung ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$

Relative Luftfeuchte [%]	8	10	12	17	22	30	42	50	73
Halbwertszeit Lumineszenz [min]	-	-	-	160	27	9	5	5	5

In Fig. 38 ist hierzu eine Auftragung 311 der Halbwertszeiten gegen die relativen Luftfeuchtigkeiten gezeigt. Anhand dieser Auftragung bzw. des Verlaufes der Kurve 313 ist zu erkennen, dass die Detektionsschwelle der Koordinationsverbindung im Bereich der Luftfeuchtigkeit zwischen 17 % und 30 % liegt. Unterhalb einer Luftfeuchtigkeit von 17 % findet keine oder lediglich eine kaum detektierbare Hydrolyse statt. Oberhalb einer Luftfeuchtigkeit von 30 % findet eine sehr schnelle Hydrolyse statt. Die Halbwertszeit der Lumineszenz liegt hier bei 5 min.

Bezugszeichenliste

- 1 Emissionsspektrum von ${}^1_{\infty}[\text{GdCl}_3(\text{dpe})(\text{py})] \cdot 0,5(\text{dpe}, \text{py})$
- 11 Emissionsspektrum von ${}^2_{\infty}[\text{EuCl}_3(\text{tz})_2(\text{thz})] \cdot (\text{thz})$
- 21 Emissionsspektrum von ${}^3_{\infty}[\text{NdCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{thz})$
- 31 Label
- 33 Packmittel
- 41 Emissionsspektrum von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{Im})_2]$
- 43 Auftragung
- 44 Lumineszenz von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{Im})_2]$ nach 1 Minute
- 45 Lumineszenz von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{Im})_2]$ nach 100 Minuten
- 46 Lumineszenz von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{Im})_2]$ nach 200 Minute
- 47 zeitliche Änderung der Lumineszenz von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{Im})_2]$
- 48 Extrapolation
- 51 Emissionsspektrum von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{Bipy})] \cdot 2(4,4'\text{Bipy})$
- 53 Auftragung
- 54 Lumineszenz von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{Bipy})] \cdot 2(4,4'\text{Bipy})$ nach 1 Minute
- 55 Lumineszenz von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{Bipy})] \cdot 2(4,4'\text{Bipy})$ nach 5 Minuten
- 56 Lumineszenz von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{Bipy})] \cdot 2(4,4'\text{Bipy})$ nach 15 Minuten
- 57 zeitliche Änderung der Lumineszenz von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{Bipy})] \cdot 2(4,4'\text{Bipy})$
- 61 Anregungsspektrum von ${}^1_{\infty}[\text{DyCl}_3(4,4'\text{-bipy})(\text{py})_2] \cdot \text{py}$
- 63 Emissionsspektrum von ${}^1_{\infty}[\text{DyCl}_3(4,4'\text{-bipy})(\text{py})_2] \cdot \text{py}$,
- 71 Anregungsspektrum von ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_4] \cdot \text{py}$
- 73 Emissionsspektrum von ${}^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_4] \cdot \text{py}$
- 81 Anregungsspektrum von ${}^3_{\infty}[\text{TbCl}_3(\text{dpa})] \cdot \text{thz}$
- 83 Emissionsspektrum von ${}^3_{\infty}[\text{TbCl}_3(\text{dpa})] \cdot \text{thz}$
- 91 Anregungsspektrum von ${}^3_{\infty}[\text{YbCl}_3(\text{dpa})] \cdot \text{thz}$
- 93 Emissionsspektrum von ${}^3_{\infty}[\text{YbCl}_3(\text{dpa})] \cdot \text{thz}$
- 101 dreidimensionales Emissionsspektrum von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ bei 12 % Luftfeuchtigkeit

- 103 zweidimensionales Emissionsspektrum von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei 12 % Luftfeuchtigkeit
- 105 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergangs bei 12 % Luftfeuchtigkeit
- 107 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergangs bei 12 % Luftfeuchtigkeit
- 109 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs bei 12 % Luftfeuchtigkeit
- 111 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ -Übergangs bei 12 % Luftfeuchtigkeit
- 121 Auftragung der Intensität gegen die Zeit für die einzelnen Übergänge
- 131 dreidimensionales Emissionsspektrum von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei 17 % Luftfeuchtigkeit
- 133 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergangs bei 17 % Luftfeuchtigkeit
- 135 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergangs bei 17 % Luftfeuchtigkeit
- 137 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs bei 17 % Luftfeuchtigkeit
- 139 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ -Übergangs bei 17 % Luftfeuchtigkeit
- 141 Auftragung der Intensität gegen die Zeit für die einzelnen Übergänge
- 151 Auftragung der Intensität gegen die Zeit für den ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang
- 153 Kurve
- 155 Linearer Fit
- 161 dreidimensionales Emissionsspektrum von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei 22 % Luftfeuchtigkeit
- 163 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergangs bei 22 % Luftfeuchtigkeit
- 165 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergangs bei 22 % Luftfeuchtigkeit
- 167 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs bei 22 % Luftfeuchtigkeit
- 169 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ -Übergangs bei 22 % Luftfeuchtigkeit,
- 171 zweidimensionales Emissionsspektrum von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei 12 % Luftfeuchtigkeit,
- 173 absolute Intensität zum Zeitpunkt $t = 0$ min des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergangs
- 175 absolute Intensität zum Zeitpunkt $t = 85$ min des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergangs
- 181 Auftragung der Intensität gegen die Zeit für die einzelnen Übergänge
- 191 dreidimensionales Emissionsspektrum von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei 30 % Luftfeuchtigkeit
- 193 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergangs bei 30 % Luftfeuchtigkeit
- 195 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergangs bei 30 % Luftfeuchtigkeit

- 197 Peak des $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs bei 30 % Luftfeuchtigkeit
- 199 Peak des $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ -Übergangs bei 30 % Luftfeuchtigkeit,
- 201 zweidimensionales Emissionsspektrum von $^2_{\infty}[Tb_2Cl_6(Bipy)_3] \cdot 2Bipy$ bei 30 % Luftfeuchtigkeit,
- 203 absolute Intensität zum Zeitpunkt $t = 0$ min des $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ -Übergangs
- 205 absolute Intensität zum Zeitpunkt $t = 30$ min des $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ -Übergangs
- 211 Auftragung der Intensität gegen die Zeit für den $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang
- 213 Kurve
- 215 Exponentielle Anpassung
- 221 dreidimensionales Emissionsspektrum von $^2_{\infty}[Tb_2Cl_6(Bipy)_3] \cdot 2Bipy$ bei 42 % Luftfeuchtigkeit
- 223 Peak des $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs bei 42 % Luftfeuchtigkeit
- 225 Peak des $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ -Übergangs bei 42 % Luftfeuchtigkeit
- 227 Peak des $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs bei 42 % Luftfeuchtigkeit
- 229 Peak des $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ -Übergangs bei 42 % Luftfeuchtigkeit,
- 231 zweidimensionales Emissionsspektrum von $^2_{\infty}[Tb_2Cl_6(Bipy)_3] \cdot 2Bipy$ bei 42 % Luftfeuchtigkeit,
- 233 absolute Intensität zum Zeitpunkt $t = 0$ min des $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ -Übergangs
- 235 absolute Intensität zum Zeitpunkt $t = 10$ min des $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ -Übergangs
- 241 Auftragung der Intensität gegen die Zeit für den $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang
- 243 Kurve
- 245 Exponentielle Anpassung
- 251 dreidimensionales Emissionsspektrum von $^2_{\infty}[Tb_2Cl_6(Bipy)_3] \cdot 2Bipy$ bei 50 % Luftfeuchtigkeit
- 253 Peak des $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs bei 50 % Luftfeuchtigkeit
- 255 Peak des $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ -Übergangs bei 50 % Luftfeuchtigkeit
- 257 Peak des $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs bei 50 % Luftfeuchtigkeit
- 259 Peak des $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ -Übergangs bei 50 % Luftfeuchtigkeit,
- 261 zweidimensionales Emissionsspektrum von $^2_{\infty}[Tb_2Cl_6(Bipy)_3] \cdot 2Bipy$ bei 50 % Luftfeuchtigkeit,
- 271 Auftragung der Intensität gegen die Zeit für den $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang
- 273 Kurve

- 275 Linearer Fit
- 281 dreidimensionales Emissionsspektrum von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei 73 %
Luftfeuchtigkeit
- 283 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergangs bei 73 % Luftfeuchtigkeit
- 285 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergangs bei 73 % Luftfeuchtigkeit
- 287 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs bei 73 % Luftfeuchtigkeit
- 289 Peak des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ -Übergangs bei 73 % Luftfeuchtigkeit,
- 291 zweidimensionales Emissionsspektrum von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ bei 73 %
Luftfeuchtigkeit,
- 301 Auftragung der Intensität gegen die Zeit für den ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang
- 303 Kurve
- 305 Linearer Fit
- 311 Auftragung 311 der Halbwertszeiten gegen die relativen Luftfeuchtigkeiten
- 313 Kurve

Patentansprüche

1. Verwendung einer Zusammensetzung für ein Packmittel (33), insbesondere für ein Packmittel (33) eines pharmazeutischen Produktes, wobei die Zusammensetzung zur Erfassung des Hydrolysestatus des Produktes eine lumineszierende Koordinationsverbindung der allgemeinen Formel $(M_xL_y)_n$ mit zumindest einem Koordinationszentrum M, sowie mit einer Anzahl von an dem oder jedem Koordinationszentrum M koordinierten Liganden L umfasst, und wobei das oder jedes Koordinationszentrum M ausgewählt ist aus einer Gruppe, die Erdalkalimetalle, Seltene-Erd-Metalle und Metalle der 13. Gruppe und der 15. Gruppe des Periodensystems enthält.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung als ein Feuchtigkeitssensor eingesetzt wird.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei als Koordinationsverbindung ein Koordinationspolymer umfasst ist.
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Koordinationsverbindungen eine mehrdimensionale Struktur, insbesondere ein mehrdimensionales Netzwerk oder eine strangartige Verknüpfung, ausbilden.
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Koordinationszentren der Koordinationsverbindungen über verbrückende Liganden L koordiniert sind.

6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das oder jedes Koordinationszentrum M einer Koordinationsverbindung ausgewählt ist aus einer Gruppe, die Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Strontium (Sr), Barium (Ba), Scandium (Sc), Yttrium (Y), Lanthan (La), Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb), Lutetium (Lu), Aluminium (Al), Gallium (Ga), Indium (In) und Bismuth (Bi) enthält.
7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Liganden L ausgewählt sind aus einer Gruppe, die 1H-Pyrrol (PyrH), 1H-Imidazol (ImH), 1H-Pyrazol (PzH), 1H-1,2,3-Triazol (tz*H), 1 H-1,2,4-Triazol (TzH), Thiazol (thz), Azol 1H*, Pyridin, 4,4'-Bipyridin (bipy), 4,4'-Dipyridylethan (dpa), 4,4'-Dipyridylethen (dpe), 4,4'-Dipyridylethin (dpi) Pyrazin (Pyz), 1H-Benzotriazol (Btz), Benzimidazol (BlmH), *trans*-1-(2-Pyridyl)-2-(4-pyridyl)ethylen (tppe), 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol (amt), 2-Mercaptobenzimidazol (Mbim), 4,4':2',2'':4'',4'''-Quaterpyridin (qtpy), Pyridazin (pyd), 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-bipyrazol (Me₄BpzH), Pyren-2,7-dicarboxysäure (PDC), 1,2,3-Triazolopyridin (Tzpy), 1,3-Benzodinitril (1,3-PhCN), und 1,4-Benzodinitril (1,4-PhCN) enthält.
8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung eine Koordinationsverbindung umfasst, die ausgewählt ist aus einer Gruppe, die $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{py})] \cdot 0,5-2(\text{dpe.py})$, $\frac{2}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_3(\text{py})_2] \cdot \text{dpe}$, $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4] \cdot \text{dpe}$, $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2] \cdot \text{thz}$, $\frac{2}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{tz})_2(\text{thz})] \cdot (\text{thz})$, $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{thz})_3] \cdot \text{thz}$, $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8] \cdot 3\text{thz}$, $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{thz})_8]$, $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4] \cdot 0,5-2(\text{thz})$, $\frac{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})_2] \cdot (\text{thz})$, $\frac{3}{\infty}[\text{AE}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$, $\frac{2}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-Bipy})] \cdot 2(4,4'\text{-Bipy})$, $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(4,4'\text{-Bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$, $\frac{2}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-Bipy})_4] \cdot (\text{py})$, $\frac{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5-2(\text{thz})$, $\frac{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5-4(\text{thz})$, $\frac{3}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{dpa})] \cdot 0,5-2(\text{py})$, $\frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_3(\text{bipy})(\text{py})_2] \cdot (\text{py})$, $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_5(\text{bipy})_2(\text{py})_4] - \frac{1}{\infty}[\text{LnCl}_4(\text{bipy})]$, $\frac{2}{\infty}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_5] \cdot 4(\text{bipy})$),

${}^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}]$, ${}^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$, ${}^3_{\infty}[\text{Ln}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2] \cdot 2\text{ImH}$,
 ${}^3_{\infty}[\text{Ln}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1.5}] \cdot 0.5\text{ImH}$, ${}^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Im})_3]$ sowie $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_4]$ und $[\text{Bi}_{(2-x)}\text{Ln}_x\text{Cl}_6(\text{pyz})_4]$ enthält.

9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Packmittel (33) mit der Zusammensetzung beschichtet ist.
10. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung als ein Echtheitssensor eingesetzt wird.
11. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung als ein Lichtschutz eingesetzt wird.
12. Packmittel (33), insbesondere für ein pharmazeutisches Produkt, umfassend eine Zusammensetzung zur Erfassung des Hydrolysestatus des Produktes, die zumindest eine Koordinationsverbindung der allgemeinen Formel $(\text{M}_x\text{L}_y)_n$ mit zumindest einem Koordinationszentrum M, sowie mit einer Anzahl von an dem oder jedem Koordinationszentrum koordinierten Liganden L umfasst, wobei das oder jedes Koordinationszentrum M ausgewählt ist aus einer Gruppe, die Erdalkalimetalle, Seltene-Erd-Metalle, und Metalle der 13. Gruppe und der 15. Gruppe des Periodensystems enthält.
13. Packmittel (33) nach Anspruch 12, wobei die Zusammensetzung als ein Feuchtigkeitssensor eingesetzt ist.
14. Packmittel (33) nach Anspruch 12 oder 13, wobei die Zusammensetzung als ein Echtheitssensor eingesetzt ist.
15. Packmittel (33) nach einem der Ansprüche 12 bis 14, wobei die Zusammensetzung als ein Lichtschutz eingesetzt ist.

1/19

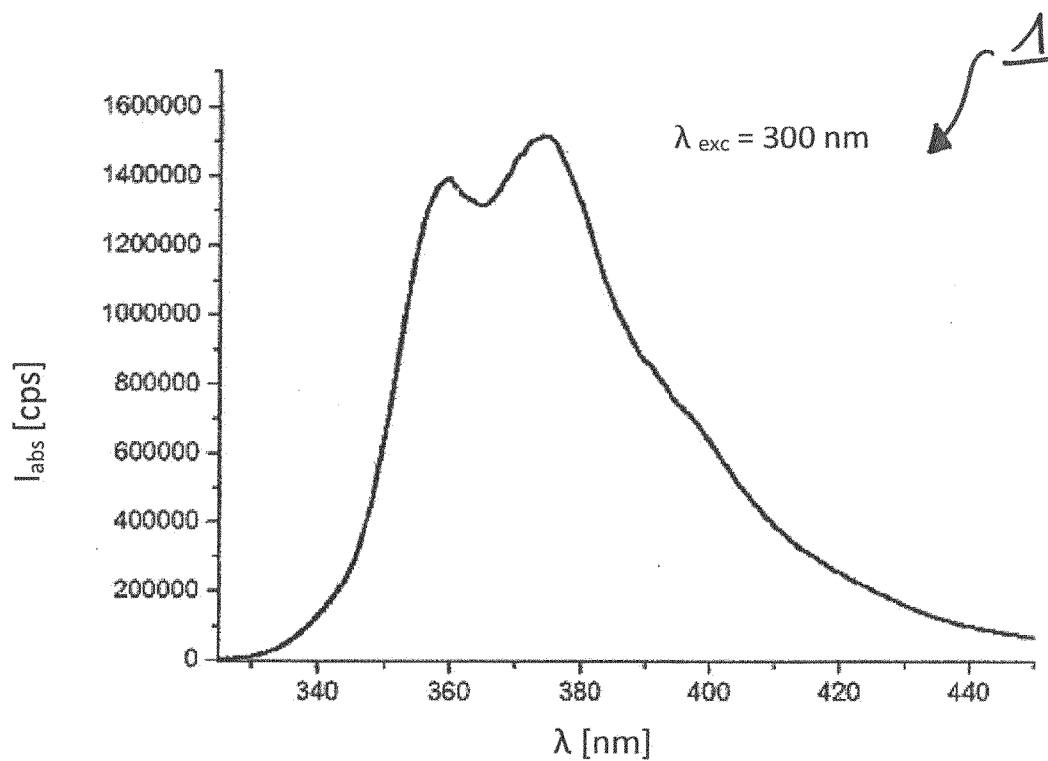


Fig. 1

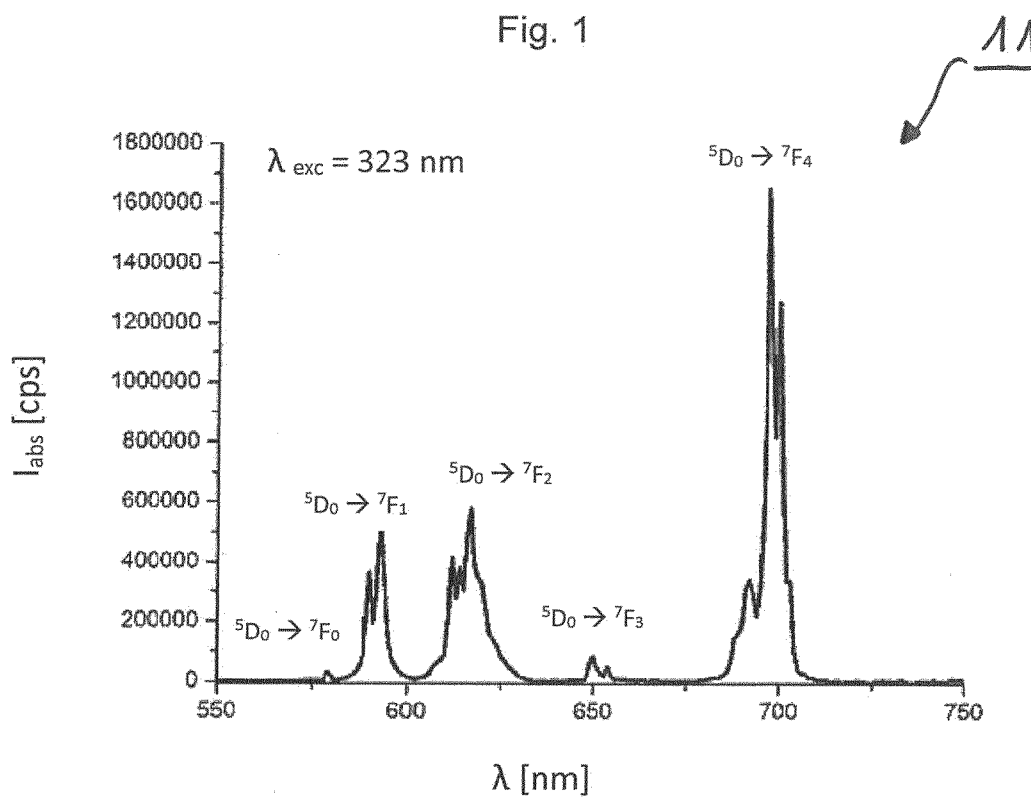


Fig. 2

2/19

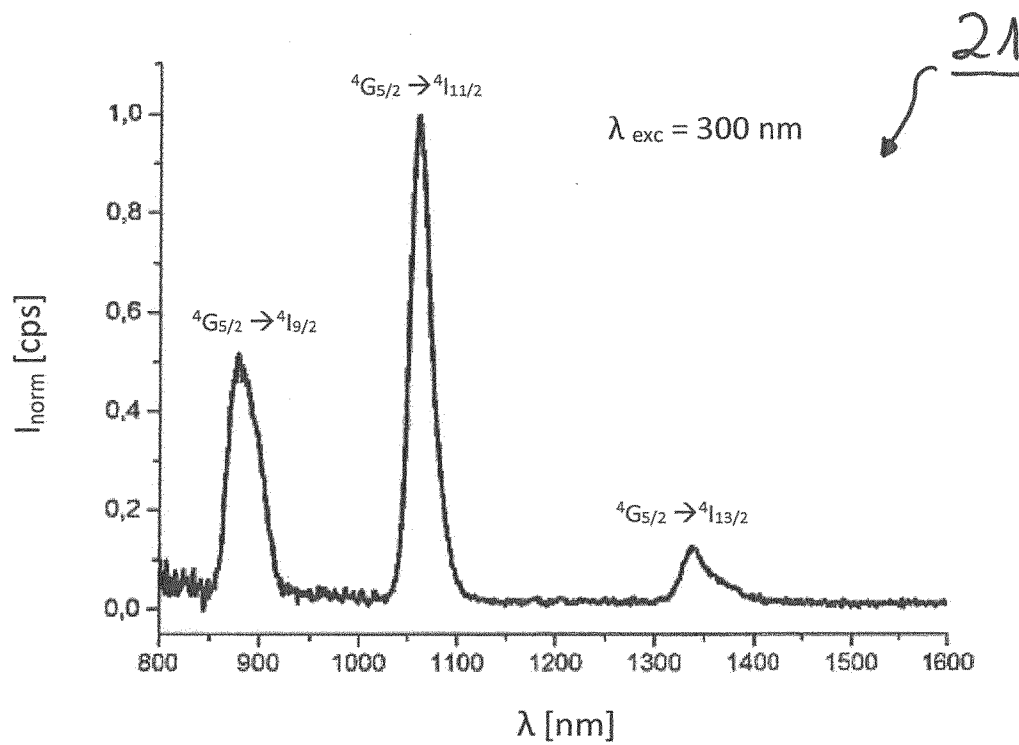


Fig. 3

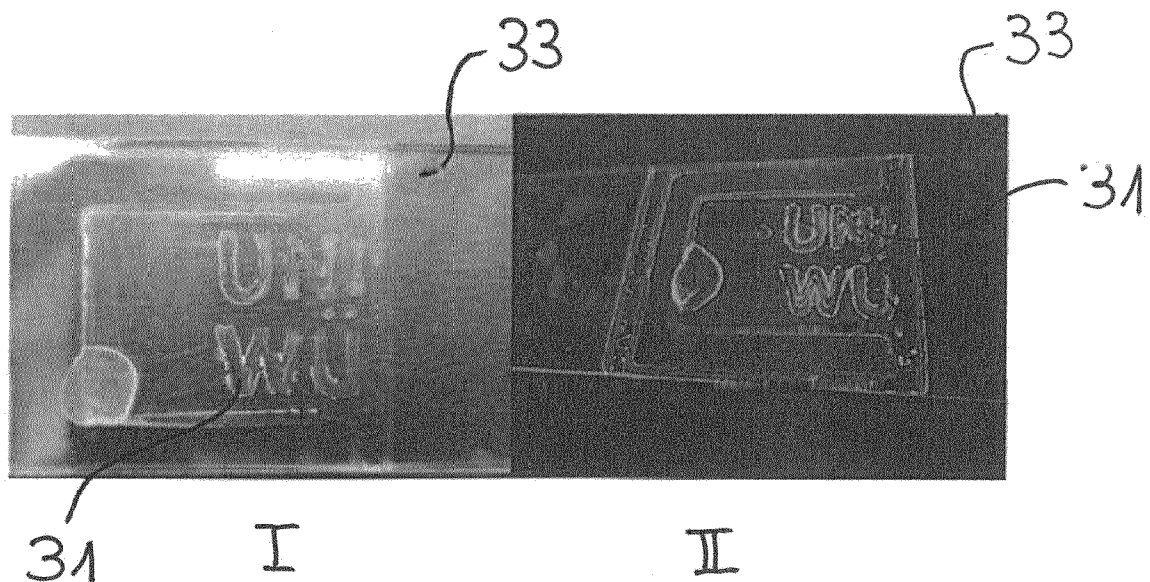


Fig.4

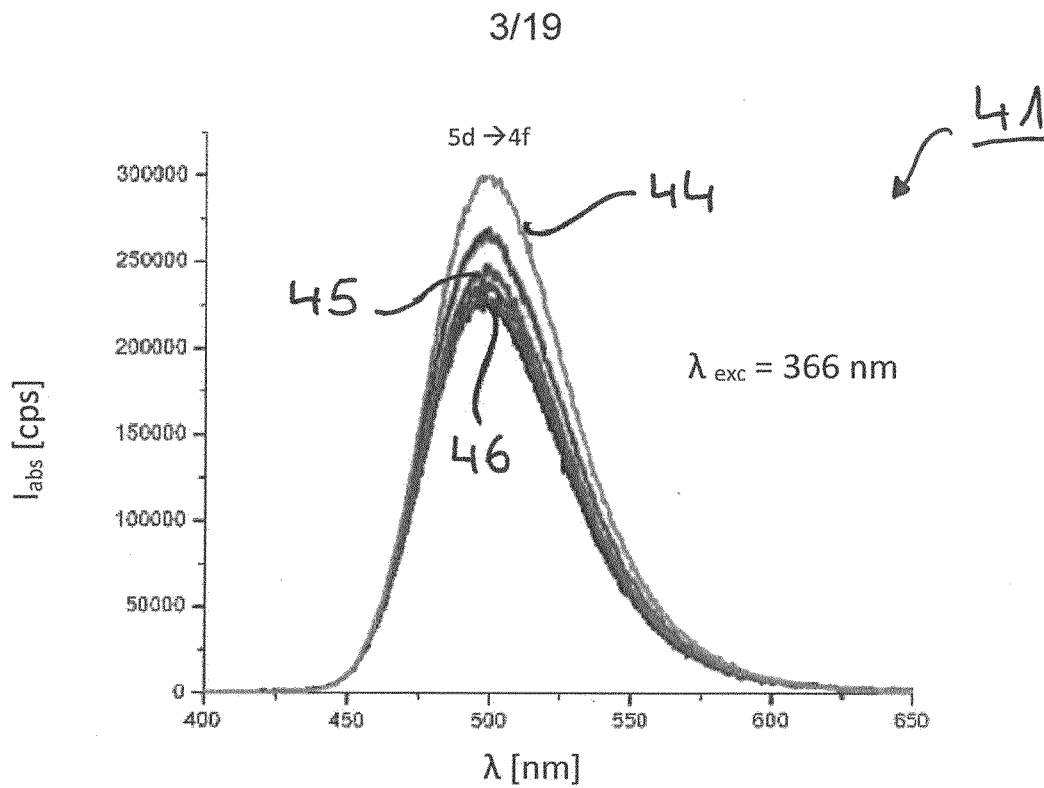


Fig. 5

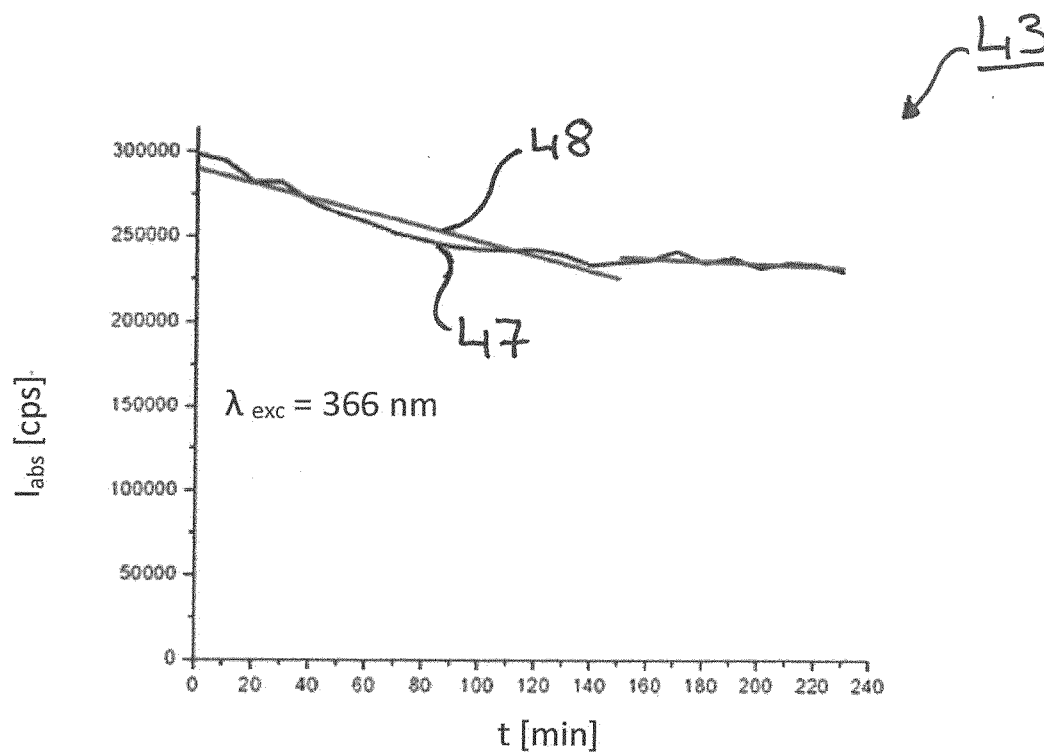


Fig. 6

4/19

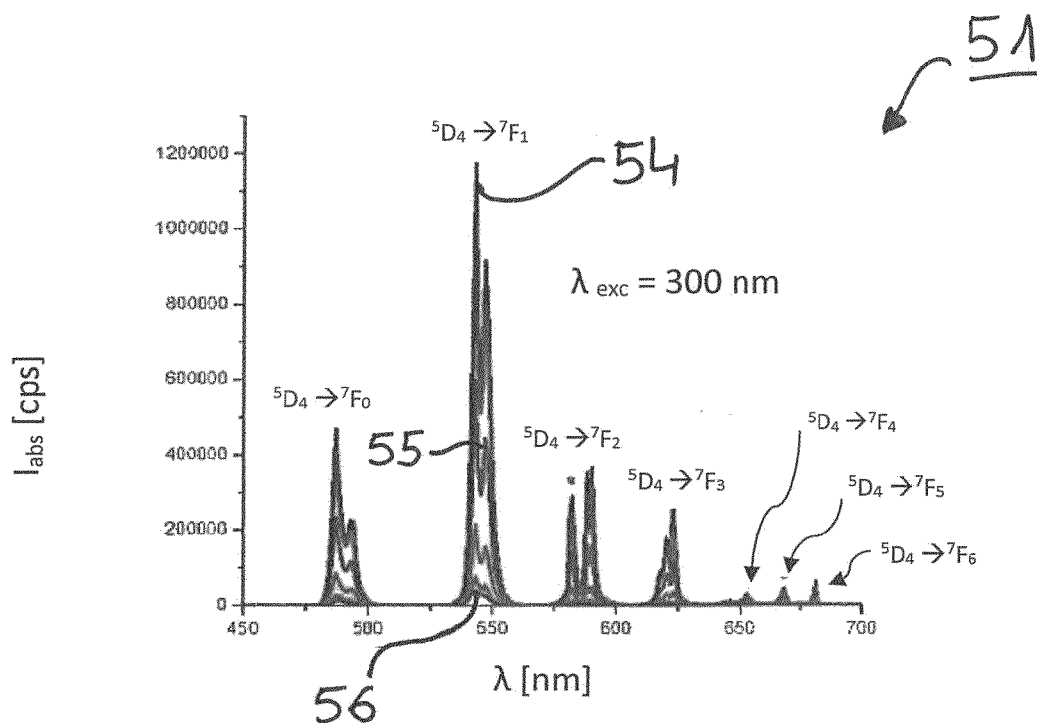


Fig. 7

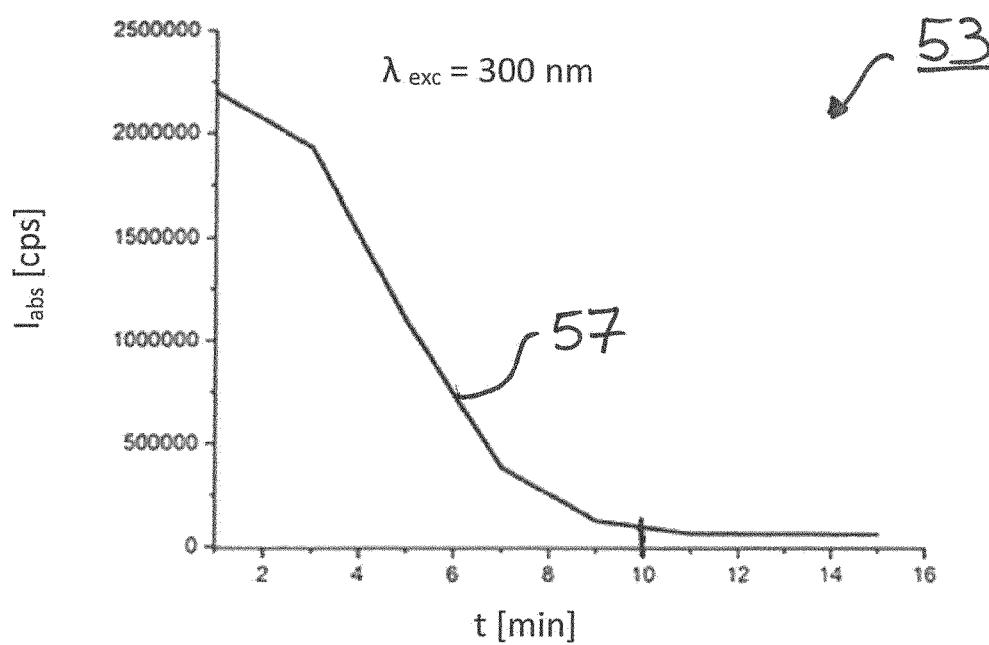


Fig. 8

5/19

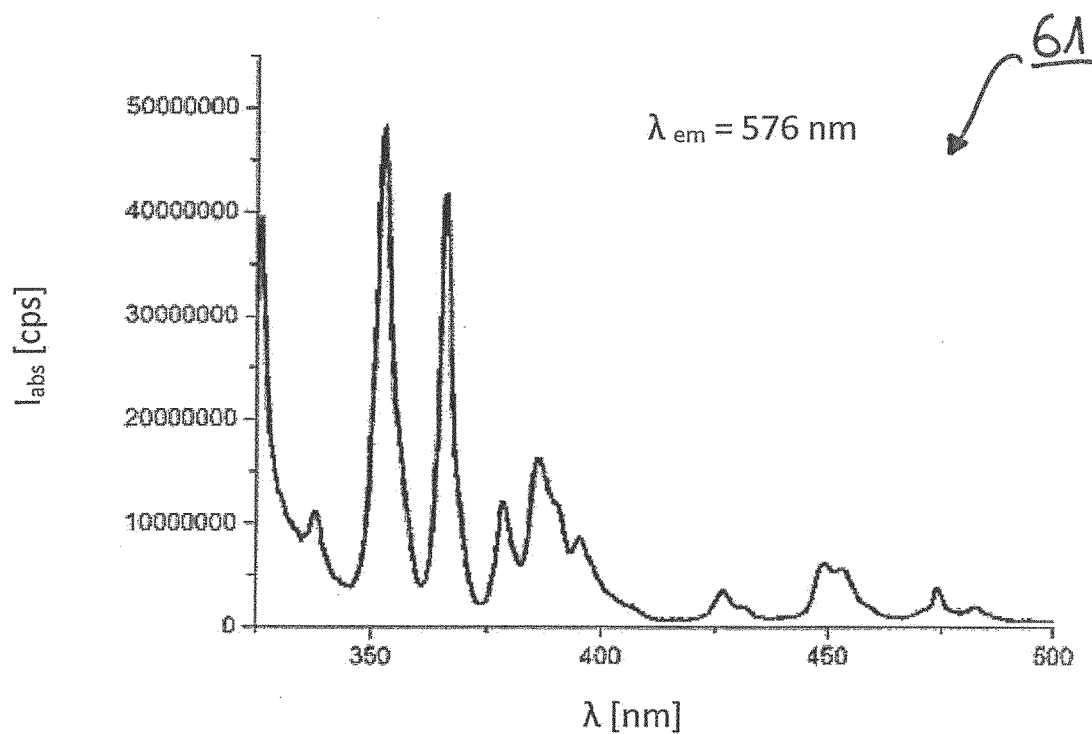


Fig. 9

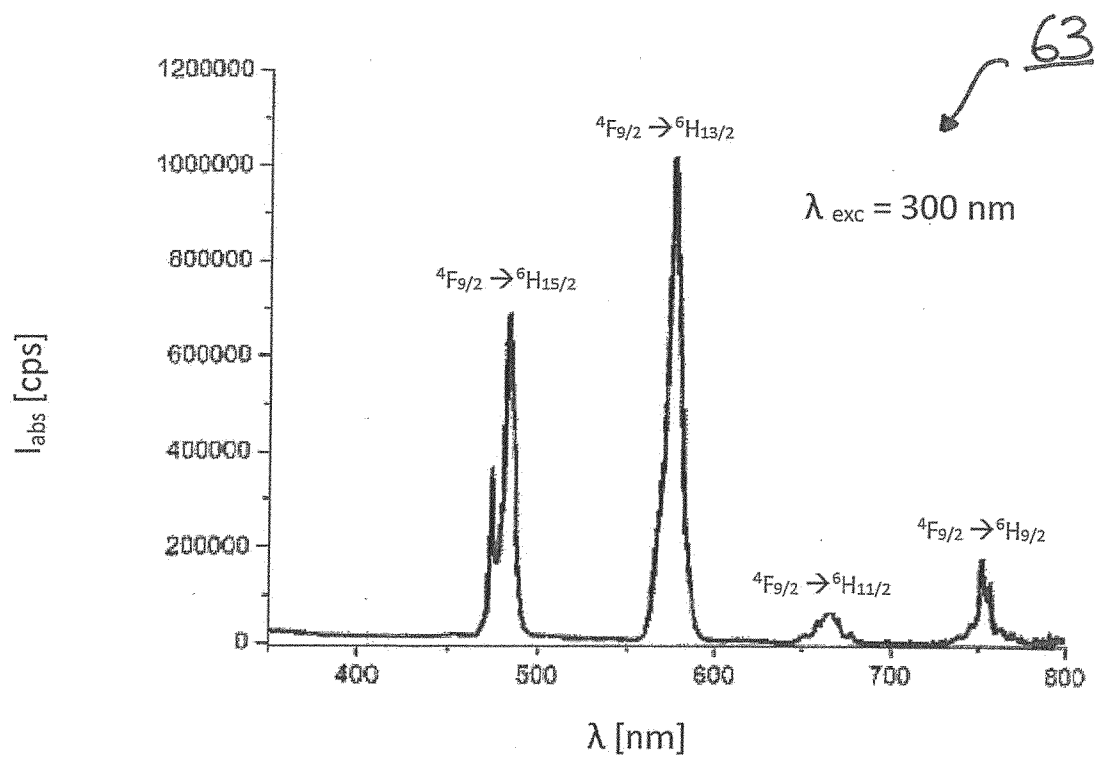


Fig. 10

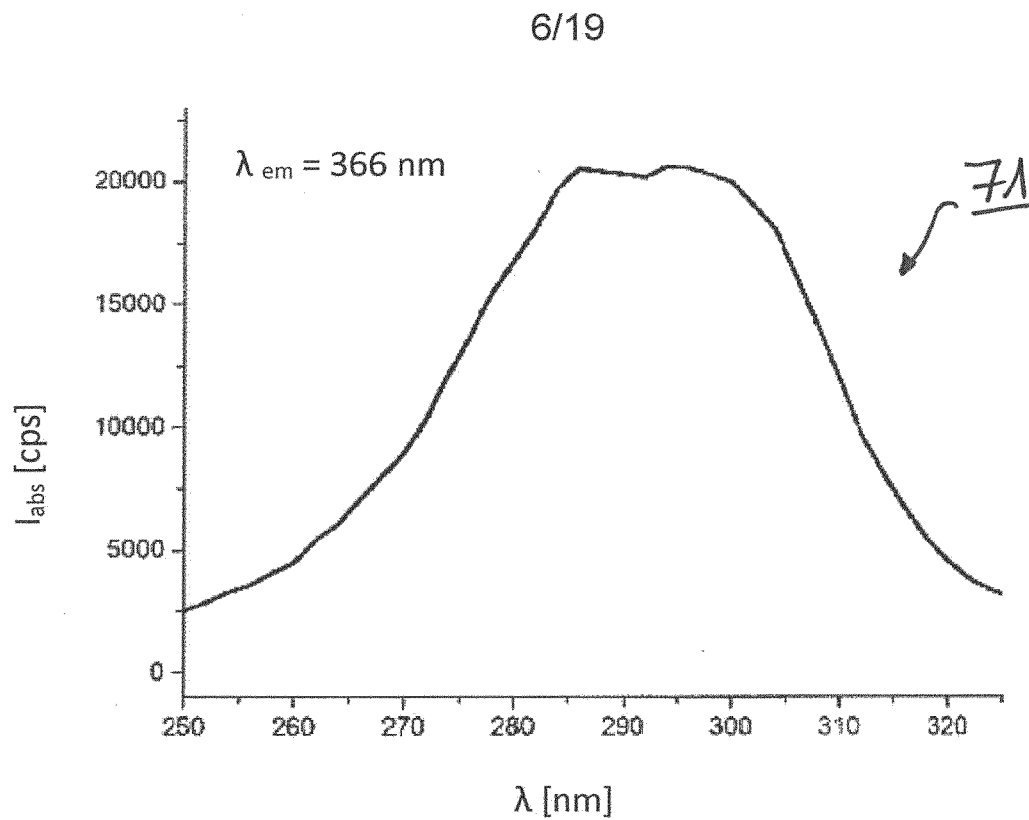


Fig. 11

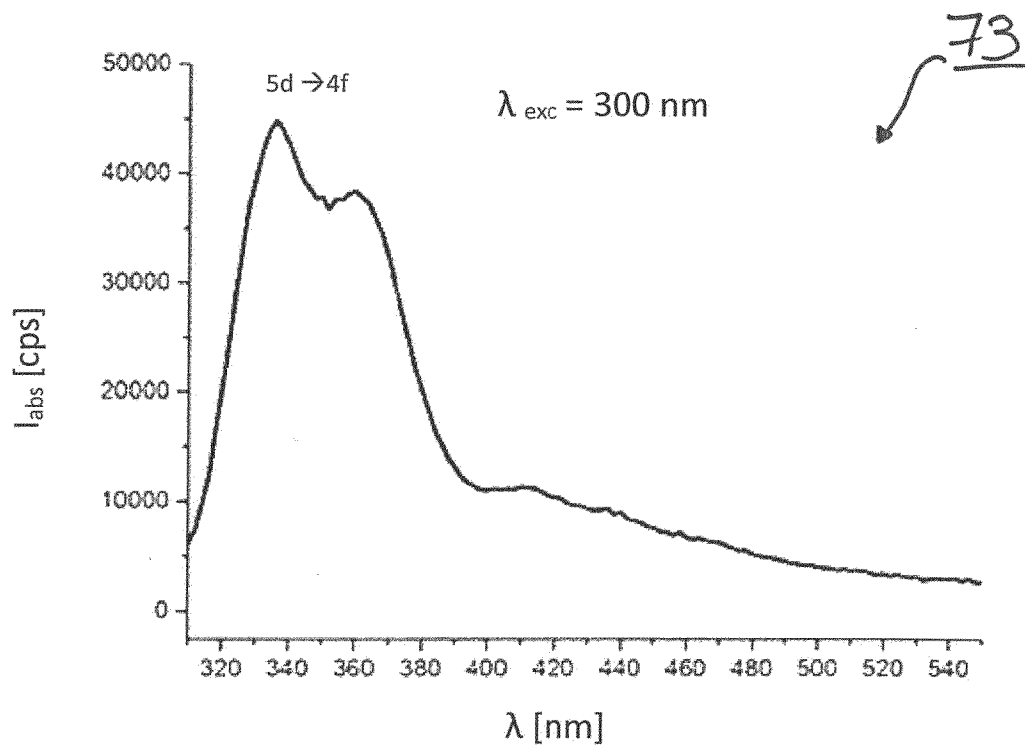


Fig. 12

7/19

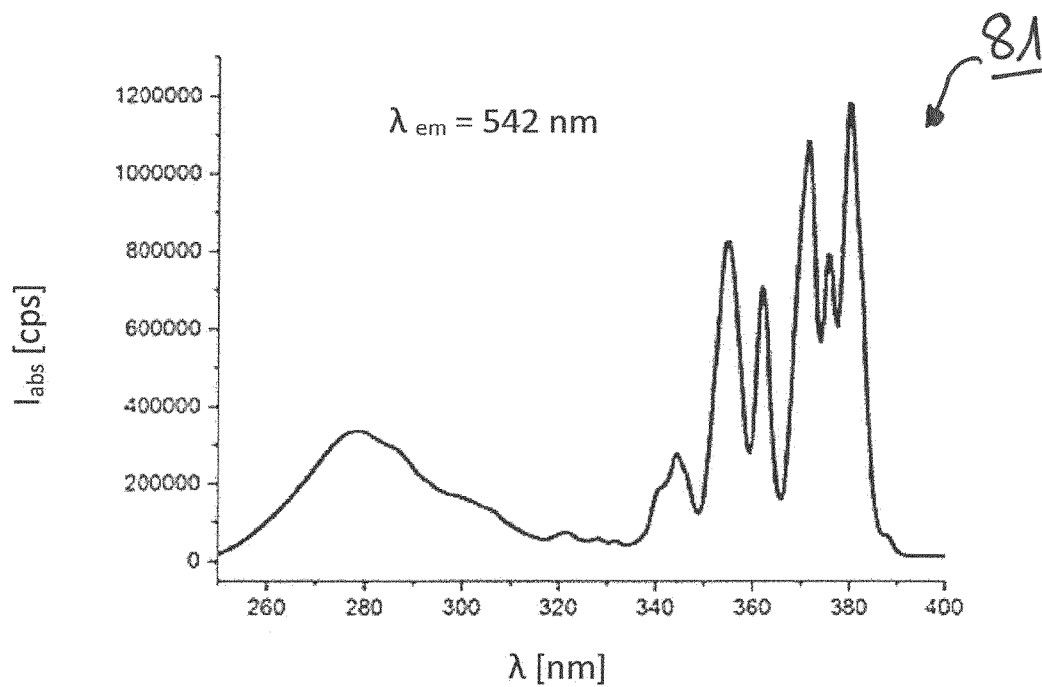


Fig. 13

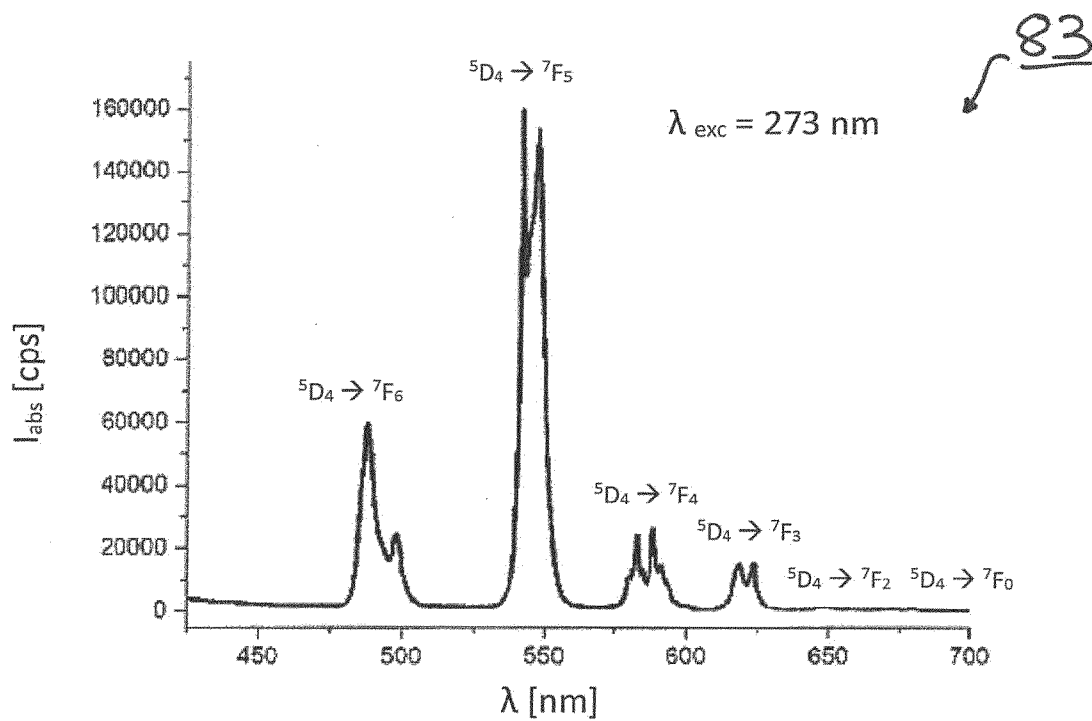


Fig. 14

8/19

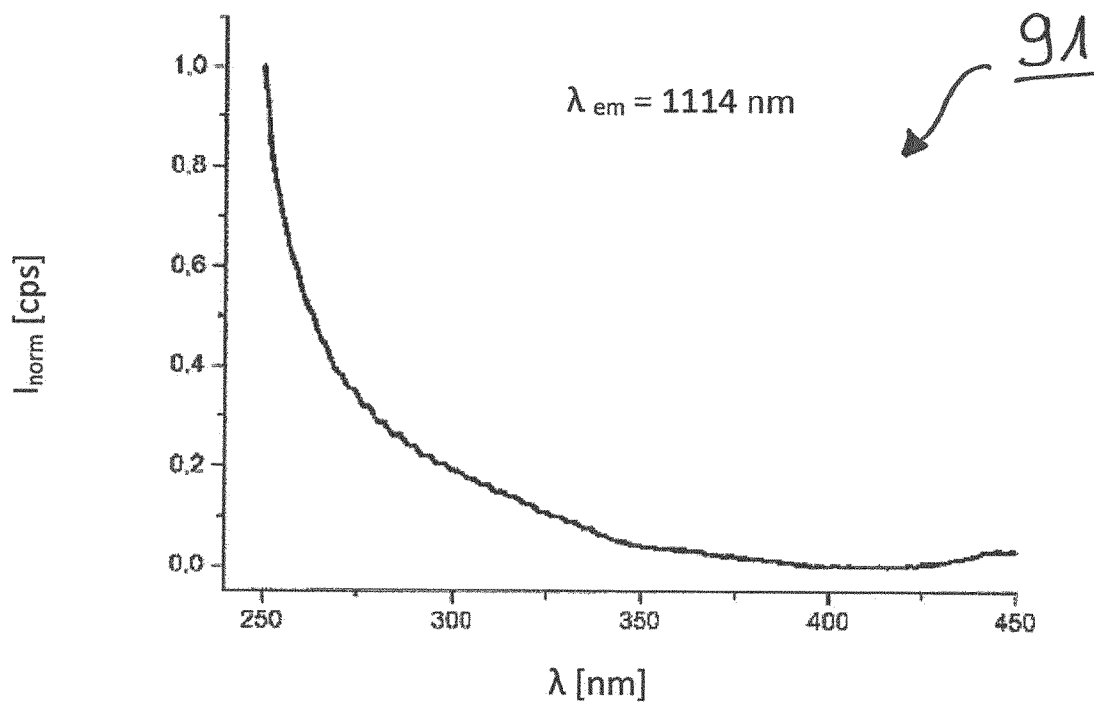


Fig. 15

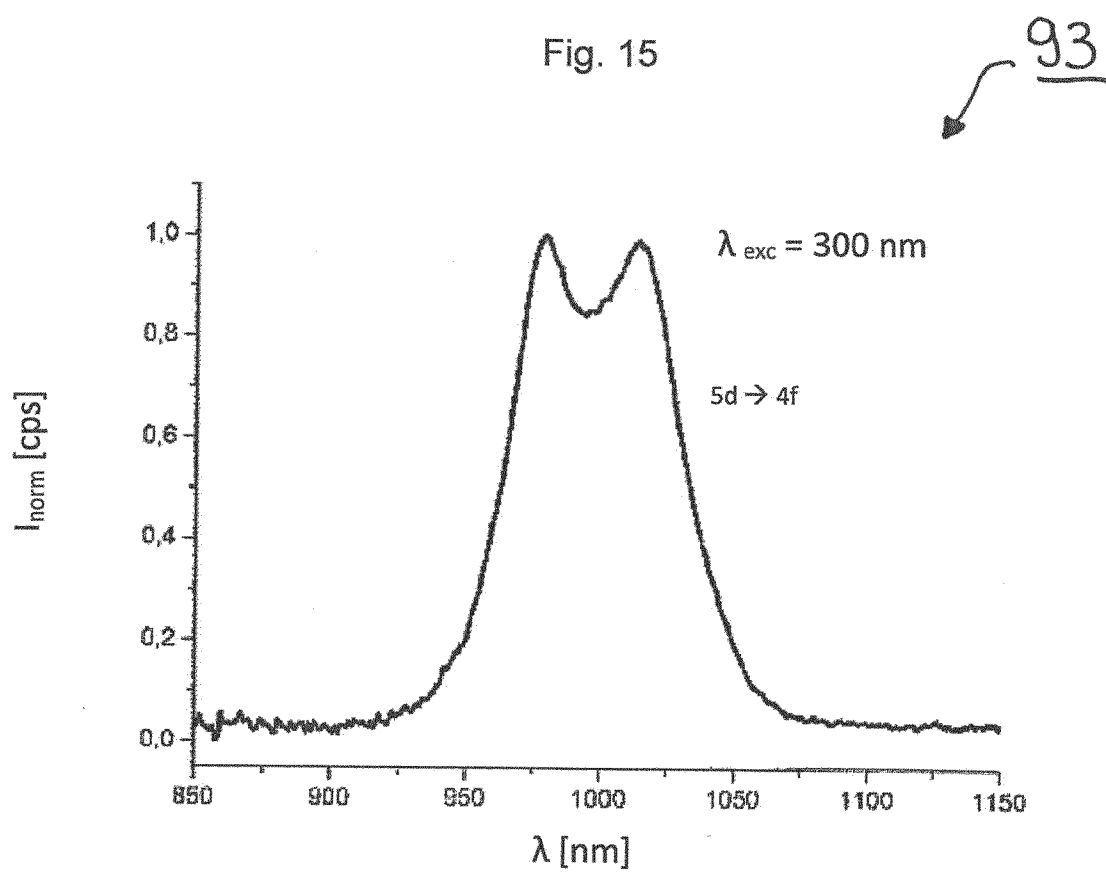


Fig. 16

9/19

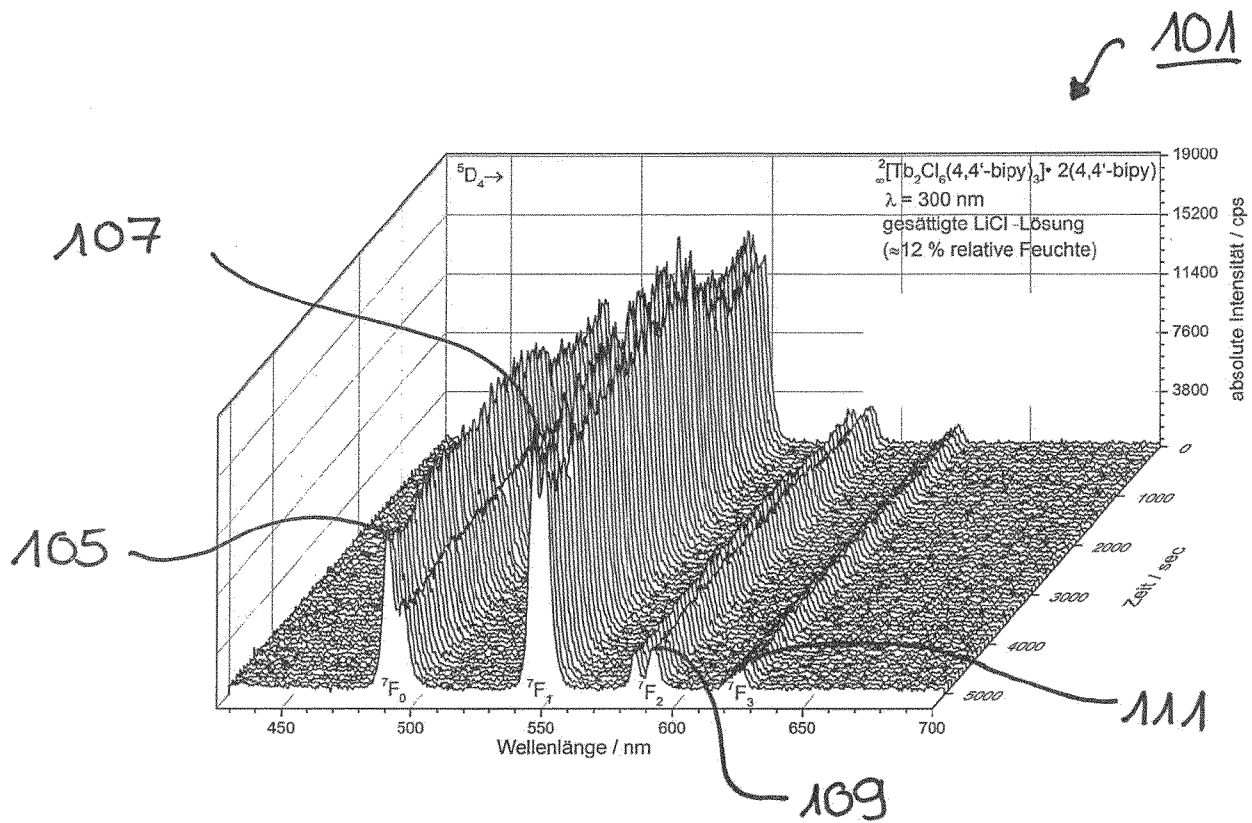


Fig. 17

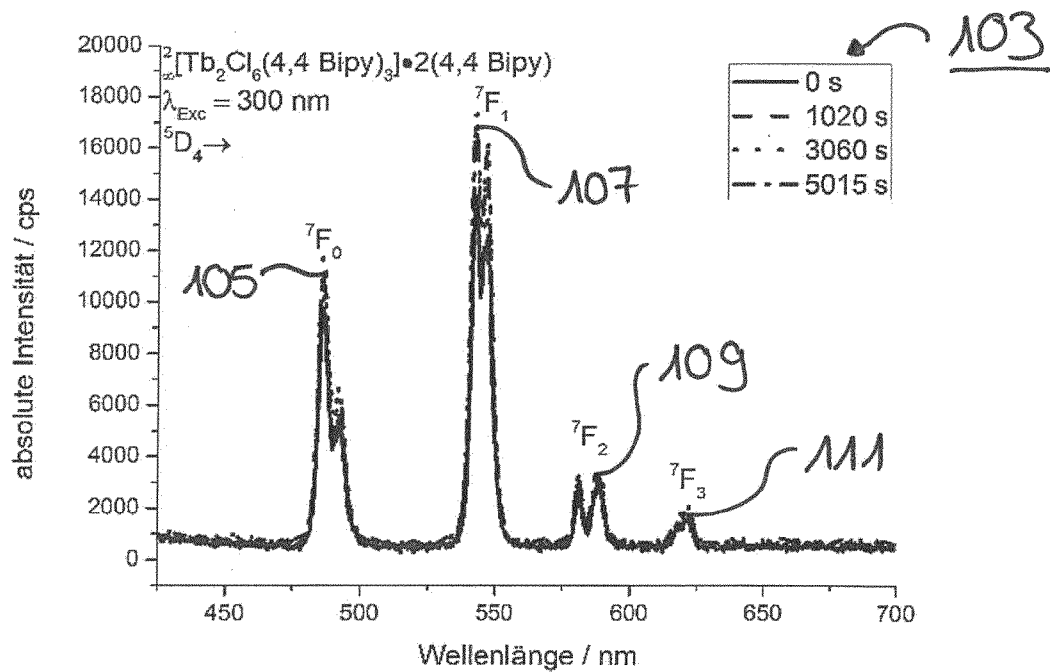


Fig. 18

10/19

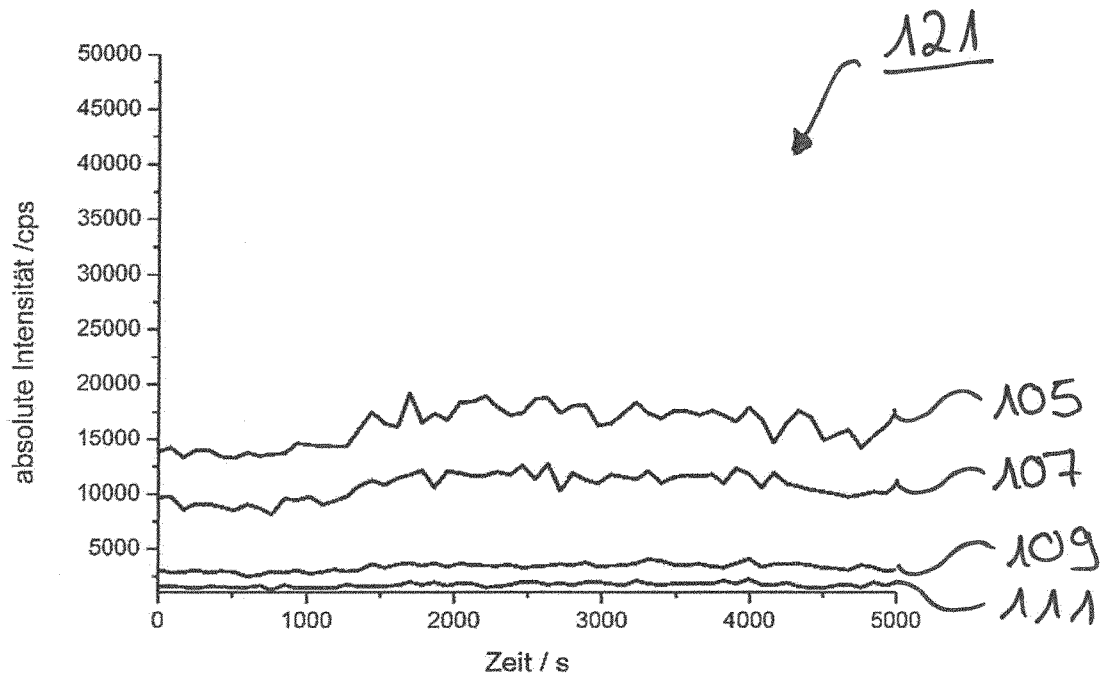


Fig. 19

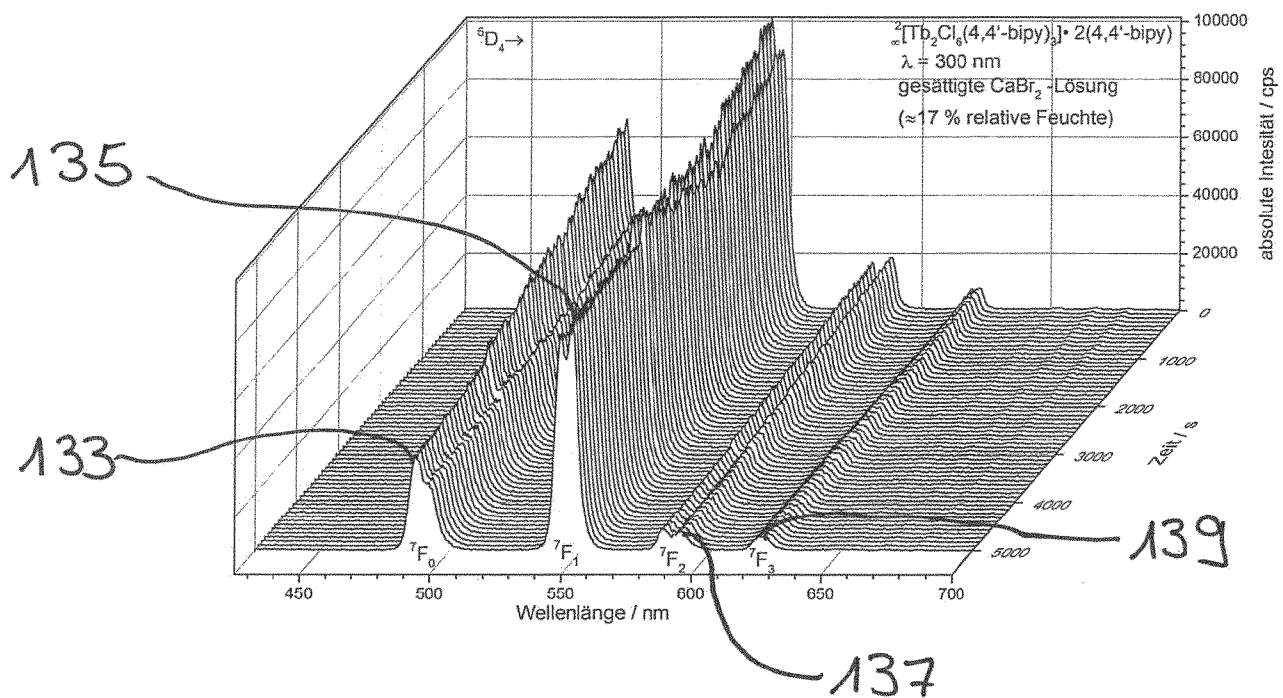


Fig. 20

11/19

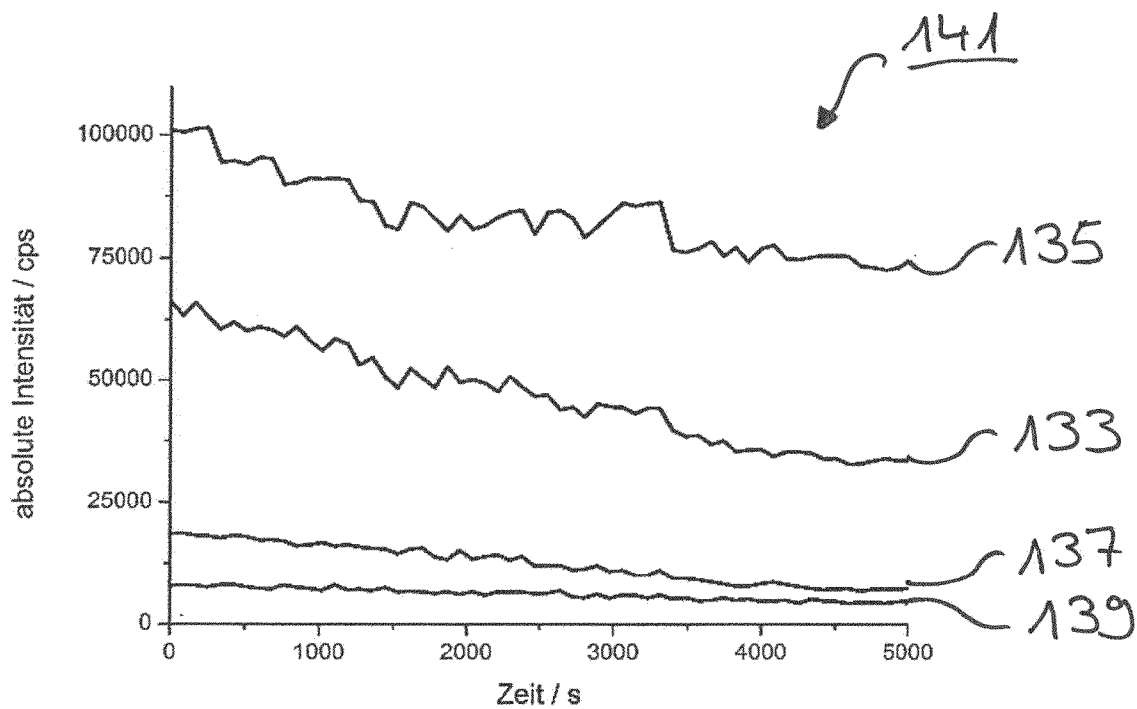


Fig. 21

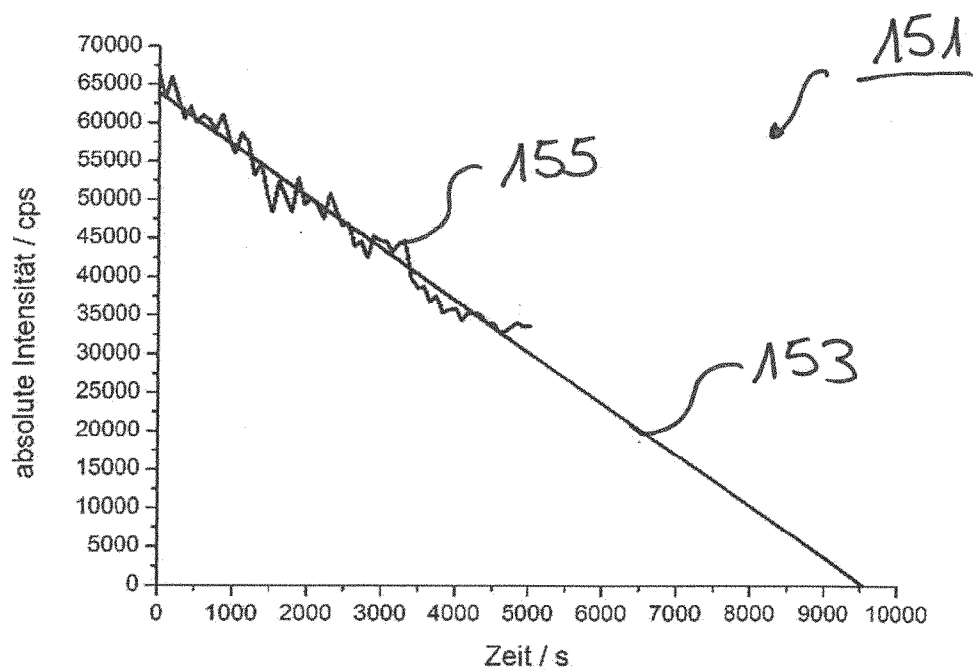


Fig. 22

12/19

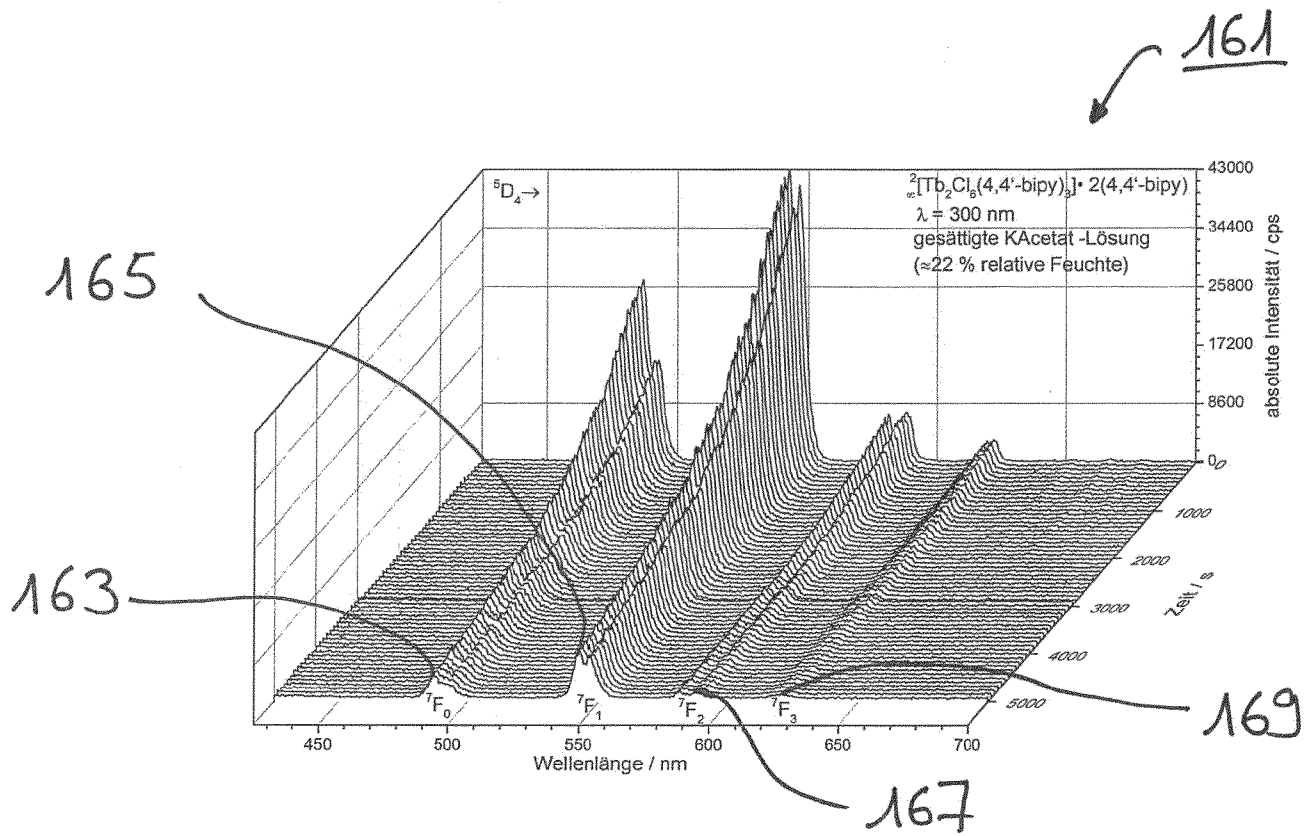


Fig. 23

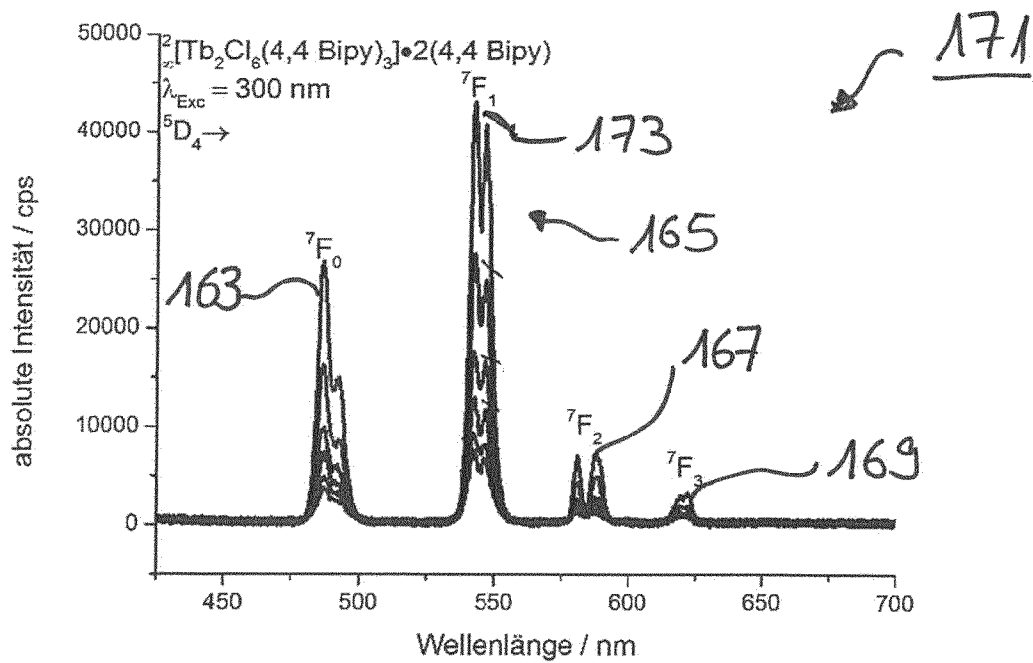


Fig. 24

13/19

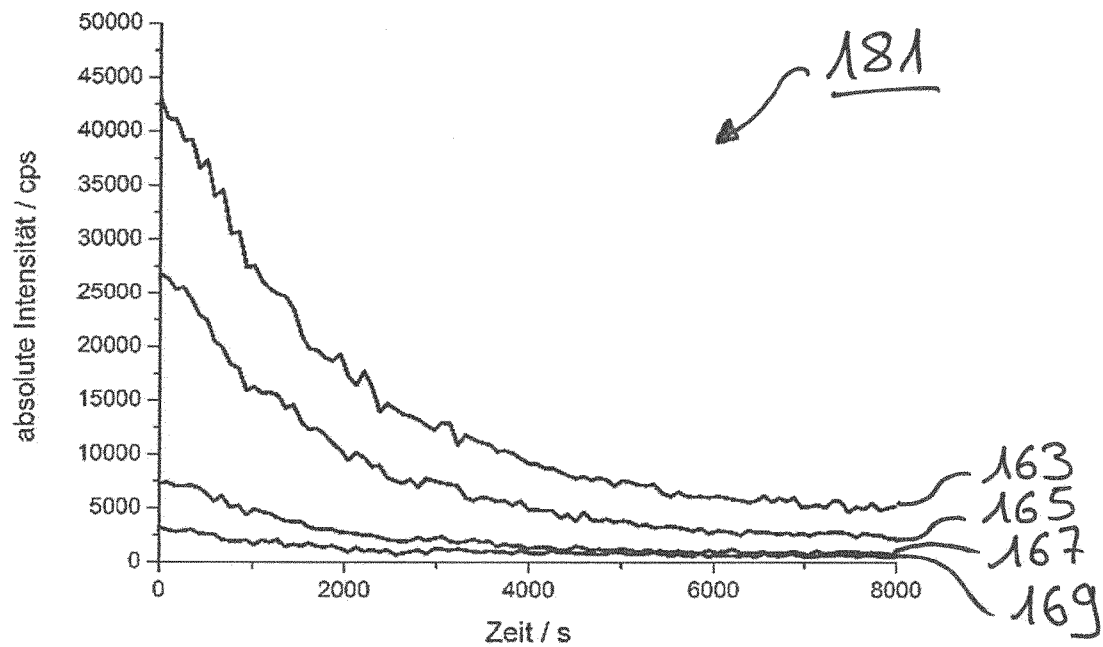


Fig. 25

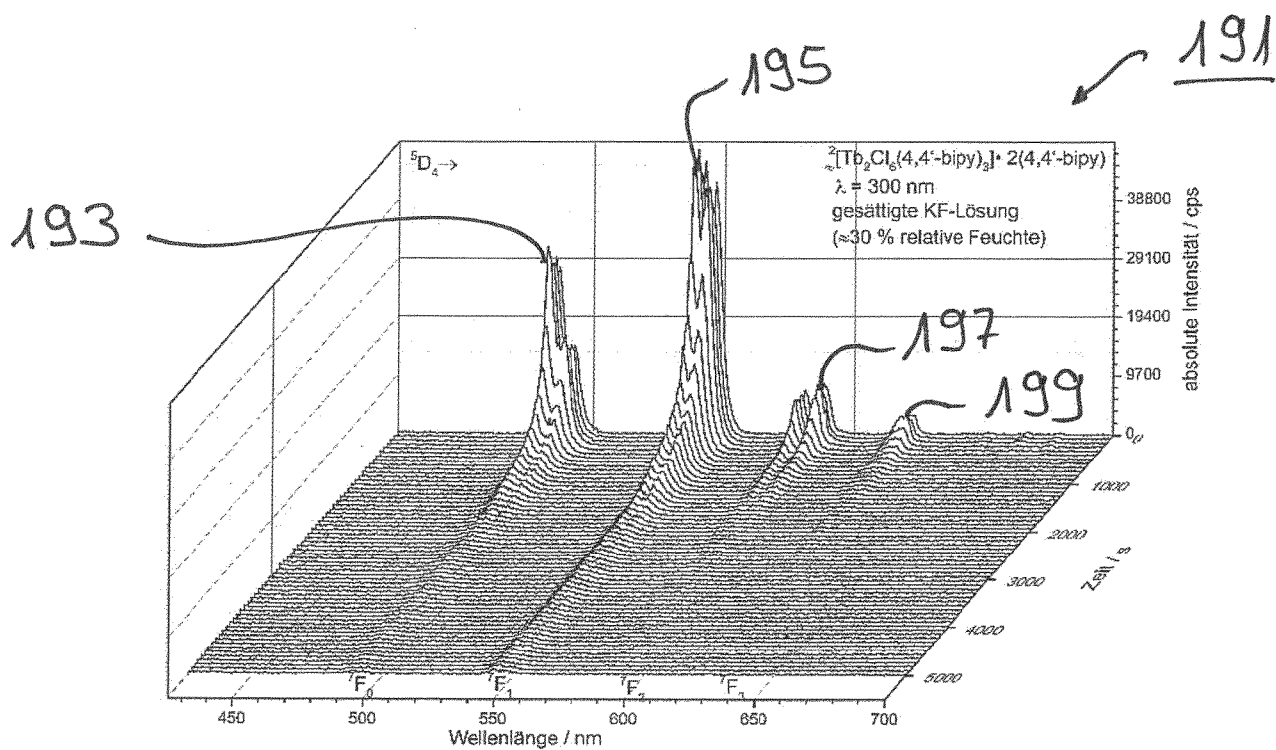


Fig. 26

14/19

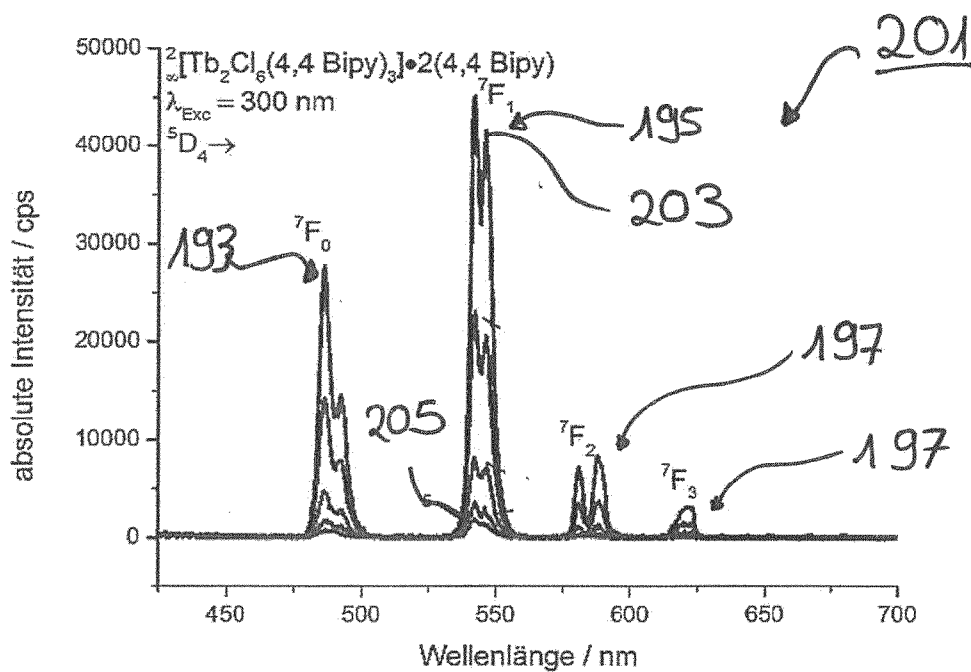


Fig. 27

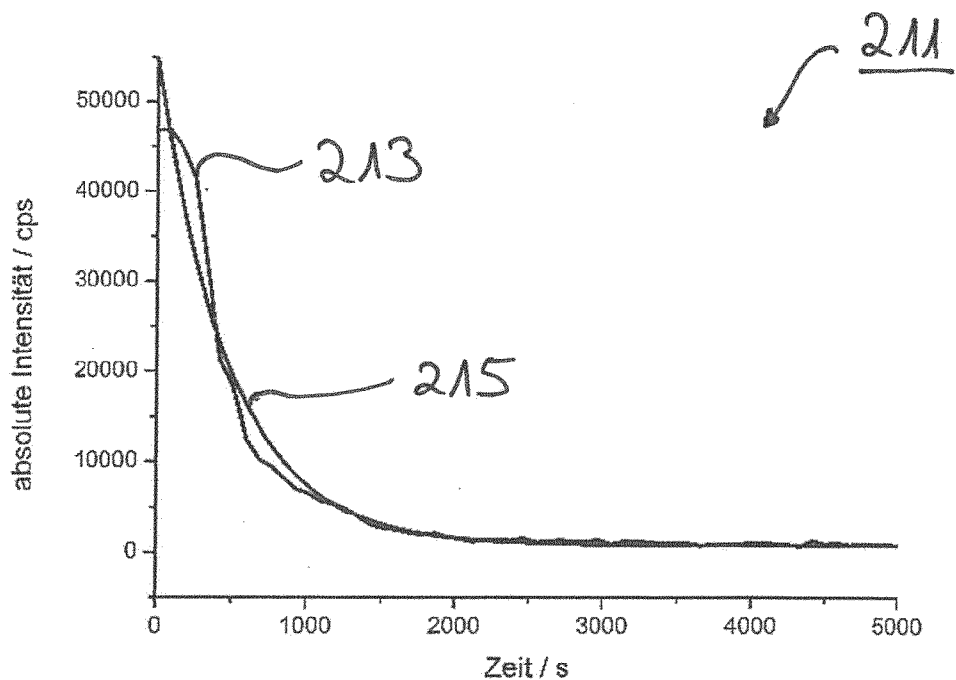


Fig. 28

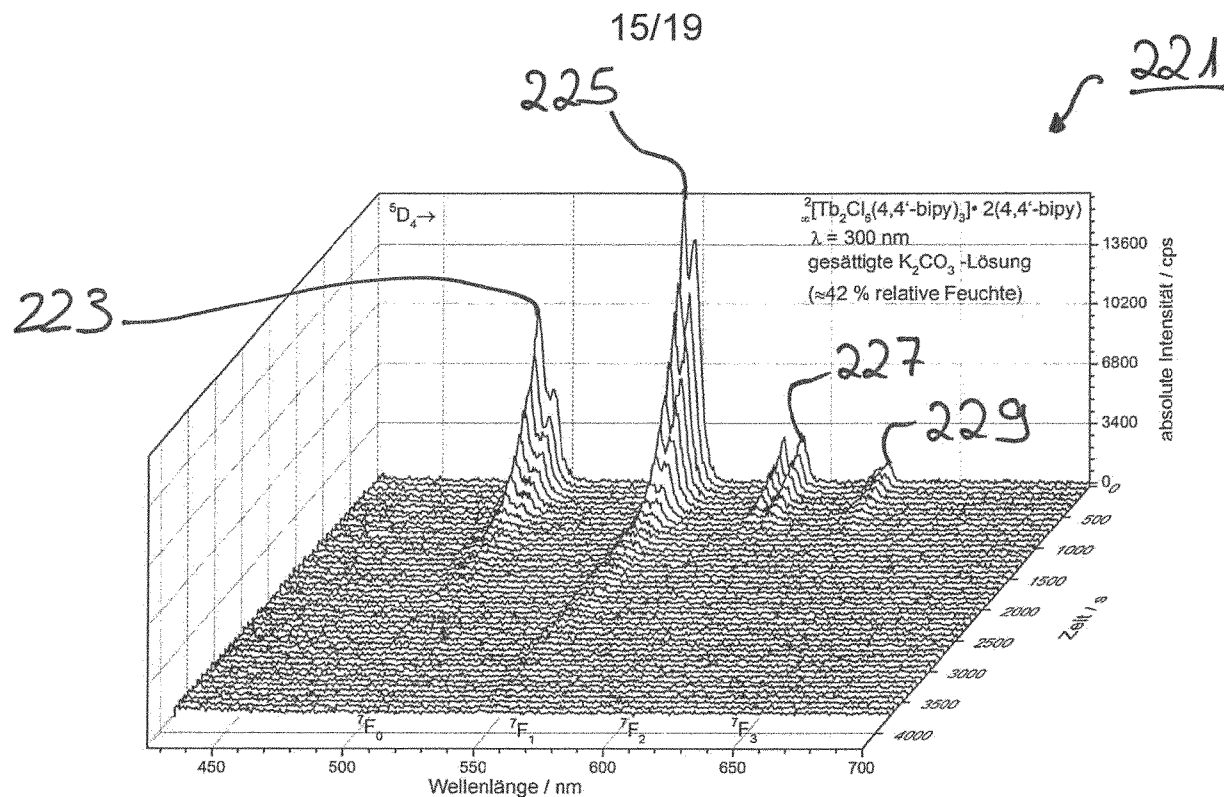


Fig. 29

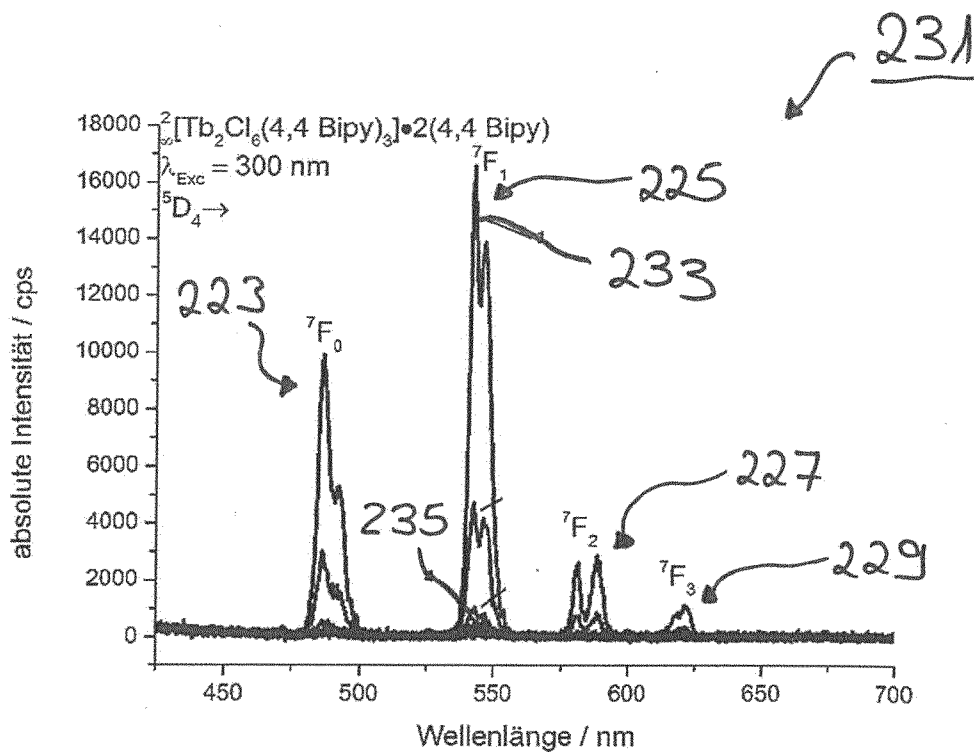


Fig. 30

16/19

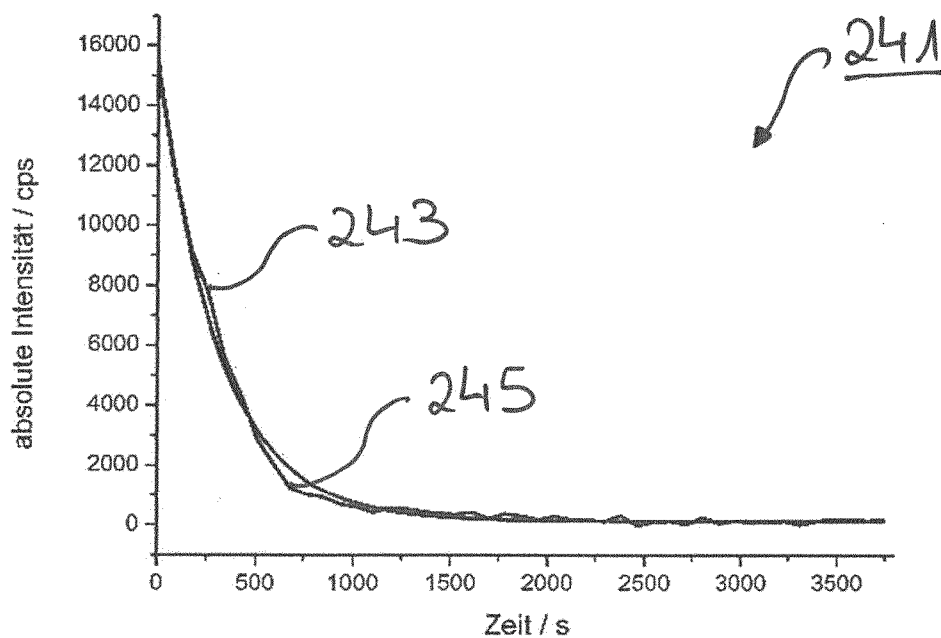


Fig. 31

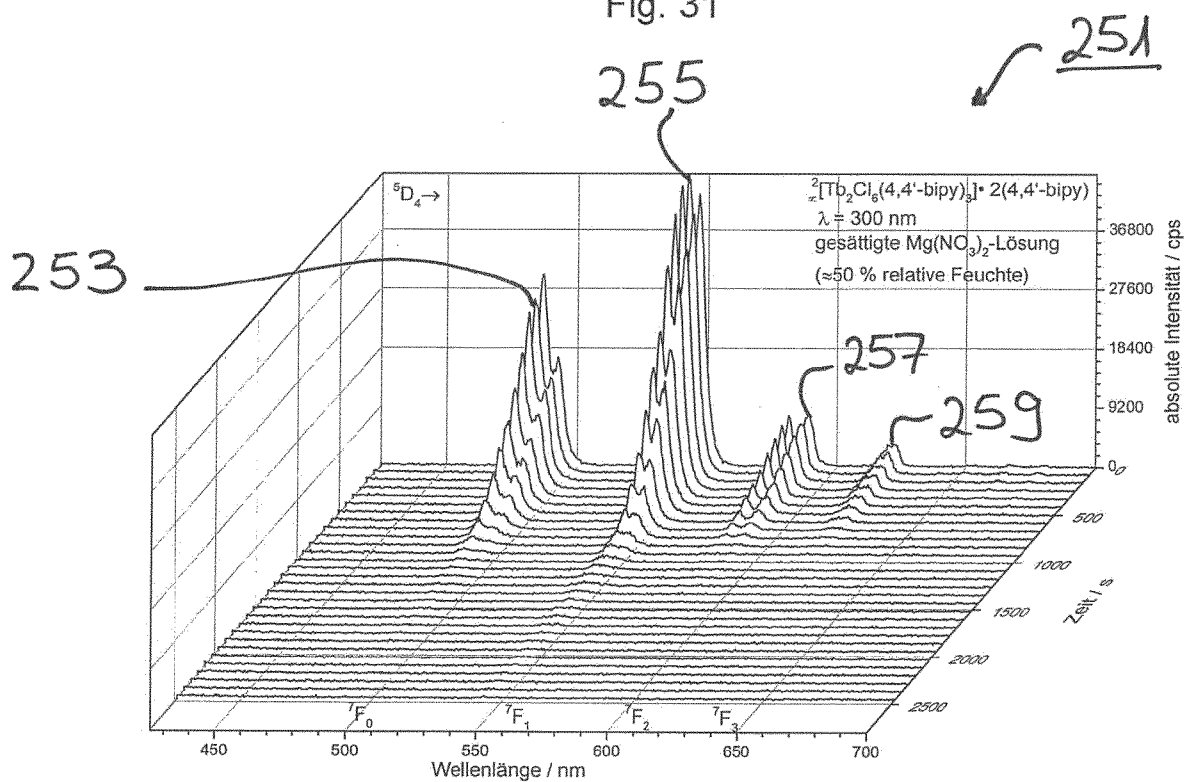


Fig. 32

17/19

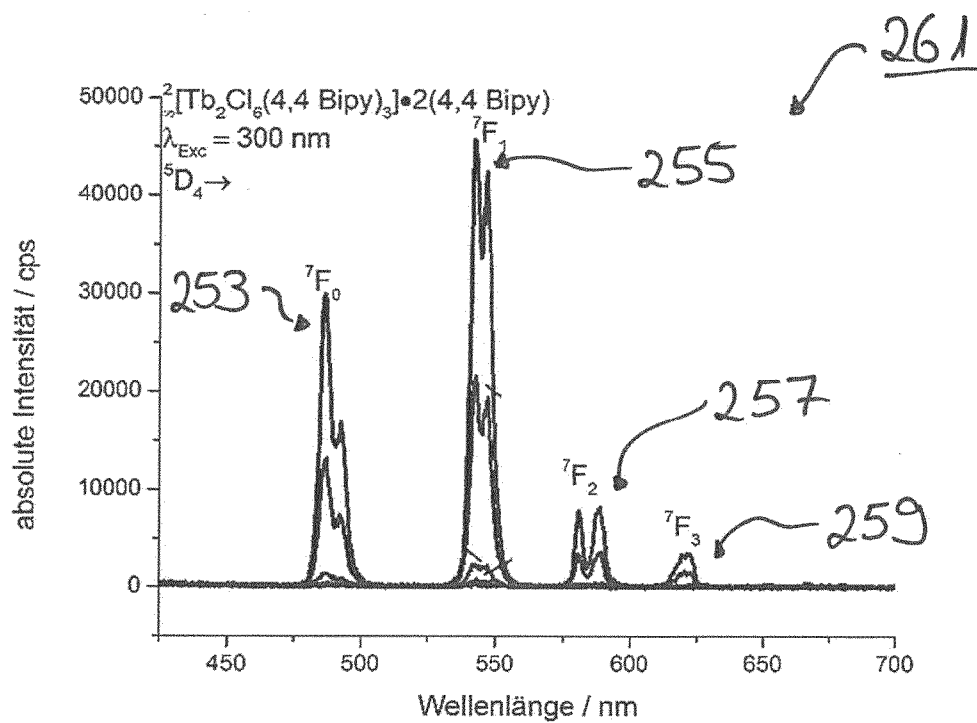


Fig. 33

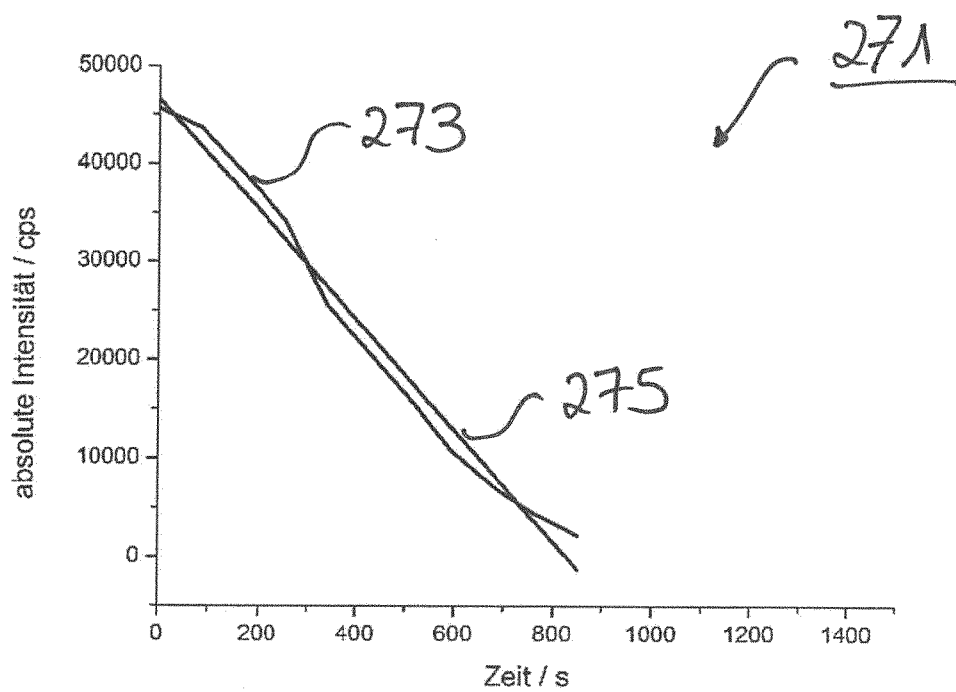


Fig. 34

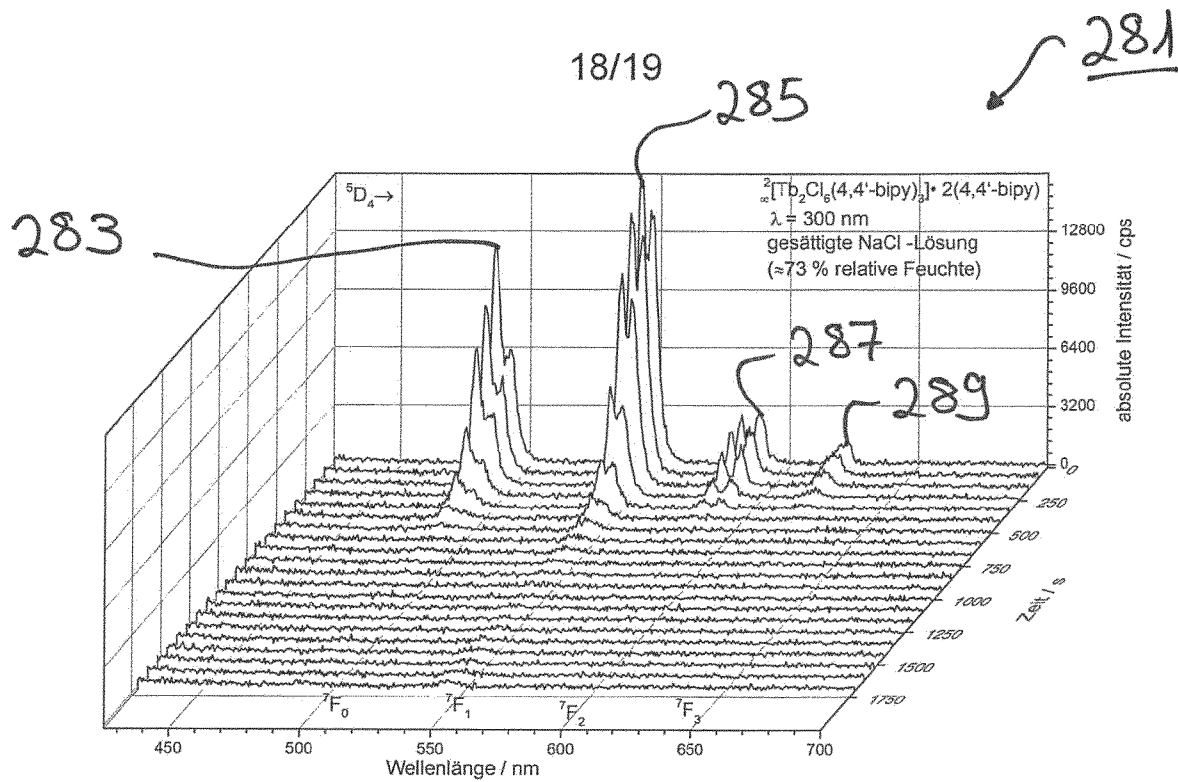


Fig. 35

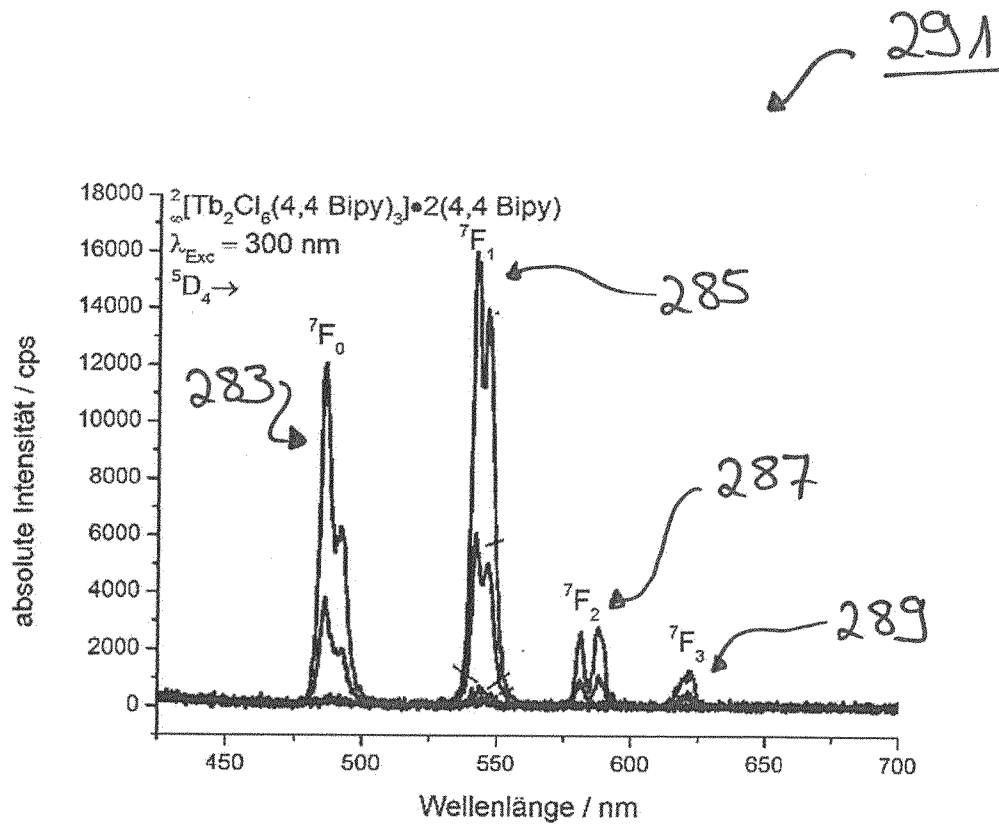


Fig. 36

19/19

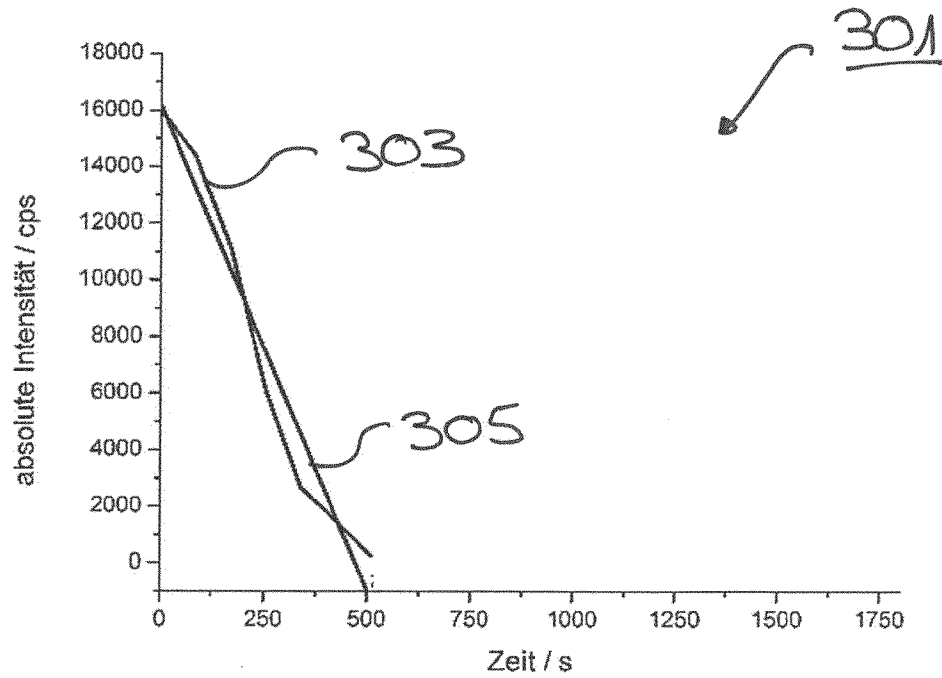


Fig. 37

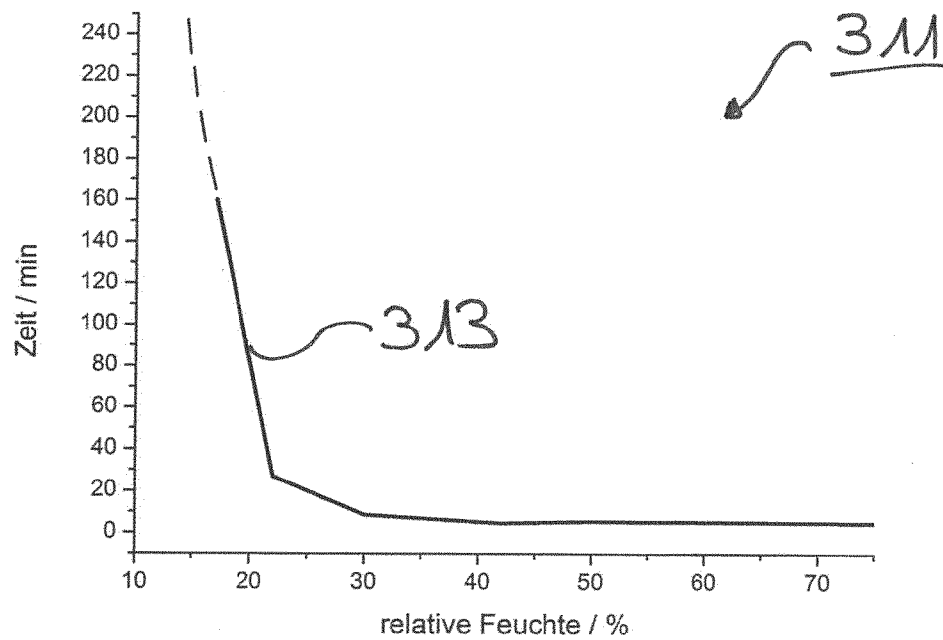


Fig. 38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/070085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K11/06
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2014/008576 A1 (IMBERT DANIEL [FR] ET AL) 9 January 2014 (2014-01-09) paragraph [0002]; claims 1-11 paragraph [0069] - paragraph [0070] -----	1-7,9-15 8
X A	US 2005/178841 A1 (JONES GUILFORD II [US] ET AL) 18 August 2005 (2005-08-18) paragraph [0046] paragraph [0065] claims 1-48 -----	1-7,9-15 8
X A	US 2014/093664 A1 (THOMAS FREDERIC [CH] ET AL) 3 April 2014 (2014-04-03) claims 1-43 -----	1-7,9-15 8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November 2015

Date of mailing of the international search report

24/11/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mehdaoui, Imed

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/070085

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2014008576 A1	09-01-2014	EP 2684934 A1	15-01-2014
		FR 2992970 A1	10-01-2014
		US 2014008576 A1	09-01-2014

US 2005178841 A1	18-08-2005	AU 2002345586 A1	22-12-2003
		EP 1532576 A1	25-05-2005
		US 2005178841 A1	18-08-2005
		WO 03105075 A1	18-12-2003

US 2014093664 A1	03-04-2014	AU 2013323027 A1	26-02-2015
		CA 2881728 A1	03-04-2014
		CN 104703805 A	10-06-2015
		KR 20150065714 A	15-06-2015
		PH 12015500484 A1	20-04-2015
		US 2014093664 A1	03-04-2014
		WO 2014048702 A1	03-04-2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09K11/06
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2014/008576 A1 (IMBERT DANIEL [FR] ET AL) 9. Januar 2014 (2014-01-09)	1-7,9-15
A	Absatz [0002]; Ansprüche 1-11 Absatz [0069] - Absatz [0070]	8
X	US 2005/178841 A1 (JONES GUILFORD II [US] ET AL) 18. August 2005 (2005-08-18)	1-7,9-15
A	Absatz [0046] Absatz [0065] Ansprüche 1-48	8
X	US 2014/093664 A1 (THOMAS FREDERIC [CH] ET AL) 3. April 2014 (2014-04-03)	1-7,9-15
A	Ansprüche 1-43	8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. November 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/11/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mehdaoui, Imed

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/070085

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2014008576	A1	09-01-2014	EP	2684934 A1	15-01-2014
			FR	2992970 A1	10-01-2014
			US	2014008576 A1	09-01-2014

US 2005178841	A1	18-08-2005	AU	2002345586 A1	22-12-2003
			EP	1532576 A1	25-05-2005
			US	2005178841 A1	18-08-2005
			WO	03105075 A1	18-12-2003

US 2014093664	A1	03-04-2014	AU	2013323027 A1	26-02-2015
			CA	2881728 A1	03-04-2014
			CN	104703805 A	10-06-2015
			KR	20150065714 A	15-06-2015
			PH	12015500484 A1	20-04-2015
			US	2014093664 A1	03-04-2014
			WO	2014048702 A1	03-04-2014
