

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 9 月 28 日 (28.09.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/161869 A1

- (51) 国际专利分类号:
G01K 11/12 (2006.01) G01N 21/25 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/102392
- (22) 国际申请日: 2016 年 10 月 18 日 (18.10.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610168594.6 2016 年 3 月 23 日 (23.03.2016) CN
- (71) 申请人: 江南大学 (JIANGNAN UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号钱静, Jiangsu 214122 (CN)。
- (72) 发明人: 钱静 (QIAN, Jing); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号钱静, Jiangsu 214122 (CN)。孟晶晶 (MENG, Jingjing); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号钱静, Jiangsu 214122 (CN)。唐园园 (TANG, Yuanyuan); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号钱静, Jiangsu 214122 (CN)。李隼俊 (LEE, Seung Ju); 韩国高阳市一山东区东国路 32 号东国大学李隼俊, Goyang-si 410-820 (KR)。

- (74) 代理人: 无锡华源专利商标事务所 (普通合伙)
(WUXI HUAYUAN PATENT AND TRADEMARK AGENCY (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国江苏省无锡市滨湖区建筑路 599 号国家工业设计园 4 号楼 1216 室聂启新, Jiangsu 214072 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): 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, DJ, 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, KW, 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) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (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)。

[见续页]

(54) Title: SOLID ENZYME-TYPE TIME-TEMPERATURE INDICATOR

(54) 发明名称: 一种固态酶型时间-温度指示器

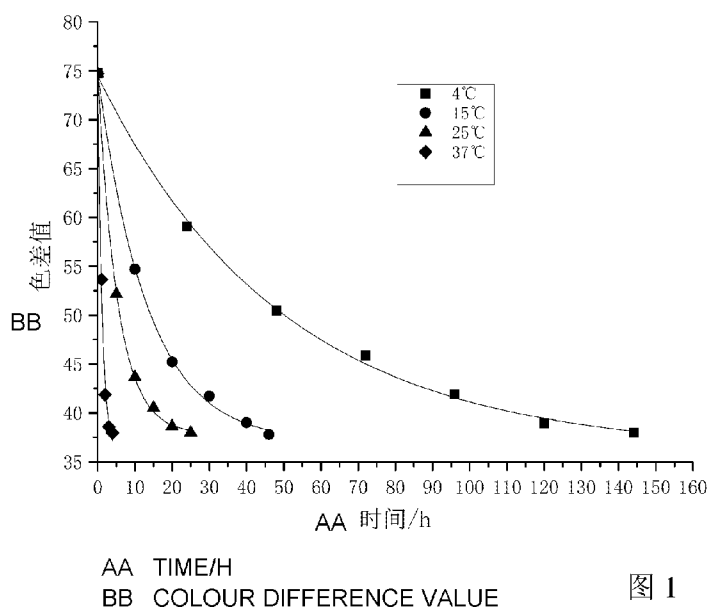


图 1

(57) Abstract: Provided is a solid enzyme-type time-temperature indicator. The indicator shows the accumulative effect of time and temperature through colour change by the hydrolysis reaction of a saccharifying enzyme and starch with an iodine solution as an indicator agent, thereby achieving the purpose of indicating the time and temperature during storage and transportation. Starch and the iodine solution are mixed and changed in colour, then dried and ground, and then mixed with an emulsifier solution and saccharifying enzyme microcapsules to form a paste, the paste is coated onto a paper board and dried to form a colour-change bottom layer, an agar solution is prepared and cooled to form a cover plate having a certain shape for use, and the bottom layer is combined with the cover plate so that the indicator can be activated. The indicator has an obvious colour development effect and lower cost, and is convenient in use.

(57) 摘要: 一种固态酶型时间-温度指示器, 它利用糖化酶与淀粉的水解反应, 以碘液作为指示剂, 通过颜色变化来显示时间和温度的累积效应, 从而达到指示储存及运输过程中时间及温度的目的。

的; 淀粉与碘溶液混合变色后烘干粉碎然后与乳化剂溶液、糖化酶微胶囊混合形成糊状物, 将其涂布到纸板上后干燥形成变色底层, 配制琼脂溶液冷却后形成一定形状的盖板备用; 将底层与盖板结合, 即可激活指示器。本指示器显色效果明显, 成本较低, 使用方便。

WO 2017/161869 A1

根据细则 4.17 的声明:

— 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种固态酶型时间-温度指示器

技术领域

[0001] 本发明涉及时间-温度指示技术领域，尤其是涉及一种底物涂布并用琼脂凝胶盖板激活反应来指示时间温度的指示器。

背景技术

[0002] 随着市场经济的发展，人们逐渐认识到食品要依赖于冷藏链来延长其保质期的的重要性，所有的易腐农产品从采购、加工、储运、销售到消费，均须依赖于冷藏链以保证质量，减少损耗。他们的品质不仅取决于自身因素，还包括所处环境的影响，尤其是温度。因此为了保证食品品质，冷藏链具有温度要求，即“不高于原则”，从生产者到消费者之间各环节的温度都不高于设定温度。由于在管理中出现的一些人为及环境因素，使得其离开加工环节后的变质速率大大超过它的微环境，且从生产到分配、贮藏和消费整个过程，食品包括一些药品的品质和它的货架期在很大程度上取决于它的温度历程。为保证食品品质、减少损耗，对需要在低温环境中流通的食品进行温度和货架期的实时监测是非常必要的。由此，时间-温度指示剂（time temperature indicator/integrator，简称TTI）的诞生解决了上述难题。TTI采用机械、化学、生物等多种不可逆变化原理制成，通过变形、颜色等视觉效果呈现，以监控产品所经温度历程并及时预测其剩余货架期。

[0003] 目前我国还没有比较成熟的商业用TTI，科研机构对于TTI的研究相对外国较少，主要集中在包括电子型TTI、微生物型TTI和酶型TTI。谷雪莲等研究的一种电子型TTI可以准确地全程记录温度和货架期，当牛乳剩余货架期少于1d时，会发出了声音报警，可满足实际应用需要。在微生物型TTI方面，孙媛媛研究开发了一种成膜型微生物型新鲜度指示卡可以用于反映和监测猪肉的新鲜度和货架期。在酶型方面，吴秋明等应用脲酶开发货架寿命知识体系；田秋实等[研究了一种基于蛋白酶反应为基础的酶变型TTI；碱性脂肪酶型TTI是通过反应体系的pH的变化来指示时间和温度的累积效应而制成的指示器；葛蕾等对于以

酪氨酸酶为基础的时间温度指示系统的初步研究；蔡华伟、任发政等进行了对淀粉酶型TTI的研制。

[0004] 国外温度-时间指示卡已经在食品和药业中使用多年。到目前为止有关时间-温度指示卡的国际专利已经有上百个，其中美国专利居多。在二十世纪70年代初，美国政府考虑过要求在某些产品中使用TTI，使TTI的研究开发成为一个热点。按工作原理这些指示卡可以划分为机械型、化学型、酶型、微生物型、聚合物型、电子化学型、扩散型等。但由于食品生产商要考虑价格、可靠性和适用性等因素，因此，只有较少的TTI能够适用于市场，主要包括扩散型、聚合反应型、酶型和微生物型。

技术问题

[0005] 针对现有技术存在的上述问题，本申请人提供了一种固态酶型时间-温度指示器。本指示器显色效果明显，成本较低，使用方便。

问题的解决方案

技术解决方案

[0006] 本发明的技术方案如下：

[0007] 一种固态酶型时间-温度指示器的制作，可溶性淀粉与碘液混合变色后烘干粉碎得到变色淀粉，然后与乳化剂溶液、糖化酶微胶囊混合形成糊状物，将其涂布到纸板上后干燥形成变色底层，配制琼脂溶液冷却后形成任意形状的盖板备用；将底层与盖板结合，即可激活指示器。

[0008]

所述淀粉与碘液的混合时，淀粉的质量浓度为50~70%，碘液的质量浓度为30~50%，并放于烘箱内，烘干粉碎，烘箱温度小于淀粉的糊化温度56℃。

[0009] 所述糖化酶的酶活为50000 U/g~100000U/g。

[0010] 所述乳化剂包括羧甲基纤维素、海藻酸钠或明胶中的至少一种。

[0011] 所述糖化酶微胶囊的制备方法为：将壳聚糖溶于乙酸溶液，再加入氯化钙，得到壳聚糖混合溶液备用；配制壁材溶液，冷却后加入固体糖化酶，用注射器滴入壳聚糖混合溶液中，将得到的胶珠放入小于40℃烘箱中干燥后粉碎；所用糖化酶微胶囊的壁材包括海藻酸钠、壳聚糖、乙基纤维素的至少一种。

[0012] 所述烘干粉碎后的变色淀粉与糖化酶微胶囊及乳化剂进行均匀混合，变色淀粉的质量浓度为15~30%，糖化酶微胶囊的质量浓度为0.05~0.3%，乳化剂的质量浓度为1~3%，溶剂为水。

[0013] 所述琼脂溶液的质量浓度为2~4%。

[0014] 所述糊状物涂布厚度为40~150um，琼脂盖板厚度为1~4mm。

[0015] 变色淀粉、乳化剂溶液、糖化酶微胶囊混合形成糊状物后涂布成变色底层，将变色底层与琼脂溶液盖板分别存放，待使用时，将底层与盖板结合，即可激活指示器。

发明的有益效果

有益效果

[0016] 本发明有益的技术效果在于：

[0017] 本时间-温度指示器主要利用淀粉与糖化酶的水解反应，以碘液作为指示剂，通过颜色变化来显示时间和温度的累积效应，从而达到指示储存及运输过程中时间及温度的目的。本指示器采用涂布的方式将变色淀粉与酶预先涂在纸上，涂布干燥后形成的指示器易保存，待使用时利用琼脂水凝胶进行激活，操作方便。本指示器反应稳定，变色明显，激活简单，成本较低，易于实际生产。

对附图的简要说明

附图说明

[0018] 图1、图3、图5分别为实施例1、实施例2、实施例3制备的时间-温度指示器在4℃、15℃、25℃、37℃下的色差值随时间的变化趋势；

[0019] 图2、图4、图6分别为实施例1、实施例2、实施例3制备的时间-温度指示器的 $\ln k-T^{-1}$ 关系曲线。

发明实施例

本发明的实施方式

[0020] 下面结合附图和实施例，对本发明进行具体描述。

[0021] 实施例1：

[0022] （1）变色淀粉的制备：取10g可溶性淀粉，加入5ml 0.1mol/L的碘溶液，混合

均匀后放入54°C烘箱内干燥，最终含水量低于2%，用粉碎机粉碎，得到变色淀粉。

[0023] (2) 糖化酶的微胶囊化：取0.75g壳聚糖，溶于100ml

0.5%乙酸溶液，再加入2.22g氯化钙，得到壳聚糖混合溶液备用。取2g海藻酸钠，配制2%海藻酸钠溶液，冷去后加入0.1g固体糖化酶，用注射器滴入壳聚糖混合溶液中，将得到的胶珠放入37°C烘箱中干燥后粉碎。

[0024] (3) 琼脂盖板的制备：取3g琼脂粉，配制3%的琼脂溶液，趁热倒入一定形状的容器中，冷却凝固后放入冰箱备用。

[0025] (4) 指示器的制作：配制3%海藻酸钠溶液，取15g加入5g变色淀粉，以及0.05g微胶囊后的酶，混合均匀后利用涂布器在纸上涂布100um的变色底层。将变色底层与琼脂盖板结合即可激活指示器。指示器使用自粘薄膜密封，防止水分损失。

[0026]

[0027] 实施例2：

[0028] (1) 变色淀粉的制备：取10g可溶性淀粉，加入7ml 0.1mol/L的碘溶液，混合均匀后放入54°C烘箱内干燥，最终含水量低于2%，用粉碎机粉碎，得到变色淀粉。

[0029] (2) 糖化酶的微胶囊化：取0.75g壳聚糖，溶于100ml

0.5%乙酸溶液，再加入2.22g氯化钙，得到壳聚糖混合溶液备用。取2g海藻酸钠，配制2%海藻酸钠溶液，冷去后加入0.1g固体糖化酶，用注射器滴入壳聚糖混合溶液中，将得到的胶珠放入37°C烘箱中干燥后粉碎。

[0030] (3) 琼脂盖板的制备：取3g琼脂粉，配制3%的琼脂溶液，趁热倒入一定形状的容器中，冷却凝固后放入冰箱备用。

[0031] (4) 指示器的制作：配制3%海藻酸钠溶液，取16g加入4g变色淀粉，以及0.03g微胶囊后的酶，混合均匀后利用涂布器在纸上涂布100um的变色底层。将变色底层与琼脂盖板结合即可激活指示器。指示器使用自粘薄膜密封，防止水分损失。

[0032]

[0033] 实施例3:

[0034] (1) 变色淀粉的制备: 取10g可溶性淀粉, 加入10ml 0.1mol/L的碘溶液, 混合均匀后放入54°C烘箱内干燥, 最终含水量低于2%, 用粉碎机粉碎, 得到变色淀粉。

[0035] (2) 糖化酶的微胶囊化: 取0.75g壳聚糖, 溶于100ml 0.5%乙酸溶液, 再加入2.22g氯化钙, 得到壳聚糖混合溶液备用。取2g海藻酸钠, 配制2%海藻酸钠溶液, 冷去后加入0.1g固体糖化酶, 用注射器滴入壳聚糖混合溶液中, 将得到的胶珠放入37°C烘箱中干燥后粉碎。

[0036] (3) 琼脂盖板的制备: 取3g琼脂粉, 配制3%的琼脂溶液, 趁热倒入一定形状的容器中, 冷却凝固后放入冰箱备用。

[0037] (4) 指示器的制作: 配制3%海藻酸钠溶液, 取17g加入3g变色淀粉, 以及0.01g微胶囊后的酶, 混合均匀后利用涂布器在纸上涂布100um的变色底层。将变色底层与琼脂盖板结合即可激活指示器。指示器使用自粘薄膜密封, 防止水分损失。

[0038]

[0039] 测试例1:

[0040] 按实施例1的制作方法制作四组时间-温度指示器分别置于4°C, 15°C, 25°C, 37°C温度下进行恒温试验, 定时用色差计测定指示器色差值。色差值随时间的变化趋势如图1所示。

[0041] 由图1可以看出, 随着温度的升高反应速度加快, 且反应的变化趋势呈指数函数的形式, 对图1的曲线进行指数函数的拟合, 得到反应速率k和拟合曲线的相关系数, 结果见表1。

[0042] 表1 不同温度下的拟合曲线参数及lnk值

[]

[表1]

T/k	K/h ⁻¹	R ²	1/T	lnk
277	0.02017	0.99757	0.00361	-3.90356
288	0.07485	0.99868	0.00347	-2.59227
298	0.18633	0.99948	0.00336	-1.68024
310	0.84268	0.99331	0.00323	-0.17117

[0043] 酶催化反应中温度对反应速率的影响遵循Arrhenius公式： $\ln k = \ln k_0 - E_a/RT$

[0044]

以lnk对1/T作图得到一条曲线，如图2，由直线的斜率可求得活化能为 $E_a=80.62\text{kJ/mol}$ 。根据引起食品质量下降的主要反应的活化能，见表2。可以判断出该时间-温度指示器可以应用于因脂肪氧化而造成的食品质量损失。

[0045] 表2 引起食品质量下降的主要反应的活化能

[] [表2]

食品质量损失	典型活化能值
扩散控制	0~15kcal/mol(0~62.76kJ/mol)
酶反应	10~15kcal/mol(41.84~62.76kJ/mol)
脂肪氧化	10~25kcal/mol(41.84~104.6kJ/mol)
营养损失	20~30kcal/mol(83.68~125.52kJ/mol)
非酶褐变	25~50kcal/mol(104.6~209.2kJ/mol)
微生物生长	20~60kcal/mol(83.68~251.04kJ/mol)
芽孢致死	60~80kcal/mol(251.04~334.72kJ/mol)
植物细胞破坏	50~150kcal/mol(209.2~627.6kJ/mol)

[0046] 按实施例2的制作方法制作四组时间-温度指示器分别置于4℃，15℃，25℃温度下进行恒温试验，定时用色差计测定指示器色差值。色差值随时间的变化趋势

如图3所示。

[0047] 由图3可以看出，随着温度的升高反应速度加快，且反应的变化趋势呈指数函数的形式，对图3的曲线进行指数函数的拟合，得到反应速率 k 和拟合曲线的相关系数，结果见表3。

[0048] 表3 不同温度下的拟合曲线参数及 $\ln k$ 值

[] [表3]

T/k	K/h ⁻¹	R ²	1/T	$\ln k$
277	0.01264	0.99634	0.00361	-4.37089
288	0.05422	0.99992	0.00347	-2.91471
298	0.32217	0.99256	0.00336	-1.13267

[0049] 酶催化反应中温度对反应速率的影响遵循Arrhenius公式： $\ln k = \ln k_0 - E_a/RT$

[0050] 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图得到一条曲线，如图4，由直线的斜率可求得活化能为 $E_a = 106.74 \text{ kJ/mol}$ 。

[0051]

[0052] 按实施例3的制作方法制作四组时间-温度指示器分别置于4℃，15℃，25℃，37℃温度下进行恒温试验，定时用色差计测定指示器色差值。色差值随时间的变化趋势如图5所示。

[0053] 由图5可以看出，随着温度的升高反应速度加快，且反应的变化趋势呈指数函数的形式，对图5的曲线进行指数函数的拟合，得到反应速率 k 和拟合曲线的相关系数，结果见表4。

[0054] 表4 不同温度下的拟合曲线参数及 $\ln k$ 值

[]

[表4]

T/k	K/h ⁻¹	R ²	1/T	lnk
277	0.089	0.97928	0.00361	-4.72170
288	0.04787	0.99986	0.00347	-3.03927
298	0.22217	0.99823	0.00336	-1.50431
310	1.51219	0.99761	0.00323	0.41356

[0055] 酶催化反应中温度对反应速率的影响遵循Arrhenius公式: $\ln k = \ln k_0 - E_a/RT$

[0056] 以lnk对1/T作图得到一条曲线, 如图6, 由直线的斜率可求得活化能为 $E_a=112.54\text{kJ/mol}$ 。

[0057] 测试例2

[0058] TTI应用于实际产品时, 必须确保它与所指示的产品活化能 E_a 相同或相近。Tao ukis等人在2001年提出产品与TTI的活化能之差小于 25kJ/mol 时, TTI可以较为准确的指示该产品, 表2列出了食品质量损失的典型活化能, 可以知道实施例1可以用于脂肪氧化类的食品, 如冷鲜肉。冷鲜肉在运输和搬运的过程中可能会出现冷链中的情况, 此时由于高于冷藏温度, 肉的腐败速度会加快, TTI可以随着温度的升高产生相应的颜色变化, 以此来指示冷鲜肉的货架期。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种固态酶型时间-温度指示器的制作，其特征在于：可溶性淀粉与碘液混合变色后烘干粉碎得到变色淀粉，然后与乳化剂溶液、糖化酶微胶囊混合形成糊状物，将其涂布到纸板上后干燥形成变色底层，配制琼脂溶液冷却后形成任意形状的盖板备用；将底层与盖板结合，即可激活指示器。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的固态酶型时间-温度指示器，其特征在于：所述淀粉与碘液的混合时，淀粉的质量浓度为50~70%，碘液的质量浓度为30~50%，并放于烘箱内，烘干粉碎，烘箱温度小于淀粉的糊化温度56℃。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的固态酶型时间-温度指示器，其特征在于：所述糖化酶的酶活为50000 U/g~100000U/g。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的固态酶型时间-温度指示器，其特征在于：所述乳化剂包括羧甲基纤维素、海藻酸钠或明胶中的至少一种。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的固态酶型时间-温度指示器，其特征在于：所述糖化酶微胶囊的制备方法为：将壳聚糖溶于乙酸溶液，再加入氯化钙，得到壳聚糖混合溶液备用；配制壁材溶液，冷却后加入固体糖化酶，用注射器滴入壳聚糖混合溶液中，将得到的胶珠放入小于40℃烘箱中干燥后粉碎；所用糖化酶微胶囊的壁材包括海藻酸钠、壳聚糖、乙基纤维素的至少一种。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述的固态酶型时间-温度指示器，其特征在于：所述烘干粉碎后的变色淀粉与糖化酶微胶囊及乳化剂进行均匀混合，变色淀粉的质量浓度为15~30%，糖化酶微胶囊的质量浓度为0.05~0.3%，乳化剂的质量浓度为1~3%，溶剂为水。
- [权利要求 7] 根据权利要求1所述的固态酶型时间-温度指示器，其特征在于：所述琼脂溶液的质量浓度为2~4%。
- [权利要求 8] 根据权利要求1所述的固态酶型时间-温度指示器，其特征在于：所述糊状物涂布厚度为40~150um，琼脂盖板厚度为1~4mm。

[权利要求 9] 根据权利要求1所述的固态酶型时间-温度指示器，其特征在于：变色淀粉、乳化剂溶液、糖化酶微胶囊混合形成糊状物后涂布成变色底层，将变色底层与琼脂溶液盖板分别存放，待使用时，将底层与盖板结合，即可激活指示器。

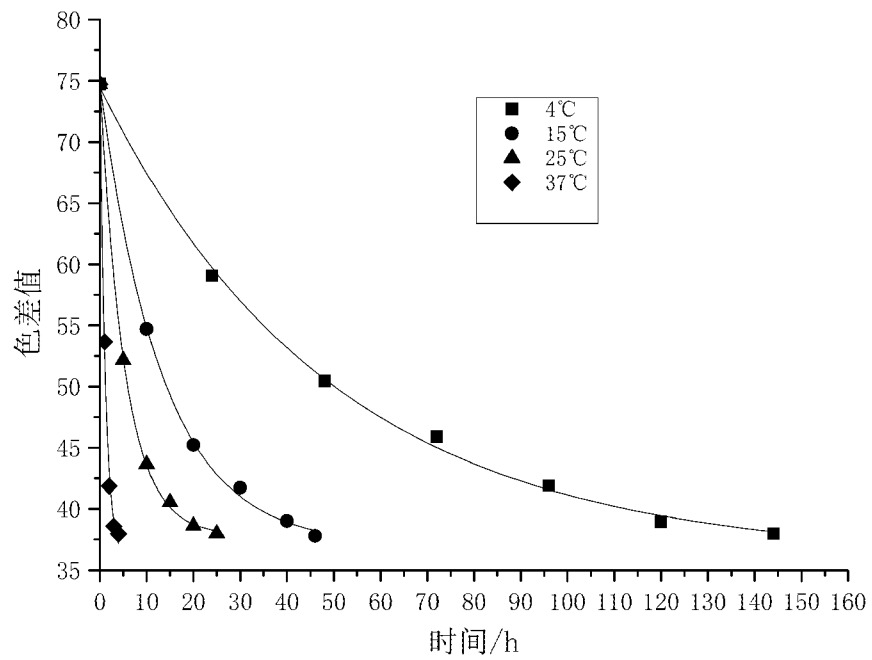


图 1

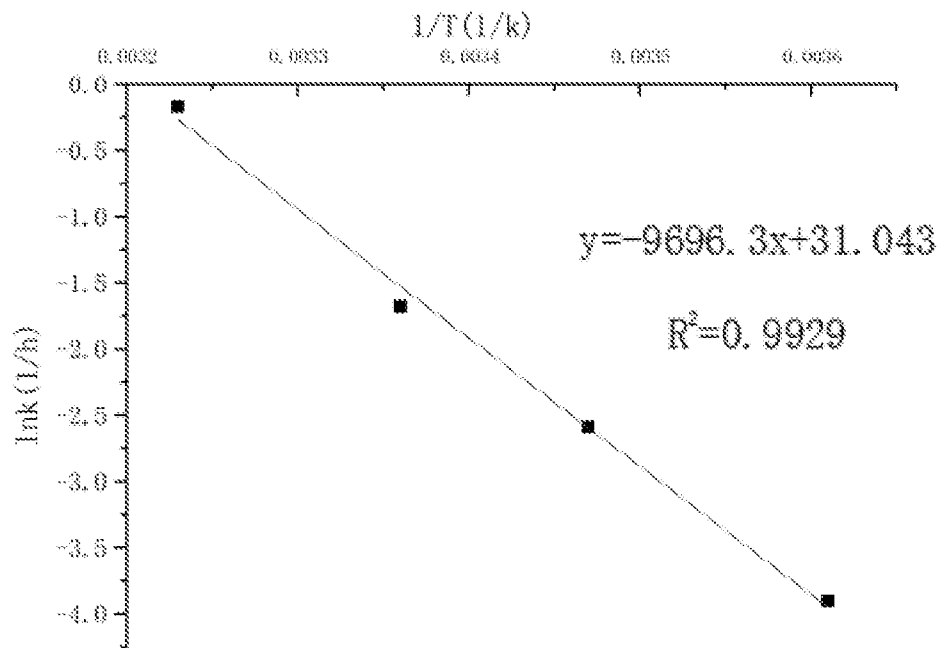


图 2

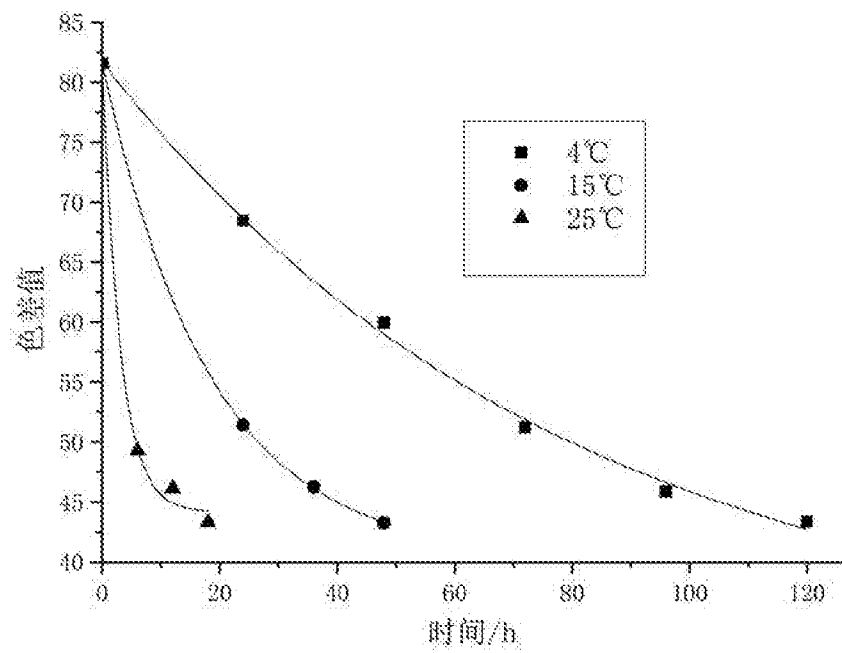


图 3

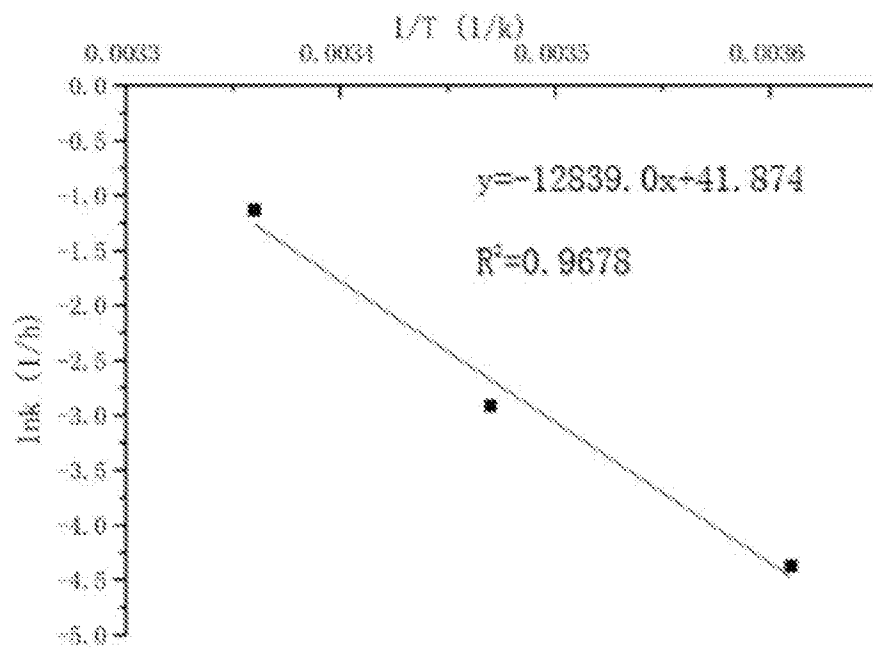


图 4

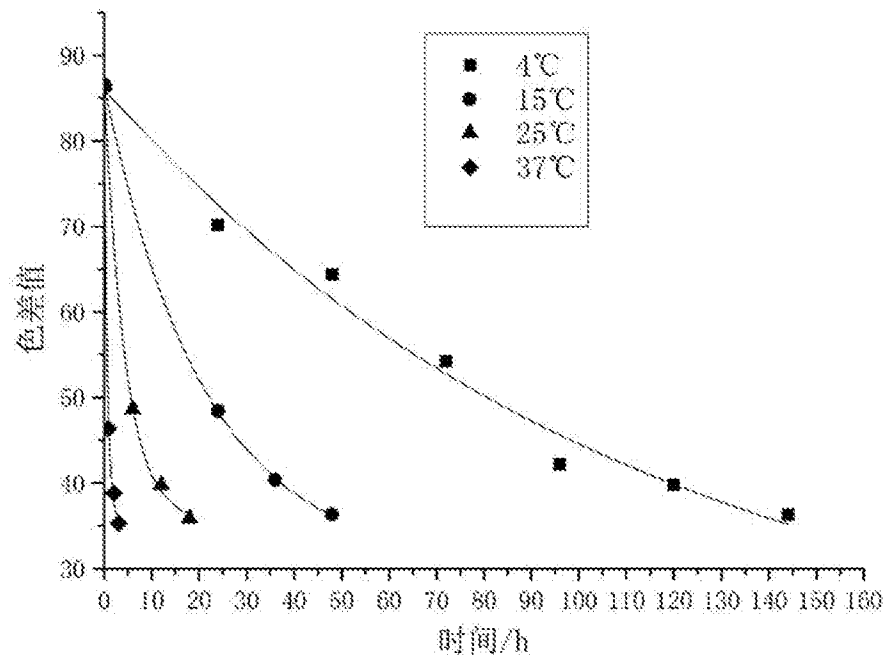


图 5

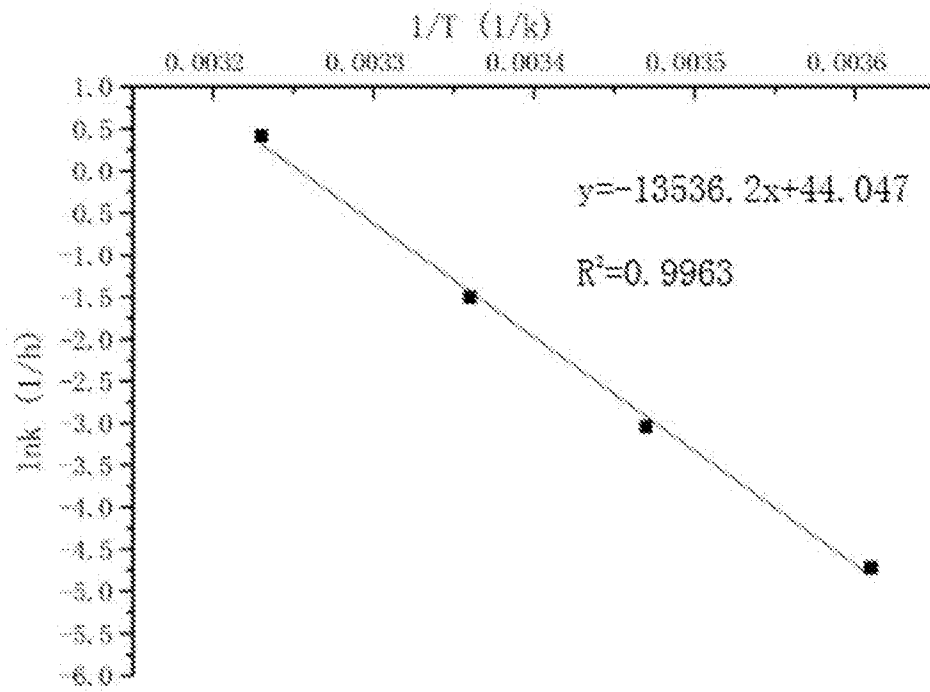


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/102392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01K 11/12 (2006.01) i; G01N 21/25 (2006.01) i

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)

G01K, G01N

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)

CNABS; CNTXT; WPI; EPODOC; WANFANG; CNKI; DUXIU; BAIDU; Google Scholar: time w temperature w indicator, colour-changing starch, glucoamylase microencapsulation, chitosan, TTI, indicator, amylum, starch, iodine, amylase, microencapsulation, coating, agar, sodium alginate, chitosan, cover board, activat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105865653 A (JIANGNAN UNIVERSITY), 17 August 2016 (17.08.2016), the whole document	1-9
Y	CN 101055255 A (ZHANG, Hengtao), 17 October 2007 (17.10.2007), description, page 3	1-9
Y	CN 102175677 A (JIANGNAN UNIVERSITY), 07 September 2011 (07.09.2011), claim 1	1-9
Y	FENG, Qin et al., "Performance of Time-Temperature Indicator with Immobilized Amylase", PACKAGING ENGINEERING, volume 35, number 7, 30 April 2014 (30.04.2014), pages 62 and 65	1-9
Y	WU, Bobo et al., "Technical Studies of Microencapsulation the Neutral Proteinase", CHINA DAIRY INDUSTRY, volume 37, number 8, 31 December 2009 (31.12.2009), page 28	5
Y	CN 102796721 A (NORTHEAST AGRICULTURAL UNIVERSITY), 28 November 2012 (28.11.2012), claim 1	5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 04 January 2017 (04.01.2017)	Date of mailing of the international search report 18 January 2017 (18.01.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer SUN, Yuehui Telephone No.: (86-10) 62414313

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/102392

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102495052 A (JIANGNAN UNIVERSITY), 13 June 2012 (13.06.2012), claims 1-8	1-9
A	CN 201255668 Y (NANJING AGRICULTURAL UNIVERSITY), 10 June 2009 (10.06.2009), the whole document	1-9
A	EP 1520034 B1 (K.U.LEUVEN RESEARCH & DEVELOPMENT VZW et al.), 23 February 2011 (23.02.2011), the whole document	1-9
A	US 5085802 A (OSCAR MAYER FOODS CORPORATION), 04 February 1992 (04.02.1992), the whole document	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/102392

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105865653 A	17 August 2016	None	
CN 101055255 A	17 October 2007	None	
CN 102175677 A	07 September 2011	CN 102175677 B	05 September 2012
CN 102796721 A	28 November 2012	None	
CN 102495052 A	13 June 2012	None	
CN 201255668 Y	10 June 2009	None	
EP 1520034 B1	23 February 2011	US 2005239158 A1	27 October 2005
		AU 2003236625 A8	19 January 2004
		EP 1520034 A1	06 April 2005
		WO 2004003226 A1	08 January 2004
		US 2008070293 A1	20 March 2008
		ES 2362741 T3	12 July 2011
		GB 0214749 D0	07 August 2002
		DE 60336136 D1	07 April 2011
		AU 2003236625 A1	19 January 2004
US 5085802 A	04 February 1992	CN 1068423 A	27 January 1993
		EP 0497459 A1	05 August 1992
		HU T62412 A	28 April 1993
		BR 9200449 A	20 October 1992
		TW 201817 B	11 March 1993
		HU 9200273 D0	28 May 1992
		AU 644935 B2	23 December 1993
		CA 2059798 A1	01 August 1992
		PL 293329 A1	07 September 1992
		JP H0599754 A	23 April 1993
		NZ 241438 A	27 July 1993
		AU 1055392 A	06 August 1992
		CZ 9200258 A3	17 February 1993

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/102392

A. 主题的分类

G01K 11/12(2006.01)i; G01N 21/25(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

G01K, G01N

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNTXT;WPI;EPDOC;万方;CNKI;读秀;百度;Google Scholar;时间w 温度 w 指示器, 变色淀粉, 淀粉, 碘, 糖化酶微胶囊, 淀粉酶, 涂布, 琼脂, 盖板, 激活, 壳聚糖, 海藻酸钠, TTI, indicator, amylum, starch, iodine, amylase, microencapsulation, coating, agar, sodium alginate, chitosan, cover board, activat+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 105865653 A (江南大学) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 全文	1-9
Y	CN 101055255 A (张恒涛) 2007年 10月 17日 (2007 - 10 - 17) 说明书第3页	1-9
Y	CN 102175677 A (江南大学) 2011年 9月 7日 (2011 - 09 - 07) 权利要求1	1-9
Y	冯钦 等. "固定化淀粉酶时间-温度指示剂性能的研究" 包装工程, 第35卷, 第7期, 2014年 4月 30日 (2014 - 04 - 30), 第62、65页	1-9
Y	武波波 等. "微胶囊化中性蛋白酶的技术研究" 中国乳品工业, 第37卷, 第8期, 2009年 12月 31日 (2009 - 12 - 31), 第28页	5
Y	CN 102796721 A (东北农业大学) 2012年 11月 28日 (2012 - 11 - 28) 权利要求1	5

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 1月 4日

国际检索报告邮寄日期

2017年 1月 18日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

孙跃辉

电话号码 (86-10)62414313

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 102495052 A (江南大学) 2012年 6月 13日 (2012 - 06 - 13) 权利要求1-8	1-9
A	CN 201255668 Y (南京农业大学) 2009年 6月 10日 (2009 - 06 - 10) 全文	1-9
A	EP 1520034 B1 (K. U. LEUVEN RESEARCH & DEVELOPMENT VZW 等) 2011年 2月 23日 (2011 - 02 - 23) 全文	1-9
A	US 5085802 A (OSCAR MAYER FOODS CORPORATION) 1992年 2月 4日 (1992 - 02 - 04) 全文	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/102392

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	105865653	A	2016年 8月 17日	无			
CN	101055255	A	2007年 10月 17日	无			
CN	102175677	A	2011年 9月 7日	CN	102175677	B	2012年 9月 5日
CN	102796721	A	2012年 11月 28日	无			
CN	102495052	A	2012年 6月 13日	无			
CN	201255668	Y	2009年 6月 10日	无			
EP	1520034	B1	2011年 2月 23日	US	2005239158	A1	2005年 10月 27日
				AU	2003236625	A8	2004年 1月 19日
				EP	1520034	A1	2005年 4月 6日
				WO	2004003226	A1	2004年 1月 8日
				US	2008070293	A1	2008年 3月 20日
				ES	2362741	T3	2011年 7月 12日
				GB	0214749	D0	2002年 8月 7日
				DE	60336136	D1	2011年 4月 7日
				AU	2003236625	A1	2004年 1月 19日
US	5085802	A	1992年 2月 4日	CN	1068423	A	1993年 1月 27日
				EP	0497459	A1	1992年 8月 5日
				HU	T62412	A	1993年 4月 28日
				BR	9200449	A	1992年 10月 20日
				TW	201817	B	1993年 3月 11日
				HU	9200273	D0	1992年 5月 28日
				AU	644935	B2	1993年 12月 23日
				CA	2059798	A1	1992年 8月 1日
				PL	293329	A1	1992年 9月 7日
				JP	H0599754	A	1993年 4月 23日
				NZ	241438	A	1993年 7月 27日
				AU	1055392	A	1992年 8月 6日
				CZ	9200258	A3	1993年 2月 17日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)