

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7486473号
(P7486473)

(45)発行日 令和6年5月17日(2024.5.17)

(24)登録日 令和6年5月9日(2024.5.9)

(51)国際特許分類 F I
A 2 3 B 7/154(2006.01) A 2 3 B 7/154

請求項の数 15 (全32頁)

(21)出願番号	特願2021-508077(P2021-508077)	(73)特許権者	520417274
(86)(22)出願日	平成31年4月26日(2019.4.26)		フレッシュ インセツト エス・アー・
(65)公表番号	特表2021-531034(P2021-531034 A)		ポーランド共和国 87-100 トルン
(43)公表日	令和3年11月18日(2021.11.18)		ウリツァ タデウシャ コシチュシュキ
(86)国際出願番号	PCT/EP2019/060816	(74)代理人	71/208
(87)国際公開番号	WO2019/207146		100102978
(87)国際公開日	令和1年10月31日(2019.10.31)		弁理士 清水 初志
審査請求日	令和4年3月10日(2022.3.10)	(74)代理人	100160923
(31)優先権主張番号	P.425413		弁理士 山口 裕孝
(32)優先日	平成30年4月27日(2018.4.27)	(74)代理人	100119507
(33)優先権主張国・地域又は機関	ポーランド(PL)		弁理士 刑部 俊
(31)優先権主張番号	P.425414	(74)代理人	100142929
(32)優先日	平成30年4月27日(2018.4.27)		弁理士 井上 隆一
	最終頁に続く	(74)代理人	100148699
			弁理士 佐藤 利光
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 1 - メチルシクロプロペンと - シクロデキストリンの複合体を含む組成物および物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a)1-メチルシクロプロペンと -シクロデキストリンの複合体、ならびに

(b)ポリビニルピロリドンおよびその共重合体、ポリビニルアルコールおよびその共重合体、ポリ酢酸ビニル共重合体、ならびにそれらの組合せからなる群より選択される、ポリマー結合剤

を含む、組成物であって、

重量基準でのポリマー結合剤対複合体の比が0.5:1~4:1の範囲であり、かつ

該組成物が、水分に曝露された場合に、気体の形態の1-メチルシクロプロペンを放出することができ、該組成物が、室温、密封ベッセル中で相対湿度85%の条件に曝露された場合に、曝露後少なくとも1時間経過した後に1-メチルシクロプロペンを実質的にまったく放出しないが、その後、曝露後少なくとも5時間の間、1-メチルシクロプロペンを放出することを特徴とする放出プロファイルを有する、該組成物。

【請求項2】

重量基準でのポリマー結合剤対複合体の比が0.5:1~3:1の範囲である、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

重量基準でのポリマー結合剤対複合体の比が1:1である、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

前記ポリマー結合剤が、5,000～15,000の範囲の分子量を有している、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】

前記ポリマー結合剤が10,000の分子量を有している、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】

吸湿剤をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項7】

前記吸湿剤が、グリセロール、グルコース、およびそれらの組合せからなる群より選択される、請求項6に記載の組成物。

【請求項8】

湿度指示色素をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項9】

室温、密封ベッセル中で相対湿度85%の条件に曝露された場合に、2時間後に1-メチルシクロプロペンを実質的にまったく放出しないことを特徴とする放出プロファイルを有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項10】

室温、密封ベッセル中で相対湿度85%の条件に曝露された場合に、3時間後に1-メチルシクロプロペンを実質的にまったく放出しないことを特徴とする放出プロファイルを有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項11】

室温、密封ベッセル中で相対湿度85%の条件に曝露された場合に、曝露後少なくとも1時間経過した後に1-メチルシクロプロペンを実質的にまったく放出しないが、その後、曝露後少なくとも24時間の間、1-メチルシクロプロペンを放出することを特徴とする放出プロファイルを有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項12】

室温、密封ベッセル中で相対湿度85%の条件に曝露された場合に、曝露後少なくとも3時間経過した後に1-メチルシクロプロペンを実質的にまったく放出しないが、その後、曝露後少なくとも24時間の間、1-メチルシクロプロペンを放出することを特徴とする放出プロファイルを有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項13】

基材の表面に手作業で塗布することができるスティックの形態である、請求項1に記載の組成物。

【請求項14】

前記1-メチルシクロプロペンが、0.825重量%～2.2重量%の量で前記組成物中に存在する、請求項1に記載の組成物。

【請求項15】

前記1-メチルシクロプロペンが、0.66重量%～2.2重量%の量で前記組成物中に存在する、請求項1に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、いずれもその全体が参照により組み入れられる、2018年4月27日に出願されたポーランド特許出願第P.425413号、2018年4月27日に出願されたポーランド特許出願第P.425414号、および2018年4月27日に出願されたポーランド特許出願第P.425415号に対する優先権を主張する。

【0002】

技術分野

本発明は、1-メチルシクロプロペンと -シクロデキストリンの複合体を含む組成物、ならびに果実、野菜、および植物等の成熟を遅らせる際に使用するための、これらの複合体

10

20

30

40

50

を含む物品(ラベル、スティック、および包装など)に関する。

【背景技術】

【0003】

背景

エチレンは、果実、野菜、および花を含む植物における多様な生理学的過程、例えば、しおれ、老化および成熟、クロロフィル減少、軟化、生理学的異常、発芽、イソクマリン合成、木化、変色(褐変)、腐敗、および防御系の刺激に影響を及ぼす。植物性製品を保管する場合、これらの製品をより長持ちさせ、それらの成熟、褐変、または老化を遅らせるために、エチレンの影響を管理することが不可欠である。

【0004】

使用される方法のうちの1つは、植物細胞中のエチレン受容体を妨害することによってエチレンの作用を阻害することである。1-メチルシクロプロペン(1-MCP)は、この目的のために使用されてきた気体である。1-MCPは、 α -シクロデキストリンとの複合体の形態で提供されることができ、1-MCPは、例えば湿気のある形態の水に曝露されると、放出される。

【発明の概要】

【0005】

概要

第1の局面において、(a)1-メチルシクロプロペンと α -シクロデキストリンの複合体、ならびに(b)ポリビニルピロリドンおよびその共重合体、ポリビニルアルコールおよびその共重合体、ポリ酢酸ビニル共重合体、ならびにそれらの組合せからなる群より選択される、ポリマー結合剤を含む、組成物が、説明される。いくつかの態様において、重量基準でのポリマー結合剤対複合体の比は、約0.5:1~約3:1の範囲である。いくつかの態様において、重量基準でのポリマー結合剤対複合体の比は、約0.5:1~約4:1の範囲である。この組成物は、水分に曝露された場合に、気体の形態の1-メチルシクロプロペンを放出することができ、かつ、室温、密封ベッセル中で相対湿度85%の条件に曝露された場合に該組成物が、曝露後少なくとも1時間経過した後に1-メチルシクロプロペンを実質的にまったく放出しないが、その後、曝露後少なくとも5時間の間、1-メチルシクロプロペンを継続的に放出する、ことを特徴とする放出プロファイルを有する。

【0006】

いくつかの態様において、重量基準でのポリマー結合剤対複合体の比は、約1:1である。いくつかの態様において、ポリマー結合剤は、約5,000~約15,000(例えば約10,000)の範囲の分子量を有している。いくつかの態様において、1-メチルシクロプロペンは、約0.825重量%~約2.2重量%の量で組成物中に存在する。いくつかの態様において、1-メチルシクロプロペンは、約0.66重量%~約2.2重量%の量で組成物中に存在する。

【0007】

いくつかの態様において、組成物は、吸湿剤、例えば、グリセロール、グルコース、およびそれらの組合せからなる群より選択される吸湿剤を含む。いくつかの態様において、組成物は、湿度指示色素を含む。適切な湿度指示色素の例には、キノロンイエロー、クルクミン(単独または炭酸水素ナトリウム、テトラブチル水酸化アンモニウム(TBAOH)、もしくはパテントブルーとの組合せ)、パテントブルー、ハイドロクロミックインク、チモールブルー(単独またはTBAOHとの組合せ)、プロモチモールブルー(単独またはTBAOHもしくはプロモクロロフェノールブルーとの組合せ)、インジゴカルミン(単独またはTBAOHとの組合せ)、プロモクロロフェノールブルー(単独またはTBAOHもしくは酢酸との組合せ)、およびライハルトの色素(単独またはTBAOHとの組合せ)が含まれる。

【0008】

いくつかの態様において、組成物は、室温、密封ベッセル中で相対湿度85%の条件に曝露された場合に2時間後または3時間後に該組成物が1-メチルシクロプロペンを実質的にまったく放出しない、ことを特徴とする放出プロファイルを有する。いくつかの態様において、組成物は、室温、密封ベッセル中で相対湿度85%の条件に曝露された場合に該組成物

10

20

30

40

50

が、曝露後少なくとも1時間経過した後または曝露後少なくとも3時間経過した後に1-メチルシクロプロペンを実質的にまったく放出しないが、その後、曝露後少なくとも24時間の間、1-メチルシクロプロペンを継続的に放出する、ことを特徴とする放出プロファイルを有する。好ましくは、組成物は、室温での相対湿度が60%未満である場合に1-メチルシクロプロペンを放出しない。

【0009】

前記組成物は、基材の表面に手作業で塗布することができるスティックの形態であってよい。あるいは、組成物は、接着ラベルに含まれてもよく、その際、ラベルは、第1の表面と第2の表面とを有する基材を含み、組成物が第1の表面において提供され、接着剤が第2の表面において提供される。適切な基材の例には、紙、厚紙、および合成基材が含まれる。

10

【0010】

前記組成物をラベル中での使用向けに設計する場合、組成物は、複合体、ポリマー結合剤、および溶媒、例えばプロパノール、特に2-プロパノールを含む前駆組成物から調製してよい。好ましくは、ポリマー、溶媒、および、 α -シクロデキストリンとの1-メチルシクロプロペン複合体は、1:2:1、2:2:1、1:2:1の比で混合される。好ましくは、前駆組成物は、20~45%のポリマー、40~55%の溶媒、および15~40%の1-メチルシクロプロペンと α -シクロデキストリンとの複合体を含む。好ましくは、前駆組成物は、グリセロール、例えば5~20%グリセロールを含む。前駆組成物はまた、可塑剤および/または活性層の湿度を高める化合物も含んでよい。

20

【0011】

いくつかの態様において、ラベルは、(a)上記に定義した組成物成分からペーストを調製し、(b)スクリーン印刷技術を用いて基材(例えば接着紙層)にペーストのスクリーン層を塗布し、かつ(c)得られた層構造物を乾燥させて溶媒を除去することによって、作製される。いくつかの態様において、ラベル中の1-MCP含有層の厚さは、使用されるスクリーン印刷メッシュに応じて変動することができる。メッシュサイズ数が大きくなるほど、塗布される1-MCP含有組成物の量は少なくなる。したがって、ラベル中の1-MCP含有層の厚さは、メッシュサイズ数が大きくなるにつれて、薄くなり得る。多様なメッシュサイズを用いて、ラベル中の様々な厚さの1-MCP含有層を製造することができる。好ましくは、スクリーン印刷メッシュサイズ32T、43T、47T、48T、64T、および68Tを使用する。

30

【0012】

前記ラベルは、植物の寿命を延長し、かつ果実および野菜が熟するプロセスを遅延させるための方法であって、植物性製品を保管するためのパッケージの内部に上記に定義したラベルを入れる段階および植物性製品によってパッケージ中にもたらされる湿気条件にラベルを曝露する段階を含む、方法において使用され得る。

【0013】

前記ラベルは、その組成および構成のおかげで、果実および野菜の呼吸という天然プロセスにおいて生成する水分の影響下で1-MCP気体を放出する。通常の湿度条件下、例えば、相対湿度60%または75%までは、ラベルは安定である。このレベルを上回ると、一定期間後にラベル表面から1-MCP気体が徐々に放出される。ポリマー結合剤(例えばPVPポリマー)は、結合物質の役割を果たし、同時に、周囲の水分を吸収する。1-MCPに対するこのタイプの結合剤の1つの利点は、その使いやすさ、多用途性、形態の柔軟性、および顧客の要求に合わせて簡単に変更できることである。

40

【0014】

ラベルステッカーの層状設計は、広範囲にわたって変更することができる。1-MCPの放出に要する時間および相対湿度に応じて、付加的な機能層(バリアポリマー、親水性、疎水性、吸湿性の添加剤など)でラベルを被覆することができる。ラベルの大きさもまた、パッケージの大きさおよびこのパッケージ中の果実/野菜の重量、ならびに実現すべき1-MCPの必要濃度によって、変動してよい。

【0015】

50

好ましくは、最終使用者を補助するために、ラベルは、1-MCPが放出されたことおよび有効濃度に達したことを最終使用者に伝えるための指示薬を含む。これは、数字の出現または棒の着色といった形態でラベルに湿度指示機能を加えることによって実現することができる。湿度が少なくとも85%に到達すると、ラベル上で指示され、この到達は1-MCPの放出と同義である。

【0016】

前記組成物は、例えばスクリーン印刷によって基材表面に塗布して適切かつ再現可能な厚さの活性層を得ることを可能にする、粘度、濃度、および粘着力を有する。組成物は、果実、野菜、観賞植物などをより長持させる。これは、所与の温度における適切なレベルの周囲相対湿度(例えば、室温で85%)または単位 g/m^3 の含水量を示す絶対湿度に達した後、これらの組成物が気体状の1-メチルシクロプロペンを放出することによる。

10

【0017】

上記のように、組成物は、(例えば手作業で塗り広げることによって)表面に塗布するためのスティックの形態で提供されてよい。スティックを形成するために、1-メチルシクロプロペン/ -シクロデキストリン複合体を、成形してスティックにされるポリマー、ワックス、パラフィン、一価アルコールおよび多価アルコール、色素、ならびに/または賦形剤を含む多成分混合物と混合する。このスティックは、棒形状の柔らかい物質を形成し、この棒は次に、果実、野菜または花を保管するためのパッケージの外側または内側に自分で塗布するために、棒の引き出しが可能なケース中にはめ込まれる(図34)。

【0018】

20

いくつかの態様において、スティックは、5~50重量%の1-メチルシクロプロペン/ -シクロデキストリン複合体、2~45重量%のポリマー結合剤(例えばポリビニルピロリドン(PVP))を含む成形された塊、および円柱状物質がはめ込まれるケーシングを含む。塊は、ポリマー、ワックス、パラフィン、一価アルコールおよび多価アルコール、色素(例えばコチニールレッド)、ならびに補助的構成成分をさらに含んでよい。具体的な例には、ヤシ油、SE-PF乳化剤、蜜ろう、ステアリン酸、カンデリラろう、グリセロール、およびイソプロピルアルコールが含まれる。いくつかの態様において、塊は、0.5重量%の色素、49.5重量%のイソプロピルアルコール、53重量%のヤシ油、20重量%のSE-PF乳化剤、7.5~24重量%の蜜ろう、10重量%のステアリン酸、7.5~24重量%のカンデリラろう、および/または15~30重量%のグリセリンより選択される構成成分を含む。

30

【0019】

1つの態様において、塊の構成成分は、45重量%のポリビニルピロリドン(PVP)、5重量%の1-メチルシクロプロペン/ -シクロデキストリン複合体、0.5重量%のコチニールレッド、および49.5重量%のイソプロピルアルコールに相当する。

【0020】

1つの態様において、塊の構成成分は、53重量%のヤシ油、20重量%のSE-PF乳化剤、10重量%のステアリン酸、9.5重量%の蜜ろう、0.5重量%のコチニールレッド、2重量%のポリビニルピロリドン(PVP)、および5重量%の1-メチルシクロプロペン/ -シクロデキストリン複合体に相当する。

【0021】

40

1つの態様において、塊の構成成分は、50重量%の1-メチルシクロプロペン/ -シクロデキストリン複合体、24重量%の蜜ろう、24重量%のカンデリラろう、および2重量%のポリビニルピロリドン(PVP)に相当する。

【0022】

1つの態様において、塊の構成成分は、30重量%の1-メチルシクロプロペン/ -シクロデキストリン複合体、20重量%の蜜ろう、20重量%のカンデリラろう、および30重量%のポリビニルピロリドン(PVP)に相当する。

【0023】

1つの態様において、塊の構成成分は、20重量%の蜜ろう、20重量%のカンデリラろう、30重量%の1-メチルシクロプロペン/ -シクロデキストリン複合体、および30重量%

50

のポリビニルピロリドン(PVP)に相当する。

【0024】

1つの態様において、塊の構成成分は、35重量%の1-メチルシクロプロペン/ β -シクロデキストリン複合体、30重量%のグリセロール、および35重量%のポリビニルピロリドン(PVP)に相当する。

【0025】

1つの態様において、塊の構成成分は、7.5重量%の蜜ろう、7.5重量%のカンデリラろう、15重量%のグリセロール、30重量%の1-メチルシクロプロペン/ β -シクロデキストリン複合体、および30重量%のポリビニルピロリドン(PVP)に相当する。

【0026】

前記スティックを用いて、紙、厚紙、または金属の薄片の形態の包装に組成物を塗布することができる。

【0027】

前記スティックを使用すると、エチレンによって誘発されるプロセスが阻害され、したがって、上記に定義したスティック塊を包装用の材料に塗り広げ、植物性製品が中に入れられる包装の内側から植物性製品を保管し、その包装を閉じることにより、植物性製品の成熟および老化が遅れる。1-MCP放出は、包装内の相対湿度が約85%に達した場合、少なくとも1時間後に起こる。

【0028】

第2の局面において、1:3の重量比で混合された、1-メチルシクロプロペンと β -シクロデキストリンとの複合体および47~100℃の融点を特徴とするエチレンと酢酸ビニルの共重合体を含む、複合混合物が説明される。エチレン酢酸ビニル共重合体の例は、酢酸ビニル含有量が17%~41%であるエチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンおよび酢酸ビニルで修飾された無水マレイン酸、アクリル酸で修飾されたエチレン酢酸ビニル共重合体、ならびに酢酸含有量が7.5%~40%であるエチレン酢酸ビニル共重合体である。

【0029】

前述の複合混合物を含むPET複合フィルムの活性層のための顆粒もまた、説明される。

【0030】

前述したように活性層中に顆粒を含むPETポリエステル複合フィルムもまた、説明される。いくつかの実施形態において、活性層中の顆粒含有量は、0.1~5重量%、例えば、1重量%である。

【0031】

いくつかの態様において、PETフィルムは、少なくとも2つの活性層および少なくとも1つの支持層を含み、ABA型で存在する。ここで、Aは、1-MCP/ β -シクロデキストリン複合体を含む活性層であり、Bは、ポリエチレンを含むキャリア層である。活性層は、複数の支持層の間に配置されてもよい。

【0032】

いくつかの態様において、活性層は、複合フィルムの厚さの10%~30%であり、支持層は70~90%である。フィルムの全体の厚さは、0.1~2mmであってよい。

【0033】

β -シクロデキストリンとの1-メチルシクロプロペン複合体を含むPET複合フィルムを製作するための方法も説明され、この方法は、(a)1-メチルシクロプロペン/ β -シクロデキストリン複合体をエチレンと酢酸ビニルの共重合体と混合する段階;(b)段階(a)で得られた混合物を押し出して複合体を形成させる段階;(c)複合体を冷却し機械的に顆粒化して、顆粒を形成させる段階;(d)段階(c)で得られた顆粒をキャリアポリマー顆粒と混合して顆粒混合物を形成させる段階;および(e)段階(d)で得られた顆粒混合物を230~275℃、好ましくは230~260℃で同時押し出しして複合フィルムを形成させる段階を含む。

【0034】

いくつかの態様において、1-メチルシクロプロペン/ β -シクロデキストリン複合体は、エチレンと酢酸ビニルの1:3共重合体と、1:3の重量比で混合される。適切なエチレン酢酸

10

20

30

40

50

ビニル共重合体の例は、前述した。

【0035】

いくつかの態様において、段階(b)の押し出しは、80 で実施される。

【0036】

いくつかの態様において、段階(c)で得られる顆粒は、1:9 ~ 1:2.33のA:B重量比で、段階(d)においてキャリアポリマー顆粒と混合される。

【0037】

いくつかの態様において、段階(e)では、複合フィルムが3層系ABAの形態で同時押し出しされ、その際、層Aは層Bと接触している上層を形成し、層Aは層Bと接触している下層を形成し、層Aは、段階(c)で得られる顆粒から得られた層であり、層Bはキャリアポリマーである。

10

【0038】

いくつかの態様において、同時押し出し工程は、単軸押し出し機または二軸押し出し機を用いて実施される。

【0039】

PETポリエステル複合フィルムは、果実および野菜の保管用の包装、例えば熱成形可能な包装の製造に使用され得る。

【0040】

1-メチルシクロプロペン/ -シクロデキストリン複合体とポリマーの混合物は、大きなメルトフローインデックスおよびポリエステルポリマー(例えばポリエチレンテレフタレート)との相溶性を特徴とし、1-メチルシクロプロペン/ -シクロデキストリン複合体とポリマーを混合することにより、ABA形態のPETフィルムの押し出し工程において外層に添加剤として顆粒を混和することが可能になる。その際、Aは、1-MCP/ -シクロデキストリン複合体を含む層であり、以下、活性層と呼ぶ(図39)。顆粒は、成分を融解および混合し、続いて押し出し、冷却、および顆粒化を行うことによって得られる。

20

【0041】

いくつかの態様において、1-MCPで修飾されたポリエチレンが、活性層として使用されかつポリエチレン層の間に配置されるか、または2つのポリエチレンフィルムの結合剤として使用される、フィルムを作製し、その際、該ポリエチレンフィルムは、高メルトフローであり低融点/軟化/成形ポリエチレンの誘導體である。具体的には、1-MCP/ -シクロデキストリン複合体および47 ~ 100 の範囲の融点を有するエチレン酢酸ビニル共重合体(例えばEvatane(Arkema)、Elvax(Dupont)、Bynel(Dupont))を含む顆粒が、調製された。このようにして調製された顆粒は、温度230 ~ 260 およびさらに最高275 でABA系の形態に押し出されたPETフィルムの外層への1%添加物として使用される。同時押し出し工程は、押し出し機を用いて実施される。顆粒の添加は、外層中に0.1 ~ 5重量%の範囲で行い、これは、押し出されたフィルムの厚さの10% ~ 30%に相当する。フィルムの厚さは、0.1 ~ 2mmである。

30

【0042】

結果として生じるPET同時押し出しフィルムは、水分の影響下で1-MCPを放出する。PETはもともと吸湿性であるため、水の吸収を引き起こす添加剤を含める必要はない。技術的にはるかに複雑である多段階の貼合わせ工程ではなく、1-MCPを含むPETフィルムを一段階の押し出し工程で得ることも可能である。さらに、この方法により、外層にのみ1-MCPを含有することに加えて、異なる厚さのフィルムを製造することが可能になる。この方法により、得られたフィルム(例えば、シェルタイプの布)から熱成形することによって、果実、野菜、および花を保管するためのパッケージを製造することも可能になる。果実および野菜が容器に入れられた後、果実および野菜の天然の呼吸過程において生成する水分の影響下で、活性な1-MCPが放出される。

40

【0043】

[本発明1001]

(a)1-メチルシクロプロペンと -シクロデキストリンの複合体、ならびに

50

(b)ポリビニルピロリドンおよびその共重合体、ポリビニルアルコールおよびその共重合体、ポリ酢酸ビニル共重合体、ならびにそれらの組合せからなる群より選択される、ポリマー結合剤

を含む、組成物であって、

重量基準でのポリマー結合剤対複合体の比が約0.5:1～約3:1の範囲であり、かつ

該組成物が、水分に曝露された場合に、気体の形態の1-メチルシクロプロペンを放出することができ、該組成物が、

室温、密封ベッセル中で相対湿度85%の条件に曝露された場合に、曝露後少なくとも1時間経過した後に1-メチルシクロプロペンを実質的にまったく放出しないが、その後、曝露後少なくとも5時間の間、1-メチルシクロプロペンを継続的に放出する

ことを特徴とする放出プロファイルを有する、

該組成物。

[本発明1002]

重量基準でのポリマー結合剤対複合体の比が約1:1である、本発明1001の組成物。

[本発明1003]

前記ポリマー結合剤が、約5,000～約15,000の範囲の分子量を有している、本発明1001の組成物。

[本発明1004]

前記ポリマー結合剤が約10,000の分子量を有している、本発明1001の組成物。

[本発明1005]

吸湿剤をさらに含む、本発明1001の組成物。

[本発明1006]

前記吸湿剤が、グリセロール、グルコース、およびそれらの組合せからなる群より選択される、本発明1005の組成物。

[本発明1007]

湿度指示色素をさらに含む、本発明1001の組成物。

[本発明1008]

室温、密封ベッセル中で相対湿度85%の条件に曝露された場合に、2時間後に1-メチルシクロプロペンを実質的にまったく放出しない

ことを特徴とする放出プロファイルを有する、本発明1001の組成物。

[本発明1009]

室温、密封ベッセル中で相対湿度85%の条件に曝露された場合に、3時間後に1-メチルシクロプロペンを実質的にまったく放出しない

ことを特徴とする放出プロファイルを有する、本発明1001の組成物。

[本発明1010]

室温、密封ベッセル中で相対湿度85%の条件に曝露された場合に、曝露後少なくとも1時間経過した後に1-メチルシクロプロペンを実質的にまったく放出しないが、その後、曝露後少なくとも24時間の間、1-メチルシクロプロペンを継続的に放出する

ことを特徴とする放出プロファイルを有する、本発明1001の組成物。

[本発明1011]

室温、密封ベッセル中で相対湿度85%の条件に曝露された場合に、曝露後少なくとも3時間経過した後に1-メチルシクロプロペンを実質的にまったく放出しないが、その後、曝露後少なくとも24時間の間、1-メチルシクロプロペンを継続的に放出する

ことを特徴とする放出プロファイルを有する、本発明1001の組成物。

[本発明1012]

基材の表面に手作業で塗布することができるスティックの形態である、本発明1001の組成物。

[本発明1013]

(a)第1の表面と第2の表面とを有する基材;(b)該第1の表面において提供される本発明1001の組成物;および(c)該第2の表面において提供される接着剤

10

20

30

40

50

を含む、接着ラベル。

[本発明1014]

前記基材が紙基材を含む、本発明1013の接着ラベル。

[本発明1015]

前記1-メチルシクロプロペンが、約0.825重量%～約2.2重量%の量で前記組成物中に存在する、本発明1001の組成物。

[本発明1016]

(a)1-メチルシクロプロペンと β -シクロデキストリンの複合体、ならびに
(b)ポリビニルピロリドンおよびその共重合体、ポリビニルアルコールおよびその共重合体、ポリ酢酸ビニル共重合体、ならびにそれらの組合せからなる群より選択される、ポリマー結合剤

を含む、組成物であって、

重量基準でのポリマー結合剤対複合体の比が約0.5:1～約4:1の範囲であり、かつ
該組成物が、水分に曝露された場合に、気体の形態の1-メチルシクロプロペンを放出することができ、該組成物が、

室温、密封ベッセル中で相対湿度85%の条件に曝露された場合に、曝露後少なくとも1時間経過した後に1-メチルシクロプロペンを実質的にまったく放出しないが、その後、曝露後少なくとも5時間の間1-メチルシクロプロペンを継続的に放出する

ことを特徴とする放出プロファイルを有する、

該組成物。

[本発明1017]

前記1-メチルシクロプロペンが、約0.66重量%～約2.2重量%の量で前記組成物中に存在する、本発明1001の組成物。

本発明の1つまたは複数の態様の詳細は、添付図面および下記の説明において示す。本発明の他の特徴、目的、および利点は、説明および図面、ならびに特許請求の範囲から明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】1-MCPを含む活性層を有する機能的ステッカーの分解組立透視図である。

【図2】実施例A-1において相対湿度85%および100%の場合に単離1-MCPの濃度(mL/L)が時間(h)に依存性であることを示すグラフである。

【図3】実施例A-1においてリンゴの含有水分中の単離1-MCPの濃度(mL/L)が時間(h)に依存性であることを示すグラフである。

【図4】実施例A-1において6、相対湿度100%の場合に単離1-MCPの濃度(μ L/L)が時間(h)に依存性であることを示すグラフである。

【図5】実施例A-2において相対湿度85%および100%の場合に放出1-MCPの濃度(mL/L)が時間(h)に依存性であることを示すグラフである。

【図6】実施例A-2において6、相対湿度100%の場合に単離1-MCPの濃度(μ L/L)が時間(h)に依存性であることを示すグラフである。

【図7】実施例3において相対湿度85%および100%の場合に単離1-MCPの濃度(mL/L)が時間(h)に依存性であることを示すグラフである。

【図8】実施例A-3において6、相対湿度100%の場合に単離1-MCPの濃度(μ L/L)が時間(h)に依存性であることを示すグラフである。

【図9】実施例A-4において相対湿度85%および100%の場合に単離1-MCPの濃度(mL/L)が時間(h)に依存性であることを示すグラフである。

【図10】実施例A-4において6、相対湿度100%の場合に単離1-MCPの濃度(μ L/L)が時間(h)に依存性であることを示すグラフである。

【図11】実施例A-5において相対湿度85%および100%の場合に単離1-MCPの濃度(mL/L)が時間(h)に依存性であることを示すグラフである。

【図12A】図11で示した濃度を求める際に用いたクロマトグラムである。

【図 1 2 B】図 11 で示した濃度を求める際に用いたクロマトグラムである。

【図 1 3 A】図 11 で示した濃度を求める際に用いたクロマトグラムである。

【図 1 3 B】図 11 で示した濃度を求める際に用いたクロマトグラムである。

【図 1 4】実施例 A-6 において相対湿度 75% および 80% の場合に単離 1-MCP の濃度 (mL/L) が時間 (h) に依存性であることを示すグラフである。

【図 1 5】実施例 A-7 において相対湿度 85% および 100% の場合に分泌 1-MCP の濃度 (mL/L) が時間 (h) に依存性であることを示すグラフである。

【図 1 6】相対湿度 85% の場合に実施例 A-8 の試料 1 の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

【図 1 7】相対湿度 85% の場合に実施例 A-8 の試料 2 の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

10

【図 1 8】相対湿度 85% の場合に実施例 A-8 の試料 3 の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

【図 1 9】相対湿度 85% の場合に実施例 A-8 の試料 4 の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

【図 2 0】相対湿度 85% の場合に実施例 A-8 の試料 5 の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

【図 2 1】相対湿度 85% の場合に実施例 A-8 の試料 6 の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

【図 2 2】相対湿度 85% の場合に実施例 A-8 の試料 7 の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

20

【図 2 3】相対湿度 85% の場合に実施例 A-8 の試料 8 の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

【図 2 4】相対湿度 85% の場合に実施例 A-8 の 5cm^2 試料の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

【図 2 5】相対湿度 85% の場合に実施例 A-8 の 10cm^2 試料の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

【図 2 6】相対湿度 85% の場合に実施例 A-8 の 20cm^2 試料の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

【図 2 7】相対湿度 85% の場合に実施例 A-8 の 40cm^2 試料の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

30

【図 2 8】相対湿度 85% の場合に実施例 A-8 の試料 A、すなわち 100cm^2 試料の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

【図 2 9】相対湿度 85% の場合に実施例 A-8 の試料 B、すなわち 100cm^2 試料の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

【図 3 0】相対湿度 85% の場合に実施例 A-9 の試料 1 の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

【図 3 1】相対湿度 85% の場合に実施例 A-9 の試料 2 の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

【図 3 2】相対湿度 85% の場合に実施例 A-10 の試料 1 の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

40

【図 3 3】相対湿度 85% の場合に実施例 A-10 の試料 2 の 1cm^2 当たりから放出される 1-MCP の経時的濃度を示すグラフである。

【図 3 4】スティックの内容物を塗布するためのディスペンサーに含まれる、1-MCP を含むスティックの例を示す。

【図 3 5】実施例 B-1 で説明したスティックの場合に示されたクロマトグラムである。1-MCP 保持時間は 5.920 分であったのに対し、cis-2-ブテン標準試料の保持時間は 6.395 分であった。

【図 3 6】実施例 B-2 で説明したスティックの場合に示されたクロマトグラムである。1-MCP 保持時間は 6.067 分であったのに対し、cis-2-ブテン標準試料の保持時間は 6.540 分

50

であった。

【図37】実施例B-3で説明したスティックから放出される1-MCPの経時的濃度を示すグラフである。

【図38】実施例B-4で説明したスティックから放出される1-MCPの経時的濃度を示すグラフである。

【図39】ABA型の機能フィルムの構成を示す。ABAは、系:活性層A/キャリア層B/活性層Aを意味する。

【図40】ヘッドテクニクススペースによって作成した、フィルム試料に由来する空気のカロマトグラムを示す。

【図41】1-メチルシクロプロペンの質量スペクトルを示す。

10

【図42】cis-2-ブテンの質量スペクトルを示す。様々な図面における同様の参照記号は、同様の要素を示す。

【発明を実施するための形態】

【0045】

詳細な説明

次に、以下の実施例を用いて、本発明をさらに説明する。

【実施例】

【0046】

A. ラベル

実施例1

20

ポリ(ビニルピロリドン)(MW=10,000)(25重量%)を2-プロパノール(50重量%)中に溶解させ、1-メチルシクロプロペン/シクロデキストリン複合体(25重量%)を添加した(複合体中の1-MCP含有量は3.3%であった)。得られたペーストを、スクリーン印刷(ポリエステルメッシュ64T、解像度160dpi)によって、接着剤付き用紙に塗布した。室温で乾燥させた後、用紙を切ってラベルを作り、ラベルを、所定の湿度条件のもとでサンプリングバルブ付きの気密容器にそれぞれ入れることによって試験した。

【0047】

6.4cm×4.6cmのラベルを900ml容ガラス製ベッセルに入れた。適切な塩の飽和溶液を入れた容器をベッセル中に置いて正確な相対湿度を得るか、または水に浸したスポンジを塩溶液の代わりにベッセル中に置いて相対湿度100%を実現した。気密シリンジを用いて、cis-2-ブテン250μLをベッセル中に導入した。

30

【0048】

PoraBOND Qカラム:25m×内径(i.d.)0.25mm×3μmと水素炎イオン化検出器(FID)とを備えたガスクロマトグラフを用いて、参照としてのcis-2-ブテンと比較して1-MCPの濃度を測定した。cis-2-ブテンは、FID検出器からの応答が1-メチルシクロプロペンと同じであることから、参照として使用した。

【0049】

解析のために、気密シリンジを用いて250μLの気体を採取し、以下の条件下で前述のカラム中に注入した:スプリット/スプリットレスインジェクター温度120、等温120、FID検出器温度240、スプリット比20:1、キャリアガス流量(ヘリウム)50cm/秒。

40

【0050】

実施例2

ポリ(ビニルピロリドン)(MW=10,000)(40重量%)を2-プロパノール(40重量%)中に溶解させ、1-メチルシクロプロペン/シクロデキストリン複合体(20重量%)を添加した(複合体中の1-MCP含有量は3.3%であった)。得られたペーストを、スクリーン印刷(ポリエステルメッシュ64T、解像度160dpi)によって、接着剤付き用紙に塗布した。室温で乾燥させた後、用紙を切ってラベルを作り、ラベルを、所定の湿度条件のもとでサンプリングバルブ付きの気密容器に入れることによって試験した。

【0051】

実施例1と同様にして、1-MCPの濃度を測定した。

50

【 0 0 5 2 】

実施例3

ポリ(ビニルピロリドン)(MW=10,000)(20重量%)を2-プロパノール(40重量%)中に溶解させ、1-メチルシクロプロペン/ -シクロデキストリン複合体(40重量%)を添加した(複合体中の1-MCP含有量は3.3%であった)。得られたペーストを、スクリーン印刷(ポリエステルメッシュ64T、解像度160dpi)によって、接着剤付き用紙に塗布した。室温で乾燥させた後、用紙を切ってラベルを作り、ラベルを、所定の湿度条件のもとでサンプリングバルブ付きの気密容器に入れることによって試験した。

【 0 0 5 3 】

実施例1と同様にして、1-MCPの濃度を測定した。

10

【 0 0 5 4 】

実施例4

ポリ(ビニルピロリドン)(MW=10,000)(45重量%)を2-プロパノール(40重量%)中に溶解させ、1-メチルシクロプロペン/ -シクロデキストリン複合体(15重量%)を添加した(複合体中の1-MCP含有量は3.3%であった)。得られたペーストを、スクリーン印刷(ポリエステルメッシュ64T、解像度160dpi)によって、接着剤付き用紙に塗布した。室温で乾燥させた後、用紙を切ってラベルを作り、ラベルを、所定の湿度条件のもとでサンプリングバルブ付きの気密容器にそれらを入れることによって試験した。

【 0 0 5 5 】

実施例1と同様にして、1-MCPの濃度を測定した。

20

【 0 0 5 6 】

実施例5

ポリ(1-ビニルピロリドン-co-酢酸ビニル)(MW=13,000)(25重量%)を2-プロパノール(50重量%)中に溶解させ、1-メチルシクロプロペン/ -シクロデキストリン複合体(25重量%)を添加した(複合体中の1-MCP含有量は3.3%であった)。得られたペーストを、スクリーン印刷(ポリエステルメッシュ64T、解像度160dpi)によって、接着剤付き用紙に塗布した。室温で乾燥させた後、用紙を切ってラベルを作り、ラベルを、所定の湿度条件のもとでサンプリングバルブ付きの気密容器に入れることによって試験した。

【 0 0 5 7 】

実施例1と同様にして、1-MCPの濃度を測定した。

30

【 0 0 5 8 】

実施例6

ポリ(ビニルピロリドン)(MW=10,000)(20重量%)を2-プロパノール(40重量%)中に溶解させ、1-メチルシクロプロペン/ -シクロデキストリン複合体(20重量%)を添加し(複合体中の1-MCP含有量は3.3%であった)、かつグリセリン(20重量%)を添加した。得られたペーストを、スクリーン印刷(ポリエステルメッシュ64T、解像度160dpi)によって、接着剤付き用紙に塗布した。室温で乾燥させた後、用紙を切ってラベルを作り、ラベルを、所定の湿度条件のもとでサンプリングバルブ付きの気密容器に入れることによって試験した。

【 0 0 5 9 】

実施例1と同様にして、1-MCPの濃度を測定した。

40

【 0 0 6 0 】

実施例7

ポリ(ビニルピロリドン)(MW=10,000)(20重量%)を2-プロパノール(55重量%)中に溶解させ、1-メチルシクロプロペン/ -シクロデキストリン複合体(20重量%)を添加し(複合体中の1-MCP含有量は3.3%であった)、かつグリセリン(5重量%)を添加した。得られたペーストを、スクリーン印刷(ポリエステルメッシュ64T、解像度160dpi)を利用して、接着剤付き用紙に塗布した。室温で乾燥させた後、用紙を切ってラベルを作り、ラベルを、所定の湿度条件のもとでサンプリングバルブ付きの気密容器に入れることによって試験した。

【 0 0 6 1 】

50

実施例1と同様にして、1-MCPの濃度を測定した。

【0062】

実施例8

ポリ(ビニルピロリドン)(MW=10,000)(50重量%)および1-メチルシクロプロペン/シクロデキストリン複合体(50重量%)の乾燥混合物を調製した。この乾燥混合物を、ペーストを形成するのに十分な量の2-プロパノールと混合した(乾燥混合物10g毎に、5mL~20mLの2-プロパノールが使用される)。得られたペーストを、スクリーン印刷(ポリエステルメッシュ64T、解像度160dpi)によって、接着剤付きの紙に塗布した。室温で乾燥させた後、用紙を切って6.4cm×4.6cmのラベル(29.44cm²)を作り、ラベルを、相対湿度100%の条件下または相対湿度85%の条件下で、放出1-MCPの総量およびラベル1cm²当たりの放出1-MCPの量について試験した。

10

【0063】

相対湿度100%の条件下で試料を試験するために、250mL容の瓶に各試料を入れ、次いで、蒸留水2mLを添加した。次に、瓶を密閉し、cis-2-ブテン250μLを添加した。放出1-MCPの総量およびラベル1cm²当たりの放出1-MCPの量を測定するために、実施例1と同様にしてガスクロマトグラフを用いて試料を解析した。結果を表1に示す。

【0064】

(表1) 相対湿度100%での放出1-MCPの総量

	試料 A	試料 B	試料 C	試料 D
1-MCP (mg/cm ²)	0.04255	0.04784	0.05125	0.05601
1-MCP (μL)	17.6	19.8	21.2	23.2

20

【0065】

相対湿度85%の条件下で試料を試験するために、各試料を900mL容ベッセル中でペースト状にした。相対湿度85%を実現するために、塩化カリウムの飽和溶液を入れた容器をベッセル中に入れた。20において、塩化カリウムの相対湿度は85.11±0.29である。次いで、ベッセルを密閉し、cis-2-ブテン250μLを添加した。ガスクロマトグラフを用いて試料を解析して、試料に由来する放出1-MCPの濃度を経時的に測定した。各時間間隔で、ベッセルから試料を取り出し、ピーク面積(1-MCPおよびcis-2-ブテン)を比較することによって濃度を求めた。これらの結果を表2~4および図16~23に示す。

30

【0066】

(表2) 相対湿度85%でのラベル1cm²当たりの経時的な放出1-MCP(μL/L)

時間 (h)	試料 1	試料 2
1	-	-
2	-	-
3	1.18	0.46
4	2.10	1.51
5	2.79	2.35
6	2.91	2.72
7	3.35	3.18
9.5	4.17	3.84
26	5.81	5.28

40

【0067】

50

(表3) 相対湿度85%でのラベル1cm²当たりの経時的な放出1-MCP(μL/L)

時間 (h)	試料3	試料4
1.5	-	-
2.5	1.03	1.03
3.5	1.68	1.47
5.5	2.83	3.04
17.5	5.25	5.77
19	5.23	6.22
20.5	5.25	6.24

10

【0068】

(表4) 相対湿度85%でのラベル1cm²当たりの経時的な放出1-MCP(μL/L)

時間 [h]	試料5	試料6	試料7	試料8
1	-	-	-	-
3	0.74	0.78	1.11	0.67
4	1.18	1.2	1.53	1.02
6	1.71	1.78	1.71	1.66
20	2.41	2.82	2.63	2.84
21	2.48	2.65	2.56	2.53
25	2.74	3.09	2.47	2.8
27	3.22	3.47	3.2	3.23
68	3.22	3.94	2.94	3.47

20

30

【0069】

様々なラベルサイズの場合の放出プロファイルも解析した。前述のようにラベルを作製し、所定のサイズに切り、2000mL容ベッセル中に貼り付けた。相対湿度85%を実現するために、塩化カリウムの飽和溶液を入れた容器をベッセル中に入れた。次いで、ベッセルを密閉し、cis-2-ブテン250μLを添加した。相対湿度100%の場合について前述したように、ガスクロマトグラフを用いて試料を解析して、試料に由来する放出1-MCPの濃度を経時的に測定した。測定値を表5~6に示し、図24~29に示している。

【0070】

(表5) 様々なラベルサイズの場合の、相対湿度85%での経時的な放出1-MCP(μL/L)

40

50

時間	5 cm ²	10 cm ²	20 cm ²	40 cm ²
0.5	-	-	-	-
1	-	-	-	-
1.5	-	-	-	-
2	-	-	-	-
2.5	-	-	-	0.09
3	-	0.15	0.21	0.25
3.5	-	-	0.5	0.36
4	0.75	0.71	0.75	0.47
4.5	-	0.93	0.91	0.69
5	1.19	1.19	-	0.91
5.5	1.69	1.33	0.97	1.03
6	2.04	-	1.11	1.27
24	2.49	2.72	2.59	2.58

10

【 0 0 7 1 】

(表6) 100cm²ラベルの場合の、相対湿度85%での経時的な放出1-MCP(μL/L)

時間 (h)	100 cm ² (試料 A)	100 cm ² (試料 B)
0.5	-	-
1	-	-
1.5	-	-
2	-	-
2.5	-	-
3	-	-
3.5	0.07	0.04
4	0.12	0.11
5	0.28	0.22
6	0.52	0.38
7	0.74	0.59
24	2.35	2.08
27.5	2.21	2.18

20

30

40

【 0 0 7 2 】

実施例9

ポリ(ビニルピロリドン)(MW=10,000)(50重量%)、1-メチルシクロプロペン/シクロデキストリン複合体(25重量%)、および純粋なシクロデキストリン(25重量%)の乾燥混合物を調製した。実施例A-8で説明したように、この乾燥混合物を、ペーストを形成するのに十分な量の2-プロパノールと混合した。得られたペーストを、スクリーン印刷(ポリエステルメッシュ64T、解像度160dpi)によって、接着剤付き用紙に塗布した。室温で乾燥させた後、用紙を切ってラベルを作り、相対湿度100%の条件下または相対湿度85%

50

の条件下で、放出1-MCPの総量およびラベル1cm²当たりの放出1-MCPの量について試験した。

【0073】

相対湿度100%の条件下で試験するために、250mL容の瓶に6.4cm x 4.6cmのラベル(29.44cm²)試料を入れ、次いで、蒸留水2mLを添加した。次に、瓶を密閉し、cis-2-ブテン250μLを添加した。放出1-MCPの総量およびラベル1cm²当たりの放出1-MCPの量を測定するために、実施例A-8で説明したようにしてガスクロマトグラフを用いて試料を解析した。試料は、0.02364mg/cm²(または9.8μL)の1-MCPを放出した。

【0074】

実施例A-8で説明したようにして、相対湿度85%の条件下で表面積20cm²の試料ラベル2つを試験した。これらの結果を表7および図30~31に示す。

10

【0075】

(表7) 相対湿度85%でのラベル1cm²当たりの経時的な放出1-MCP(μL/L)

時間 (h)	試料1	試料2
1	-	-
2	-	-
3.5	0.399	0.381
5	-	0.928
6	0.936	1.239
20.5	1.285	1.753
23	1.574	1.861
25	1.462	1.924

20

【0076】

実施例10

ポリ(ビニルピロリドン)(MW=10,000)(66.7重量%)および1-メチルシクロプロペン/シクロデキストリン複合体(33重量%)の乾燥混合物を調製した。実施例A-8で説明したように、この乾燥混合物を、ペーストを形成するのに十分な量の2-プロパノールと混合した。得られたペーストを、スクリーン印刷(ポリエステルメッシュ64T、解像度160dpi)によって、接着剤付き用紙に塗布した。室温で乾燥させた後、用紙を切ってラベルを作り、相対湿度100%の条件下または相対湿度85%の条件下で、放出1-MCPの総量およびラベル1cm²当たりの放出1-MCPの量について試験した。

30

【0077】

相対湿度100%の条件下で試験するために、250mL容の瓶に6.4cm x 4.6cmのラベル(29.44cm²)試料を入れ、次いで、蒸留水2mLを添加した。次に、瓶を密閉し、cis-2-ブテン250μLを添加した。放出1-MCPの総量およびラベル1cm²当たりの放出1-MCPの量を測定するために、実施例A-8で説明したようにしてガスクロマトグラフを用いて試料を解析した。試料は、0.02264mg/cm²(または9.4μL)の1-MCPを放出した。

40

【0078】

実施例A-8で説明したようにして、相対湿度85%の条件下で表面積20cm²の試料ラベル2つを試験した。これらの結果を表8および図32~33に示す。

【0079】

(表8) 相対湿度85%でのラベル1cm²当たりの経時的な放出1-MCP(μL/L)

50

時間 (h)	試料 1	試料 2
1	-	-
2	-	-
3.5	0.416	0.529
5	1.216	0.937
6	1.223	1.234
20.5	1.657	1.532
23	1.53	1.561
25	1.604	1.497

10

【 0 0 8 0 】

実施例 11

ポリ(ビニルピロリドン)(MW=10,000)(50重量%)、1-メチルシクロプロペン/β-シクロデキストリン複合体(25重量%)、およびグルコース(25重量%)の乾燥混合物を調製した。実施例A-8で説明したように、この乾燥混合物を、ペーストを形成するのに十分な量の2-プロパノールと混合した。得られたペーストを、スクリーン印刷(ポリエステルメッシュ64T、解像度160dpi)によって、接着剤付き用紙に塗布した。

20

【 0 0 8 1 】

実施例 12

ポリ(ビニルピロリドン)(MW=10,000)(50重量%)、1-メチルシクロプロペン/β-シクロデキストリン複合体(12.5重量%)、および純粋なβ-シクロデキストリン(37.5重量%)の乾燥混合物を調製した。実施例A-8で説明したように、この乾燥混合物を、ペーストを形成するのに十分な量の2-プロパノールと混合した。得られたペーストを、スクリーン印刷(ポリエステルメッシュ64T、解像度160dpi)によって、接着剤付き用紙に塗布した。

30

【 0 0 8 2 】

実施例 13

ポリ(ビニルピロリドン)(MW=10,000)(50重量%)、1-メチルシクロプロペン/β-シクロデキストリン複合体(12.5重量%)、およびグルコース(37.5重量%)の乾燥混合物を調製した。実施例A-8で説明したように、この乾燥混合物を、ペーストを形成するのに十分な量の2-プロパノールと混合した。得られたペーストを、スクリーン印刷(ポリエステルメッシュ64T、解像度160dpi)によって、接着剤付き用紙に塗布した。

【 0 0 8 3 】

実施例 14

ポリ(ビニルピロリドン)(MW=10,000)(50重量%)、1-メチルシクロプロペン/β-シクロデキストリン複合体(25重量%)、純粋なβ-シクロデキストリン(12.5重量%)、およびグルコース(12.5重量%)の乾燥混合物を調製した。実施例A-8で説明したように、この乾燥混合物を、ペーストを形成するのに十分な量の2-プロパノールと混合した。得られたペーストを、スクリーン印刷(ポリエステルメッシュ64T、解像度160dpi)によって、接着剤付き用紙に塗布した。

40

【 0 0 8 4 】

B. スティック

実施例 1

ポリビニルピロリドン(PVP)(45重量%、MW=10,000)、1-MCP/β-シクロデキストリン複合体(5重量%、1-MCP含有量=3.4%)、コチニールレッド(0.5重量%)、およびイソプロピルアルコール(49.5重量%)を、丸底フラスコに入れた。室温で0.5時間、マグネチッ

50

クスターラーを用いて、フラスコの内容物を攪拌した。次いで、ロータリーエバポレーターを用いて、減圧下、40 でイソプロパノールを除去した。得られた塊をスティックの形態に形作り、次いで、重さが100g/m²であり面積が6.9cm×7.8cmである用紙に均等に塗り広げた。乾燥後、解析用に試料を調製し、支持体1cm²当たりの1-MCPについて試験した。塊が塗布された用紙を切り、250mL容の瓶に入れ、次いで、その瓶に蒸留水2mLを添加し、Mininert(登録商標)バルブプラグで密封し、次いで、気密シリンジを用いて、cis-2-ブテン250μLを加えた。600サイクル/分の頻度で試料を30分間振盪した。

【0085】

PoraBOND Qカラム:25m×0.25mm(内径)×3μmと水素炎イオン化検出器(FID)とを備えたガスクロマトグラフを用いて、cis-2-ブテンである標準物質と比較して1-MCPの濃度を測定した。cis-2-ブテンは、FID検出器からの応答が1-メチルシクロプロペンと同じであることから、標準物質として使用した。250mL容の瓶中で予め準備しておいた試験物から、気密シリンジを用いて250μLの気体を抜き取り、以下の条件下で前述のカラム中に注入した:スプリット/スプリットレスディスペンサー温度120、等温120、FID検出器温度240、スプリット比20:1、キャリアガス流量(ヘリウム)50cm³/秒。1回の塗布後、前述の材料の表面の1-MCPの濃度は、0.0122mg/cm²であった。

10

【0086】

実施例2

ヤシ油(53重量%)、乳化剤SE-PF(20重量%)、ステアリン酸(10重量%)、蜜ろう(9.5重量%)、コチニールレッド(0.5重量%)、ポリビニルピロリドン(PVP)(2重量%、MW=10,000)、および1-MCP/β-シクロデキストリン複合体(5重量%、3.3% 1-MCP)を、70の油浴に入れた丸底フラスコ中で、均一な粘稠性が得られるまで機械的攪拌機を用いて混合した。得られた塊をスティックの形態に形作り、100g/m²用紙の1cm²当たりの1-MCPについて試験した。

20

【0087】

1回の塗布後、前述の材料の表面の1-MCPの濃度は、0.0106mg/cm²であった。実施例B-1と同様にして、濃度を測定した。

【0088】

実施例3

1-メチルシクロプロペン/β-シクロデキストリン複合体(50重量%、1-MCPの含有量3.3%)、蜜ろう(24重量%)、カンデリラろう(24重量%)、およびポリビニルピロリドン(PVP)(2重量%、MW=10,000)を乳鉢に入れた。これらの物質を15分間混合して、均一な粘稠性を得た。得られた塊をスティックの形態に形作り、100g/m²用紙の1cm²当たりの1-MCPについて試験した。

30

【0089】

1回の塗布後、前述の材料の表面の1-MCPの濃度は、0.007805mg/cm²であった。実施例B-1と同様にして、濃度を測定した。

【0090】

実施例4

蜜ろう(24重量%)、カンデリラろう(24重量%)、およびポリビニルピロリドン(PVP)(2重量%、MW=10,000)をピーカーに入れ、加熱して50で融解させ、その後、β-シクロデキストリンとの1-MCP複合体(50重量%、1-MCP含有量は3.3%であった)を添加した。これらの成分を混合して均一な粘稠性にした。冷却後、得られた塊をスティックに形作り、100g/m²用紙の1cm²当たりの1-MCPについて試験した。

40

【0091】

1回の塗布後、前述の材料の表面の1-MCPの濃度は、0.01026mg/cm²である。実施例B-1と同様にして、濃度を測定した。

【0092】

実施例5

1-メチルシクロプロペン/β-シクロデキストリン複合体(30重量%、1-MCP含有量3.3

50

%)、蜜ろう(20重量%)、カンデリラろう(20重量%)、およびポリビニルピロリドン(PVP)(30重量%)を乳鉢に入れた。これらの物質を15分間混合して、均一な粘稠性を得た。得られた塊をスティックに形作り、100g/m²用紙の1cm²当たりの1-MCPについて試験した。

【0093】

1回の塗布後、前述の材料の表面の1-MCPの濃度は、0.02645mg/cm²であった。実施例B-1と同様にして、濃度を測定した。

【0094】

実施例6

蜜ろう(20重量%)およびカンデリラろう(20重量%)をビーカーに入れ、加熱して50 で融解させ、その後、1-MCP/ β -シクロデキストリン複合体(30重量%、1-MCP含有量は3.3%であった)およびポリビニルピロリドン(PVP)(30重量%)を添加した。これらの構成成分を混合して均一な粘稠性にした。冷却後、得られた塊をスティックに形作り、100g/m²用紙の1cm²当たりの1-MCPについて試験した。

10

【0095】

1回の塗布後、前述の材料の表面の1-MCPの濃度は、0.02186mg/cm²である。実施例B-1と同様にして、濃度を測定した。

【0096】

実施例7

1-メチルシクロプロペン/ β -シクロデキストリン複合体(35重量%、1-MCP含有量3.3%)、グリセロール(30重量%)、およびポリビニルピロリドン(PVP)(35重量%)を乳鉢に入れた。これらの物質を15分間混合して、均一な粘稠性を得た。得られた塊をスティックに形作り、100g/m²用紙の1cm²当たりの1-MCPについて試験した。

20

【0097】

1回の塗布後、前述の材料の表面の1-MCPの濃度は、0.02894mg/cm²であった。実施例B-1と同様にして、濃度を測定した。

【0098】

実施例8

蜜ろう(7.5重量%)、カンデリラろう(7.5重量%)、およびグリセロール(15重量%)をビーカーに入れ、加熱して50 で融解させ、その後、1-MCP/ β -シクロデキストリン複合体(30重量%、1-MCP含有量は3.3%であった)およびポリビニルピロリドン(PVP)(30重量%)を添加した。これらの構成成分を混合して均一な粘稠性にした。冷却後、得られた塊をスティックに形作り、100g/m²用紙の1cm²当たりの1-MCPについて試験した。

30

【0099】

1回の塗布後、前述の材料の表面の1-MCPの濃度は、0.02845mg/cm²であった。実施例B-1と同様にして、濃度を測定した。

【0100】

実施例B-3およびB-4で作製したスティックを用いて、室温、100%湿度においても、1-MCP濃度を解析した。塊が塗布された用紙のシートを、900mL容ガラス製ベッセルに入れた。水に浸したスポンジをシャーレに差し込み、次いで密封し、気密シリンジを用いてcis-2-ブテン250 μ Lを導入した。

40

【0101】

PoraBOND Qカラム:25m \times 0.25mm(内径) \times 3 μ mと水素炎イオン化検出器(FID)とを備えたガスクロマトグラフを用いて、cis-2-ブテンである標準物質と比較して濃度を測定した。cis-2-ブテンは、FID検出器からの応答が1-メチルシクロプロペンと同じであることから、使用した。

【0102】

解析のために、気密シリンジを用いて250 μ Lの気体を採取し、以下の条件下で前述のカラム中に注入した:スプリット/スプリットレスディスペンサー温度120、等温120、FID検出器温度240、スプリット比20:1、キャリアガス流量(ヘリウム)50cm/秒。

50

【0103】

ガスクロマトグラフを用いて解析を実施して、放出1-MCPの経時的濃度[$\mu\text{L/L}$]を調べた。結果を図4および図5に示す。

【0104】

C. 包装

実施例1

フィルム製造

3.3%の1-MCPを含む25重量%の1-メチルシクロプロペン/ β -シクロデキストリン複合体を75重量%のエチレン酢酸ビニル共重合体(Evatane(登録商標)28-03)と混合し、80まで加熱するブロックを備えた同時回転二軸押し機BTSK20/40Dに入れた。この複合物を、2kg/時の速度で直径3mmのノズルから押し出した。押し出された複合物を空気で冷やし、次いで機械的に顆粒にした。

10

【0105】

水素炎イオン化検出器(FID)とPoraBOND Qカラム:25m \times 0.25mm(内径) \times 3 μm とを備えたガスクロマトグラフを用いて、標準物質cis-2-ブテンと比較して1-MCPの含有量を測定した。顆粒中の1-MCPの含有量は、CIPAC/4669/方法に基づく式によって計算したところ、0.42重量%であった。

【0106】

このようにして作製した顆粒複合物をPET顆粒と共に同時押し出して、各A層が完成したフィルムの10%でありB層が該フィルムの80%であるABA型の三層フィルムを形成させた。層Aへの1-MCPを含む顆粒の添加は、1重量%である。

20

【0107】

260 で単軸押し機を用いて同時押し出し工程を実施して、厚さ0.5mmのフィルムを得た。

【0108】

PoraBOND Qカラム:25m \times 0.25mm(内径) \times 3 μm と三連四重極型質量分析計と連結されたガスクロマトグラフ(Shimadzu、GCMS-TQ8040)とを用いて、同時押し出しフィルムをMCP含有量について解析した。この解析は、120 、プロダクトイオンスキャンモード、ディスペンサー温度120 、1:1スプリット、キャリアガス流量55cm/秒の条件で行った。

30

【0109】

フィルム中の1-MCP含有量の解析は、フィルム100cm²の試料を粉碎し、次いでそれを、湿度100%の体積25mLの気密バイアルに入れることによって実施し、次いで標準物質を添加し、これはcis-2-ブテン250nLであった。2時間保温後、バイアルから抜き取った気体250 μL を注入することにより、解析を実施した。図40は、放出された1-メチルシクロプロペンのクロマトグラム例である。図41および42は、それぞれ、放出された1-MCPおよびcis-ブテン標準試料の質量スペクトルである。標準物質と比較して算出した、厚さ0.5mmのフィルムの1cm²に由来する1-MCP含有量は、10.1nL/Lであった。

【0110】

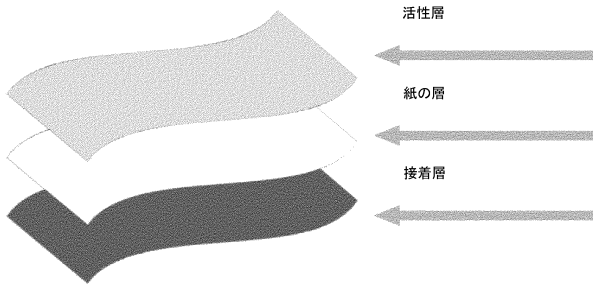
バスケットを、このようにして作製したフィルムから作り、熱成形工程後に1-MCPの含有量を測定した。

40

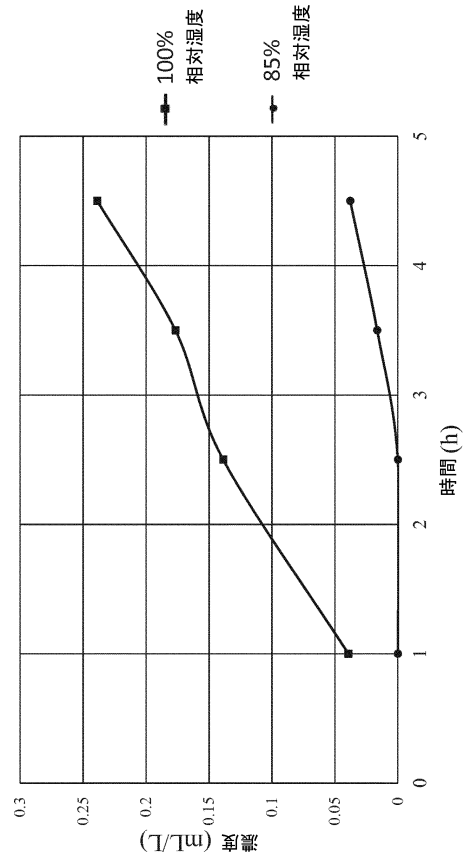
【0111】

本発明のいくつかの態様を説明してきた。それでもなお、本発明の精神および範囲から逸脱することなく様々な修正を加えてよいことが理解される。したがって、他の態様は、添付の特許請求の範囲に含まれる。

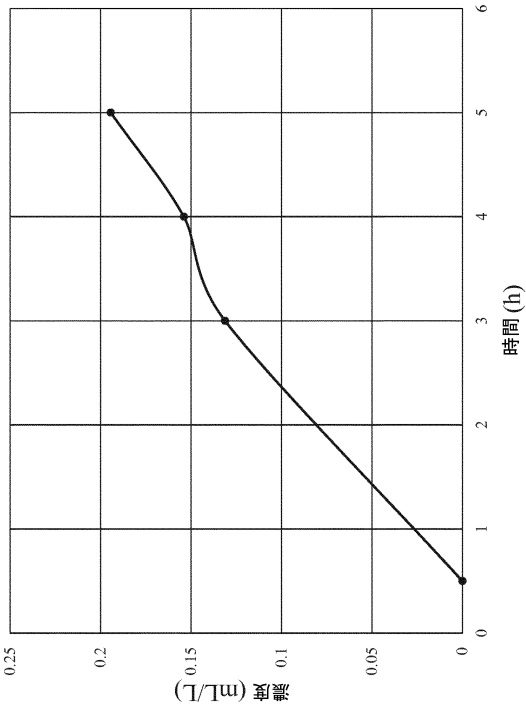
【図面】
【図 1】



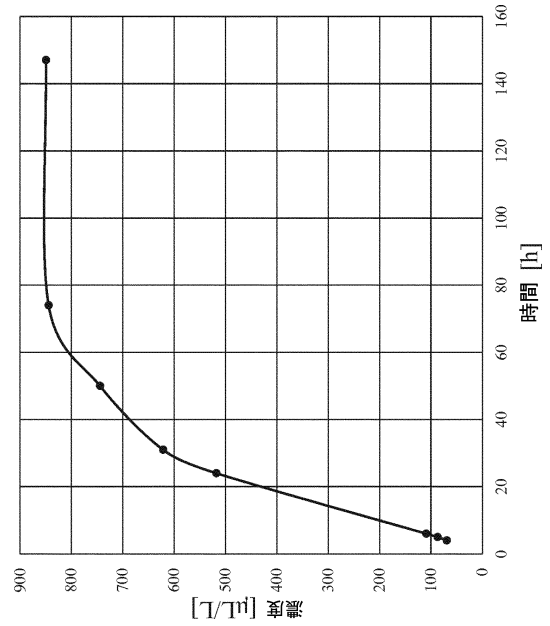
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

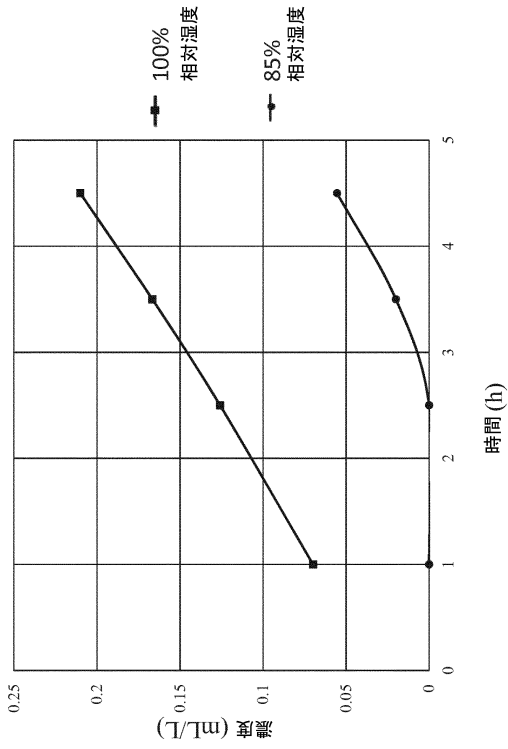
20

30

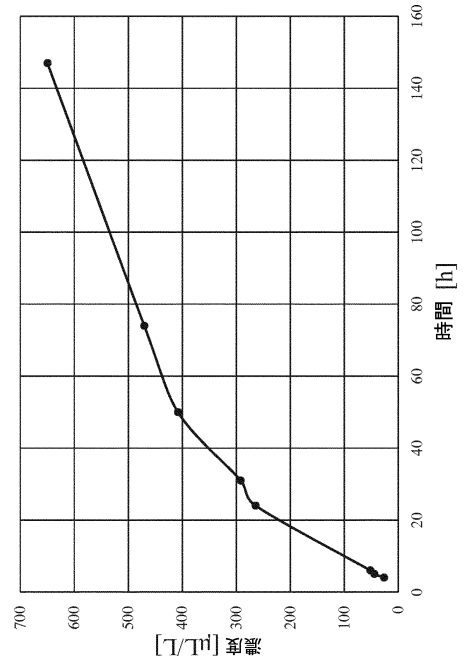
40

50

【 図 5 】



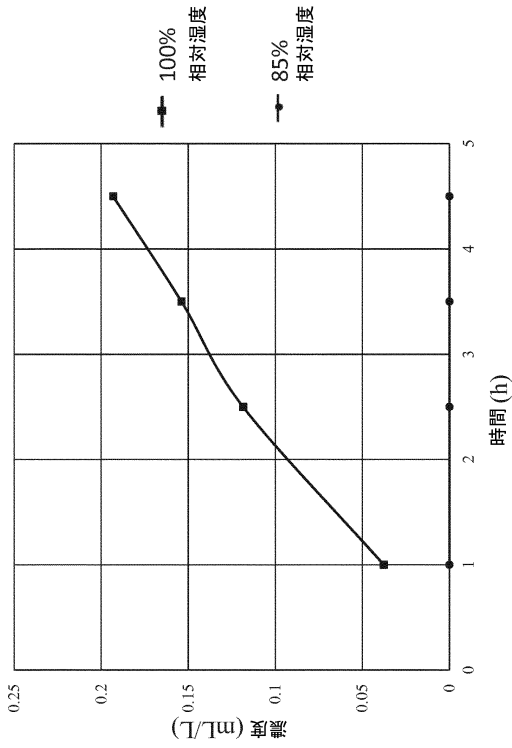
【 図 6 】



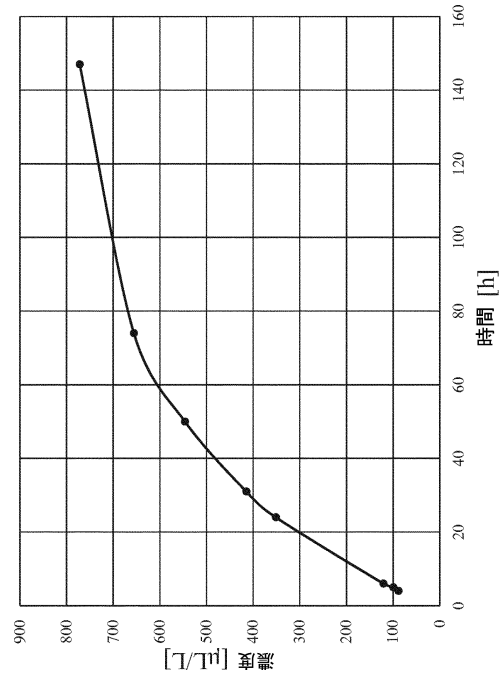
10

20

【 図 7 】



【 図 8 】

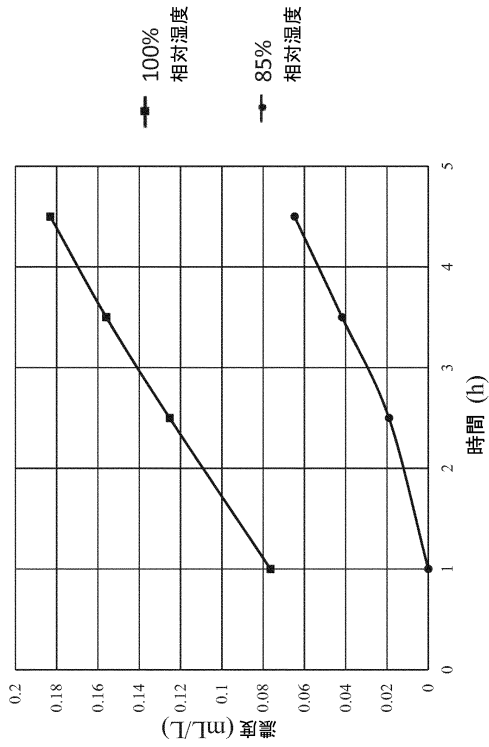


30

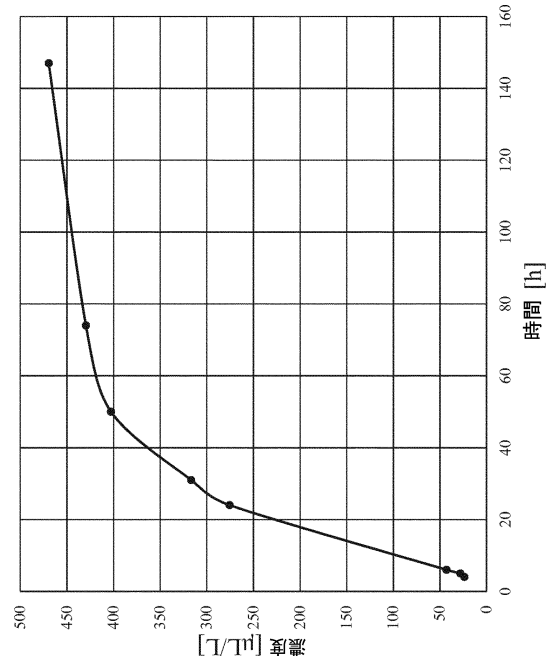
40

50

【図 9】



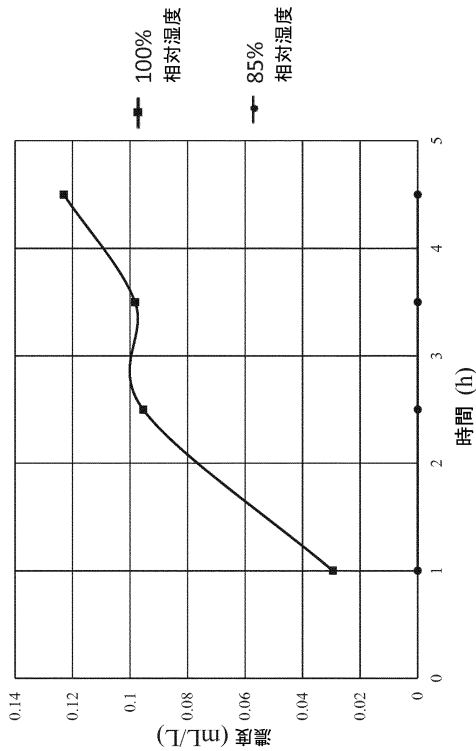
【図 10】



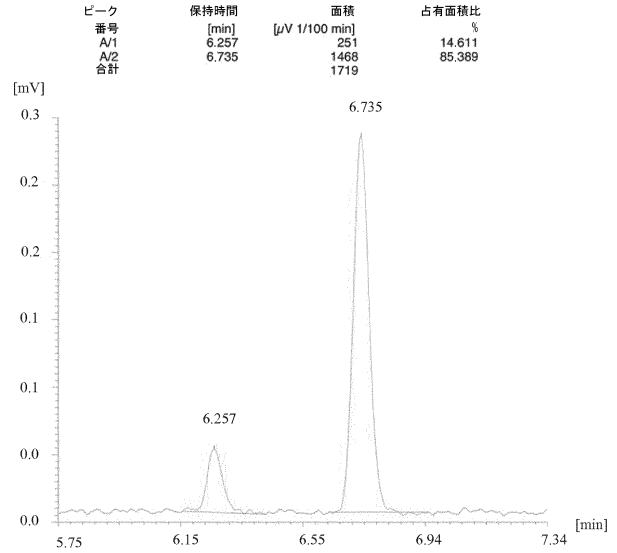
10

20

【図 11】



【図 12 A】

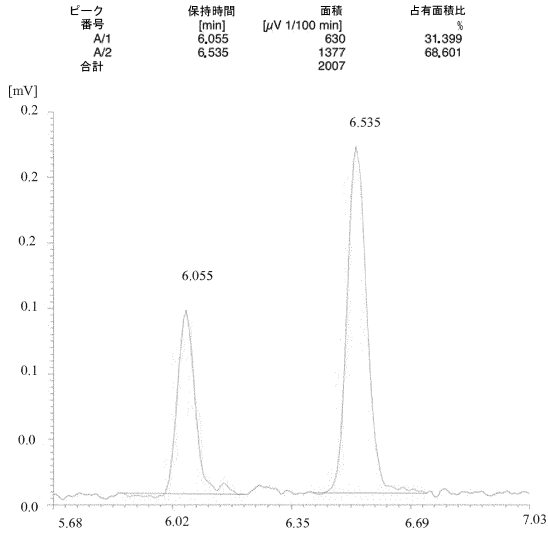


30

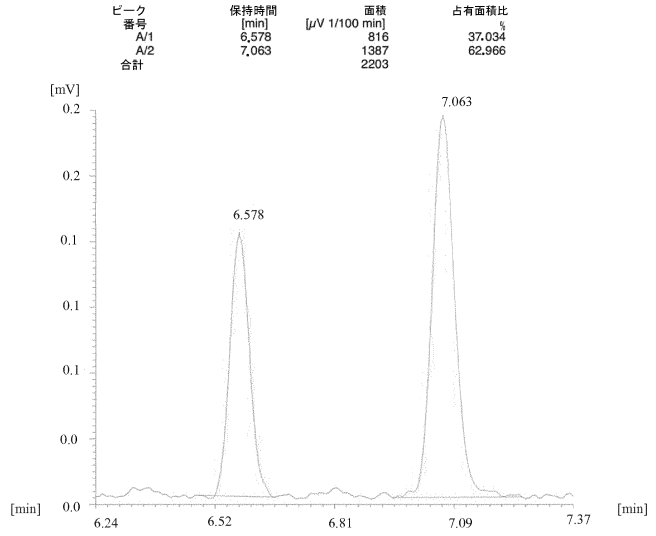
40

50

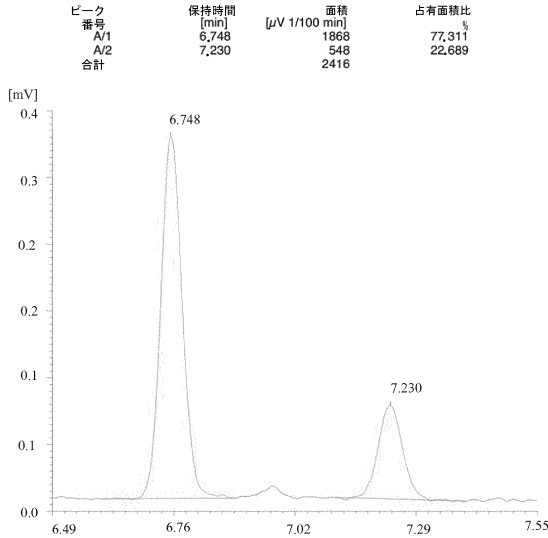
【 1 2 B 】



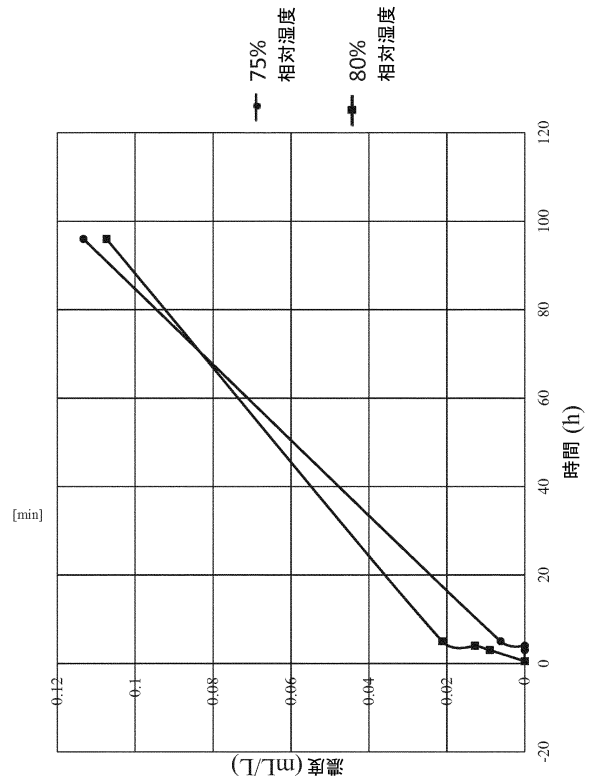
【 1 3 A 】



【 1 3 B 】



【 1 4 】



10

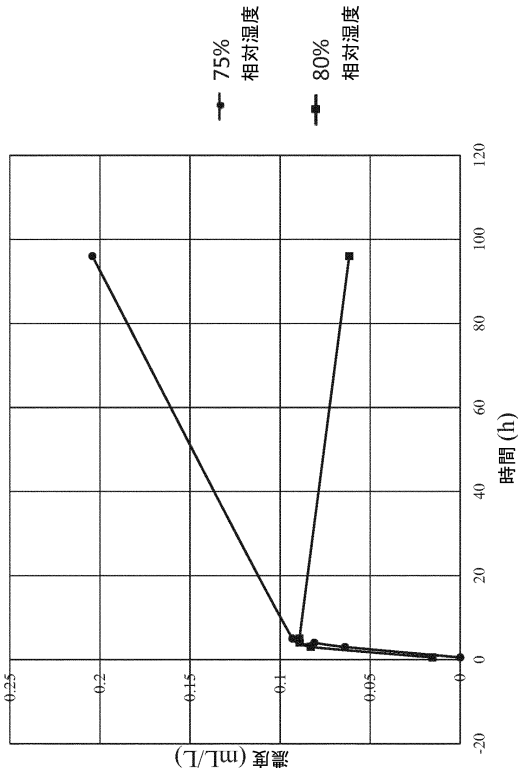
20

30

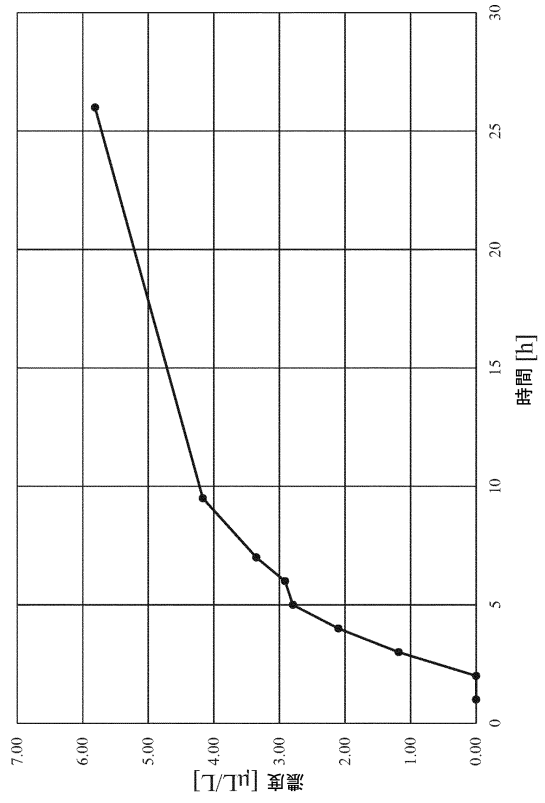
40

50

【 図 1 5 】



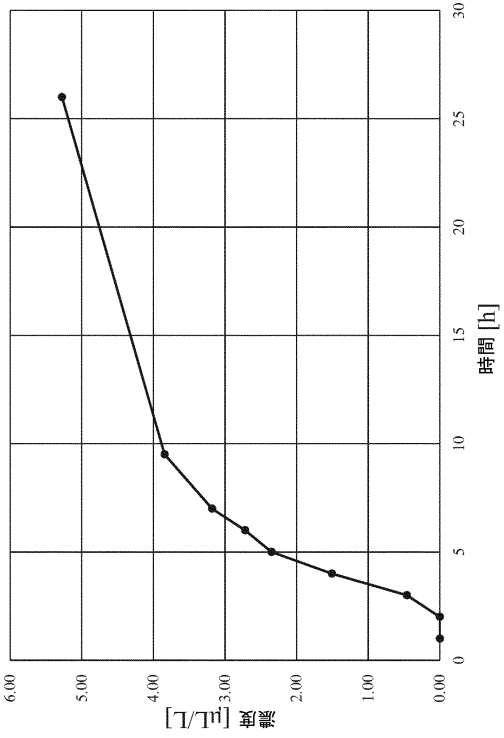
【 図 1 6 】



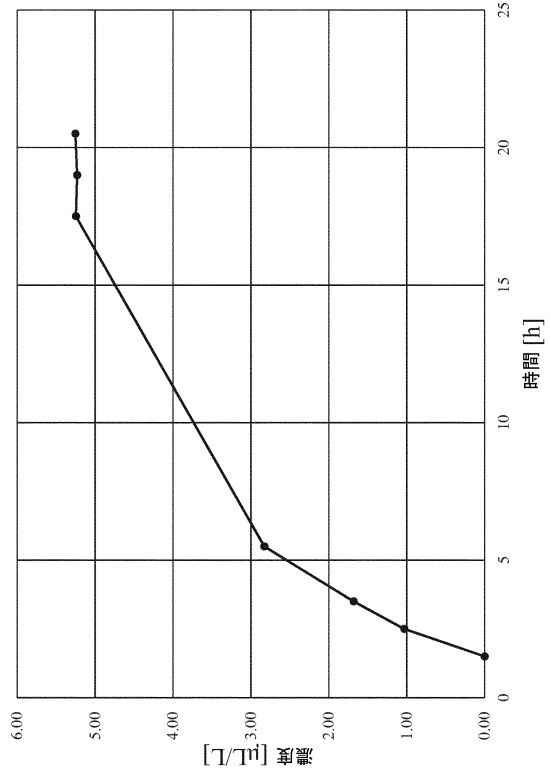
10

20

【 図 1 7 】



【 図 1 8 】

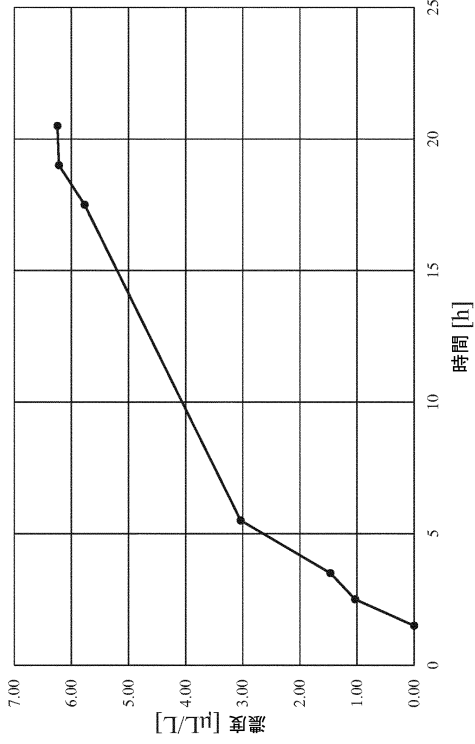


30

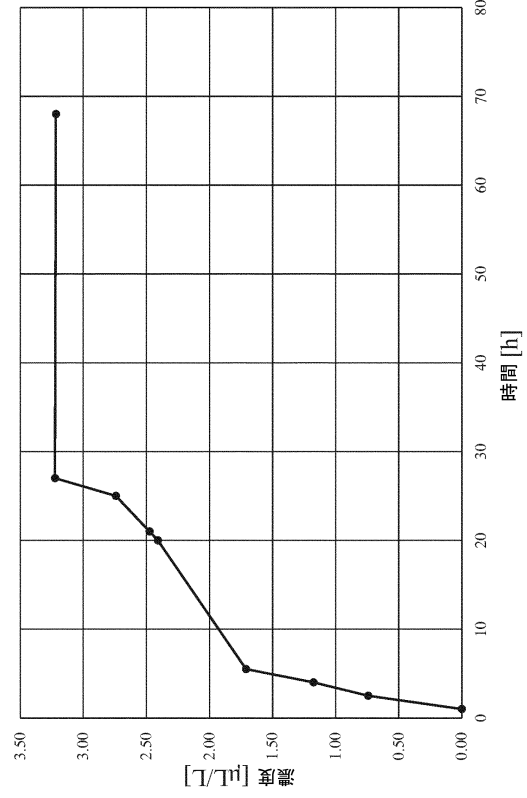
40

50

【 19】



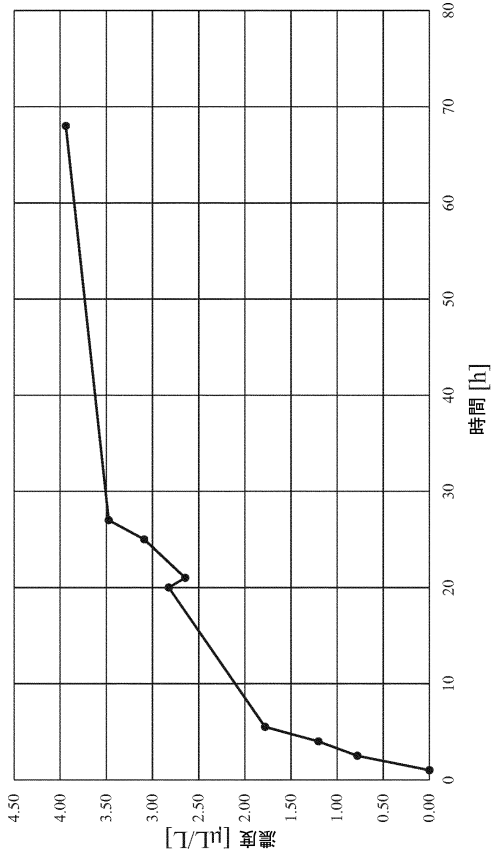
【 20】



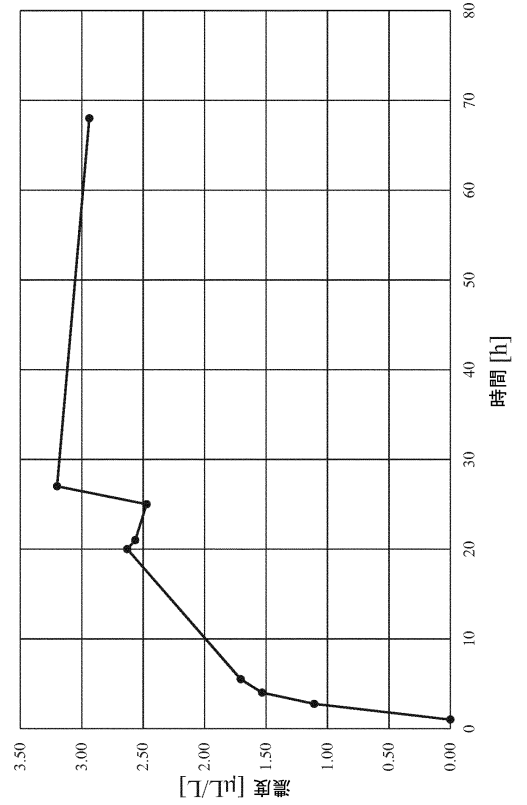
10

20

【 21】



【 22】

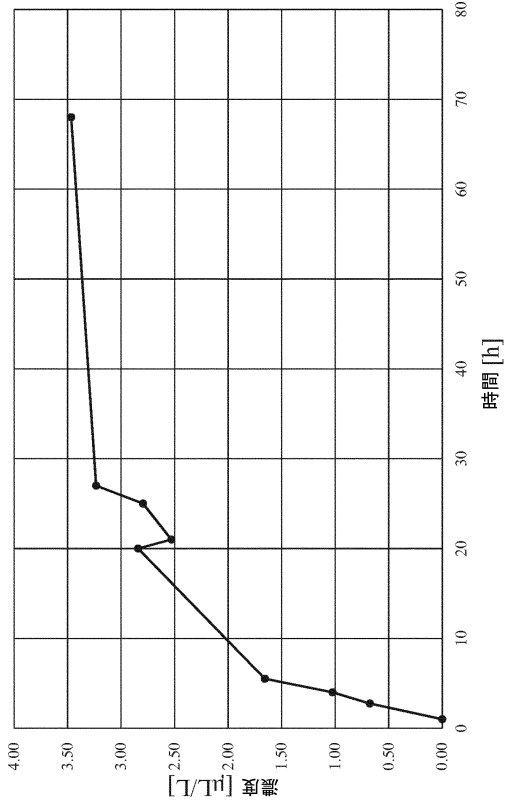


30

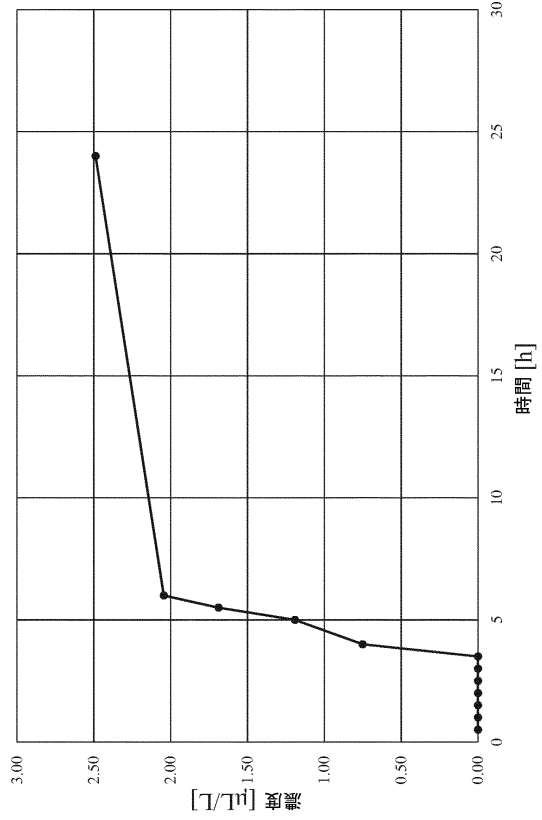
40

50

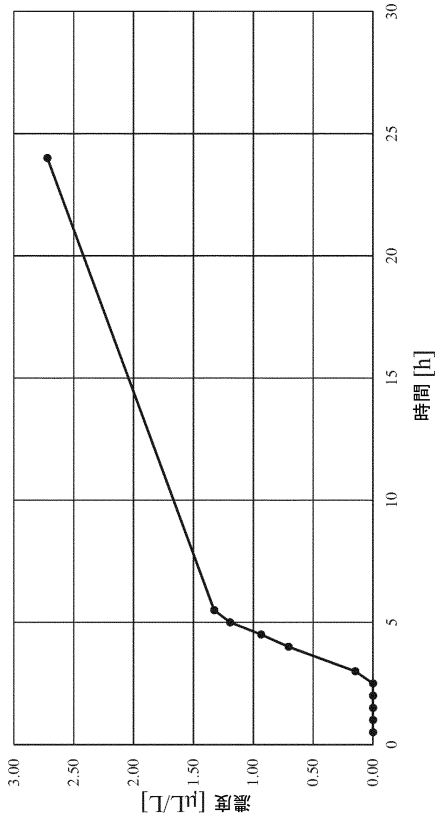
【図 2 3】



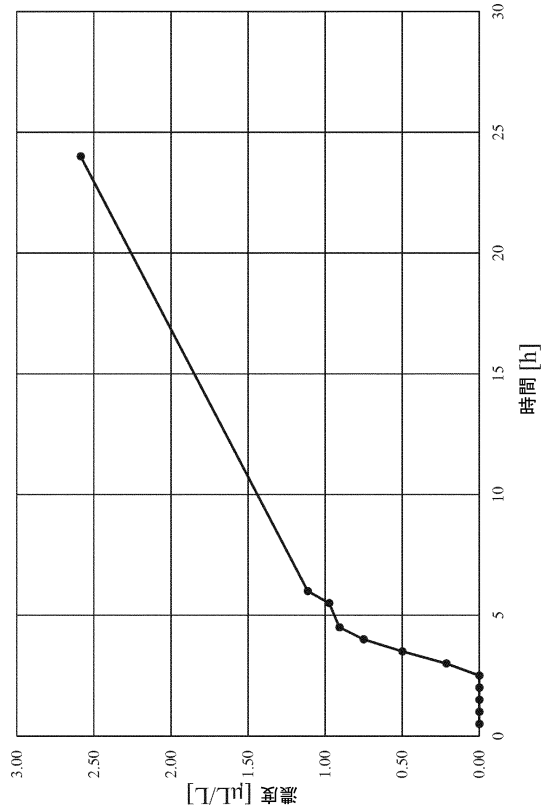
【図 2 4】



【図 2 5】



【図 2 6】



10

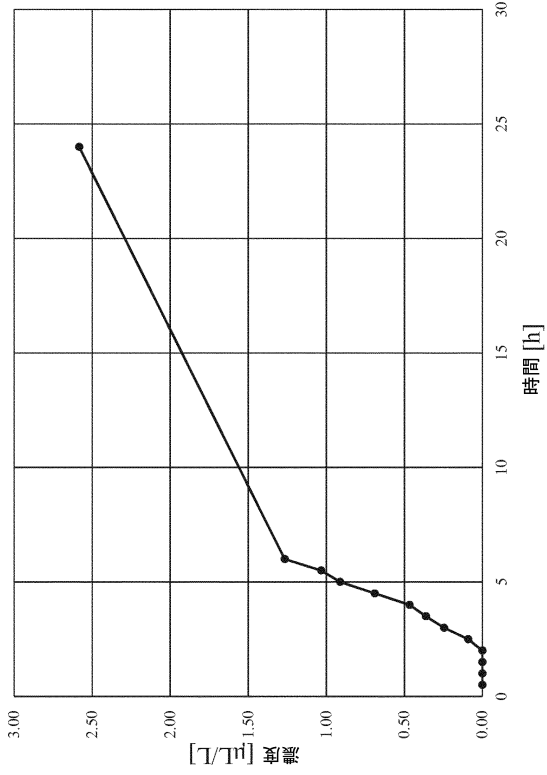
20

30

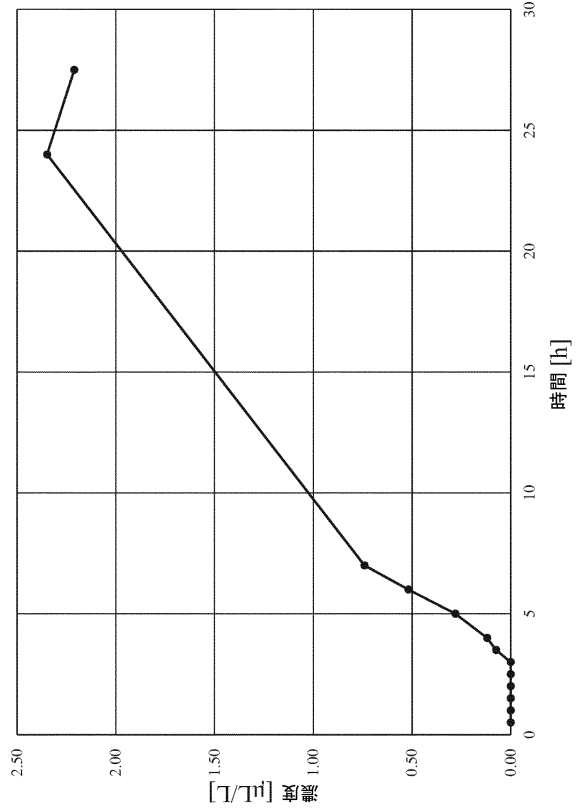
40

50

【図 27】



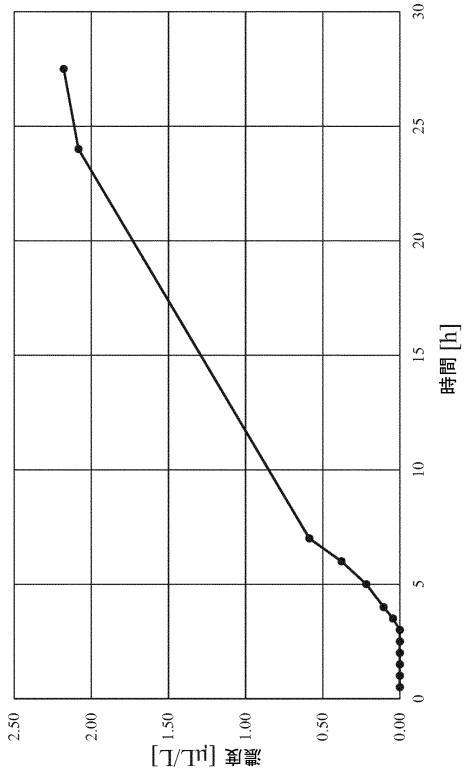
【図 28】



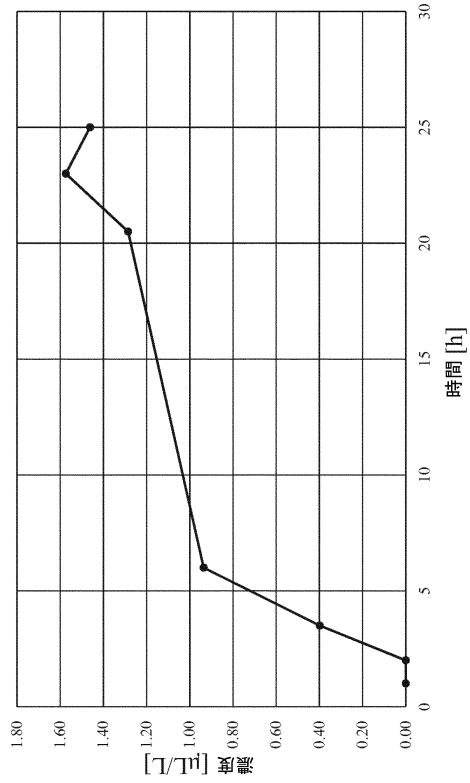
10

20

【図 29】



【図 30】

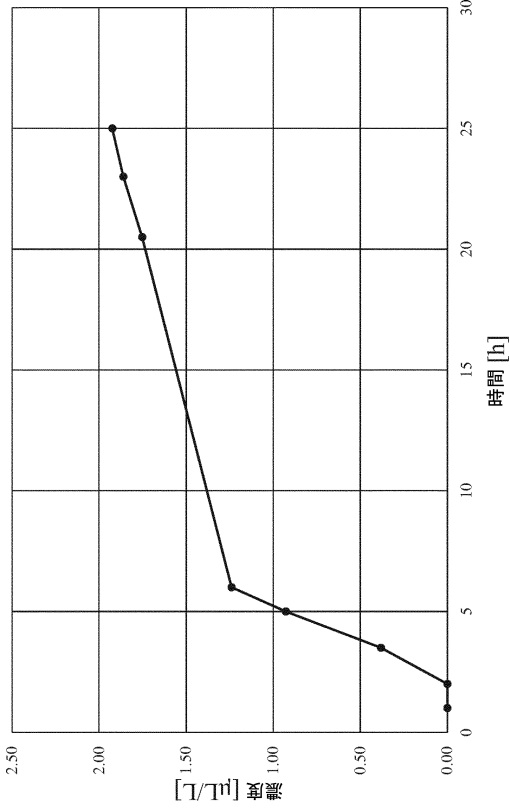


30

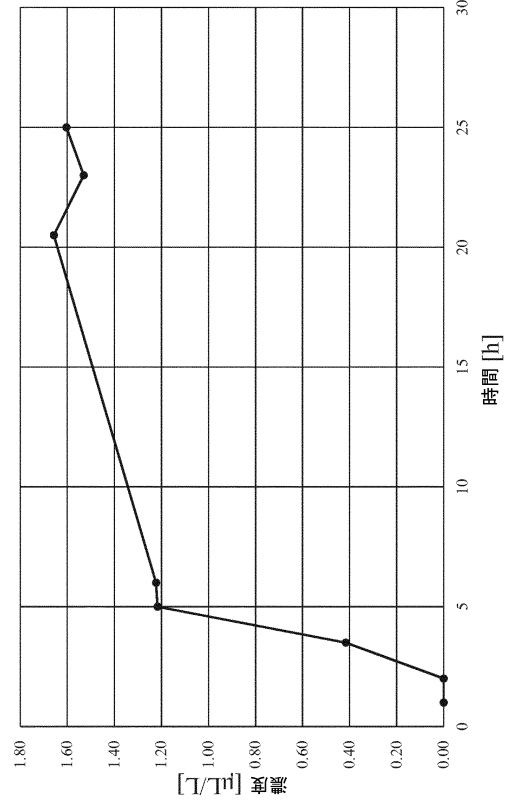
40

50

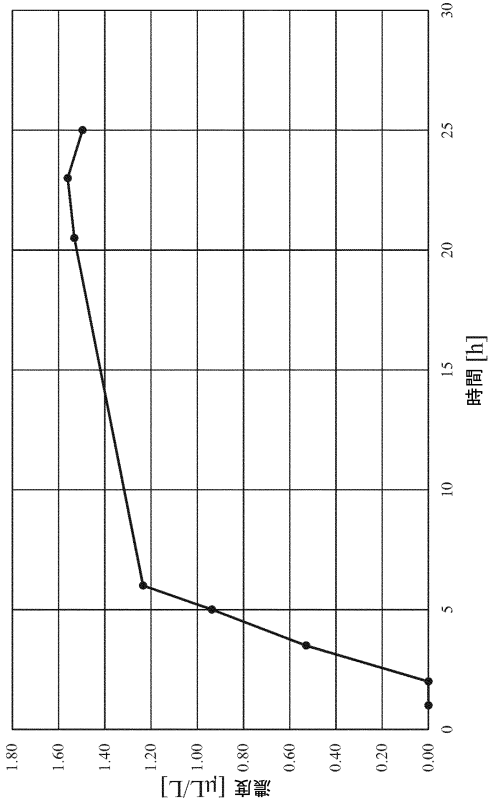
【図 3 1】



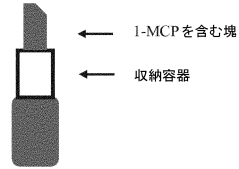
【図 3 2】



【図 3 3】



【図 3 4】



10

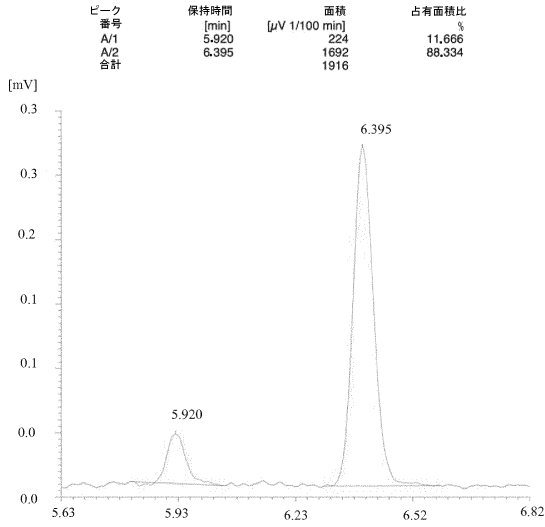
20

30

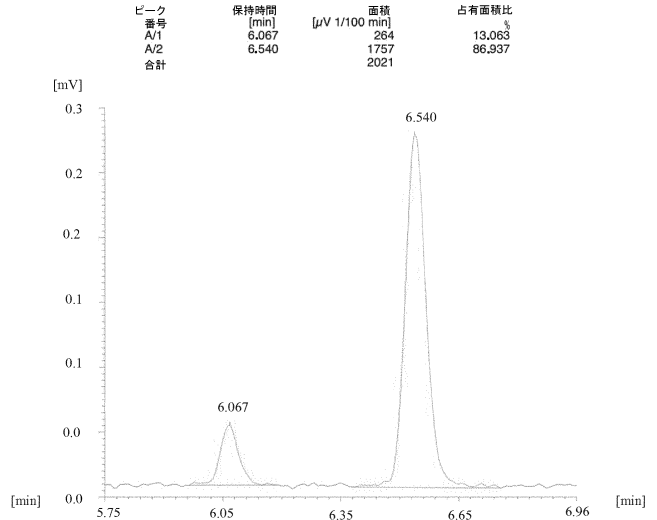
40

50

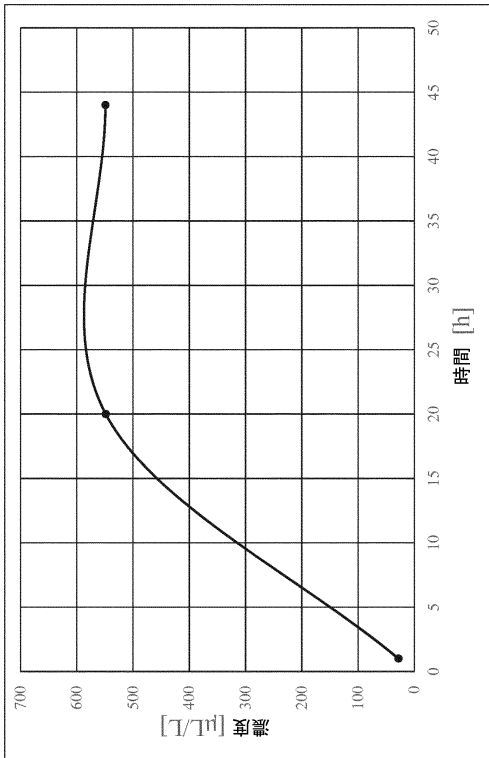
【 図 3 5 】



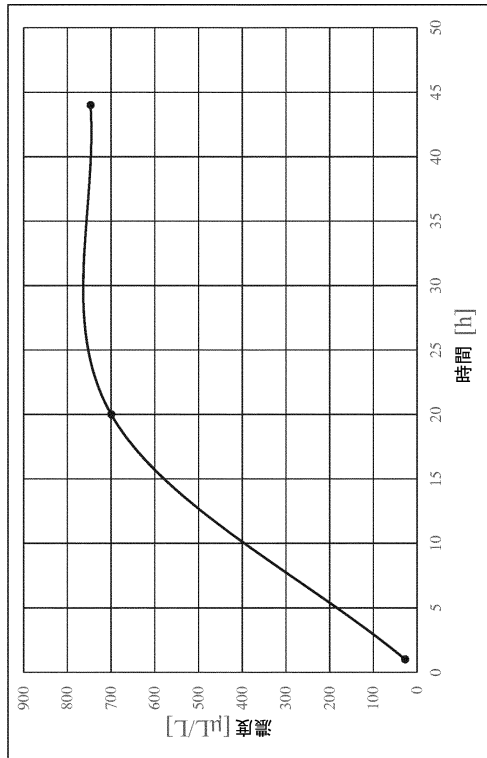
【 図 3 6 】



【 図 3 7 】



【 図 3 8 】



10

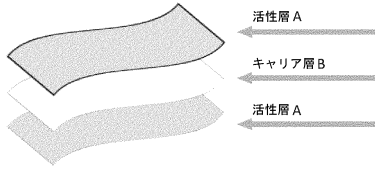
20

30

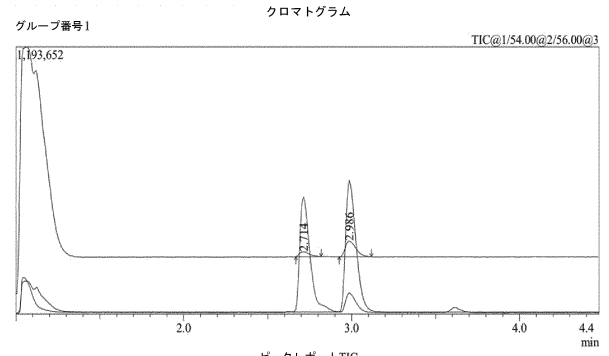
40

50

【 図 3 9 】



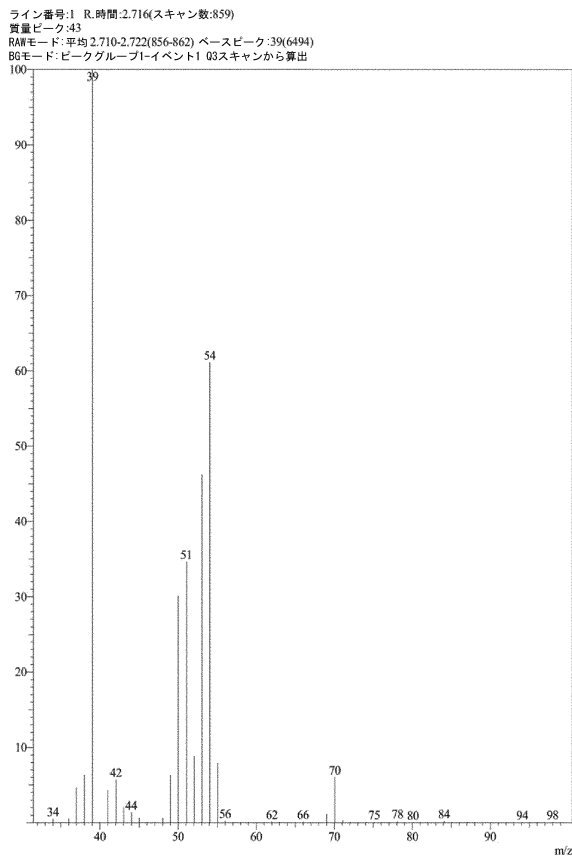
【 図 4 0 】



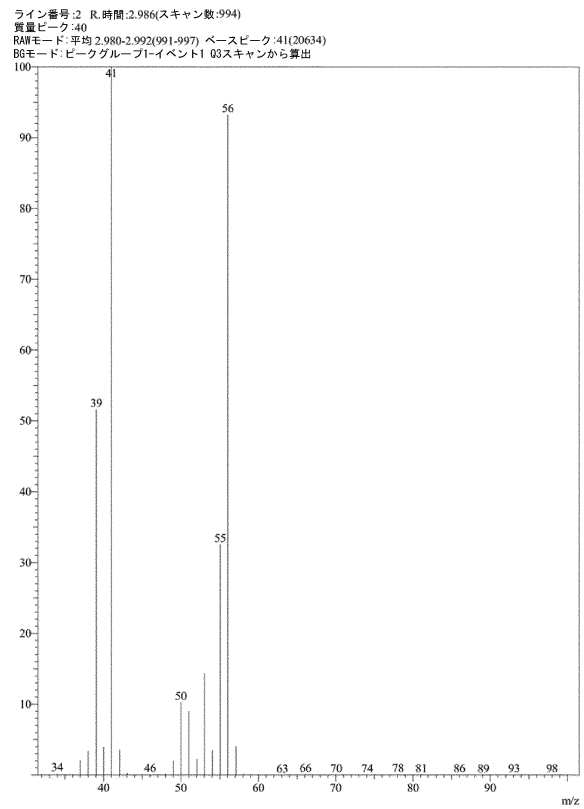
ピークレポートTIC									
ピーク番号	R.時間	I.時間	F.時間	面積	面積%	高さ	高さ%	A/H	Ar
1	2.714	2.668	2.818	87741	22.47	21706	23.57	4.04	MI
2	2.986	2.926	3.118	302755	77.53	70390	76.43	4.30	MI
				390496	100.00	92096	100.00		

10

【 図 4 1 】



【 図 4 2 】



20

30

40

50

フロントページの続き

- (33)優先権主張国・地域又は機関
ポーランド(PL)
- (31)優先権主張番号 P.425415
- (32)優先日 平成30年4月27日(2018.4.27)
- (33)優先権主張国・地域又は機関
ポーランド(PL)
- (74)代理人 100128048
弁理士 新見 浩一
- (74)代理人 100129506
弁理士 小林 智彦
- (74)代理人 100205707
弁理士 小寺 秀紀
- (74)代理人 100114340
弁理士 大関 雅人
- (74)代理人 100121072
弁理士 川本 和弥
- (72)発明者 ウォラン アンジェイ
ポーランド共和国 87 - 100 トルン ウリツァ プロニエフスキエゴ 4 / 15
- (72)発明者 ボシアク マリウシュ
ポーランド共和国 87 - 100 トルン ウリツァ プロニエフスキエゴ 6 / 31
- (72)発明者 バクルスキ マルチン
ポーランド共和国 87 - 134 プシシェク ウリツァ フスプルナ 2 ビー / 5
- (72)発明者 チャイコフスカ ルチナ
ポーランド共和国 82 - 500 クフィジン ウリツァ ポレスワバ フロブレゴ 5 / 50
- (72)発明者 グラノフスカ カタジーナ アンナ
ポーランド共和国 87 - 122 グレンボチン ウリツァ コバレフスカ 45
- (72)発明者 ラドロフスカ ロクサナ カタジーナ
ポーランド共和国 85 - 770 ビドゴシュチ ウリツァ カンピノスカ 1 / 1
- 審査官 吉森 晃
- (56)参考文献 特開2012 - 219096 (JP, A)
特表2017 - 532367 (JP, A)
米国特許出願公開第2013 / 0280388 (US, A1)
米国特許第05547693 (US, A)
特表2016 - 538003 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
A23B 7 / 154