



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월08일  
(11) 등록번호 10-1836315  
(24) 등록일자 2018년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
A01N 25/26 (2006.01) A01N 25/34 (2006.01)  
A01N 3/02 (2006.01) A23B 7/152 (2006.01)  
C08F 2/46 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)  
C08K 5/01 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-7031658(분할)  
(22) 출원일자(국제) 2011년10월20일  
심사청구일자 2016년10월17일  
(85) 번역문제출일자 2014년11월11일  
(65) 공개번호 10-2014-0148481  
(43) 공개일자 2014년12월31일  
(62) 원출원 특허 10-2013-7028386  
원출원일자(국제) 2011년10월20일  
심사청구일자 2014년08월01일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/057017  
(87) 국제공개번호 WO 2012/134539  
국제공개일자 2012년10월04일  
(30) 우선권주장  
61/468,041 2011년03월27일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
US6548448 B2  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
셀레신 테크놀로지스, 엘엘씨  
미국 미네소타주 55437 미네아폴리스 어메리칸 블러바드 웨스트 4567  
(72) 발명자  
우드, 윌라드 이.  
미국, 미네소타주 55112, 아텐 힐스, 시앰스 코트 3470  
쿠дук, 윌리엄 제이.  
미국, 미네소타주 55408, 미네아폴리스, 에이퍼티. 비1, 헨네펜 애비뉴 사우스 2716  
퀘데, 조셉, 에스.  
미국, 미네소타주 55449, 블레인, 우드힐 레인 11103  
(74) 대리인  
김영철, 김 순 영

전체 청구항 수 : 총 38 항

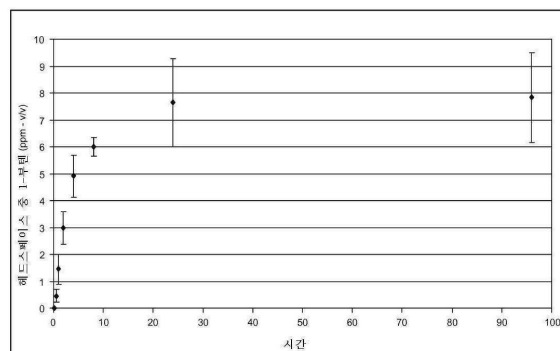
심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 사이클로텍스트린 조성물, 물품, 및 방법

(57) 요약

하나 이상의 조사선 중합가능한 모노머 및 사이클로텍스트린 포접 복합체를 포함하는 사이클로텍스트린 조성물로써, 사이클로텍스트린 포접 복합체가 사이클로텍스트린 화합물 및 농산물에서의 에틸렌 발생의 올레핀계 억제제를 포함하는 조성물이 포장 재료 상에 코팅되고 경화된다. 경화된 사이클로텍스트린 조성물을 지니는 처리된 용기 및 처리된 포장 삽입물은 호흡 식물 재료의 포장에 유용하다.

대표도



(56) 선행기술조사문헌  
US6162533 A  
EP1593306 A2  
JP평성11057603 A  
JP2005320328 A  
JP2013513719 A

---

## 명세서

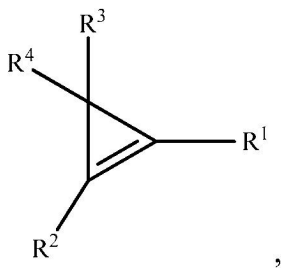
### 청구범위

#### 청구항 1

처리된 포장재료(treated packaging material)로서,

- a. 물의 투과율을 조절하는 수단을 가지는 포장재료; 및
  - b. 경화된 사이클로텍스트린 조성물을 포함하며,
- 상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은,
- i. 하나 이상의 조사선 중합가능한 모노머들로부터 유도된 폴리머; 및
  - ii. 사이클로텍스트린 포접 복합체를 포함하며,

상기 사이클로텍스트린 포접 복합체는 사이클로텍스트린 화합물 및 하기 화학식을 가지는 억제제 화합물을 포함하며,



상기 식에서, 각각의  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  는 독립적으로 수소 또는  $C_{1-16}$  하이드로카르빌 기이고, 단,  $R^1$  또는  $R^2$  중 적어도 하나는 메틸인 처리된 포장재료.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 물은 수증기인 포장재료.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 물은 액상의 물(liquid water)인 포장재료.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 물은 수증기 및 액상 둘 다인 포장재료.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포장재료는 선택적 투과성 포장 재료인 포장재료.

#### 청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포장재료는 교차로 되어 있는 가요성 연질 부분 및 결정화 가능한 강성 부분을 포함하는 세그먼트 블록 코폴리머 또는 세그먼트 멀티블록 코폴리머를 포함하는 포장재료.

#### 청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포장재료는 억제제 화합물에 대해 투과성인 포장재료.

#### 청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 상기 포장 재료 상에 코팅

으로서 존재하는 것인 포장재료.

#### 청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포장재료는 처리된 포장 삽입물을 포함하는 포장재료.

#### 청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 상기 포장재료 상에 인쇄된 표시를 포함하는 것인 포장재료.

#### 청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포장재료는 처리된 라미네이트를 포함하는 포장재료.

#### 청구항 12

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 처리된 포장재료를 포함하는 용기.

#### 청구항 13

용기로서,

a. 가스 치환 포장 (modified atmosphere packaging) 재료; 및

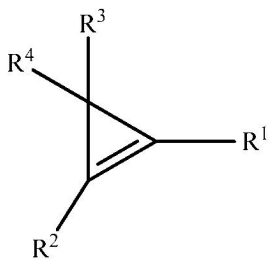
b. 경화된 사이클로텍스트린 조성물을 포함하며,

상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은,

i. 하나 이상의 조사선 중합가능한 모노머들로부터 유도된 폴리머; 및

ii. 사이클로텍스트린 포접 복합체를 포함하며,

상기 사이클로텍스트린 포접 복합체는 사이클로텍스트린 화합물 및 하기 화학식을 가지는 억제제 화합물을 포함하며,



상기 식에서, 각각의  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  는 독립적으로 수소 또는  $C_{1-16}$  하이드로카르빌 기이고, 단,  $R^1$  또는  $R^2$  중 적어도 하나는 메틸인 용기.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 용기는 밀폐된 체적을 한정하며, 밀폐된 체적 내부에 치환된 가스를 포함하는 용기.

#### 청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 가스 치환 포장 재료는 산소 및 이산화탄소에 대한 투과율을 조절하는 것인 용기.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 상기 투과율은 온도에 따라 변하거나, 용기 외부의 산소 및 이산화탄소의 부분압력에 따라 변하거나, 또는 둘 모두에 의해 변하는 것인 용기.

#### 청구항 17

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 포장 재료는 올레핀 억제제에 대해 투과성인 용기.

#### 청구항 18

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 가스 치환 포장 재료 상에 코팅으로서 존재하는 것인 용기.

#### 청구항 19

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 처리된 포장 삽입물을 포함하는 것인 용기.

#### 청구항 20

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 인쇄 표시를 포함하는 것인 용기.

#### 청구항 21

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 처리된 라미네이트를 포함하는 것인 용기.

#### 청구항 22

용기로서,

a. 평형 가스 치환 포장(equilibrium modified atmosphere packaging) 재료; 및

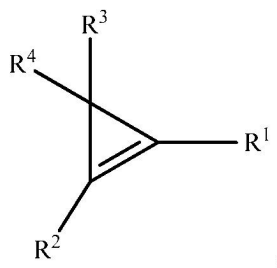
b. 경화된 사이클로텍스트린 조성물을 포함하며,

상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은,

i. 하나 이상의 조사선 중합가능한 모노머들로부터 유도된 폴리머; 및

ii. 사이클로텍스트린 포접 복합체를 포함하며,

상기 사이클로텍스트린 포접 복합체는 사이클로텍스트린 화합물 및 하기 구조를 가지는 억제제 화합물을 포함하며,



상기 식에서, 각각의  $R^1$ ,  $R^2$ 는 독립적으로 수소 또는  $C_{1-16}$  하이드로카르빌 기이고,  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 수소 또는  $C_{1-16}$  하이드로카르빌 기이며, 단,  $R^1$  또는  $R^2$  중 적어도 하나는 메틸인 용기.

#### 청구항 23

제22항에 있어서, 상기 용기는 밀폐된 체적을 한정하며, 밀폐된 체적 내부에 평형 치환된 가스를 더 포함하는 용기.

#### 청구항 24

제22항 또는 제23항에 있어서, 상기 포장 재료는 미세-천공 필름인 용기.

**청구항 25**

제24항에 있어서, 상기 미세-천공 필름은 열가소성 재료 및 미립자 충전제를 포함하는 것인 용기.

**청구항 26**

제22항 또는 제23항에 있어서, 상기 포장 재료는 억제제 화합물에 대해 투과성인 것인 용기.

**청구항 27**

제22항 또는 제23항에 있어서, 상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 포장 재료 상에 코팅으로서 존재하는 것인 용기.

**청구항 28**

제22항 또는 제23항에 있어서, 상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 처리된 포장 삽입물을 포함하는 것인 용기.

**청구항 29**

제22항 또는 제23항에 있어서, 상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 인쇄 표시를 포함하는 것인 용기.

**청구항 30**

제22항 또는 제23항에 있어서, 상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 처리된 라미네이트를 포함하는 것인 용기.

**청구항 31**

용기로서,

가스 조절 포장(controlled atmosphere packaging) 재료; 및

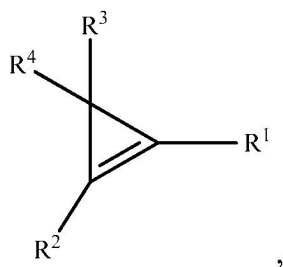
경화된 사이클로텍스트린 조성물을 포함하며,

상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은,

i. 하나 이상의 조사선 중합가능한 모노머들로부터 유도된 폴리머; 및

ii. 사이클로텍스트린 포접 복합체를 포함하며,

상기 사이클로텍스트린 포접 복합체는 사이클로텍스트린 화합물 및 하기 구조를 가지는 억제제 화합물을 포함하며,



상기 식에서, 각각의  $R^1$ ,  $R^2$ 는 독립적으로 수소 또는  $C_{1-16}$  하이드로카르빌 기이고,  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 수소 또는  $C_{1-16}$  하이드로카르빌 기이며, 단,  $R^1$  또는  $R^2$  중 적어도 하나는 메틸인 용기.

**청구항 32**

제31항에 있어서, 상기 용기는 밀폐된 공간을 한정하며, 밀폐된 공간 내부에 조절 가스를 더 포함하는 용기.

**청구항 33**

제32항에 있어서, 상기 조절 가스는 선택된 비율로 둘 이상의 가스들의 배합물을 포함하는 것인 용기.

#### 청구항 34

제31항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포장 재료는 올레핀 억제제에 대해 투과성인 것인 용기.

#### 청구항 35

제31항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 상기 포장 재료 상에 코팅으로서 존재하는 것인 용기.

#### 청구항 36

제31항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 처리된 포장 삽입물을 포함하는 것인 용기.

#### 청구항 37

제31항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 인쇄 표시를 포함하는 것인 용기.

#### 청구항 38

제31항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 처리된 라미네이트를 포함하는 것인 용기.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 출원은 미국을 제외한 모든 나라들이 지정국인 경우 출원인인 미국 법인 셀레신 테크놀로지, 엘엘씨(CELLRESIN TECHNOLOGIES, LLC), 및 미국만이 지정국인 경우 출원인인 발명자인 윌라드 이. 우드(Willard E. Wood; 미국 시민) 및 윌리엄 제이. 쿠둡(William J. Kuduk; 미국 시민)의 명의로 2011년 10월 19일에 PCT 국제 특허 출원으로 출원될 것이며, 2011년 3월 27일에 출원된 미국 특허 출원 일련 번호 제61/468,041호를 우선권으로 주장한다.

#### 배경 기술

[0002] 과일, 채소, 괴경(tuber), 줄기(bulb), 절화(cut flower), 및 다른 능동적 호흡 식물(active respiring plant) 또는 식물 재료들을 포함하는 전체 식물 및 이들의 부분들을 포함하는 농산물(produce) 또는 농산물 재료(produce material)의 저장 수명은 통상적으로, 호흡 식물 재료에 의해 발생된 에틸렌 호르몬의 양에 의해 적어도 일부 결정된다. 에틸렌은 공지된 식물 숙성(ripening) 또는 성숙(maturation) 호르몬이다. 식물 재료 중에 그리고 식물 재료 주위의 어떠한 실질적 농도의 에틸렌에서 식물의 성숙은 이러한 농도에 좌우하여 개시되거나, 유지되거나, 가속화된다. 에틸렌-민감성 및 불감성 원예 상품들(horticultural commodity)(농산물 및 관상용(ornamental))은 에틸렌 생산의 패턴과 외부에서 첨가된 에틸렌에 대한 반응성(responsiveness)을 기초로 하여 호흡급등형(climacteric) 또는 비호흡급등형(non-climacteric)으로 분류된다. 호흡급등형 작물들은 호흡의 증가의 초기 유도에 의해 에틸렌에 대해 반응하고 농도-의존 방식으로 숙성이 가속화된다. 비호흡급등형 작물은 에틸렌 및 호흡 급증(respiration burst) 없이 숙성된다. 그러나, 일부 비호흡급등형 작물은 외인성 에틸렌에 대해 민감한데, 이는 수확후 저장 수명을 현저하게 감소시킬 수 있다. 비호흡급등형 농산물은 활성인 여러 에틸렌 수용체들을 함유한다. 따라서, 외인성 에틸렌에 대한 비호흡급등형 농산물의 노출은 생리학적 질환들을 촉발시켜 저장 수명 및 품질을 떨어뜨릴 수 있다[참조예: Burg et al., *Plant Physiol.* (1967) 42 144-152, 및 일반적으로, Fritz et al. 미국 특허 번호 제3,879,188호]. 농산물을 둘러싸는 포장의 주위 공기로부터 에틸렌을 제거하거나, 저장 수명을 증가시키기 위한 시도로서 저장 환경으로부터 에틸렌을 제거하기 위한 많은 시도가 이루어졌다. 에틸렌 농도의 감소는 식물에서 특정 에틸렌 수용체의 자극제를 감소시킴으로써 달성되는 것으로 이해된다. 에틸렌 이외의 많은 화합물들이 이러한 수용체와 상호작용하는데, 일부는 에틸렌 작용과 유사하고, 나머

지는 에틸렌의 결합을 방해하고, 이에 의해 이의 작용을 중지시킨다.

[0003] 길항제 또는 억제제로서 작용하는 다수 화합물들은 에틸렌 결합 부위에 결합함으로써 에틸렌의 작용을 차단한다. 이러한 화합물들은 에틸렌 작용을 중지시키기 위해 사용될 수 있다. 불행하게도, 이러한 것들은 종종 수시간의 기간에 걸쳐 결합 부위로부터 확산되어, 장시간의 억제 감소에 이르게 한다[참조예: E. Sisler and C. Wood, *Plant Growth Reg.* 7, 181-191 (1988)]. 따라서, 이러한 화합물들이 갖는 문제점은 이러한 효과가 수 시간 넘게 지속시키고자 하는 경우에는 노출이 계속되어야 한다는 점이다. 사이클로펜타디엔은 에틸렌 결합을 위한 효과적인 차단제인 것으로 입증되었다[참조예: E. Sisler et al., *Plant Growth Reg.* 9, 157-164 (1990)]. 식물에서의 에틸렌 반응을 디아조사이클로펜타디엔 및 이의 유도체로 방지시키는 방법은 미국 특허 번호 제 5,100,462호(Sisler et al.)에 기재되어 있다. 미국 특허 번호 제 5,518,988호(Sisler et al.)에는 에틸렌의 작용을 차단하기 위한 C<sub>1-4</sub> 알킬기를 지니는 사이클로프로펜의 용도가 기재되어 있다.

[0004] 농산물에서의 에틸렌 발생 또는 수용체 부위에 대해 적합한 올레핀계 길항제 또는 억제제는 1-메틸사이클로프로펜으로서, 이의 유도체 및 유사체도 또한 호흡 식물 또는 농산물 재료로부터 에틸렌의 발생에 대한 길항제 또는 억제제로서 시도되었다. 1-메틸-사이클로프로펜(1-MCP), 1-부텐 및 다른 올레핀들은 에틸렌 발생을 억제하고 이에 따라 저장 수명을 연장시키기 위한 적어도 일부 측정 가능한 활성을 지니는 것으로 나타났다. 에틸렌 방출을 억제하고 결과적으로 식물 재료의 성숙을 늦추고 품질을 유지시키기 위해 1-MCP를 제조하고 방출시키는 방법을 위한 여러 제안들이 이루어졌다. 현재, 1-MCP는 복합된 1-MCP를 함유한 수분 활성 분말 또는 사체(sachet)로부터 1-MCP의 방출에 의해 제공된다. 이러한 기술에서, 1-MCP는 저장 챔버 내에 농도 구배를 야기시키고 이에 따라 성숙 억제의 변화를 초래하는 포인트 소스(point source)로부터 방출되며, 여기서, 일부 농산물은 연장된 수명을 지니며, 여기서, 보다 적은 농도의 1-MCP에 노출된 다른 농산물은 에틸렌의 보다 낮은 억제를 지니는 경향이 있고 감소된 저장 수명을 지닌다.

[0005] 이러한 수고에도 불구하고, 당해 분야에는 식물 성숙 개선 및 퇴화 방지를 위한 실질적인 요구가 존재한다. 특히, 전세계적인 도시화, 제조업 및 인구 성장에 대한 압력은 식품을 성장하는 세계 인구에게 전달하는데 소비되는 천연 자원의 효율 및 수율을 증가시키기 위한 새로운 기술들의 발전을 필요하게 만든다. 미국에서는, 예를 들어, 신선 농산물(fresh produce)의 8% 내지 16%의 이익 손실(profit loss)이 부패(spoilage) 및 수축(shrinkage)으로 기인된 것으로 추정되며, 이는 시스템 전역에서 80억불 내지 280억불로 추정된다. 이러한 손실은 상당한 폐기 자원들(wasted resource), 예를 들어, 살충제, 비료, 및 제초제 용도; 땅 및 물 용도; 오일 및 가스 용도를 포함한 운송; 및 농산물의 저장과 관련된 자원으로 옮겨진다. 이러한 자원 및 다른 자원들의 손실은 이러한 중요 제품들이 소비자에게 도달하기 전에 과일 및 채소의 현저한 부패를 가능하게 하는 생산 및 배달의 비효율성에 의해 기인된 것이다. 문헌[The United Nations Asian and Pacific Centre for Agricultural Engineering and Machinery's Feasibility Study on the Application of Green Technology for Sustainable Agriculture Development]에는 하기와 같이 기재되어 있다:

[0006] "기술은 지속 가능성(sustainability)을 향상된 생산성과 연결시키는 링크로서, 여기서 천연 자원 생산성은 토양, 물, 식물 및 동물과 같은 자원들의 보존 및 개발을 조심스럽게 계획함으로써 효율적으로 유지된다(Technology is a link that connects sustainability with enhanced productivity, where natural resource productivity is efficiently maintained by carefully planning the conservation and exploitation of resources such as soil, water, plants, and animals)."

[0007] [Feasibility Study on the Application of Green Technology for Sustainable Agriculture Development, United Nations Asian and Centre for Agricultural Engineering and Machinery, <http://www.unapcaem.org/publication/GreenTech.pdf>, at p.20.]. 세계 인구가 성장하고 경지(arable land)의 양이 줄어들며 따라, 기후 변화는 농업 기술에 대한 이해관계(stake)를 상승시킨다. 음식을 줄 보다 많은 입(more mouths to feed), 및 보다 적은 경지, 및 강우 패턴의 변화는 농부들이 적은 노력으로 더욱 많이 수확하게 하는 기술에 대한 수요의 성장을 의미한다. 유럽연합 집행위원회는 최근에 식품 폐기물을 줄이기 위하여 안전성을 위협하지 않는 식품 포장(food packaging)을 최적화하기 위한 계획(intiative)을 발표하였다[Harrington, R., "Packaging placed centre stage in European food waste strategy," <http://www.foodqualitynews.com/Public-Concerns/Packaging-placed-centre-stage-in-European-food-waste-strategy>]. 이러한 계획은 1인당 최대 179 kg의 식품이 매년 폐기된다는 최근의 결과에 따른 것이다. 이러한 계획은 혁신, 예를 들어 해법의 한 가지 양태로서, "활성 포장(active packaging)" 또는 "지능형 포장(intelligent packaging)"에 대한 필요를 강조한다.

[0008] 따라서, 과일 및 채소 부패의 과정을 다루는 기술은 경지의 유효 효율(effective efficiency)을 증가시킴으로써 식품 또는 이와 관련된 자원들의 폐기물을 감소시키는 "녹색" 기술로서 지극히 중요한 것이다.

### 발명의 내용

[0009] 본 발명은 사이클로텍스트린 조성물을 포함하는 포장 재료(packaging material)에 관한 것이다. 이러한 사이클로텍스트린 조성물은 유효량 및 조절된 방출양의, 농산물에서의 에틸렌 발생의 올레핀계 억제제를 함유한다. 이러한 포장 재료는 이의 한 표면의 적어도 일부 상에 사이클로텍스트린 조성물로 코팅된다. 코팅 후에, 사이클로텍스트린 조성물은 전자기 조사선, 예컨대, 자외선(UV), 또는 전자빔(e-빔) 조사선으로 처리된다. 사이클로텍스트린 조성물은 조사선에 노출될 때 반응하며, 이에 따라, 조성물은 포장 재료에 결합되거나, 중합되어 포장 재료의 표면 상에 폴리머 층 또는 코팅을 형성시키나, 중합 및 결합의 조합을 수행한다. 그 후에, 코팅되고 조사된 포장 재료가 사용되어 균일한 에틸렌 억제 양의 올레핀계 억제제를 발생시키는 용기, 포장, 또는 포장 구성요소들 또는 삽입물(insert)들을 형성시켜서 용기 내에 저장된 싱싱한 농산물이 일관된 품질 및 연장된 사용 수명(useful lifetime)을 지니게 된다. 신선 농산물의 수명의 연장은 식품 폐기물의 현저한 감소를 야기시킬 수 있다. 일부 경우에서, 포장 재료는 용기, 포장물, 또는 포장물 구성요소로 형성되며; 그 후에, 용기, 포장물 또는 포장물 구성요소는 사이클로텍스트린 조성물로 코팅되고, 조사된다. 조사된 사이클로텍스트린 조성물은 포장 재료 또는 용기의 적어도 일부 상에 코팅 또는 층을 형성시킨다. 이러한 코팅 또는 층은 사이클로텍스트린의 중앙 기공에 올레핀계 억제제 화합물을 지닌 사이클로텍스트린 포접 복합체를 함유하며, 이에 의해서 올레핀계 억제제의 효과적인 소스로서 작용하게 된다.

[0010] 본 발명은 포장 재료 또는 용기 상에 배치된 조사된 사이클로텍스트린 조성물을 지닌 처리된 포장 재료(treated packaging material) 또는 용기인 처리된 물품(treated article)을 고려한다. 이러한 사이클로텍스트린 조성물은 포접 복합체를 함유한다. 포접 복합체 내에, 사이클로텍스트린 분자들은 유효량의, 농산물에서의 에틸렌 발생의 올레핀계 억제제를 함유한다. 처리된 포장 재료 또는 용기는 사이클로텍스트린 조성물로 코팅되며, 코팅된 포장 재료 또는 용기는 조사되어 처리된 포장 재료 또는 용기를 형성시킨다. 그 후에, 처리된 포장 재료는 가요성, 강성 또는 반-강성 용기로 형성된다. 처리된 용기는, 용기에 함유된 싱싱한 식물 재료가 연장되거나 보다 긴 사용 수명을 지니도록 포장 구조물 내에 밀폐된 체적(enclosed volume)으로 올레핀계 억제제를 방출시킨다.

[0011] 본 발명은 하나 이상의 조사선 중합가능한 모노머를 포함하는 사이클로텍스트린 조성물, 및 사이클로텍스트린 및 올레핀계 억제제를 함유한 사이클로텍스트린 포접 복합체를 고려한다. 본 발명은 또한 치환된 사이클로텍스트린 화합물을 포함하는 사이클로텍스트린 조성물을 고려하는데, 여기서, 치환된 사이클로텍스트린 화합물은 전자기선 조사에 대해 반응성이며, 치환된 사이클로텍스트린 화합물의 일부분은 포접 복합체를 포함한다. 본 발명은 또한, 사이클로텍스트린 화합물 또는 치환된 사이클로텍스트린이 폴리머 사슬 또는 골격에 결합되도록 사이클로텍스트린 조성물의 조사선 경화된 코팅을 고려하는데, 여기서, 결합된 사이클로텍스트린 화합물의 일부분은 포접 복합체를 포함한다. 본 발명은 또한, 사이클로텍스트린 조성물의 조사선 경화된 코팅을 고려하는데, 여기서 사이클로텍스트린 및/또는 사이클로텍스트린 포접 복합체는 조사선 중합된 폴리머의 부분이 아니고, 중합된 코팅 내에 포집되고 얹히게 된다. 본 발명은 또한, 이의 주표면의 적어도 일부 상에 표면 작용화(surface functionalization)를 지니는 포장 재료를 고려하는데, 여기서 표면 작용화는 조사선 경화된 사이클로텍스트린 조성물을 포함한다.

[0012] 본 발명은 또한, 사이클로텍스트린과 올레핀계 억제제의 포접 복합체를 형성시켜 사이클로텍스트린 조성물을 형성시키고, 이어서, 포장 재료 또는 용기의 주표면의 적어도 일부 상에 사이클로텍스트린 조성물을 코팅하고, 포장 재료 또는 용기의 적어도 코팅된 부분을 조사하여 처리된 시트 또는 필름을 형성시키는 방법을 고려한다.

[0013] 본 발명은 또한, 처리된 포장 재료 또는 용기가 본 방법을 이용하여 제작될 수 있고, 이에 의해 처리된 포장 재료 또는 용기가 감소된 물 함량을 지니는 조건 하에서 형성되는 것을 고려한다.

[0014] 본 발명은 또한, 호흡 농산물 재료를 포장하기 위한 처리된 포장 재료 또는 용기의 용도를 고려한다. 이러한 농산물 재료는 포장 재료 또는 용기 내에 밀폐되며, 처리된 포장 재료 또는 용기의 처리된 부분은, 사이클로텍스트린이 농산물 숙성 또는 성숙을 억제시키기에 충분한 농도로 올레핀계 억제 물질을 방출시키도록, 적절하고 활성화시키는 양의 물과 접촉된다. 올레핀계 억제제는 또한, 조절된 수준의 습도에 대한 노출에 의해 처리된 포장 재료 또는 용기로부터 방출된다. 유통 및 저장하는 동안에, 포장된 농산물 재료 저장 온도가 낮을 때(예를 들어, 약 0°C 내지 약 14°C), 농산물 주위의 밀폐된 체적에서의 습도는 농산물 호흡으로부터 밀폐된 포장 체적으로의 정상적인 물 손실로 인하여 높을 것이다(예를 들어, 약 70% 내지 약 100% 상대 습도). 여러 경우에서,

수증기의 양은 100% 상대 습도에 상응하는 양을 초과하며, 포장물 내측에 액상의 물(liquid water)이 응축한다. 포장물의 밀폐된 체적 내에서 농산물에 의해 방출된 수증기 및/또는 액상의 물은 올레핀계 억제제를 방출시키기에 충분하다. 대안적으로, 포장 재료 또는 용기의 내부 습도는 올레핀계 억제제를 방출시키기 위하여 포장물 또는 용기를 밀봉하기 전에 물의 첨가에 의해 조정된다. 상대 습도는 포장 동안에 가습기에 의해 공기로 수분(워터 미스트(water mist), 스프레이 또는 스팀)을 첨가함으로써 조절될 수 있다.

[0015] 본 발명은 추가로, 통상적인 포장 재료로부터 제조되고 조절된 수준의 습도의 증가 또는 부가에 의해 올레핀계 억제제를 방출시킬 수 있는 본 발명의 처리된 시트 또는 필름의 섹션을 포함하는 포장 삽입물(package insert)을 함유하는 농산물용 용기 또는 포장물을 고려한다.

## 도면의 간단한 설명

[0016] 도 1 내지 도 5

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 상세한 설명

[0018] 1. 정의

[0019] 본원에서 사용되는 용어 "사이클로덱스트린 조성물"은 (1) 시트, 필름 또는 용기를 코팅시키고 UV 또는 e-빔 조사선과 반응하여 처리된 시트, 필름 또는 용기를 형성할 수 있거나; (2) 시트, 필름 또는 용기 상에 코팅되거나; (3) 시트, 필름, 또는 용기의 주표면의 적어도 일부 상에 중합된 층이거나; (4) 시트, 필름 또는 용기의 주표면의 적어도 일부에 공유 결합되거나; (5) 상기 (3)과 (4)의 조합으로 이루어진 사이클로덱스트린 포접 복합체를 함유한 조성물을 의미한다.

[0020] 본원에서 사용되는 용어 "경화(된)" 또는 "조사선 경화(된)"은 조성물이 중합, 폴리머 또는 표면에 대한 결합 또는 그래프팅(grafting), 가교, 또는 이들의 조합과 같은 반응을 일어나게 하는 조건 하에서 사이클로덱스트린 조성물을 전자기 조사선 또는 전자 빔 조사선에 노출시키는 것을 의미한다. 전자기 조사선은 자외선(UV)선, 마이크로파선, 및 감마선을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. "조사선 중합가능한" 또는 "조사선 경화성" 모노머 및 가교제는 중합되거나 가교되어 결과적으로 전자기 조사선 또는 전자 빔 조사선과 상호작용하는 화합물이다. 일부 구현예에서, 조사선 중합가능한 모노머 및 가교제는 또한, 열적 수단에 의해 중합 가능하다.

[0021] 본원에서 사용되는 용어 "사이클로덱스트린" 또는 "사이클로덱스트린 화합물"은 α(1-4) 연결에 의해 접합된 적어도 5개의 글루코피라노오스 단위를 지니는 사이클로말토-올리고당을 의미한다. 유용한 사이클로덱스트린의 예는 α-, β-, 또는 γ-사이클로덱스트린을 포함하며, 여기서, α-사이클로덱스트린은 6개의 글루코오스 잔부를 지니며; β-사이클로덱스트린은 7개의 글루코오스 잔부를 지니며; γ-사이클로덱스트린은 8개의 글루코오스 잔부를 지닌다. 사이클로덱스트린 분자들은 특정 부피의 중공 내부 또는 기공을 지니는 강성의 원추형 분자 구조가 특징이다. "사이클로덱스트린"은 또한, 하기에 정의된 바와 같은 사이클로덱스트린 유도체, 또는 하나 이상의 사이클로덱스트린들의 배합물을 포함할 수 있다. 하기 표는 α-, β-, 또는 γ-사이클로덱스트린의 성질을 기술한 것이다.

| 사이클로덱스트린 일반 성질              |        |        |        |
|-----------------------------|--------|--------|--------|
| CD 성질                       | α-CD   | β-CD   | γ-CD   |
| 중합도 (n=)                    | 6      | 7      | 8      |
| 분자 크기 (Å°)                  |        |        |        |
| 내측 직경                       | 5.7    | 7.8    | 9.5    |
| 외측 직경                       | 13.7   | 15.3   | 16.9   |
| 높이                          | 7.0    | 7.0    | 7.0    |
| 비선광도 $[\alpha]^{25}_D$      | +150.5 | +162.5 | +177.4 |
| 요오드 복합체의 색깔                 | 청색     | 황색     | 황갈색    |
| 종류수 중 용해도 (g/100 mL) 25° C. | 14.50  | 1.85   | 23.20  |

[0022]

[0023] 본원에서 사용되는 용어 "사이클로덱스트린 포접 복합체"는 올레핀계 억제제 화합물과 사이클로덱스트린의 조합

물을 의미하며, 여기서, 올레핀계 억제제 화합물은 실질적으로 사이클로텍스트린 고리의 기공 내에 배치된다. 복합된 올레핀계 억제제 화합물은 포접 복합체를 형성시키기 위하여, 사이클로텍스트린 내부 공동 또는 기공에 적어도 부분적으로 적합한 크기 기준을 만족해야 한다. 사이클로텍스트린 포접 복합체는 포접 복합체의 형성 및 존재에 대해 고유한, 소정량의 "복합되지 않은" 사이클로텍스트린을 포함하는데; 그 이유는 (1) 구현예에서, 포접 복합체의 합성이 포접 복합체의 100% 형성을 초래하지 않으며, (2) 구현예에서, 포접 복합체가 복합되지 않은 사이클로텍스트린/복합되지 않은 올레핀계 억제제와 평형 상태에 있기 때문이다. 사이클로텍스트린과 올레핀계 억제제의 각 조합은 사이클로텍스트린 포접 복합체와 관련된 특징적인 평형 상태를 지닌다.

[0024] 본원에서 사용되는 용어 "**사이클로텍스트린 유도체**" 또는 "**작용화된 사이클로텍스트린**"은 사이클로텍스트린 글루코오스 모이어티 하이드록실 기들 중 하나에 결합된 작용기를 지니는 사이클로텍스트린을 의미한다. 한 가지 예로는, 사이클로텍스트린 유도체가 조사선 중합가능한 모노머에서 가용성이도록 하는 기가 있다. 일부 사이클로텍스트린 유도체는 예를 들어, 미국 특허 번호 제6,709,746호에 기재되어 있다.

[0025] 본원에서 사용되는 용어 "**올레핀계 억제제**", "**올레핀계 억제제 화합물**" 또는 "에틸렌 발생의 올레핀계 억제제"는 적어도 하나의 올레핀계 이중 결합을 함유하고, 약 3 내지 약 20개의 탄소 원자를 지니고, 적어도 최소의 에틸렌 길항제 또는 억제 활성을 지니는 지방족 또는 환형일 수 있는 올레핀계 화합물을 의미하는 것으로 의도된다.

[0026] 본원에서 사용되는 용어 "**포장 재료**"는 농산물이 함유되거나 농산물 가방 또는 용기 내의 밀폐된 체적에 노출되는 포장의 어떠한 구성요소를 의미한다. 포장 재료에는 예를 들어, 농산물을 밀폐시키기 위한 포장물을 제조하는 시트 또는 필름, 또는 농산물을 밀폐시키기 위해 제조된 어떠한 포장물, 또는 포장물 상 또는 내부에 사용되는 어떠한 재료가 포함된다. 포장 재료에는 예를 들어, 열가소성 포장 필름 및 호일, 및 이로부터 형성된 랩핑 또는 백; 코팅되거나 코팅되지 않은 웹(web) 및 시트, 뿐만 아니라 백 또는 카드보드 박스; 열성형된 퍼니트(punnet); 농산물 또는 용기에 직접적으로 적용되는 왁스 또는 필름 코팅; 다층 포장 구조물; 인쇄된 코팅, 엠보싱(embossing)된 표시, 포장 상 또는 포장에 또는 농산물 상에 배치된 라벨, 포장을 밀폐시키거나 밀봉하거나 라벨을 접착시키기 위해 사용되는 접착제 등; 제품 상에 직접, 포장 상에 직접, 또는 이후 포장에 접착된 라벨 상에 인쇄된 잉크 등이 포함된다. 구현예에서, 포장물에 사용되는 하나 이상의 포장 재료에는 본 발명의 사이클로텍스트린 조성물이 포함된다.

[0027] 본원에서 사용되는 용어 "**처리된 포장 재료**"는 포장 재료 또는 용기의 주표면의 적어도 일부 상에 사이클로텍스트린 조성물이 배치된 포장 재료 또는 용기를 의미하는 것으로서, 여기서, 사이클로텍스트린 조성물은 추가로 경화된다.

[0028] 본원에서 사용되는 용어 "**처리된 포장 삽입물**"은 농산물 포장물에 또는 밀폐된 체적을 한정하는 일부 다른 용기 내에 삽입된 처리된 포장 재료의 피스(piece) 또는 섹션을 의미한다.

[0029] 본원에서 사용되는 용어 "**처리된 라미네이트**" 또는 "**처리된 라미네이트된 포장 재료**"는 제 1 포장 재료의 한 표면과 제 2 포장 재료의 한 표면과 결합되고 이들 사이에 배치된 사이클로텍스트린 조성물 또는 경화된 사이클로텍스트린 조성물을 의미하며, 여기서, 제 1 포장 재료 및 제 2 포장 재료가 동일하거나 상이하다. 일반적으로, 처리된 포장 재료는 처리된 라미네이트된 포장 재료를 포함한다.

[0030] 본원에서 사용되는 용어 "**처리된 용기**" 또는 "**처리된 포장물**"은 (1) 농산물을 밀폐시키기 위해 가요성, 반-강성 또는 강성 용기 또는 포장물로 형성되고, 이후에 사이클로텍스트린 조성물로 코팅되고 경화된 포장 재료; 또는 (2) 가요성, 반-강성, 또는 강성 용기 또는 포장물로 형성된 처리된 포장 재료를 의미한다. 처리된 용기에는 백, 상자, 카톤, 퍼니트, 및 농산물 재료를 포장하기 위해 사용되는 다른 이러한 용기가 포함된다. 이의 의도된 용도와 함께, 그리고 일부 기간 동안에, 처리된 용기는 밀폐된 체적을 포함할 것이다. 따라서, 처리된 용기는 밀폐된 체적을 함유하기 위하여 닫히지거나 밀봉될 것이거나, 밀폐된 체적 내에 포함될 것이다.

[0031] 본원에서 사용되는 용어 "**처리된 라미네이트된 용기**"는 (1) 농산물을 밀폐시키기 위해 가요성, 반-강성, 또는 강성 용기로 형성되되, 경화된 사이클로텍스트린 조성물이 제 1 포장 재료의 한 표면과 제 2 포장 재료의 한 표면과 결합되고 이들 사이에 배치되고, 제 1 포장 재료 및 제 2 포장 재료가 동일하거나 상이한, 제 1 포장 재료; 또는 (2) 농산물을 밀폐시키기 위해 가요성, 반-강성, 또는 강성 용기로 형성되되, 사이클로텍스트린 조성물이 용기의 한 표면과 제 1 포장 재료와 동일하거나 상이한 포장 재료의 제 2 층과 결합되고 이들 사이에 배치되고 이후에 사이클로텍스트린 조성물이 경화되는 제 1 포장 재료; 또는 (3) 가요성, 반-강성 또는 강성 용기로 형성된 처리된 라미네이트된 포장 재료를 의미한다. 일반적으로, 처리된 용기는 처리된 라미네이트된 용기를

포함한다.

[0032] 포장 재료, 경화된 사이클로텍스트린 조성물, 처리된 포장 재료, 처리된 용기, 처리된 라미네이트된 포장 재료, 또는 처리된 라미네이트된 용기에 적용되는 바와 같이 본원에서 사용되는 용어 "**투과성(permeable)**"은 그러한 재료, 용기 또는 조성물이 표준 온도 및 압력 (STP) 및 0% 상대 습도에서  $0.01 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{bar)}$  이상의 올레핀계 억제제에 대한 투과율; 또는 ASTM D96에 따라 측정하는 경우에, 38℃ 및 90% 상대 습도에서  $0.1 \text{ (g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr)}$  이상의 수증기에 대한 투과율; 또는 ASTM D3985에 따라 측정하는 경우에, 23℃ 및 0% 상대 습도에서  $0.1 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{bar)}$  이상의  $\text{O}_2$ 에 대한 투과율; 또는 ASTM D1434에 따라 측정하는 경우에, 23℃ 및 0% 상대 습도에서  $0.1 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{bar)}$  이상의  $\text{CO}_2$ 에 대한 투과율; 또는 이들의 조합을 지니는 것을 의미한다. 포장 재료, 경화된 사이클로텍스트린 조성물, 처리된 포장 재료, 처리된 용기, 처리된 라미네이트된 포장 재료, 또는 처리된 라미네이트된 용기에 적용되는 바와 같이 본원에서 사용되는 용어 "**불투과성(impermeable)**"은 그러한 재료, 용기, 또는 조성물이 STP 및 0% 상대 습도에서  $0.01 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{bar)}$  미만의 올레핀계 억제제에 대한 투과율; 또는 ASTM D96에 따라 측정하는 경우에, 38℃ 및 90% 상대 습도에서  $0.1 \text{ (g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr)}$  미만의 수증기에 대한 투과율; 또는 ASTM D3985에 따라 측정하는 경우에, 23℃ 및 0% 상대 습도에서  $0.1 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{bar)}$  미만의  $\text{O}_2$ 에 대한 투과율; 또는 ASTM D1434에 따라 측정하는 경우에, 23℃ and 0% 상대 습도에서  $0.1 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{bar)}$  미만의  $\text{CO}_2$ 에 대한 투과율; 또는 이의 조합을 지니는 것을 의미한다.

[0033] 용어 "**농산물**" 또는 "**농산물 재료**"는 어떠한 전체 식물, 식물 부분, 예컨대, 열매, 꽃, 절화, 종자, 줄기, 컷팅(cutting), 뿌리, 잎, 꽃, 또는 능동적으로 호흡하는 다른 재료를 포함하며, 이의 성숙의 일부로서, 성숙 호르몬으로서 에틸렌을 발생시키거나(호흡급등형) 에틸렌 및 호흡의 급증 없이 숙성한다(비호흡급등형).

## [0034] 2. 조성물, 물품, 및 제조 방법

[0035] 본 출원인은 하나 이상의 사이클로텍스트린 화합물들이 온화한 조건을 이용하여 사이클로텍스트린 조성물을 형성시키는데 유용하다는 것을 발견하였다. 사이클로텍스트린 조성물은 하나 이상의 포장 재료 또는 용기의 주표면의 적어도 일부 상에 코팅을 형성시키는데 유용하다. 포장 재료 또는 용기의 표면의 적어도 일부 상에 사이클로텍스트린 조성물을 코팅한 후에, 코팅된 표면은 처리된 시트, 필름 또는 용기를 형성시키기 위해 UV 또는 e-빔 조사선으로 조사된다. 일부 구현예에서, 용기를 형성시키기 위해 처리된 포장 재료가 사용된다. 다른 구현예에서, 처리된 포장 삽입물을 형성시키기 위해 처리된 포장 재료가 사용되는데, 여기서, 처리된 포장 재료의 섹션은 농산물 용기에 부착되거나 농산물 용기 내에 간단하게 삽입된다. 처리된 용기, 또는 이의 내부 내에 배치된 처리된 포장 삽입물을 지니는 용기는 농산물을 포장하기 위해 사용된다.

[0036] 본 발명의 조성물, 물품, 및 방법의 사용은, 사이클로텍스트린 포접 복합체로부터 올레핀계 억제제의 손실을 야기시킬 수 있는 가혹한 조건으로 사이클로텍스트린 포접 복합체를 처리하는 것을 방지하는 안전하고, 편리하고, 확장가능한 방식으로 올레핀계 억제제 화합물을 이용할 수 있게 한다. 또한, 본 발명의 처리된 포장 재료, 용기, 및 포장 삽입물은, 수증기의 존재 하에 밀폐된 체적 내에 배치될 때 이로부터 낮지만 일정한 수준의 올레핀계 억제제 방출을 제공하고, 이에 따라 밀폐된 체적 내부에 배치되는 동안 농산물의 숙성 또는 성숙의 장기간 억제를 제공한다.

[0037] 본 발명의 사이클로텍스트린 조성물은 적어도 사이클로텍스트린 포접 복합체 및 모노머를 포함한다. 구현예에서, 사이클로텍스트린 포접 복합체는 사이클로텍스트린 조성물을 형성시키기 위하여 모노머와 요망되는 비율로 간단하게 혼합된다.

[0038] 사이클로텍스트린 포접 복합체를 형성시키기 위해 사용되는 사이클로텍스트린은 사이클로텍스트린 기공의 특정 부피에 따라 선택된다. 즉, 사이클로텍스트린 기공 크기는 올레핀계 억제제의 분자 크기에 적합하도록 선택된다. 올레핀계 억제제는 적어도 하나의 올레핀계 결합을 포함하고 환형, 올레핀, 또는 디아조-디엔 구조를 포함하는, 3개 내지 약 20개의 탄소 원자를 지니는 화합물이다. 에틸렌 발생의 올레핀계 억제제로서 유용한 화합물의 예에는 1-메틸 사이클로프로펜, 1-부텐, 2-부텐, 및 이소부틸렌이 포함된다. 이들 중에, 1-메틸 사이클로프로펜, 또는 1-MCP는 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 1-MCP가  $\alpha$ -사이클로텍스트린, 또는  $\alpha$ -CD와 조합될 때, 포접 복합체의 형성시키기에 적합한 분자 크기를 지니는 것으로 밝혀졌다. 구현예에서, 포접 복합체는 1 물의

사이클로텍스트린 당 약 0.10 내지 0.99 몰의 올레핀계 억제제, 또는 1 몰의 사이클로텍스트린 당 약 0.20 내지 0.95 몰의 올레핀계 억제제, 또는 1 몰의 사이클로텍스트린 당 약 0.30 내지 0.90 몰의 올레핀계 억제제, 또는 1 몰의 사이클로텍스트린 당 약 0.50 내지 0.90 몰의 올레핀계 억제제, 또는 1 몰의 사이클로텍스트린 당 약 0.50 내지 0.80 몰의 올레핀계 억제제, 또는 1 몰의 사이클로텍스트린 당 약 0.30 내지 0.70 몰의 올레핀계 억제제를 함유한다.

[0039] 사이클로텍스트린 포접 복합체를 형성시키는 방법은 공지된 것으로서, 예를 들어, 미국 특허 번호 제6,017,849호 및 제6,548,448호, 및 문헌[Neoh, T. Z. et al., *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 11020-11026]에 기재되어 있다. 통상적으로, 사이클로텍스트린 및 올레핀계 억제제는 포접 복합체를 형성시키기에 충분한 기간 동안 용액 중에서 함께 혼합된다. 1-MCP 및  $\alpha$ -사이클로텍스트린의 경우에,  $\alpha$ -사이클로텍스트린은 물에 용해되며, 1-MCP는 실온에서 소정의 기간 동안 용액에 버블링된다. 포접 복합체는 형성됨에 따라, 용액으로부터 침전되고, 이에 따라 단순 여과에 의해 용이하게 분리되고 이후에 진공 건조된다. 건조된 사이클로텍스트린 포접 복합체는 이후에 사용할 준비가 된다. 최소 헤드스페이스(headspace)를 지니는 건조 용기에서의 저장이 충분하다.

[0040] 일부 구현예에서, 사이클로텍스트린 포접 복합체는 사이클로텍스트린 유도체와 함께 형성된다. 사이클로텍스트린 유도체는 포접 복합체를 형성시키기 위하여, 일부 구현예에서, 사이클로텍스트린 조성물에서의 혼화성을 개선시키기 위하여 사용된다. 사이클로텍스트린 조성물의 혼화성을 개선시키기 위해 사용되는 사이클로텍스트린 유도체는 미국 특허 번호 제6,709,746호 또는 문헌[Croft, A. P. and Bartsch, R. A., *Tetrahedron* Vol. 39, No. 9, pp. 1417-1474 (1983)]에 기재된 어떠한 사이클로텍스트린 유도체를 포함한다. 사이클로텍스트린 유도체가 사이클로텍스트린 포접 복합체를 형성시키기 위해 사용되는 일부 구현예에서, 올레핀계 억제제는 비-수성 용매, 예를 들어 1 내지 10개의 탄소를 지니는 탄화수소, 1 내지 10개의 탄소를 지니는 알코올, 4 내지 10개의 탄소를 지니는 헥세로사이클릭 또는 방향족 용매에 도입된다. 일부 이러한 구현예에서, 하나 이상의 용매들의 배합물이 사용된다. 다른 구현예에서, 포접 복합체는 사이클로텍스트린 유도체의 작용화 이전에 형성된다. 이러한 구현예에서, 예를 들어, 작용화에서 사용되는 화합물들 중 하나의 우선적 포함에 의해 올레핀계 억제제를 포접 복합체로부터 대체되는 것을 방지하는 기술을 이용하고 작용기 화학을 선택하기 위해 작용화 동안 조심스럽게 다루어져야 한다.

[0041] 사이클로텍스트린 조성물을 형성시키는데 유용한 모노머는 자유 라디칼 중합 방법 또는 플라즈마 중합 방법, 예컨대, 전자 빔 조사선 중합에 의해 중합가능한 하나 이상의 불포화 결합을 지니는 어떠한 공지된 화합물을 포함한다. 구현예에서, 유용한 비닐 모노머에는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 알릴 모노머,  $\alpha$ -올레핀, 부타디엔, 스티렌 및 스티렌 유도체, 및 아크릴로니트릴 등이 포함된다. 유용한 모노머의 몇몇 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 및 아크릴 또는 메타크릴산의 알킬 에스테르가 포함되며, 여기서, 에스테르 기는 1 내지 18개의 탄소, 일부 구현예에서, 1 내지 8개의 탄소를 지니고, 선형, 분지형 또는 환형이다. 구현예에서, 둘 이상의 모노머들의 배합물이 사이클로텍스트린 조성물에서 사용된다. 일부 이러한 구현예에서, 하나 이상의 모노머는 표적 기재에 대한 사이클로텍스트린 조성물의 습윤화, 접착력, 또는 이 둘 모두를 개선시키기 위해 선택된다. 일부 이러한 구현예에서, 하나 이상의 모노머는 특정 투과율 특성을 제공하기 위해 선택된다. 일부 구현예에서, 모노머는 물에 대한, 또는 올레핀계 억제제에 대한, 또는 둘 모두에 대한 경화된 사이클로텍스트린 조성물의 표적 투과성을 제공하기 위해 선택된다. 사용하는 동안에, 올레핀계 억제제의 최적의 조절된 방출을 위해 투과성의 조심스런 조절이 선택된다. 하기에 기재되는 바와 같이, 다양한 추가 구성성분들은 올레핀계 억제제 방출 특성, 및 본 발명의 경화된 사이클로텍스트린 조성물의 다른 물리적 특성들을 조절하기 위해 추가로 선택된다.

[0042] 일부 구현예에서, 사이클로텍스트린 조성물에, 하나보다 많은 불포화 및 중합가능한 결합을 지니는 모노머, 예를 들어 디아크릴레이트, 예컨대, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 및 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트; 트리아크릴레이트, 예컨대, 글리세롤 트리아크릴레이트 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트; 및 테트라아크릴레이트, 예컨대, 에리트리톨 테트라아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트; 및 디비닐 벤젠 및 이의 유도체 등이 사용된다. 이러한 모노머는 경화된 사이클로텍스트린 조성물에 대한 가교를 제공한다. UV 중합이 이용되는 경우에 유용한 모노머인 다른 화합물은 광활성 가교제를 포함한다. 광활성 가교제에는 예를 들어, 벤즈알데하이드, 아세트알데하이드, 안트라퀴논, 치환된 안트라퀴논, 다양한 벤조페논형 화합물, 및 특정의 발색단-치환된 비닐할로메틸-s-트리아진, 예를 들어 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진이 포함된다. 일부 이러한 구현예에서, 하나보다 많은 불포화 및 중합가능한 결합을 지니는 모노머, 또는 광활성 가교제는 사이클로텍스트린 조성물의 약 10 중량% 미만, 예를 들어 사이클로텍스트린 조성물의 약 0.1 중량% 내지 5 중량%로 존재한다. 구현예에서, 모노머 또는 모노머들의 배합물은 사이클로텍스트린

트린 조성물이 열가소성 시트, 필름 또는 용기 상에 코팅되는 온도에서 액체이다. 일부 구현예에서, 사이클로텍스트린, 사이클로텍스트린 포접 복합체, 또는 둘 모두는 모노머 또는 모노머 배합물에서 혼화가능하다.

[0043] 사이클로텍스트린 조성물은 사이클로텍스트린 포접 복합체 및 하나 이상의 모노머, 및 사이클로텍스트린 조성물에 요망되게 포함되는 어떠한 추가 구성성분들과 함께, 선택적으로 하나 이상의 가교제의 혼합물이다. 구현예에서, 사이클로텍스트린 조성물에 사용되는 사이클로텍스트린 포접 복합체의 양은 조성물의 약 0.001 중량% 내지 25 중량%, 또는 조성물의 약 0.01 중량% 내지 10 중량%, 또는 조성물의 약 0.05 중량% 내지 5 중량%이다. 특정 포물레이션에 포함된 사이클로텍스트린 포접 복합체의 양은 물 및 올레핀계 액체제에 대한 코팅의 투과율과 같은 변수들과 함께, 처리된 용기 내의 밀폐된 공간에 요망되는 올레핀계 액체제의 양을 기준으로 하여 선택된다. 이러한 선택을 알아내는 기준은 하기에서 보다 상세하게 기재된다.

[0044] 구현예에서, 하나 이상의 추가 구성성분들이 사이클로텍스트린 조성물에 첨가된다. 접착 촉진제, 방오제, 열적 또는 산화 안정화제, 착색제, 아쥘반트(adjutant), 가소제, 및 소량의 용매는, 일부 구현예에서, 사이클로텍스트린 조성물에 첨가되는 추가 재료들의 예이다. 일부 구현예에서, 사이클로텍스트린 조성물은 중합 개시제를 포함한다. 일부 구현예에서, 경화가 UV선에 의해 수행되는 경우에, UV선을 흡수하고 활성화되는 광개시제를 포함하는 것이 바람직하며, 이에 의해 UV 중합가능한 모이머를 함유한 사이클로텍스트린 조성물의 불포화된 중합 가능한 모노머(들) 및 어떠한 다른 구성성분들의 중합을 개시한다. 다수 구현예에서, 광개시제는 사용되는 UV선의 파장을 기초로 하여 선택된다. 광개시제가 사용되는 경우에, 이는 사이클로텍스트린 조성물에 사이클로텍스트린 조성물의 중량을 기준으로 하여 약 0.01 중량% 내지 5 중량%, 예를 들어 사이클로텍스트린 조성물의 중량을 기준으로 하여 0.5 중량% 내지 2 중량%로 포함된다. 적합한 광개시제의 예에는 Ciba Specialty Chemicals Corp(Tarrytown, NY)에 의해 상표 IRGACURE®로 시판되는 광개시제; Sun Chemical Company(Tokyo, Japan)에 의해 상표 CHEMCURE®로 시판되는 광개시제; 및 BASF Corporation(Charlotte, NC)에 의해 LUCIRIN®로 시판되는 광개시제가 포함된다.

[0045] 일부 구현예에서, 추가 구성성분은 프리폴리머(prepolymer)이다. 프리폴리머는 이의 예비중합 이후에 선택적으로 추가의 모노머 및 광개시제를 첨가함으로써 사이클로텍스트린 조성물로부터 동일 반응계에서 형성되거나, 경화 전에 조성물의 코팅 점도를 증가시키기 위해 사이클로텍스트린 조성물에 첨가된다. 예비중합은 벌크 또는 연속 중합 방법으로서, 여기서 벌크 코팅 조성물의 최소량의 중합, 예를 들어, 1% 내지 10%가 수행되어 표적 점도를 달성한다. 프리폴리머는 어떠한 적합한 분자량을 지니고 사이클로텍스트린 조성물의 모노머 또는 모노머들에서 가용성이다. 프리폴리머는 동일 반응계에서 형성되거나 사이클로텍스트린 조성물에 표적 코팅 점도를 제공하기 위해 유용한 어떠한 양으로 첨가된다. 통상적인 예비중합에서, 사이클로텍스트린 조성물은, 요망되는 점도에 도달될 때까지, 벌크 또는 연속 모드로 UV선으로 처리되어, 예비중합된 사이클로텍스트린 조성물을 형성시킨다. 일부 구현예에서, 예비중합된 사이클로텍스트린 조성물에 대한 표적 점도는 약 10 cP 내지 2000 cP, 또는 약 100 cP 내지 1000 cP이다. 구현예에서, 하나 이상의 추가 모노머, 가교제, 개시제, 또는 이들의 조합물은 이후에 예비중합된 사이클로텍스트린 조성물에 첨가된다. 그 후에, 예비중합된 사이클로텍스트린 조성물이 코팅되고 경화되며, 여기서 예비중합된 사이클로텍스트린 조성물의 점도는 예비중합 없이 사이클로텍스트린 조성물을 사용하여 실행 가능한 것보다 두꺼운 층을 코팅시킬 수 있다. 구현예에서, 예비중합된 사이클로텍스트린 조성물의 25 마이크론 및 보다 두꺼운 코팅, 예를 들어 약 25 마이크론 및 100 마이크론의 코팅이 형성된다. 이러한 코팅 두께가 유용하고, 예를 들어, 여기서, 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 감압 접착체이다. 일부 구현예에서, 사이클로텍스트린 포접 복합체는 예비중합 후에 코팅 조성물에 첨가되지만; 다수 구현예들에서, 구성성분들의 혼합이 보다 높은 점도의 조성물을 형성시키기 전에 보다 용이하게 달성되기 때문에, 사이클로텍스트린 포접 복합체는 예비중합 전에 첨가된다.

[0046] 일부 구현예에서, 추가 구성성분은 수분 제거제(water scavenger)이다. 수분 제거제는 경화시키려는 코팅 조성물에 가용성이거나 분산가능한 화합물이고, 표준 가공 조건 동안에 공기 중 습도(airborne humidity)로부터 주위 수분(ambient moisture)을 스캐빈징하기에 효과적으로 작용하도록, 물 분자와 우선적으로 반응시키는데 이용 가능하다. 첨가되는 수분 제거제의 양은 가공 동안에 주위 수분과 반응시키기 위한 최소 양이어야 한다. 그 이유는, 사이클로텍스트린 조성물이 농산물 용기에 포함되는 구상 중인 포장 적용에서, 물이 용기로의 올레핀계 액체제의 방출을 촉진시키는데 요구되기 때문이다. 따라서, 실질적인 양의 수증기와 접촉하자마자 빠르게 고갈되는 수분 제거제의 양이 사이클로텍스트린 조성물에 제공되어야 한다. 본 발명의 사이클로텍스트린 조성물에 적합하게 사용되는 수분 제거제의 예는 다양한 오르소에스테르 및 헥사메틸디실라잔을 포함한다. 구현예에서, 전체 사이클로텍스트린 조성물 중량을 기준으로 하여 약 1 중량% 이하, 예를 들어 전체 사이클로텍스트린 조성물 중량을 기준으로 하여 약 0.01 중량% 내지 1 중량%, 또는 전체 사이클로텍스트린 조성물 중량을 기준으로 하

여 약 0.05 중량% 내지 0.5 중량의 수분 제거제가 사이클로텍스트린 조성물에 첨가된다.

[0047] 일부 구현예에서, 추가 성분은 건조제(desiccant)이다. 본 발명에서, 건조제는, 호흡 농산물 재료가 과량의 요망되는 양의 물을 발생시킬 것으로 예상되는 밀폐된 체적의 내부로부터 물을 스캐빈징하기 위해 사용된다. 과량의 물의 효과는 하기에 보다 상세하게 기재된다. 건조제가 또한, 일부 구현예에서 사이클로텍스트린 조성물 자체와는 별도로, 본 발명의 처리된 용기 또는 처리된 라미네이트된 용기의 내부에 직접적으로 첨가되지만; 일부 구현예에서, 건조제는 편리성 및/또는 효능을 위하여 사이클로텍스트린 조성물 내에 직접적으로 첨가된다. 적합한 건조제 물질에는 예를 들어, 실리카겔 및 분자체형 건조제가 포함된다. 사이클로텍스트린 조성물 또는 경화된 사이클로텍스트린 조성물 내에 도입되는 건조제의 양은 특별히 제한되지 않고, 특정 최종 용도, 즉, 포장물의 유형, 밀폐된 공간의 부피, 및 포장될 농산물의 타입 등을 기초로 하여 선택된다. 일반적으로, 건조제의 양은 사이클로텍스트린 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.001 중량% 내지 99 중량%, 또는 사이클로텍스트린 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.1 중량% 내지 50 중량%, 또는 사이클로텍스트린 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 약 1 중량% 내지 10 중량%이도록 선택된다.

[0048] 포장 재료의 적어도 일부 상에 사이클로텍스트린 조성물이 적절하게 코팅되는 포장 재료는 표면 코팅 이후 UV 또는 e-빔 조사선으로의 경화를 위해 적합한 어떠한 포장 재료를 포함한다. 적합한 포장 재료에는 종이, 및 카드보드 및 다른 천연 및 합성 바이오매스-기반 포장 재료, 뿐만 아니라, 농산물을 위한 포장 재료로서 유용한, 합성 원유-기반 열가소성 폴리머 필름, 시트, 섬유, 또는 직조물 또는 부직포, 및 하나 이상의 이러한 것들을 포함하는 복합 재료가 포함된다. 용기, 라벨, 라미네이트 (즉, 처리된 라미네이트된 포장 재료) 또는 포장 삽입물을 형성시키기 위해 유용하게 사용되는 포장 재료의 몇몇 예에는 종이, 카드보드, 코팅지 또는 카드보드, 예컨대, 압출 코팅지 또는 카드보드, 칩보드, 부직포 또는 직조 직물, 목재/열가소성 복합물, 폴리비닐 할라이드, 예컨대, 폴리(비닐 클로라이드)(가소화된 및 비가소화된) 및 이들의 코폴리머; 폴리비닐리덴 할라이드, 예컨대, 폴리비닐리덴 클로라이드 및 이의 코폴리머; 폴리에틸렌, 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 LLDPE, LDPE, HDPE, UHMWPE, 및 메탈로센 중합된 폴리프로필렌 등을 포함하는 이들의 코폴리머 및 형태학적 변형체; 폴리에스테르, 예컨대, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 또는 폴리락트산(PLA) 및 이들의 가소화된 변형체; 폴리스티렌 및 HIPS를 포함한 이의 코폴리머; 폴리비닐 알코올 및 이들의 코폴리머; 및 에틸렌과 비닐 아세테이트의 코폴리머 등이 포함된다. 이의 배합물, 합금, 가공된 버전(version), 및 이들의 복합물은 또한 다양한 구현예에서 유용하다. 이러한 포장 재료의 둘 이상의 층들은, 일부 구현예에서, 다층 필름 또는 카톤 구조로서 존재한다.

[0049] 포장 재료는, 일부 구현예에서, 하나 이상의 충전제, 안정화제 및 착색제 등을 함유한다. 일부 구현예에서, 포장 재료는 그 위에 하나 이상의 표면 코팅을 지닌다. 일부 구현예에서, 포장 재료는 사이클로텍스트린 조성물을 코팅시키기 전에 그 위에 표면 코팅을 지닌다. 표면 코팅에는 보호 코팅, 예컨대, 왁스, 및 아크릴 폴리머 코팅 등; 인쇄가능한 표면을 제공하기 위한 코팅; 달리 투과가능한 포장 재료에 불투과성을 제공하기 위한 코팅; 접착제 코팅; 프라이머(primer); 타이 층 코팅(tie layer coating); 및 금속처리된 또는 반사 코팅 등이 포함된다. 표면 코팅의 타입 및 기능은 본 발명의 범위 내에서 특별히 제한되지 않으며; 마찬가지로, 표면 코팅이 적용되는 방식이 특별히 제한되지 않는다. 표면 코팅이 농산물 포장물 내의 밀폐된 체적에 노출되는 다양한 구현예에서, 표면 코팅은 이후에 사이클로텍스트린 조성물로 코팅된다.

[0050] 하나의 이러한 상업적으로 중요한 구현예에서, 상업적 재배자(commercial grower)들 및 판매업자(distributor)들은 일반적으로 농산물을 운반하기 위한 폴리에틸렌 압출 코팅된 재활용가능한 종이보드 또는 카톤보드를 사용한다. 폴리에틸렌 코팅은 신선한 과일 및 채소에 대한 운반 및 저장 조건들에 대해 통상적인 일반적으로 축축하고(moist) 습한 환경에서 내수성 및 수증기 보호를 제공한다. 인쇄된 종이보드 포장은 벌크 빈(bulk bin) 내지 특수 디스플레이 카톤 범위일 수 있다. 인쇄 표시는, 일부 구현예에서 엠보싱된 표시이다. 압출 코팅된 표면은 본 발명의 사이클로텍스트린 조성물을 포함할 기회를 제공한다.

[0051] 일부 구현예에서, 포장 재료는 사이클로텍스트린 조성물을 코팅시키기 전에 플라즈마 또는 코로나 처리로 처리된다. 이러한 표면 처리는 산업에서 널리 공지된 것이고, 포장 재료의 표면 에너지를 변형시키기 위해, 예를 들어 포장 재료의 표면에 대한 코팅 또는 인쇄된 재료의 습윤화 또는 접착력을 개선시키기 위해, 산업에서 종종 사용된다. 이러한 표면 처리는, 마찬가지로, 한 가지 구현예에서, 포장 재료에 대한 사이클로텍스트린 조성물의 습윤화 및 접착력을 개선시키기 위해 유용하다.

[0052] 일부 구현예에서, 포장 재료는 사이클로텍스트린 조성물을 코팅시키기 전에 프라이머로 처리된다. 일부의 이러한 구현예에서, 포장 재료로서 사용되는 가소성 물질의 필름 및 시트는 프라이머로 이미 사전-코팅된 것으로 얻

어지며; 광범위한 이러한 필름 및 시트는 산업에서 이용 가능하고, 이에 대한 다양한 유형의 코팅의 접착력을 개선시키기 위해 표적이 된다. 일부 구현예에서, 단순(plain) 필름 또는 시트는 사이클로텍스트린 조성물을 코팅시키기 전에 조사선 중합가능한 코팅의 접착력을 개선시키도록 디자인된 프라이머로 "인 라인(in line)"으로 코팅된다. 다양한 이러한 코팅 및 기술들이 이용 가능하며, 당업자는 프라이머 코팅이 각 코팅 포물레이션 및 각 필름 또는 시트 유형에 대해 최적화되는 것으로 이해될 것이다. 포장 재료 표면과 본 발명의 사이클로텍스트린 조성물 사이에 적합하게 배치된 프라이머 조성물의 몇몇 예에는 폴리에틸렌이민 폴리머, 예를 들어 폴리에틸렌이민, 알킬이 1개 내지 12개의 탄소 원자를 지니는 알킬-개질된 폴리에틸렌이민, 폴리(에틸렌이민우레아), 폴리아민폴리아미드의 에틸렌이민 부가물, 및 폴리아민폴리아미드의 에피클로로히드린 부가물, 아크릴 에스테르 폴리머, 예를 들어 아크릴아미드/아크릴 에스테르 코폴리머, 아크릴아미드/아크릴 에스테르/메타크릴 에스테르 코폴리머, 폴리아크릴아미드 유도체, 옥사졸리딘 기를 함유한 아크릴 에스테르 폴리머, 및 폴리(아크릴 에스테르)가 포함된다. 구현예에서, 프라이머 조성물은 아크릴 수지, 폴리우레탄 수지, 또는 이들의 혼합물이다. 구현예에서, 프라이머 조성물에는 적어도 하나의 조사선 경화성 폴리머, 올리고머, 마크로모노머(macromonomer), 모노머, 또는 하나 이상의 이들의 혼합물이 포함된다.

[0053] 일부 구현예에서, 포장 재료는 밀폐된 공간 내에 농산물을 밀폐시키기에 적합한 용기로 형성된 시트 또는 필름이다. 다른 구현예에서, 포장 재료는 달리 처리되지 않은 농산물 용기에 의해 한정된 밀폐된 공간으로 삽입하려는 목적으로 쿠폰(coupon), 스트립(strip), 및 탭(tab) 등으로 전환된 시트 또는 필름이다. 일부 구현예에서, 쿠폰, 스트립 및 탭 등은 농산물 또는 용기에 접착제로 적용되는 라벨이다. 일부의 이러한 구현예에서, 쿠폰, 스트립 및 탭 등은 하나 이상의 표시가 추가로 인쇄된 라벨이다. 구현예에서, 표시는 엠보싱된 표시이다. 사이클로텍스트린 조성물은, 다양한 구현예에서, 밀폐된 공간에 직접적으로 또는 간접적으로 노출되는 어떠한 표면에 존재한다. 일부 구현예에서, 포장 재료는 처리된 라미네이트이다. 일부 구현예에서, 처리된 라미네이트는 이의 제 1 면 상에서 올리펜계 억제제에 대해 투과성이고, 이의 제 2 면 상에서 올리펜계 억제제에 대해 불투과성이다. 일부 구현예에서, 포장 재료는 적어도 이의 제 1 면 상에서 물에 대해 투과성인 처리된 라미네이트이다.

[0054] 밀폐된 공간 내에 농산물을 밀폐시키기에 적합한 용기는, 예를 들어 백, 박스, 카톤, 팔레트, 및 퍼니트를 포함한다. 일부 구현예에서, 포장물은 바나나 또는 상추의 머리부분(head)을 함유하기 위한 백과 같이, 농산물의 단일 품목을 함유하도록 디자인되고; 다른 구현예에서, 포장물은 소정 부셀(bushel)의 사과 또는 몇 파인트(pint)의 장과류를 함유하기 위한 카톤과 같이, 다중 품목들을 함유하기 위한 카톤이며; 추가의 또 다른 구현예에서, 용기는 수송을 위해 장과류의 팔레트를 밀폐시키는 큰 폴리에틸렌 백과 같이, 농산물 박스 또는 퍼니트보다 작은 팔레트를 밀폐시키도록 디자인된다. 추가의 또 다른 구현예에서, 용기는 트럭, 보트 또는 비행기로서, 여기서, 농산물의 수송을 위해 밀봉되고/거나 제어된 환경이 제공된다.

[0055] 다수의 구현예에서, 하나보다 많은 포장 재료는 용기를 형성시키는데 사용된다. 이러한 구현예에서, 사이클로텍스트린 조성물은 하나 이상의 포장 구성성분 상에 존재한다. 예시적 예에서, 반-강성 폴리프로필렌 용기가 농산물로 채워지고, 그 후에, 폴리비닐 클로라이드 필름으로 밀봉된다. 농산물은 농산물에 부착된 페이퍼 라벨(paper label)을 포함한다. 용기 내에는, 소스(sauce), 드레싱(dressing), 또는 다른 조미료를 함유한 폴리에스테르 파우치 또는 컵이 존재한다. 이러한 파우치 또는 컵은 그 위에 인쇄된 표시를 지닌다. 이러한 예에서, 사이클로텍스트린 조성물은 용기 또는 필름의 내부 표면, 컵 또는 파우치의 외부 표면, 또는 페이퍼 라벨의 전부 또는 일부 상에 존재하고/거나, 컵 또는 파우치 상에 인쇄된 잉크에 포함된다. 대안적으로, 사이클로텍스트린 조성물은 필름으로 밀봉하기 전에 용기에 별도로 첨가되는 포장 삽입물 또는 라벨 상에 포함된다. 일부 구현예에서, 하나보다 많은 이러한 표면의 조합은 사이클로텍스트린 조성물을 포함한다. 추가의 또 다른 예시적 예에서, 폴리에틸렌 압출 코팅된 페이퍼보드 카톤은 이의 표면 상에 사이클로텍스트린 조성물로 코팅되거나 인쇄된 후에, 경화된다. 그 후에, 페이퍼보드 카톤은 이후에 농산물로 채워지고, 복수의 다른 카톤을 지니는 팔레트 상에 적층되고, 팔레트는 폴리에틸렌 백에 밀폐된다. 일부 구현예에서, 모든 카톤은 경화된 사이클로텍스트린 조성물을 포함하고; 다른 구현예에서, 단지 1% 또는 약간의 백분율의 카톤은 경화된 사이클로텍스트린 조성물을 포함한다. 이러한 기술의 일부 예에서, 백은 조절된 공기 또는 치환된 공기를 추가로 함유하거나, 선택적 투과성 막 재료이다. 이러한 공기 변화 및 투과성 막 재료는 하기에서 상세하게 논의된다. 일부 구현예에서, 백은 파우치 또는 사체에 건조제를 추가로 함유한다.

[0056] 추가의 또 다른 대표적인 예에서, 농산물을 함유한 플라스틱 백은 처리된 라미네이트된 용기이며, 즉, 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 용기의 내부에 직접적으로 접촉하지 않는다. 사이클로텍스트린 조성물은 제 1 포장 재료 상에서, 사이클로텍스트린 조성물의 상단 상에 적용된 제 2 포장 재료와 함께 직접적으로 경화되고 라미네

이션 후에 경화되어 처리된 라미네이트를 형성시키며; 처리된 라미네이트는 이후에 백으로 형성된다. 백의 외부  
를 형성시키는 포장 재료는 올레핀계 억제제에 대해 불투과성이다. 백의 내부에 접촉하는 포장 재료는 적어도  
올레핀계 억제제에 대해 투과성이다. 포장 재료의 적어도 하나는 수증기에 대해 투과성이다. 관련된 예에서, 처  
리된 라미네이트는 예를 들어 카톤 또는 농산물 재료를 위한 다른 용기를 랩핑시키기 위한 필름이다. 또 다른  
관련된 예에서, 사이클로텍스트린 조성물은 제 1 포장 재료 상에서, 사이클로텍스트린 조성물의 상단 상에 적용  
된 제 2 포장 재료와 함께 직접적으로 경화되고, 라미네이션 후에 경화되어 처리된 라미네이트를 형성시키며;  
라미네이트는 사이클로텍스트린 조성물이 경화되기 전 또는 후에 일축으로 또는 이축으로 텐터링(tentering)된  
다(배향되거나 신장된다). 경화 및 텐터링 후에, 처리된 라미네이트는 백으로 형성되거나 농산물 용기용 랩으로  
서 사용된다. 추가의 또 다른 관련된 예에서, 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 포장 재료 상에 배치된 감압  
접착제이며; 감압 접착제는 처리된 라미네이트된 용기를 형성시키기 위해 용기에 부착된다. 감압 접착제는 처리  
된 라미네이트된 용기를 형성시키기 위해 용기의 내면 또는 외면에 접촉된다.

[0057] 일부 구현예에서, 포장 재료는 농산물에, 예를 들어 연속 또는 불연속 코팅으로서, 또는 접착제의 일부로서 또  
는 인쇄되거나 역 인쇄된 농산물 라벨 상의 인쇄된 문자로 직접적으로 적용된다. 이러한 구현예에서, 코팅 또는  
라벨 전부 또는 일부는 사이클로텍스트린 조성물을 함유한다. 일부 구현예에서, 농산물 상에 또는 포장물 상에  
라벨을 접착시키거나 포장을 밀봉하기 위하여 사용되는 접착제는 사이클로텍스트린 조성물을 포함한다. 라벨은  
포장의 내부 또는 외부에 접착되며; 즉, 밀폐된 체적의 내부에 접촉하는 표면, 또는 예를 들어, 물 및/또는 올  
레핀계 억제제에 대한 포장 재료의 투과성으로 인하여 밀폐된 체적의 내부에 직접적으로 접촉하지 않지만 단지  
간접적으로 접촉하는 표면에 접촉된다. 이러한 구조는 처리된 라미네이트된 용기의 구현예다. 처리된 라미네이  
트된 용기는 용기의 하나의 표면과, 용기를 형성시키는 포장 재료인 제 1 포장 재료와 동일하거나 상이한 포장  
재료의 제 2 층 사이에 배치된 경화된 사이클로텍스트린 조성물을 지나는 용기를 포함한다. 이러한 구현예에서,  
사이클로텍스트린 조성물은 일반적으로 용기의 내부의 밀폐된 체적과 직접 접촉하지 않으며; 즉, 이는 포장 재  
료의 두 개의 층들 사이에 배치된다. 따라서, 농산물과 접촉하고 또한 경화된 사이클로텍스트린 조성물과 접촉  
한 포장 재료 표면은 올레핀계 억제제를 사이클로텍스트린 포접 복합체로부터 용기의 내부 체적으로 방출시키기  
위하여 물 및 올레핀계 억제제에 대해 투과성이어야 한다. 일부의 이러한 구현예에서, 라미네이트 구조물은 이  
의 제 1 면 상에서 올레핀계 억제제에 대해 투과성이고 이의 제 2 면 상에서 올레핀계 억제제에 대해 불투과성  
이며; 일부 구현예에서, 용기는, 라미네이트 구조물이 이의 적어도 제 1 면 상에서 물에 대해 투과성인 처리된  
라미네이트된 용기이다.

[0058] 일부 구현예에서, 포장 재료 자체는 올레핀계 억제제에 대해 투과성이다. 일부의 이러한 구현예에서, 사이클로  
텍스트린 조성물은 라미네이션을 통하여 포장물의 외부 상에 코팅되거나 이에 접촉되며, 올레핀계 억제제는, 포  
장물을 통하여 농산물이 위치되어 있는 내부 공간으로 확산하도록 방출된다. 일부의 이러한 구현예에서, 포장  
재료는 또한 투수성이며, 올레핀계 억제제의 방출은 밀폐된 체적의 내부로부터 포장 재료를 투과하는 수증기에  
의해 조절된다. 다른 이러한 구현예에서, 포장 재료는 물에 대해 불투과성이며, 올레핀계 억제제의 방출은 밀폐  
된 체적에 대해 외부에 존재하는 주위 습도에 의해 조절되며; 일부 구현예에서, 포장 재료는 올레핀계 억제제에  
대해 투과성이지 않다. 이러한 구현예에서, 포장 재료는 농산물 포장물을 한정하는 밀폐된 공간으로부터 올레핀  
계 억제제의 배출을 방지하는 차단물질이다. 또 다른 구현예에서, 포장 재료 자체는 올레핀계 억제제에 대해 투  
과성이지만, 하나 이상의 표면 처리, 코팅 또는 층(예를 들어, 다층 필름 또는 카톤의 경우에)은 차단 기능을  
제공한다.

[0059] 처리된 라미네이트된 용기에서, 두 개의 상이한 포장 재료는, 일부 구현예에서, 그 사이에 사이클로텍스트린 조  
성물을 샌드위치시키는 제 1 및 제 2 포장 재료로서 이용되며; 이와 같이, 포장 재료는 구별 가능한 투과성을  
지닐 수 있다. 따라서, 예를 들어, 라미네이트의 내부에 마주하는 면은 올레핀계 억제제에 대해 투과성이지만,  
일부 구현예에서, 물에 대해 불투과성인 반면, 라미네이트의 외부에 마주하는 면은 올레핀계 억제제에 대해 불  
투과성이고, 일부 구현예에서, 물에 대해 투과성이다. 일부의 이러한 구현예에서, 용기 외면에, 예를 들어 저장  
설비에 제공된 조절된 습도의 공기는 용기 자체 내의 내부 공기 대신에 올레핀계 억제제의 방출속도를 조절하기  
위해 사용된다.

[0060] 사이클로텍스트린 조성물은 포장 재료의 표면 상에, 또는 농산물에 직접적으로 코팅되고, 경화된다. 코팅은 산  
업에서 이용 가능한 공지된 코팅 기술들 중 어떠한 기술을 이용하여 달성되며, 여기서 경화성 모노머들의 혼합  
물들은 경화 전에 코팅된다. 일부 구현예에서, 코팅은 상응된 온도를 이용하지 않으면서, 즉 가공 설비의 주위  
온도를 이용함으로써 달성된다. 다른 구현예에서, 코팅 및 경화 동안의 온도는 약 5℃ 내지 75℃, 또는 약 0℃  
내지 25℃이다. 사이클로텍스트린 조성물을 코팅시키기 위해 사용되는 유용한 코팅 기술들에는 예를 들어, 다이

코팅, 커튼 코팅, 플로드 코팅, 갭 코팅, 노치 바 코팅, 랩핑된 와이어 바 드로우다운 코팅, 딥 코팅, 브러시 코팅, 스프레이 코팅, 패턴 코팅, 예를 들어 로토그래피어 코팅, 및 인쇄 기술, 예를 들어 플렉소그래픽 인쇄, 잉크젯 인쇄, 리소그래픽 인쇄 기술, 레터세트 인쇄, 및 스크린 인쇄를 이용하는 인쇄 코팅이 포함된다. 전단 담화(shear thinning), 포장 재료 또는 농산물의 형상 및 조성, 및 표면 전체 대 표면 일부를 코팅시키기 위한 요건과 같은 특성들을 포함하는 사이클로텍스트린 조성물의 점도 프로파일은 공지된 코팅 기술들이 사이클로텍스트린 조성물을 코팅시키는데 유용한 지를 지시한다. 예를 들어, 다이 코팅, 및 노치 바 코팅 등은 포장 재료의 실질적으로 평면 웹 전체를 코팅시키는데 유용하게 사용되는 반면, 표면의 단지 일부가 코팅되거나, 형성된 용기 또는 농산물 상의 코팅이 요망되는 구현예에서는 하나 이상의 스프레이, 딥, 또는 인쇄 코팅 기술들이 바람직하게 사용된다. 포장 재료의 단지 한 특정 부분이 코팅되는 경우에, 인쇄 코팅, 또는 일부 구현예에서 로토그래피어 코팅이 바람직하게 사용된다. 일부의 이러한 구현예에서, 인쇄 코팅은 엠보싱된 표시이다.

[0061] 조사선 경화성 잉크, 예컨대, UV 경화성 잉크젯 및 플렉소그래픽 잉크는 업계에 공지되어 있으며, 이러한 잉크를 적용하고 경화시키기 위한 장치는 용이하게 입수된다. 또한, 조사선 경화성 잉크 포플레이션은 하나 이상의 포장 재료의 표면으로 요구되는 양의 복합되지 않은 올레핀계 억제제의 전달을 달성하기 위해 필수적인 사이클로텍스트린 포접 복합체의 양을 포함하도록 용이하게 변형된다. 따라서, 본 발명의 한 가지 구현예에서, UV 경화성 잉크젯 잉크는 예를 들어, 잉크에 사이클로텍스트린 포접 복합체를 혼합시킴으로써 사이클로텍스트린 포접 복합체의 양을 포함하도록 변형되고; 변형된 잉크젯 잉크는 포장 재료에 표적 면적에 걸쳐 전달되고 경화되어 처리된 포장 재료를 제공한다. 다른 인쇄 기술, 예를 들어, 플렉소그래픽 인쇄는 또한, 올레핀계 억제제를 함유한 포접 복합체를 유사하게 도입함으로써 포장 재료에 정확하고 재현가능한 양의 사이클로텍스트린 포접 복합체를 전달하는데 유용하다. 포장의 대규모 생산은, 일부 구현예에서, 잉크젯 인쇄 대신에 플렉소그래픽 인쇄로 보다 큰 효율을 실현시킬 것이다.

[0062] 코팅된 사이클로텍스트린 조성물 층의 요망되는 두께는 사이클로텍스트린 조성물 층의 사이클로텍스트린 포접 복합체의 양, 복합되지 않은 올레핀 억제제에 대한 사이클로텍스트린 포접 복합체의 고유의 등량비, 올레핀계 억제제에 대한 경화된 사이클로텍스트린 조성물의 투과율, 사이클로텍스트린 조성물을 코팅시키는데 사용되는 기술의 점도 또는 코팅 두께 요건, 경화된 사이클로텍스트린 조성물을 함유한 표면적의 부분 크기, 포장하고자 하는 농산물의 타입, 및 농산물을 둘러싸는 밀폐된 공간의 부피에 의해 지시된다. 요약하면, 코팅 두께는 농산물의 사용 수명이 연장되도록 밀폐된 공간에 대한 올레핀계 억제제의 적합한 공기(기체) 농도를 제공하는데 효과적인 사이클로텍스트린 포접 복합체의 양을 제공하도록 선택된다. 일부 구현예에서, 농산물 용기의 밀폐된 공간 내의 공기에서 올레핀계 억제제의 유효량은 약 2.5 십억분율(ppb) 내지 약 10 백만분율(ppm), 또는 약 25 ppb 내지 1 ppm이다. 다양한 구현예에서, 코팅 두께는 약 0.001 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 내지 10 밀리미터(mm) 두께, 또는 약 0.01  $\mu\text{m}$  내지 1 mm 두께, 또는 약 0.1  $\mu\text{m}$  내지 0.5 mm 두께, 또는 약 1  $\mu\text{m}$  내지 0.25 mm 두께, 또는 약 2  $\mu\text{m}$  내지 0.1 mm 두께이다.

[0063] 사이클로텍스트린 조성물이 포장 재료 상에 코팅된 직후에, 이는 동일 반응계에서 경화되어 처리된 포장 재료를 형성시킨다. 동일 반응계 코팅은 상승된 온도를 이용할 필요 없이 달성되지만; 일부 구현예에서, 상승된 온도는 적합하게 이용되고; 경화 공정은 이용되는 온도로 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 구현예에서, 사이클로텍스트린 조성물의 경화 동안에 이용되는 온도는 약 0°C 내지 135°C, 또는 약 30°C 내지 120°C, 또는 약 50°C 내지 110°C이다. 약 100°C에서 또는 그 미만의 코팅 및 경화 온도 둘 모두를 유지시키는 것은 용이하게 달성된다. 사이클로텍스트린 포접 복합체가  $\alpha$ -사이클로텍스트린과 복합되지 않은 1-MCP인 구현예에서, 상승된 온도는 사이클로텍스트린 포접 복합체로부터 올레핀계 억제제의 인식 가능한 방출을 야기시키지 않는다.

[0064] 일부 구현예에서, 동일 반응계 경화는 UV선을 사용하여 달성된다. UV선은 10 nm 내지 400 nm의 파장을 지니는 전자기 조사선이다. 구현예에서, 약 100 nm 내지 400 nm의 파장이 유용하고; 다른 구현예에서, 약 200 nm 내지 380 nm의 파장이 유용하다. 파장, 뿐만 아니라 조사선 세기 및 노출 시간은 가공 파라미터, 예컨대, 이용되는 광개시제의 흡수 특징, 선택된 모노머(들)의 중합 동력학, 및 사이클로텍스트린 조성물 코팅의 두께를 기초로 하여 선택된다. 사이클로텍스트린 조성물에서 사용되는 적합한 광개시제 및 이의 양은 상기에 기재되어 있다. UV 경화에서 고려되는 유용한 방법 및 기준은 예를 들어, 미국 특허 번호 제4,181,752호에 기재되어 있다.

[0065] 구현예에서, 경화는 대기 수분, 공기 또는 이 둘 모두가 실질적으로 존재하지 않는 환경에서 달성된다. 이러한 환경은, 일부 구현예에서, 코팅된 구역을 경화 동안에 불활성 가스, 예컨대, 이산화탄소 또는 질소로 퍼징시킴으로써 달성된다. 다른 구현예에서, 가장 편리하게, 코팅된 포장 재료가 평평한 시트 또는 필름인 경우에, 물 및 공기는 코팅되고 미경화된 사이클로텍스트린 조성물의 상단 상에 UV-투명한 불투수성 라이너를 적용함으로써 경화 동안에 적합하게 배제된다. 코팅된 사이클로텍스트린 조성물은 라이너를 통해 조사시킴으로써 경화되며;

그 후에, 라이너는 예를 들어, 처리된 포장 필름 또는 시트의 와인드업(windup)을 촉진시키기 위하여 분리되며, 여기서 필름 또는 시트 층은 적합한 물의 차단을 제공한다. 다른 구현예에서, 라이너는, 처리된 용기 또는 처리된 포장 삽입물로서 사용될 때까지, 처리된 포장 재료의 상단에 존재하며, 이 때, 라이너가 분리된다. 한다. 라이너 재료는 조성 또는 두께로 특별히 제한되지 않고, 요망되는 과정에서 UV 투명도에 따라 선택된다. 구현예에서, 라이너는 경화된 사이클로텍스트린 조성물에 대한 인식가능한 손상 없이 경화 후에 라이너가 분리될 수 있도록 경화된 사이클로텍스트린 조성물에 대한 충분히 낮은 수준의 접착력을 지니도록 선택된다. 일부 구현예에서, 라이너는 처리된 포장 재료 또는 처리된 용기의 저장을 촉진시키기 위해 경화 후에 첨가되며, 이러한 경우에, 라이너는 조사선에 대해 투명할 필요는 없고, 오히려 주로 물을 배제시키기 위해 선택된다.

[0066] 일부 구현예에서, 코팅된 사이클로텍스트린 조성물의 경화는 전자빔, 또는 e-빔 조사선을 이용하여 달성된다. 다른 구현예에서, 포장 재료 상의 코팅 후에 사이클로텍스트린 조성물의 예비중합이 이루어지고, 사이클로텍스트린 조성물을 가교하기 위하여 e-빔 조사선으로 처리된다. 일부의 이러한 구현예에서, 하나보다 많은 중합가능한 모이어티를 지닌 모노머를 포함하는 추가 모노머들은 코팅 및 e-빔 조사선으로의 처리 이전에 예비중합된 사이클로텍스트린 조성물에 첨가된다. 사이클로텍스트린 조성물을 중합시키기 위해 사용되는 e-빔 방법은, 예를 들어 Weiss 등에 의한 웹 기사["Pulsed Electron Beam Polymerization", posted January 1, 2006 ([http://www.adhesivesmag.com/Articles/Feature\\_Article/47965fdd41bc8010VgnVCM100000f932a8c0](http://www.adhesivesmag.com/Articles/Feature_Article/47965fdd41bc8010VgnVCM100000f932a8c0))]에 기재되어 있다. e-빔에 의해 촉진된 중합 및/또는 가교의 다수 방법들은 특허 및 비-특허 문헌 둘 모두에 기재된다. 본 발명의 사이클로텍스트린 조성물을 중합하고/거나 가교시키는데 유용한 방법들의 몇몇 예는 예를 들어, 미국 특허 번호 제3,940,667호, 제3,943,103호, 제6,232,365호, 제6,271,127호, 제6,358,670호, 제7,569,160호, 및 제7,799,885호 등을 포함한다.

[0067] e-빔은 자유 라디칼을 생성시키는 고에너지 이온화 조사선이고, UV선에 대해 불투명한 재료를 투과할 수 있다. 이와 같이, e-빔 중합 또는 가교의 사용은 포장 재료에 사이클로텍스트린 조성물의 구성성분들을 직접적으로 그라프팅시킬 가능성을 제시한다. 상기에 나열된 다수 포장 재료, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리비닐 클로라이드, 및 폴리스티렌은 e-빔 조사선에 대해 민감하며; 즉, 하나 이상의 자유 라디칼은 일부 경우에 e-빔 조사선에 의해 폴리머 골격을 따라 형성된다. 폴리머 골격을 따르는 자유 라디칼 형성은 또한, 사이클로텍스트린 조성물의 하나 이상의 구성성분들에 폴리머 골격을 결합시킬 기회를 제시한다. 구현예에서, 하나 이상의 모노머 또는 사이클로텍스트린 포접 복합체는 e-빔 매개 중합 또는 e-빔 매개 가교를 이용함으로써 포장 재료에 결합되거나 그라프팅된다. 전달되는 조사선의 선량은 각 경우에 사슬 절단(chain scission)의 경쟁적 공정에 의한 우세(domination)를 피하기 위하여 조심스럽게 조정된다.

[0068] 사이클로텍스트린 조성물이 1-MCP와  $\alpha$ -사이클로텍스트린(1-MCP/c/ $\alpha$ -CD)으로부터 형성된 사이클로텍스트린 포접 복합체를 포함하는 본 발명의 사이클로텍스트린 조성물의 제조에서, 본 발명자들은 코팅, 경화, 및 사용 전후 저장 동안 물 함량의 신중한 조절이 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD 복합체의 안정성을 유지하는데 유용함을 발견하였다. 물이 감소됨에 따라서, 1-MCP는  $\alpha$ -사이클로텍스트린의 중앙 기공 내에서 더욱 조절가능하게 유지된다. 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD를 함유하는 처리된 포장 재료의 저장은 유리하게는 수증기에 대해 불투과성인 라이너로 처리된 포장 재료에서 처리되는 일부를 커버링하거나; 수증기가 침투되지 않는 열가소성 물질로부터 형성된 처리된 필름 또는 시트의 경우에 필름 또는 시트를 롤로 감거나, 시트 또는 용기를 적층으로 저장하거나; 또는 달리 저습도 환경에서 처리된 포장 재료를 함유함으로써 달성된다. 일부 구현예에서, 대량 처리된 포장 재료, 예컨대, 처리된 포장 필름의 롤 또는 처리된 용기에 삽입된 적층은 저장 및/또는 운반을 위해 물이 침투되지 않는 플라스틱 또는 호일 래퍼(wrapper)로 감싸지거나, 불투수성 백에서 밀폐된다.

[0069] 일부 구현예에서, 라이너가 경화된 사이클로텍스트린 조성물 위에 적용되는 경우, 라이너는 하나 이상의 건조제를 포함한다. 일부 이러한 구현예에서, 건조제는 라이너 내에 엠베딩되거나, 라이너에 접착된다. 건조제는 저장 및/또는 운반 동안 라이너 자체와 함께 물을 배제하는데 사용된다. 적합하게 사용되는 건조제의 예에는 실리카겔, 활성 charcoal, 칼슘 설페이트, 칼슘 클로라이드, 몬모릴로나이트 점토, 및 분자체가 포함된다. 건조제는 라이너가 처리된 포장 재료 또는 처리된 용기로부터 분리되는 경우 라이너에 실질적으로 부착된 채로 남아있게 하는 방식으로 라이너에 부착된다.

[0070] 일부 구현예에서, 처리된 포장 재료 또는 처리된 라미네이트는 사이클로텍스트린 조성물을 경화시키기 전 또는 후에 연신된다. 열가소성 필름 형성 재료 및 이러한 재료로부터 형성된 라미네이트의 일축 또는 이축 연신 또는 텐터링은 강도가 향상된 얇은 필름을 형성시키기에 효율적이고 경제적인 방식으로 수행된다. 사이클로텍스트린 조성물이 텐터링 전에 열가소성 필름에 적용되는 경우, 사이클로텍스트린 포접 복합체를 함유하는 층이 예상대로 규정된 연신율로 더 얇게 제조되기 때문에 비교적 두꺼운 코팅 및/또는 높은 농도의 사이클로텍스트린 포접

복합체가 사용된다.

[0071]

### 3. 조성물, 방법, 및 물품

[0072]

처리된 포장 재료 및 처리된 용기는 농산물을 밀폐시키는데 유용하게 사용된다. 처리된 포장 삽입물은 유용하게는 포장된 농산물의 밀폐된 체적 내에 포함된다. 구현예에서, 처리된 포장 재료, 처리된 용기, 또는 처리된 포장 삽입물은 경화된 사이클로텍스트린 조성물이 하나 이상의 농산물 품목을 둘러싸는 용기에 의해 제공되는 밀폐된 체적의 내부 공기와 접촉되도록 배열된다. 농산물 용기의 유형 및 형태는 특별히 또는 제한되지 않으며; 밀폐된 공간을 한정하는 어떠한 백, 상자, 퍼니트, 통, 컵, 팔레트 백, 수송수단의 내부(예, 트렁크 내부) 등에 본 발명의 처리된 포장 재료, 용기, 및/또는 포장 삽입물이 유용하게 사용된다.

[0073]

농산물 용기의 내부에 노출되는 경화된 사이클로텍스트린 조성물의 표면적 및 두께는 농산물의 유효 수명이 최적화되게 하는 적합한 올레핀계 억제제의 공기(기체) 농도를 밀폐된 공간에 제공하도록 선택된다. 다수 구현예에서, 농산물의 최적 사용 수명은 연장가능한 최대 시간을 의미한다. 최적의 올레핀계 억제제의 공기 농도는 포장하고자 하는 농산물의 유형 및 농산물의 예상 저장 온도뿐만 아니라 표적 온도에서 올레핀계 억제제의 부분 압력에 의해 영향을 받는다. 최적의 올레핀계 억제제의 공기 농도 제공에 영향을 미치는 인자에는 사이클로텍스트린 조성물 중 사이클로텍스트린 포접 복합체의 양, 비복합된 올레핀 억제제와 사이클로텍스트린 포접 복합체의 고유의 등량비, 올레핀계 억제제에 대한 경화된 사이클로텍스트린 조성물의 투과율, 올레핀계 억제제에 대한 포장 재료의 투과율 - 즉, 포장지 또는 용기의 외부에 대한 올레핀계 억제제의 예상 손실률 - 사이클로텍스트린 조성물을 코팅시키는데 이용되는 기술에서 점도 또는 코팅 두께 요건, 농산물을 둘러싸는 밀폐된 공간의 체적, 및 추가되는/밀폐되는 초기 양에 의해 용기 내에 예상되는 물의 양, 및 식물 재료의 예상되는 증산작용이 포함된다. 용기가 외부 공기에 대해 완전히 밀봉되지 않는 경우, 예를 들어, 겹이 있거나 포장 재료 자체가 기공 또는 구멍을 지니고 있는 경우, 어떠한 예상되는 방출된(기체) 올레핀계 억제제의 손실에는 농산물 용기의 내부에 배치되어야 하는 사이클로텍스트린 조성물의 양을 계산하는 시점이 고려되어야 한다.

[0074]

구현예에서, 특정 포장 적용에 요구되는 공기 중의 올레핀계 억제제의 양은 포장하고자 하는 농산물 및 특정 농산물 재료에 대한 억제제의 공지된 유효 수준을 기초로 하여 산출되고; 그 후에, 코팅 두께 및 코팅되는 면적(즉, 전체 코팅 부피)은 밀폐된 체적, 및 경화된 사이클로텍스트린 조성물에 포함되는 사이클로텍스트린 포접 복합체의 농도를 기초로 하여 달라진다. 본 발명의 경화된 사이클로텍스트린 조성물 내 사이클로텍스트린 포접 복합체로부터의 올레핀계 억제제 방출에 영향을 미치는 그 밖의 인자들에는 포장물 내 습윤제 또는 건조제의 존재 및 이들의 양, 경화된 사이클로텍스트린 조성물의 물 및 1-MCP 투과율/흡착률/흡수율, 포장 재료의 물 및 1-MCP 투과율/흡착률/흡수율, 포장물 내 존재하는 어떠한 조절되거나 치환된 공기, 및 표적으로 하는 농산물 재료의 호흡수가 포함된다. 또한, 밀폐된 공간 내 제공되는 물의 양, 즉, 표적 온도에서의 밀폐된 공간 내 수증기 대 액상의 물의 양이 또한 고려되어야 한다.

[0075]

상기 계산에서, 표적으로 하는 밀폐된 체적에 표적으로 하는 코팅 양을 전달하는 값을 알게 된다. 상기 기재된 특정 구현예는 밀폐된 체적에 올레핀계 억제제를 정확하게 측정된 양으로 전달하는데 뿐만 아니라 표적 용기에 대해 사이클로텍스트린 조성물의 양을 용이하게 변화시킬 수 있는데 특히 유리하다. 예를 들어, 잉크젯 인쇄는 정확하고 용이한 가변 부피의 재료를 용이한 가변 부피의 기재에 전달하는 것으로 잘 이해된다. 또한, UV 경화성 잉크젯 잉크가 업계에 공지되어 있으며, 이러한 잉크를 적용하고 경화시키기 위한 장치가 용이하게 입수된다. 본 발명자들은 UV 경화성 잉크젯 포물레이션이 하나 이상의 포장 재료의 표면에 필요한 양의 올레핀계 억제제를 전달하는 것을 달성하는데 필수적인 소량의 사이클로텍스트린 포접 복합체를 포함하는 것으로 용이하게 변형된다는 것을 발견하였다. 따라서, 본 발명의 한 가지 구현예에서, UV 경화성 잉크젯 잉크는 예를 들어, 사이클로텍스트린 포접 복합체를 잉크 중에 혼합시킴으로써 소정량의 사이클로텍스트린 포접 복합체를 포함하는 것으로 변형되고; 일부 이러한 구현예에서는 잉크를 건조제로 건조시켜 물을 제거한 후, 사이클로텍스트린 포접 복합체를 첨가한다. 이에 따라서 수득된 변형된 잉크젯 잉크는 표적 면적에 걸쳐 포장 재료로 전달되고, 경화되어 처리된 포장 재료를 제공한다. 그 밖의 인쇄 기술, 예를 들어, 플렉소그래픽 인쇄가 또한 정확하고 재현가능한 양의 사이클로텍스트린 포접 복합체를 포장 재료에 전달하는데 유용하다.

[0076]

본 발명의 사이클로텍스트린 조성물을 전달하기 위해 인쇄 기술을 이용하는 것에 대한 또 다른 이점은 인쇄가 생산 조립 라인 설치 중에 용이하게 도입된다는 점이다. 또한, 잉크는 생산 라인에서 인쇄를 기다리는 동안 탱크에서 용이하게 건성으로 유지된다. 이에 의해서, 일부 적용에서 접하게 되는 장기간 저장 문제, 즉, 경화된 사이클로텍스트린 조성물을 건성으로 유지시킬 필요가 없어진다. 사이클로텍스트린 조성물을 적용하기 위해 인쇄 기술을 이용하는 것에 대한 추가의 또 다른 이점은 역 인쇄 라벨링을 이용할 수 있다는 점이다. 역 인쇄 라

벨링에서, 투명한 라벨스톡(labelstock)은 통상적으로 접착제에 의해서 포장물에 접촉될 라벨 면 상에 표시와 함께 인쇄된다. 따라서, 알파벳 문자는 역으로, 즉, 이의 거울 상으로 인쇄된다. 라벨이 포장물에 적용되는 경우, 라벨스톡은 인쇄된 표시를 마모 및 파열로부터 보호한다. 현재 사용되는 역 라벨링 방식으로 인쇄되는 사이클로텍스트린 조성물은 이후 포장물 또는 농산물과 반대로 배치된다. 역 인쇄 라벨링은 또한 투명한 포장물의 내부가 될 부분에 인쇄되어 인쇄 표시가 포장물의 내부에 바로 노출되게 하는데 유용하다.

[0077] 일부 구현예에서, 표적으로 하는 밀폐된 체적에 표적으로 하는 코팅 양을 전달하는 것은 평평한 웹 상에 사이클로텍스트린 조성물을 코팅시키고 경화시킨 후, 웹을 처리된 포장 삽입물로서 분획으로 절단함으로써 달성된다. 일부 이러한 구현예에서, 가변적인 크기의 처리된 포장 삽입물은 상이한 농산물 요건 또는 상이한 밀폐된 체적을 다루기 위해 상이한 양의 사이클로텍스트린 포접 복합체를 제공하도록 절단된다. 다른 구현예에서, 균일한 섹션이 절단되고, 각각의 적용에서 1개, 2개, 또는 그 초과 섹션이 농산물의 유형 및 밀폐된 체적에 좌우하여 다양한 포장물에서 처리된 포장 삽입물로서 포함된다. 예를 들어, 처리된 포장 삽입물이 라벨인 구현예에서, 하나의 라벨이 각각의 농산물 품목에 적용되고, 여러 개의 농산물 품목들이 단일의 밀폐된 공간에 포함된다. 가변적인 수의 농산물 품목을 담는 가변적인 크기의 용기가 이러한 방식으로 용이하게 다루어진다.

[0078] 추가의 상이한 구성의 구현예에서, 라벨 상에 코팅되는 접착제는 라미네이트된 포장 재료인 포장 재료를 제공하기 위해 포장물의 외면에 사용된다.

[0079] 일부 구현예에서, 본 발명의 처리된 포장 재료 및 본 발명의 처리된 포장물 및 용기를 제조하는데 사용되는 포장 재료에는 농산물 재료가 존재하는 동안 처리된 포장물 내에 밀폐되는 물의 양(수증기 및/또는 액상)을 조절하는 추가의 수단이 사용된다. 포장물의 밀폐된 공간 중 물의 양은 본 발명의 경화된 사이클로텍스트린 조성물로부터의 올레핀계 억제제 방출의 관점에서 볼 때 우려가 되지만, 별도로 농산물 재료를 함유하는 포장물 중의 매우 높은 수준의 수분이 또한 특정 수분 민감성 농산물(예, 장과류(berries), 감귤류(citrus), 상추, 양파, 및 후추)에 해로운 것으로 잘 알려져 있다. 과도한 수분은 일부 수확후 과일 및 채소에서 다양한 생리학적 질환을 촉발시켜 저장 수명 및 품질을 떨어뜨린다. 특히, 농산물 재료의 표면 상에 물방울 형태로 되어 있는 액상의 물은 부패를 진척시키며, 저장 수명을 상당히 단축시킨다. 일부 구현예에서, 내부 습도 조절제(습윤제 및 건조제)가 본 발명의 포장 재료 내에서, 또는 심지어 본 발명의 처리된 포장 재료와 함께 사이클로텍스트린 조성물 자체 내에서 다공성 사체 중에 혼입된다. 구현예에서, 습도 조절제는 최적의 포장물 내 상대 습도(편이 과일 및 채소의 경우 약 85% 내지 95%)를 유지하는 것을 돕고/돕거나, 농산물 재료 자체로부터의 수분 손실을 저하시키고/거나, 미생물이 성장할 수 있는 헤드스페이스 및 틈새 중 과도한 수분의 증가를 방지하는 것을 돕는다. 포장 구조물 내 혼입되는 1-MCP의 양은 과도한 물을 지니는 포장과 대조적으로 수확후 낮은 증산작용 제품의 더 낮은 습도 포장에서 상이할 것이다. 따라서, 상이한 그룹의 수확후 제품들에 대한 최적의 포장 구조물 및 대량 운반 용기를 제조하기 위해 기술을 이용하는 경우에는 다수의 인자들(화학적 및 생물학적)이 고려될 것이다.

[0080] 본 발명의 처리된 포장 재료는 가스 치환 포장(modified atmosphere packaging: MAP), 평형 가스 치환 포장(equilibrium modified atmosphere packaging: EMAP), 또는 가스 조절 포장(controlled atmosphere packaging: CAP)이 이용되는 구현예에서 유용하다. MAP에서의 목적은 산소 및 이산화탄소에 대해 조절된 투과율을 지니는 밀봉된 용기를 제공함으로써 농산물 주위에 바람직한 가스를 제공하여 공기 저장에 비해 제품 농산물의 개선을 야기하는 것이다. 통상적으로, 용기의 투과율은 용기 외부의 온도 및 가스들 각각의 부분 압력에 의해 변화된다. CAP에서의 목적은 용기 내 공기 조성(78% N<sub>2</sub>, 21% O<sub>2</sub>)의 일부 또는 전부를 바람직한 비율의 예를 들어, 이산화탄소 또는 질소 또는 둘 이상의 가스들의 배합물로 대체하는 것이다. 다수의 특허들에는 MAP 및 CAP의 다양한 특징들이 기재되어 있다. 미국 특허 번호 제 7,601,374호에는 상기 방법 둘 모두가 논의되어 있으며, 또한 참조로서 상당한 목록의 다른 특허들이 다양한 MAP 및 CAP 기술에 대해 발표되었다. 본 발명의 경화된 사이클로텍스트린 조성물에서는 MAP, CAP, 또는 상기 방법 둘 모두의 특징들이 조합된 기술과 함께 추가의 유용성이 확인됨이 인지될 것이다.

[0081] MAP는 진균류 또는 다른 공급원으로부터의 발효 대사작용 또는 악취 전달로 인한 이취의 발달을 최소화시켜 품질이 개선된 과일 및 채소를 유지시키는 유용한 방법이다. MAP는 수확후 스트레스, 부패 및 그 밖의 식물 질환에 대한 내성을 개선하는 것으로 인식되어 있다. 본 발명의 사이클로텍스트린 조성물에 의해 전달되는 올레핀계 억제제의 조절 방출과 통합된 치환된 가스를 지니는 '활성 포장물(active package)'은 1인용의 인스턴트 포장 및 자동 판매기용 용기를 포함하여 소비자용 신선-편의 과일 및 채소의 품질을 개선시킬 것이다. 본 발명의 예시적인 구현예에서, MAP 또는 CAP는 신선 농산물이 함유되어 있는 카톤의 팔레트를 포장하는데 사용되는 대형 폴리에틸렌 백을 위해 본 발명의 처리된 포장 재료와 함께 사용된다. 이러한 팔레트-크기 백은 카톤에 지지되는

농산물 팔레트의 운반에 폭넓게 사용되며; 백은 운반 중에 치환되거나 조절된 가스에 농산물을 밀폐시키려는 목적으로 사용된다. 일부 이러한 구현예에서, 백, 페이퍼보드(예, 폴리에틸렌 압출 코팅된 페이퍼보드) 카톤, 카톤 또는 백 상의 라벨, 처리된 삽입물, 또는 이들의 둘 이상의 조합물에 본 발명의 처리된 포장 재료가 포함된다.

[0082] EMAP는 포장물 내 평형 공기를 최적화시킴으로써 신선 농산물의 저장 수명을 연장시키는 것을 돕는 방법이다. 이는 포장 필름의 투과율을 변형시킴으로써 달성된다.  $O_2$ 와  $CO_2$ 의 평형 농도를 조절하는 한 가지 방법은 필름 미세-천공이다. 미세-천공된 필름은 열가소성 재료와 미립자 충전제의 혼합물로부터 제조된 필름을 천공하거나 연신시킴으로써 필름에 구멍을 내거나 달리 다공성으로 만든 것이다. 이러한 필름은 분자 가스/증기 확산에 의한 전달만을 허용하고, 액체의 전달을 차단한다. 미세다공성 또는 미세-천공된 필름의 예에는 River Ranch Technology, Inc.(Salinas, CA)로부터 구입가능한 FRESHHOLD<sup>®</sup> 필름; Sidlaw Packaging(Bristol, Great Britain)로부터 구입가능하고, 미국 특허 번호 제 6,296,923호 및 제5,832,699호에 기재되어 있는 P-PLUS<sup>®</sup> 필름; 및 미국 특허 번호 제7,629,042호 및 제6,092,761호에 기재되어 있는 Clopay Plastic Products Co.(Mason, OH)로부터의 필름이 포함된다.

[0083] 추가로, 본 발명의 일부 구현예에서, 비-천공된 필름 및 비다공성 필름의 가스 투과율은 간단하게 상이한 두께의 필름을 제조하거나 세그먼트 블록 코폴리머로부터 생산된 친수성 필름의 선별을 이용하고, 경화된 사이클로텍스트린 조성물과 함께 포장 재료로서 이러한 재료들을 사용함으로써 변형된다. 세그먼트 블록 코폴리머 또는 다중-블록 코폴리머는 교차로 되어 있는 가요성 연결 부분 및 결정화가능한 강성 부분으로 구성된다. 세그먼트 블록 코폴리머의 특성은 가요성(연결) 및 강성 부분의 블록 길이를 변화시킴으로써 달라진다. 강성 및 가요성 부분은 열역학적으로 비혼화성이며, 이에 따라 상 분리가 발생한다. 강성 부분은 결정화되고, 연속 연결 상으로 되어 있는 박막층을 형성시킨다. 강성 부분은 에스테르, 우레탄, 또는 아마이드 기를 함유할 수 있는 반면, 가요성 부분은 일반적으로 폴리에스테르 또는 폴리에테르 - 폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO) 및/또는 더욱 소수성인 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)(PTMO)를 함유할 수 있다. 통기성 필름에서, 가스 증기는 주로 연결 상을 통해 수송되고; 선택적 가스 투과율은 폴리머 중 친수성 기의 밀도, 상대 습도, 및 온도에 좌우된다.

[0084] 본 발명의 처리된 포장 재료는 또한 구현예에서 전문화되고 선택적 투과성 포장 재료가 사용되는 경우에 유용하다. 선택적 투과성 포장 재료의 한 가지 예는 Apio, Inc.(Guadalupe, CA)([www.breatheway.com](http://www.breatheway.com); 또한 [www.apioinc.com](http://www.apioinc.com) 참조)에 의해 시판되는 신선-편이 농산물과 함께 현재 사용되는 BreatheWay<sup>®</sup> 포장이다. BreatheWay<sup>®</sup> 필름은 조절된  $O_2/CO_2$  비율을 제공하여 저장 수명을 연장하기 위해서 산소의 유입 및 이산화탄소의 유출을 조절하는 선택적 투과성 막이다. 이러한 막은 또한 온도 감응성이다. 이러한 포장은 개선된  $O_2/CO_2$  비율을 제공하여 호흡 농산물의 저장 수명을 연장하지만, 달리 농산물의 숙성을 억제하지는 않는다. 그 밖의 적합한 통기성 친수 필름의 예에는 Total Petrochemicals USA, Inc.(Houston, TX)에 의해 제조되는 열가소성 폴리아미드인 PEBAX<sup>®</sup>; SympaTex Technologies GmbH(Unterfoehring, Germany)에 의해 제조되는 통기성 친수 폴리에테르-에스테르 블록 코폴리머인 SYMPATEX<sup>®</sup>; DuPont deNemours and Co.(Wilmington, DE)에 의해 제조되는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머인 HYTREL<sup>®</sup>; 및 Dow Chemicals(Midland, MI)에 의해 공급되는 ELASTOLLAN<sup>®</sup>(ELASTOGRAN<sup>®</sup>) 및 PELLETHANE<sup>®</sup>와 같은 세그먼트 폴리우레탄이 포함된다. 이러한 폴리머는 넓은 선택적 가스 투과율 범위를 지닌다. 이러한 투과성 막 기술과 함께 본 발명의 경화된 사이클로텍스트린 조성물에 의해서 호흡 농산물의 연장된 저장 수명에 대한 완전한 해결책이 제시된다.

[0085] 본 발명의 최종 사용 물품 및 적용은 본원에 기재된 조성물 및 방법에 의해 제공되는 이점으로부터 다수의 방식에서 유리함이 인지될 것이다. 사이클로텍스트린 포접 복합체는 약간의 조건을 이용하여 용이하게 형성되고 분리되며, 높은 수율의 포접 복합체 형성이 달성된다. 사이클로텍스트린 포접 복합체는 사이클로텍스트린 조성물에 첨가될 때까지 용이하게 저장된다. 사이클로텍스트린 조성물은 경화가능하고, 코팅가능하거나 분무가능한 용이한 가변 점도의 조성물에 첨가되는 일반적으로 소량의 사이클로텍스트린 포접 복합체로 약간의 조건을 이용하여 용이하게 형성되고, 코팅되고, 경화된다. 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 용이하게 저장되거나 생산 라인에서 형성되고 사용될 수 있다. 가변적이고 정확한 양의 사이클로텍스트린 포접 복합체는 농산물 포장물에 용이하고 재현가능하게 첨가된다. 농산물 포장물 및 포장 재료에 경화된 사이클로텍스트린 조성물을 전달하는 용이하게 구현되는 다양한 방법이 가능하다.

[0086] 4. 올레핀계 억제제로서의 1-메틸사이클로프로펜 (1-MCP)

[0087] 1-MCP가 올레핀계 억제제인 구현예에서, 많은 농산물 품목들을 위한 표적 농도는 약 2.5 ppb 내지 약 10 ppm, 또는 약 25 ppb 내지 1 ppm이다. 구현예에서, 1-MCP 사이클로텍스트린 포접 복합체는  $\alpha$ -사이클로텍스트린, 즉, 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD로 형성된다. 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD로부터의 1-MCP 방출에 영향을 미치는 상기 언급된 인자들 외의 인자에는 밀폐된 공간에 함유되는 물의 양이 있다. 여기에는 밀폐된 공간 내에 제공되는 물의 양, 호흡 농산물 재료에 의해 방출되는 물의 양, 및 포장물 내 보유되는 물의 양이 고려되어야 하는데, 왜냐하면 이러한 양은 식물 호흡에 의해서 변화되기 때문이다.

[0088] 사이클로텍스트린 포접 복합체 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD가 본 발명의 사이클로텍스트린 조성물, 경화된 사이클로텍스트린 조성물, 처리된 포장 재료, 및/또는 처리된 용기에 사용되는 본 발명의 구현예에서, 농산물은 용기에 의해 한정되는 밀폐된 체적에서 포장되고, 처리된 포장 재료는 밀폐된 체적 내 내부 공기에 노출된다. 다양한 구현예에서, 그러한 노출은 내부 공기 내 경화된 코팅의 직접적인 노출, 또는 물, 1-MCP, 또는 이 둘 모두에 투과성인 포장물 외부에 적용되는 그러한 코팅의 간접적인 노출이다. 밀폐된 체적은 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD가 농산물의 숙성 또는 성숙을 억제하기에 충분한 농도에서 포장물 내부로 1-MCP를 방출시키도록 적절하고 활성적인 양의 물을 포함한다. 1-MCP는 또한 조절된 수준의 수증기 및/또는 액상의 물에 포장 재료를 노출시킴으로써 포장 재료로부터 방출된다. 수증기에 의해 촉진되는 사이클로텍스트린 포접 복합체 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD로부터의 1-MCP의 방출은 문헌[Neoh, T. Z. et al., Carbohydrate Research 345 (2010), 2085-2089]에서 상세하게 분석되고 기재되어 있다. 구현예에서, 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 밀폐된 체적내에서 수증기의 존재하에 숙성 또는 성숙을 억제하는 올레핀계 억제제의 양을 유지하기에 충분한 정도로 올레핀계 억제제와 수증기 둘 모두에 투과성이다.

[0089] 문헌[Neoh, T. Z. et al., Carbohydrate Research 345 (2010), 2085-2089]의 연구원들은 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD의 역학적 복합체 해리를 연구하였는데, 습도를 증가시키면 일반적으로 1-MCP 복합체의 해리가 촉발된다는 것을 관찰하였다. 그러나, 그러한 해리는 아마도 결정질 구조물의 붕괴 때문에 80% 상대 습도에서 크게 지연되었고; 이후 90% 상대 습도에서는 복합체 용해에 상응하는 갑작스런 해리가 관찰되었다. 그러나, 이러한 순간에 본 발명의 발명자들이 그러했던 것처럼 연구원들은 100% 상대 습도에서도 복합된 1-MCP가 20% 미만으로 방출된다는 것을 주목했다. 실제로, 실험 말미에 복합된 1-MCP는 총량의 평균 1/5(~17.6%) 미만이 해리되었고, 1-MCP의 ~83.4%는 그대로 복합된 채로 남아있었다.

[0090] 일부 구현예에서, 저장 온도가 약 0℃ 내지 20℃인 때에 포장된 농산물의 분배 및 저장 동안, 농산물 주위의 밀폐된 체적에서의 상대 습도는 밀폐된 포장물 체적 내 농산물 호흡으로부터의 정상적인 물 손실로 인해 약 50% 내지 약 100%일 것이다. 구현예에서, 포장물의 밀폐된 체적 내 습도의 증가는 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD로부터 1-MCP의 일부를 방출시키기에 충분하다. 다른 구현예에서, 처리된 용기의 내부 습도는 밀폐된 체적을 형성시키기 위해 밀봉하기 전에 용기에 물을 첨가함으로써 조절된다. 일부 이러한 구현예에서, 포장하는 동안 가습기에 의해 공기에 수분을 첨가하거나(워터 미스트, 스프레이 또는 스팀), 포장하는 위치의 환경의 습도, 포장물 자체 내 습도, 또는 이 둘 모두를 조절함으로써 밀폐된 체적 내의 상대 습도가 제공된다.

[0091] 예상치 못하게, 본 발명의 경화된 사이클로텍스트린 조성물은, 물의 양, 심지어 밀폐된 공간에서의 물의 양이 주어진 공간의 체적 및 온도에서 100% 상대 습도를 야기하는데 필요한 양에 도달하거나 이를 초과하면서 더 높은 농도의 올레핀계 억제제를 계속 방출시켰다. 예를 들어, 일부 구현예에서는 처리된 포장 재료로부터 포장물을 형성시키고; 신선한 식물 재료를 첨가하고, 포장물을 밀봉한다. 초기에, 포장물은 100% 미만의 상대 습도를 함유하고; 포장물 내에서 식물 재료가 호흡함에 따라서 100% 상대 습도에 도달하게 된다. 습도가 증가함에 따라서, 포장물 내 공기 중에 존재하는 올레핀계 억제제의 양이 또한 증가한다. 일부 구현예에서, 식물 재료에 의해 방출되는 물의 양은 100% 상대 습도를 구성하는 양을 초과하여, 액상의 물이 형성된다. 이러한 구현예에서, 본 발명자들은 증기상 물의 양이 증가될 수 없고 액상의 물만이 밀봉된 포장물 공기로 방출됨에도 불구하고 포장물 내에서 방출되는 올레핀계 억제제의 양이 계속 증가한다는 것을 발견했다. 본 발명의 실험에서, 본 발명자들은 밀폐된 공간 내에서 경화된 사이클로텍스트린 조성물에 의해 방출되는 올레핀계 억제제의 수준이 물이 수증기 또는 액체 형태인지에 상관없이 첨가되는 물의 양을 증가시키면서 예측가능한 방식으로 계속 증가하는 것을 발견하였다.

[0092] 밀폐된 공간 내 물의 양과 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD 복합체로부터의 1-MCP 방출 사이의 관계는 1-MCP의 해리(방출)를 복합체에 대한 물 첨가의 함수로서 측정하는 경우 매우 놀라웠다.  $\alpha$ -CD의 물의 용해도는 통상의 주위 온도에서 14.5 g/100 mL, 또는 14.5 중량%이다. 하기 실험 섹션의 대조예 A에 기록된 바와 같이, 복합체로부터 1-MCP를 100% 해리시키기 위해서는  $\alpha$ -CD를 완전히 용해시키는데 필요한 양 이상의 상당한 초과량의 물이 필요했다. 존

재하는 물의 양과 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD로부터의 1-MCP 해리 사이의 관계는 공급된 복합체 단독, 뿐만 아니라 본 발명의 경화된 사이클로덱스트린 조성물에서 입증되었다. 물과 1-MCP 해리 사이의 관계의 중요성은 기술을 이용하는 데 가장 중요한데, 그 이유는 하기와 같다:

- [0093] 1) 1-MCP의 양은 국가별 기준에 따라 과일 및 채소를 둘러싸는 공기에서 규제되고;
- [0094] 2) 농산물 재료의 다양한 유형에 대한 노출 농도에 의해 1-MCP로부터 얻어지는 이점(즉, 저장 수명 연장)에 차이가 있고[참조예: Blankenship, S.M. and Dole, J.M., Postharvest Biology and Technology 28 (2003), 1-25]; 또한, 과도한 1-MCP 처리 농도에 의해 일부 농산물 재료에 대해 악영향이 발생할 수 있다.
- [0095] 상기 기재 시점에 두 가지 국가별 규정의 예로는, 미국의 환경 보호국(Environmental Protection Agency: EPA)이 현재 1-MCP를 연방 식품 의약품 화장품 법(Federal Food, Drug, and Cosmetic Act: FFDCA)의 섹션 408의 권한에 의해 공기 중에 최대 1 ppm으로 제한하고 있으며; 유럽의 건강 위원회(Commission Health) 및 소비자 보호 이사회(Consumer Protection Directorate) 및 유럽 연합 식품 안전청(Food Safety Authority)이 1-MCP를 이의 다양한 유도체 하에 1-MCP 수준을 2.5 ppb v/v 내지 1 ppm v/v 범위의 양으로 제한하는 것으로 유사하게 규제하고 있다.
- [0096] 따라서, 구현예에서, 1-MCP 해리는 포장물의 헤드스페이스 내에서 포장 구조물 내 혼입되는 1-MCP와 포접 복합체로부터 방출되는 1-MCP의 총량 둘 모두를 조절함으로써 조심스럽게 관리되어야 한다. 추가로, 구현예에서, 본 발명의 경화된 사이클로덱스트린 조성물에 의해 본질적으로 흡착되거나 흡수되는 잔류하는 물의 양이 추가로 1-MCP 해리에 영향을 미친다. 구현예에서, 사이클로덱스트린 자체의 친수 성질은 사이클로덱스트린 포접 복합체가 혼입되는 경화된 사이클로덱스트린 조성물과 물의 양립성을 증가시킨다.
- [0097] 본 발명의 처리된 포장 재료에 사용되는 사이클로덱스트린 포접 복합체가 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD인 본 발명의 구현예에서, 특정 포장 적용에 요구되는 공기 중의 1-MCP의 양은 여러 인자들을 기준으로 하여 계산되고; 그 후, 코팅 두께 및 코팅되는 면적(즉, 전체 코팅 부피)이 밀폐된 체적, 경화된 사이클로덱스트린 조성물에 포함되는 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD의 농도, 및 표적으로 하는 공기에 도달하는 복합된 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD(비교: 비복합된  $\alpha$ -CD)의 대략적인 분율을 기초로 하여 달라진다. 상기 계산 하에 고려되어야 하는 인자들에는 포장물 내 어떠한 습윤제 또는 건조제, 경화된 사이클로덱스트린 조성물의 물 및 1-MCP 투과율/흡착율/흡수율, 포장 재료의 물 및 1-MCP 투과율/흡착율/흡수율, 포장물 내 존재하는 어떠한 조절되거나 치환된 공기, 및 표적으로 하는 농산물 재료의 호흡수가 포함된다. 예를 들어, 1 ppm의 1-MCP를 함유하는 공기가 필요하고 표적으로 하는 밀폐된 체적이 1 l인 경우에 100% 복합되고 경화된 사이클로덱스트린 조성물의 전체 밀도가 1 g/cm<sup>3</sup>라고 가정하면, 2 cm<sup>2</sup>의 전체 면적에서 12.7  $\mu$ m 두께로 코팅되는 1.71 중량%의  $\alpha$ -사이클로덱스트린을 함유하는 경화된 사이클로덱스트린 조성물은 이상 기체 법칙(Ideal Gas Law) 환위법을 이용하여 수증기의 존재하에서 밀폐된 체적에 표적으로 하는 1 ppm의 1-MCP를 제공할 것이다. 구현예에서, 표적으로 하는 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD의 중량 범위는 1 l의 밀폐된 체적에 대하여 25  $\mu$ g 내지 1 mg이다. 상기 계산에서, 표적으로 하는 밀폐 체적에 표적으로 하는 코팅량을 전달하려는 목적이 달성된다. 상기 기재된 특정 구현예는 정확하게 측정된 양의 1-MCP를 밀폐된 체적에 전달하고, 표적 용기에 대한 용이하게 가변되는 양의 사이클로덱스트린 조성물을 가능하게 하는데 특히 유리하다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 잉크젯 인쇄는 정확하고 용이하게 가변되는 부피의 재료를 용이하게 가변되는 부피의 기재에 전달하는 것으로 잘 이해된다. 다른 구현예에서, 라벨 상에서 접착제 포물레이션에 포접 복합체를 첨가하고, 이어서, 정확한 크기의 라벨로 절단하여 포장 재료에 적용함으로써 처리된 포장 재료에 대한 정확한 양의 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD의 전달이 야기된다.
- [0098] **실험 섹션**
- [0099] **실시예 1**
- [0100] 문헌[Neoh, T. L. et al., J. Agric. Food Chem. 2007, 55, 11020-11026 "Kinetics of Molecular Encapsulation of 1-Methylcyclopropene into  $\alpha$ -Cyclodextrin."]에 기재된 기술을 이용하여  $\alpha$ -사이클로덱스트린 및 1-메틸 사이클로프로펜 (1-MCP)으로부터 사이클로덱스트린 포접 복합체를 형성시켰다. 포접 복합체를 "1-MCP/c/  $\alpha$ -CD"라 칭하였다. 500 mL 병에 97.0g의 이소보르닐 아크릴레이트, 1.0g의 헥산디올 디아크릴레이트, 1.0g의 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD, 및 1.0g의 1-하이드록시사이클로헥실 벤조페논(IRGACURE® 184, Ciba Specialty Chemicals Corp.(Tarrytown, NY)로부터 입수)을 충전시켰다. 병을 확실하게 캡핑시키고, 병을 수동으로 짧게 쉼

이킹함으로써 성분들을 혼합하였다.

[0101] 혼합물의 약 2 mL를 계량 점적기로 분리하고, 8.5 인치 × 11 인치의 PET 필름 상에 분배하고, 계량 로드(Mayer rod)를 이용하여 전달되는 코팅 두께가 25 마이크론이 되게 하였다. 그 후에, 코팅된 PET 필름을 200 와트/인치 (79 와트/cm)에서 작동하는 중간 압력 수은 아크 램프의 약 5 cm 아래의 평평한 표면 상에 놓았다. 램프 하에서 30초 후, 필름을 분리하였다. 실리콘 코팅된 PET 시트(약 50 마이크론 두께)를 실험실 벤치 상에서 경화된 코팅 위로 하여 밤새 방치하였다.

[0102] 다이 커터를 사용하여 시트의 코팅된 부분을 1 cm × 1 cm 정사각형으로 절단하였다. 코팅된 정사각형으로부터 라이너를 분리하고, 코팅된 정사각형을 250 mL 세럼 병에 넣었다. 그 후에, 병을 TEFLON<sup>®</sup> 페이스드 실리콘 셉타(faced silicone septa)로 밀봉하였다. 병에 코팅된 정사각형을 도입한 지 1시간 후에 1-MCP의 헤드스페이스 농도를 측정하였다. FID 검출기를 지나는 GC 컬럼에 바로 접속되는 가스 샘플링 밸브를 이용하여 샘플 병으로부터 1 mL의 가스를 분리함으로써 가스 크로마토그래피를 이용하여 1-MCP 헤드스페이스 농도를 정량하였다. 1-MCP의 농도는 자(jar)의 헤드스페이스의 습도가 부족하기 때문에 검출되지 않았다.

[0103] 그 후, 50  $\mu$ L의 탈이온수를 자에 주입하였다. 액상의 물이 코팅된 정사각형과 직접적으로 접촉되지 않도록 주의하였다. 물을 주입한 후, 밀봉된 자를 실험실 벤치 상에 1시간 동안 방치시킨 후, 두 번째 헤드스페이스 샘플을 분석하였다. 물을 주입한 지 24시간 후, 마지막 헤드스페이스 샘플을 분석하였다. 물을 주입한 지 1시간 후, 헤드스페이스에서 0.5 ppm의 1-MCP이 측정되었다. 24시간 후, 헤드스페이스에서 0.5 ppm의 1-MCP가 측정되었다.

#### [0104] 실시예 2

[0105] 1-부텐 (99.0% 순수, Scott Specialty Gases(Plumsteadville, PA))을 1-MCP 대신 포화된  $\alpha$ -사이클로덱스트린 용액을 통해 버블링시킨 점을 제외하고, 문헌[Neoh, T. L. et al., J. Agric. Food Chem. 2007, 55, 11020-11026 "Kinetics of Molecular Encapsulation of 1-Methylcyclopropene into  $\alpha$ -Cyclodextrin."]에 기재된 기술을 이용하여 1-부텐과  $\alpha$ -사이클로덱스트린의 포접 복합체를 형성시켰다. 공정 동안 침전물이 형성되었는데, 이를 10 마이크론 프리트 필터(fritted filter)를 통해 여과시킴으로써 수거하고, 0.1 mm Hg의 주위 온도에서 약 24시간 동안 건조시켰다. 포접 복합체를 "1-부텐/c/ $\alpha$ -CD"라 칭하였다.

[0106] 병의 벽에 접촉되는 분말이 확실히 없게 하는 것을 주의하면서 100 mg의 수거되고 건조된 침전물을 셉텀 캡이 장착된 250 mL 유리 병에 첨가함으로써 1-부텐/c/ $\alpha$ -CD를 분석하였다. 약 1시간 후, RTx-5 GC 컬럼, 30m × 0.25 mm I.D., 0.25  $\mu$ m 필름(Restek, Inc.(Bellefonte, PA)로부터 입수)을 이용하고 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector: FID)가 장착된 가스 크로마토그래피(GC; Hewlett Packard 5890)에 바로 접속되는 6개 포트의 2-위치의 가스 샘플링 밸브(Valco #EC6W)를 이용하여 병으로부터 250  $\mu$ L의 헤드스페이스 가스를 분리하였다. 1-부텐의 농도는 자의 헤드스페이스의 습도(수증기)가 부족하기 때문에 검출되지 않았다. 그 후에, 셉텀을 통해 병에 3 mL의 물을 주입하고, 병을 기계 셰이커 상에 넣고, 약 1시간 동안 세계 혼합하였다. 셰이킹 후, 250  $\mu$ L의 헤드스페이스가스를 분리하고, 셉텀 캡이 장착되고 내부가 질소 가스로 퍼징된 빈 250 mL 병에 첨가하였다. 6-점 1-부텐 (99.0% 순수, Scott Specialty Gases(Plumsteadville, PA)) 보정 곡선으로 미리 보정된 FID 검출기를 지나는 GC 컬럼에 바로 접속되는 6개 포트의 2-위치 가스 샘플링 밸브(Valco #EC6W)를 이용하여 250 mL 병으로부터 250  $\mu$ L의 가스를 분리함으로써 가스 크로마토그래피를 이용하여 두 번째 병에서 1-부텐의 헤드스페이스 농도를 정량하였다. 이러한 방식을 이용한 경우에 복합된 1-부텐/c/ $\alpha$ -CD의 수율은 72.5%인 것으로 밝혀졌다.

[0107] 20 mL 병에 9.8 g의 UV 코팅 VP 10169/60 MF-2NE (Verga GmbH(Aschau am Inn, Germany)로부터 입수) 및 0.2 g의 1-부텐/c/ $\alpha$ -CD를 충전시켰다. 병을 확실하게 캡핑시키고, 병을 균일하게 분산될 때까지 수동으로 셰이킹함으로써 성분들을 혼합하였다.

[0108] 혼합물의 약 3 mL를 점적기로 분리하여 글래스 팬(glass pan) 상에 분배하였다. 고무 잉크 롤러를 사용하여 글래스 및 롤러 상에 혼합물이 퍼지게 하였다. 그 다음, 롤러를 이용하여 폴리에틸렌 압출 코팅지(REYNOLDS<sup>®</sup> Freezer Paper, 90 마이크론 전체 두께)의 20 cm × 20 cm 섹션의 코팅된 면 상에 혼합물을 코팅시켰다. 롤러에 의해 0.3 마이크론의 코팅 공칭 두께를 전달하였다. 면도날을 사용하여 코팅된 시트를 5 cm × 10 cm 직사각형으로 절단하였다. 그 후에, 코팅되었던 절단된 직사각형을 200 와트/인치 (79 와트/cm)에서 작동하는 중간 압력 수은 아크 램프의 약 10 cm 아래에 수동으로 통과시켰다. 램프에 약 1.5초 노출시킨 후, 경화된 직사각형을 분리하였다. 경화된 직사각형을 실험실 벤치 상에서 코팅 면을 밑으로 하여 밤새 방치시켰다.

[0109] 이러한 방식으로 6개의 반복 코팅된 직사각형을 제조하였다. 각각의 직사각형을 250 mL 세럼 병에 넣었다. 그 후에, 6개의 병을 TEFLON<sup>®</sup> 페이스드 실리콘 셉타로 밀봉하였다. FID 검출기를 지나는 GC 컬럼에 바로 접속되는 6개 포트의 2-위치 가스 샘플링 밸브를 이용하여 샘플 병으로부터 250  $\mu$ L의 가스를 분리함으로써 가스 크로마토그래피를 이용하여 1-부텐 헤드스페이스 농도를 정량하였다. 병의 헤드스페이스에서 측정가능한 농도의 1-부텐은 검출되지 않았다.

[0110] 50  $\mu$ L의 탈이온수를 각각의 병에 주입하였다. 액상의 물이 코팅된 직사각형과 직접적으로 접촉되지 않도록 주의하였다. 물을 주입한 지 0.5, 1, 2, 4, 8, 24, 및 96 시간 후에 각각 6개의 밀봉된 병의 헤드스페이스를 분석하였고, 이때 250 mL 병 헤드스페이스 부피의 약 3 mL를 각각의 분석을 위해 분리하였다. 각각의 샘플링에서, 0.998 상관 계수를 지나는 6-점 1-부텐 보정 곡선으로 가스 크로마토그래피에 의해 UV 코팅된 직사각형으로부터 방출된 1-부텐의 양을 정량하였다. 표 1 및 도 1은 6개의 반복 샘플의 1-부텐 헤드스페이스 농도 및 표준 편차에 대한 평균을 예시한 것이다.

| 시간  | 1-부텐<br>평균 ppm<br>(v/v) | 표준편차<br>(ppm) |
|-----|-------------------------|---------------|
| 0.5 | 0.46                    | 0.24          |
| 1   | 1.5                     | 0.55          |
| 2   | 3.0                     | 0.61          |
| 4   | 4.9                     | 0.78          |
| 8   | 6.0                     | 0.35          |
| 24  | 7.6                     | 1.6           |
| 96  | 7.8                     | 1.7           |

[0111]

[0112] 표 1. 실시예 2의 절차에 따른 1-부텐의 헤드스페이스 농도

[0113] 실시예 3

[0114] 20 mL 병에 9.6 g의 UV 코팅 VP 10169/60 MF-2NE (Verga GmbH(Aschau am Inn, Germany)로부터 입수)를 충전시켰다. 그 후에, "1-MCP/c/ $\alpha$ -CD"라 칭해지는 0.4 g의 1-MCP/ $\alpha$ -사이클로덱스트린 복합체 (AgroFresh(Spring House, PA)로부터 입수된 4.7 % 1-MCP)를 병에 첨가하였다. 그 후에, 병을 확실하게 캡핑시키고, 배합물이 균일하게 분산된 것으로 보일 때까지 수동으로 셰이킹하여 4.0 중량% 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD 배합물을 생성시켰다. 2.0 중량%, 1.0 중량% 및 0.5 중량%의 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD를 함유하는 3개의 추가 배합물을 동일한 방식으로 제조하였다. 실시예 2의 기술에 따라 고무 잉크 롤러를 이용하여 20 cm  $\times$  20 cm 폴리에틸렌 압출 코팅지 시트에 얇은(공칭 0.3 $\mu$ m) 코팅을 전달하였다.

[0115] 면도날을 사용하여 각각의 시트의 코팅된 부분을 2.5 cm  $\times$  10 cm 직사각형으로 절단하였다. 그 후에, 코팅된 직사각형 시트를 실시예 2의 절차를 이용하여 경화시켰다. 각각의 경화되고 코팅된 직사각형을 250 mL 세럼 병에 넣었다. 그 후에, 병을 TEFLON<sup>®</sup> 페이스드 실리콘 셉타로 밀봉하였다. 그런 다음, 각각의 병에 20  $\mu$ L의 탈이온수를 주입하였다. 액상의 물이 코팅된 직사각형과 직접적으로 접촉되지 않도록 주의하였다. 물을 주입한 지 24시간 후에 헤드스페이스를 1-MCP에 대하여 실시예 2에서 사용된 기술을 이용하여, 그리고 실시예 2에 기재된 6-점 1-부텐 보정 곡선을 이용하여 분석하였다. 표 2 및 도 2에는 각각의 코팅되고 경화된 직사각형 시트에 대한 24-시간 평균 1-MCP 헤드스페이스 농도 및 표준편차가 제시되어 있다. 이러한 데이터는 1-MCP가 수증기 (습도)에 노출되는 경우 선형 방식으로(0.99 상관 계수) 헤드스페이스 내에 방출되면서 코팅에서 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD의 중량%를 증가시킨다는 것을 나타낸다.

| 중량%<br>1-MCP/c/<br>$\alpha$ -CD | 1-MCP<br>평균 ppm<br>(v/v) | 표준편차<br>(ppm) |
|---------------------------------|--------------------------|---------------|
| 0.5                             | 0.09                     | 0.03          |
| 1                               | 0.20                     | 0.02          |
| 2                               | 0.56                     | 0.13          |
| 4                               | 1.1                      | 0.22          |

표 2. 실시예 3의 절차에 따른 1-MCP의 헤드스페이스 농도.

#### 실시예 4

실시예 3의 기술에 따라 4.0 중량% 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD 배합물을 제조하였다. 실시예 2의 기술에 따라 고무 잉크 롤러를 이용하여 20 cm  $\times$  20 cm 폴리에틸렌 압출 코팅지 시트에 0.3  $\mu$ m의 공칭 두께를 지니는 코팅을 전달하였다. 코팅된 시트를 실시예 2의 절차에 따라 경화시켰다.

면도날을 사용하여 시트의 코팅된 부분을 26 cm<sup>2</sup>, 52 cm<sup>2</sup>, 및 78 cm<sup>2</sup> 샘플로 절단하였다. 각각의 샘플을 250 mL 세럼 병에 넣었다. 병을 TEFLON<sup>®</sup> 페이스드 실리콘 셉타로 밀봉하였다. 그 후에, 20  $\mu$ L의 탈이온수를 각각의 병에 주입하였다. 액상의 물이 시험된 샘플과 직접적으로 접촉되지 않도록 주의하였다. 물을 주입한 지 0.17 시간, 0.5 시간, 1 시간, 2 시간, 4 시간 및 24 시간 후 실시예 3의 기술에 따라 병의 헤드스페이스 분석을 실시하였다. 시험 샘플 면적 및 시간의 함수로서 1-MCP 헤드스페이스 농도가 표 3 및 도 3에 제공되어 있다. 이러한 데이터는 코팅이 수증기 (습도)에 노출되는 경우 1-MCP가 시간에 걸쳐 예측가능한 방식으로 헤드스페이스 중에 방출되면서 4.0 중량% 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD를 지니는 코팅된 표면적을 증가시킨다는 것을 나타낸다.

| 시간<br>시 | 26 cm <sup>2</sup><br>1-MCP<br>(ppm - v/v) | 52 cm <sup>2</sup><br>1-MCP<br>(ppm - v/v) | 78 cm <sup>2</sup><br>1-MCP<br>(ppm - v/v) |
|---------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 0.17    | 0.25                                       | 0.66                                       | 1.7                                        |
| 0.5     | 1.5                                        | 2.2                                        | 3.4                                        |
| 1       | 2.4                                        | 4.2                                        | 5.2                                        |
| 2       | 3.7                                        | 7.0                                        | 7.9                                        |
| 4       | 5.8                                        | 9.9                                        | 12.4                                       |
| 24      | 9.6                                        | 16.1                                       | 20.0                                       |

표 3. 실시예 4의 절차에 따른 1-MCP의 헤드스페이스 농도

#### 실시예 5

면도날을 사용하여 실시예 3에서와 같이 제조되고 1.0 중량%, 2.0 중량% 및 4.0 중량%의 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD를 지니는 20 cm  $\times$  20 cm 시트의 코팅된 부분을 6개의 5 cm  $\times$  10 cm 직사각형으로 절단하고, 코팅된 직사각형을 실시예 2의 기술에 따라 경화시켰다. 직사각형을 개별적으로 250 mL 세럼 병에 넣었다. 병을 TEFLON<sup>®</sup> 페이스드 실리콘 셉타로 밀봉하였다. 그 후에, 20  $\mu$ L의 탈이온수를 각각의 병에 주입하였다. 액상의 물이 시험 샘플과 직접적으로 접촉되지 않도록 주의하였다. 물을 주입한 지 4, 8, 24 및 48 시간 후에 실시예 3의 기술을 이용하여 병의 헤드스페이스를 분석하였다. 결과는 표 4 및 도 4에 제공되어 있으며, 시간의 함수로서 상이한 중량%의 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD 코팅에 대한 평균 헤드스페이스 농도 및 표준편차가 제시되어 있다. 이러한 데이터는 코팅이 수증기 (습도)에 노출되는 경우 1-MCP가 시간에 걸쳐 예측가능한 방식으로 헤드스페이스 중에 방출되면서 코팅에서 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD의 중량% 증가시켰음을 나타낸다.

| 중량%<br>1-MCP/c/<br>$\alpha$ -CD,<br>코팅 | 시간 | 헤드스페이스<br>중 1-MCP<br>(ppm - v/v) | 표준편차 |
|----------------------------------------|----|----------------------------------|------|
| 1                                      | 4  | 0.96                             | 0.15 |
| 1                                      | 8  | 2.0                              | 0.44 |
| 1                                      | 24 | 3.6                              | 0.98 |
| 1                                      | 48 | 4.0                              | 1.2  |
| 2                                      | 4  | 3.5                              | 1.2  |
| 2                                      | 8  | 7.8                              | 2.6  |
| 2                                      | 24 | 17.8                             | 5.9  |
| 2                                      | 48 | 21.2                             | 7.5  |
| 4                                      | 4  | 7.5                              | 0.08 |
| 4                                      | 8  | 13.5                             | 1.3  |
| 4                                      | 24 | 24.0                             | 1.8  |
| 4                                      | 48 | 28.0                             | 0.05 |

[0125]

[0126] 표 4. 실시예 5의 절차에 따른 1-MCP의 헤드스페이스 농도

[0127]

#### 실시예 6

[0128]

100 mL 석영 비커에 54 g의 2-이소옥틸 아크릴레이트, 6 g의 아크릴산, 및 0.60 g의 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤 (IRGACURE<sup>®</sup> 184, Ciba Specialty Chemicals Corp.(Tarrytown, NY))을 충전시켰다. 비커를 기계식 교반기에 장착하고, 건성 헬륨으로 살포하면서 함유물을 약 5분 동안 혼합하였다. 그 후에, 비커를 비커 측면으로부터 약 15 cm에 위치된 79 와트/cm에서 작동하는 중간 압력 수은 아크 램프로 조사하였다. 플라스크의 함유물이 약 1.5분에 벌꿀-유사 컨시스턴시일 때에 불을 켜었다. 비커에 추가로 3.23 g의 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD, 0.89 g의 IRGACURE<sup>®</sup> 184, 5.8 g의 이소옥틸 아크릴레이트, 및 0.72 g의 아크릴산을 충전시켰다. 비커의 함유물을 약 5분 균일하게 분산될 때까지 혼합하였다.

[0129]

병에서 혼합물의 약 4 mL를 계량 점적기로 분리하고, 30.5 cm × 30.5 cm 백색 페이퍼 라벨스톡 상에 분배하고, 계량 로드 (Meyer 코팅 로드 #30)를 이용하여 25 마이크론의 코팅 두께가 전달되게 하였다. 그 후에, 21.5 cm × 28 cm 실리콘 코팅된 폴리에스테르 (PET) 필름 시트(120  $\mu$ m 두께(3M Company(St. Paul, MN)로부터 입수)를 에어 버블이 혼입되지 않도록 주의하면서 코팅된 라벨스톡 상에 놓았다. 코팅되고 커버링된 라벨스톡을 페이퍼 커터를 이용하여 10 cm × 20 cm 직사각형으로 절단하였다. 절단된 샘플을 79 와트/cm에서 작동하는 중간 압력 수은 아크 램프의 약 15 cm 아래에 수동으로 통과시키고; UV 광 아래에 수동으로 여러번 통과시키거나 램프 하에 약 30초 동안 덩으로써 접착제를 경화시켰다. 경화된 코팅 라벨스톡 시트를 실험실 벤치 상에서 PET 면을 위로 하여 밤새 방치시켰다.

[0130]

페이퍼 커터를 사용하여 시트를 6개의 반복 2.5 cm × 2.5 cm 정사각형으로 절단하였다. UV 경화된 코팅 조성물이 감압 접착제, 또는 PSA이기 때문에, 2.5 cm × 2.5 cm 정사각형을 "PSA 라벨"로 칭하였다. 실리콘 코팅된 PET를 계속 제자리에 두면서 각각의 PSA 라벨을 250 mL 세럼 병에 넣었다. 각각의 병을 TEFLON<sup>®</sup> 페이스드 실리콘 셉텀으로 밀봉하였다. 분석을 위해 샘플 병으로부터 250  $\mu$ l의 가스를 분리한 점을 제외하고 실시예 3의 기술을 이용하여 PSA 라벨을 병에 도입한 지 1시간 후에 1-MCP의 헤드스페이스 농도를 측정하였다. 1-MCP는 0.01 ppm의 정량 제한치 미만이었다.

[0131]

50  $\mu$ l의 탈이온수를 각각의 병에 주입하였다. 액상의 물이 라벨과 직접적으로 접촉되지 않도록 주의하였다. 10 분, 30분, 및 60분에 밀봉된 병의 헤드스페이스를 실시예 3의 기술을 이용하여 분석하였다. 물을 주입한 지 16 시간 후에 마지막 헤드스페이스 샘플을 분석하였다. 이러한 데이터는 표 5에 나타나 있다. 데이터는 1-MCP가 수증기 (습도)에 노출되는 경우 PSA 라벨로부터 헤드스페이스로 방출되고, 1-MCP의 농도가 시간에 걸쳐 증가한다는 것을 나타낸다.

| 시간   | 1-MCP<br>ppm<br>(v/v) |      |
|------|-----------------------|------|
|      | 평균                    | 표준편차 |
| 0.17 | 0.01                  | 0.01 |
| 0.5  | 1.3                   | 0.84 |
| 1    | 3.6                   | 0.75 |
| 16   | 29.7                  | 8.0  |

[0132]

[0133] 표 5. 실시예 6의 절차에 따른 1-MCP의 헤드스페이스 농도

[0134]

#### 실시예 7

[0135]

이 방법은 고정된 부피로 한정하는 필름의 표면에 접착된 PSA 라벨로부터 방출된 후 폴리에틸렌 필름을 통해 한정되는 고정된 부피의 헤드스페이스로의 1-MCP의 투과율을 측정하고자 구성된 것이다. 이 방법은 초기에 낮은 상대 습도를 지니는 가요성 필름 포장물의 헤드스페이스를 시뮬레이션하는 것이고, 여기서 포장물의 외면에는 1-MCP를 함유하는 PSA 라벨이 접착된다. 신선한 농산물의 호흡에 의해 습도가 포장물 내부에서 증가됨에 따라, 수증기의 농도가 증가하고, 수증기가 포장물 필름을 통해 외부 환경뿐만 아니라 PSA로 확산된다. 따라서, 수증기는 필름을 통해 포장물 필름의 외면에 접착된 1-MCP 접착제 라벨로 확산되고; 라벨 접착제로부터 고정된 부피(헤드스페이스)로 방출된 1-MCP를 측정하였다.

[0136]

실시예 6의 절차에 따라 제조된 코팅되고 경화된 라벨스톡 시트를 수동으로 11 cm 직경의 원형으로 절단하였다. 그 다음, PET 라이너를 라벨로부터 분리하고, 라벨을 PSA를 통해 13.5 cm 직경의 1 mil(25  $\mu$ m) 두께 폴리에틸렌(PE) 필름(Pliant Corporation(Schaumburg, IL)로부터 입수)에 접착시켰다. 그 후에, 상기 구조물의 페이퍼 면을 알루미늄 호일로 커버링하였다. 호일/페이퍼/PSA/PE 층상 구조물을 1,000 mL 유리 반응 케틀 바닥(6947-1LBO, Corning Glass(Corning, NY))의 개방형 단부 상에 탑재하고, 알루미늄 밀봉 링을 사용하여 케틀의 유리 플랜지로 밀봉하였다. 층상 구조물을 PE 필름이 안으로 향하고 알루미늄이 밖으로 향하게 하면서 11 cm 개방되게 배향시켰다. 유리 반응 케틀을 실리콘 설퍼 포트에 변형시켜 1,000 mL 헤드스페이스가 샘플링되게 하였다. 1,000 mL 유리 케틀로부터 헤드스페이스 부피의 250  $\mu$ l를 분리하고, 실시예 3의 기술에 따라 분석함으로써 헤드스페이스 분석을 실시하였다.

[0137]

1,000 mL 부피 내부에 어떠한 물도 첨가시키지 않으면서 필름 및 라벨을 반응 케틀 바닥의 플랜지에 밀봉시킨 지 2시간 후에, 초기 헤드스페이스 분석을 실시하였는데, 검출가능한 수준의 1-MCP (< 0.01 ppm)는 없는 것으로 밝혀졌다. 그 후에, 유리 주전자의 내부에 설퍼 포트를 통해 200  $\mu$ l의 물을 첨가하였다. 물을 주입한 지 17, 25 및 90 시간 후에 헤드스페이스를 1-MCP에 대하여 실시예 3에 사용된 기술을 이용하여 분석하였다. 물을 주입한 지 17 시간, 25 시간, 및 90 시간 후, 1-MCP 헤드스페이스 농도는 각각 3.6 ppm, 7.0 ppm 및 8.0 ppm의 1-MCP였다. 이러한 결과는 1-MCP를 함유하고 증기 투과성 필름 표면에 접착된 PSA 코팅된 라벨이 포장물의 헤드스페이스 내부에 수증기가 도입된 후 포장물의 헤드스페이스 내부에 1-MCP를 방출시킬 수 있다는 것을 입증하는 것이다.

[0138]

#### 대조예 A

[0139]

$\alpha$ -CD의 수분 용해도는 통상의 주위 온도에서 14.5 g/100 mL, 또는 14.5 중량%이다[Szejtli, J. (1988), Cyclodextrin Technology, Kluwer Academic Publishers, page 12]. 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD 분말 샘플을 입수하였다(AgroFresh(Spring House, PA)). 공급업체의 규격서에 따르면, 1-MCP는 1-MCP 대  $\alpha$ -CD의 이론적인 1:1 몰비를 기준으로 하여 4.7 중량%의  $\alpha$ -CD 또는 88.7 중량% 1-MCP 복합체였고; 이는 생성된 8,600 ppm의 헤드스페이스 농도에 상응한다. 첨가된 물의 함수로서 공급되는 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD로부터 1-MCP의 해리를 측정하기 위해 일련의 시험을 실시하였다. 먼저, 공급된 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD 분말의 0.1g의 부분표본을 각각 5개의 250 mL 병에 첨가한 후, 이를 TEFLON<sup>®</sup> 페이스드 설퍼로 캡핑시켰다. 가변량의 물을 시린지에 의해 병에 첨가한 후, 병을 기계적으로 1시간 동안 셰이킹하고, 이어서, 실시예 3의 절차에 따라 1-MCP에 대하여 헤드스페이스를 측정하였다. 0.1g의 공급된 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD 복합체에 대한 첨가된 물의 양, 및 약 20°C에서 1시간 후 생성된 헤드스페이스 측정치가 표 6에 나타나 있다.

[0140]

상기 시험 결과는 5.8 중량%의 1-MCP 또는 111 중량%의 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD 복합체(1:1 초과 복합체)에 의해 헤드

스페이스의 농도가 10,610 ppm이 되었음을 나타냈다. 0.10g의 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD에 대해 1.0g의 물에서,  $\alpha$ -CD의 수분 용해도는 초과되었지만, 1-MCP는 66%만이 해리되었다. 다항 회귀(polyomial regression)를 이용하여 표 6에서 5개의 샘플에 대한 헤드스페이스의 100% RH에서의 해리를 계산하였다(즉, 250 mL 부피에 대해 4.3 mg의 물, 이 정보의 공급처 및 계산은 실시예 8 참조). 100% RH에서 해리된 1-MCP의 계산된 양은 18 중량%였다.

[0141] 이러한 결과는 복합된 1-MCP의 100%를 해리시키기 위해서는  $\alpha$ -CD (14.5 g/100 mL, 상기 기록된 바와 같음)를 완전히 해리시키는데 필요한 양 이상의 상당 초과량의 물이 필요했기 때문에 놀라웠다.

| H <sub>2</sub> O, g | 1-MCP,<br>ppm<br>(v/v) |
|---------------------|------------------------|
| 0.25                | 3,050                  |
| 0.5                 | 4,750                  |
| 1.0                 | 6,850                  |
| 2.0                 | 9,850                  |
| 3.0                 | 10,610                 |

[0142]

[0143] 표 6. 대조에 A의 절차에 따른 1-MCP의 헤드스페이스 농도

[0144] 실시예 8

[0145] 실시예 3의 기술에 따라 4.0 중량% 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD 코팅 배합물을 제조하였다. 20 cm  $\times$  20 cm 폴리에틸렌 압출 코팅지 시트를 실시예 2의 기술을 이용하여 혼합물로 코팅시켰다. 페이퍼 커터를 이용하여 시트를 9개의 5 cm  $\times$  10 cm 직사각형으로 절단하였다. 절단되었던 코팅된 직사각형을 79 와트/cm에서 작동하는 중간 압력 수은 아크 램프의 약 10 cm 아래에 수동으로 통과시켰다. 램프에 노출시킨 지 1.5 초 후, 샘플을 분리하였다. 경화된 샘플을 실험실 벤치 상에서 코팅 면을 아래로 하여 밤새 방치시켰다.

[0146] 각각의 경화된 샘플을 250 mL 세럼 병에 넣었다. 각각의 병을 TEFLON<sup>®</sup> 페이스트 실리콘 셉텀으로 밀봉하였다. 증기 형태로 20°C에서의 100% 상대 습도 (RH)에 상응할 액상의 물의 양(<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/kinetic/vappre.html#c>에서 제공)은 17.3 g/m<sup>3</sup>, 또는 1000 L 당 17.3 g이다. 20°C에서 물의 밀도는 0.9982 g/mL이다. 따라서, 20°C에서 다른 물이 함유되지 않은 250 mL의 밀폐된 체적에 첨가되는 4.3  $\mu$ L의 액상의 물은 증발되어 100% RH를 제공할 것이다. 상기 실험 설비의 온도는 20°C  $\pm$  5°C였다.

[0147] 10  $\mu$ L의 탈이온수를 3개의 병에, 20  $\mu$ L의 탈이온수를 3개의 병에, 그리고 50  $\mu$ L의 탈이온수를 3개의 병에 주입하였다. 액상의 물이 코팅된 정사각형과 직접적으로 접촉되지 않도록 주의하였다. 물을 주입한 지 2 시간, 4 시간, 8 시간, 24 시간, 및 48 시간 후 각각의 병의 헤드스페이스를 1-MCP에 대하여 분석하였고, 이러한 헤드스페이스 분석은 실시예 3에서 사용된 분석 기술을 이용하여 실시하였다. 평균 헤드스페이스 농도 및 표준편차의 결과는 표 7 및 도 5에 제공되어 있다.

| H <sub>2</sub> O, $\mu$ L | 시간, 시 | 1-MCP,<br>평균<br>ppm<br>(v/v) | 표준편차 |
|---------------------------|-------|------------------------------|------|
| 10                        | 2     | 1.3                          | 0.77 |
| 10                        | 4     | 2.5                          | 0.81 |
| 10                        | 8     | 3.8                          | 0.94 |
| 10                        | 24    | 7.1                          | 1.5  |
| 10                        | 48    | 10.0                         | 2.0  |
| 20                        | 2     | 2.6                          | 1.1  |
| 20                        | 4     | 5.8                          | 1.3  |
| 20                        | 8     | 9.2                          | 1.7  |
| 20                        | 24    | 15.7                         | 1.9  |
| 20                        | 48    | 20.5                         | 2.0  |
| 50                        | 2     | 8.7                          | 4.1  |
| 50                        | 4     | 18.6                         | 3.6  |
| 50                        | 8     | 30.8                         | 0.42 |
| 50                        | 24    | 55.3                         | 10.7 |
| 50                        | 48    | 63.0                         | 17.0 |

[0148]

- 30 -

[0149] 표 7. 실시예 8의 절차에 따른 1-MCP의 헤드스페이스 농도

[0150] 실시예 9

[0151] 열 잉크젯 카트리지와 산업용 인쇄를 위해 제작된 UV 경화성 잉크를 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD와 함께 포물레이션하고, 필름 상에 인쇄하여 UV 잉크가 어떻게 가요성-포장 구조물 내에 도입되어 1-MCP를 방출시킬 수 있는지를 입증하였다. ImTech UVBLK Series 912 카트리지를 ImTech Inc.(Corvallis, OR)로부터 입수하였다. 약 40 g의 흑색 잉크를 잉크가 공급되었던 카트리지로부터 분리하였다. 잉크를 3A 분자체로 폐쇄된 용기 중에서 밤새 건조시켜 잉크에 함유된 잔류하는 물을 제거하였다. 그 후에, 17.5 g의 건조된 잉크를 50 g의 3 mm 유리 비드가 채워진 70 mL 롤러 밀 자에 옮기고, 여기에 0.875 g의 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD를 UV 잉크에 첨가하였다. 자를 밀봉하고, 롤러 밀 상에서 140 rpm으로 4시간 동안 회전시켰다. 롤링하여 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD를 분산시킨 지 4시간 말미에, 추가 4.375 g의 건성 UV 잉크를 첨가하여 4 중량% 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD 함유 잉크를 제조하였다. 그 후에, 잉크를 유리 비드로부터 잉크를 옮겨 부었다.

[0152] 고무 잉크 롤러를 이용하여 불연속적이고, 얇지만(공칭 3  $\mu$ m) 균일한 UV 잉크 코팅을 PET 필름 (120 마이크로톤 두께, 3M Company(St. Paul, MN)로부터 입수)의 10 cm  $\times$  20 cm 섹션 상에 실시예 2에 기재된 방식으로 코팅시켰다. UV 잉크 코팅된 직사각형을 79 와트/cm에서 작동하는 중간 압력 수는 아크 램프의 약 10 cm 아래에 수동으로 통과시키되, 램프에 1.5 초 동안 노출시켰다. 경화된 샘플을 실험실 벤치 상에서 잉크 면을 아래로 하여 밤새 방치시켰다.

[0153] 페이퍼 커터를 이용하여 경화된 잉크 코팅된 PET 필름 시트를 20 cm<sup>2</sup> 및 81 cm<sup>2</sup>의 두 개의 샘플로 절단하였다. 샘플을 개별적으로 250 mL 세럼 병에 넣었다. 그 후에, 병을 TEFLON<sup>®</sup> 페이스드 실리콘 셉타로 밀봉하였다. 그 후에, 200  $\mu$ L의 탈이온수를 병에 주입하였다. 액상의 물이 잉크 코팅된 PET 필름과 직접적으로 접촉되지 않도록 주의하였다. 병에 물을 주입한 후, 실시예 3에 사용된 분석 기술을 이용하여 헤드스페이스에서 1-MCP를 측정하였다. 시험 결과는 표 8에 도표화되어 있고; 이러한 결과는 UV 잉크로부터의 1-MCP 방출을 입증한다. 결과는 1-MCP가 서서히 방출되어 시간이 증가함에 따라 병의 헤드스페이스 농도를 증가시키는 것을 추가로 입증한다.

| 시간   | 20 cm <sup>2</sup><br>1-MCP ppm<br>(v/v) | 81 cm <sup>2</sup><br>1-MCP ppm<br>(v/v) |
|------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| 0.17 | ND                                       | ND                                       |
| 0.5  | <0.01                                    | <0.01                                    |
| 1    | <0.01                                    | 0.05                                     |
| 2    | 0.01                                     | 0.18                                     |
| 4    | 0.04                                     | —                                        |
| 8    | 0.05                                     | —                                        |
| 21   | —                                        | 0.51                                     |
| 27   | 0.09                                     | —                                        |
| 48   | —                                        | 0.60                                     |
| 170  | 0.76                                     | —                                        |

[0154]

[0155] 표 8. 실시예 9의 절차에 따른 1-MCP의 헤드스페이스 농도

[0156] 실시예 10

[0157] 실시예 9로부터 4 중량% 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD를 함유하는 잉크를 미리 비워둔 카트리지 내에 다시 넣었다. 카트리지를 다시 채운 후, 카트리지를 HP 잉크젯 1600C 프린터 (Hewlett-Packard Company(Palo Alto, CA)로부터 입수)에 설치하고, 보정 또는 헤드 클리닝 기능을 작동시켰다. Microsoft EXCEL 소프트웨어 프로그램 2003 (Microsoft Corporation(Redman, WA)으로부터 입수)으로부터 입수된 중간 밀도의 흑색 크로스-해치(cross-hatch) 패턴을 사용하여 전체 인쇄할만한 페이지를 구성시켰다. 실시예 9의 4 중량% 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD를 함유하는 건조되고 밀링된 잉크를 이용하여 3M의 CG3460 투명 필름 (HP 잉크젯 인쇄용 폴리에스테르 필름 120 마이크로톤 두께; 3M Company(St. Paul, MN)로부터 입수) 상에 EXCEL 패턴 이미지를 인쇄하였다. 인쇄 직후, 투명 필름의 인쇄된 면에 25  $\mu$ m의 폴리에틸렌 필름을 씌운 후, 79 와트/cm에서 작동하는 중간 압력 수는 아크 램프의 약 10 cm 아래에 수동으로 통과시키되, 폴리에틸렌 면을 램프로 향하게 하면서 램프에 3 초 동안 노출시켰다. 상기 방법은 다층 가요성 재료의 외부의 투명한 층의 내부 표면이 인쇄되는(역 인쇄라 일컬어짐) 다층 가요성-포장물을 시뮬레이

선하는 것이다. 그 후에, 인쇄된 표면을 다른 층에 라미네이트시켰다. 외면의 층 자체는 오용으로부터 잉크를 보호하는 역할을 한다.

[0158] 하기 기술은 다층 농산물 포장물의 "내부 층"으로서 PE 필름을 통해 역 잉크젯 인쇄용 3M 투명 필름로부터 방출되는 1-MCP의 투과율을 측정하고자 구성된 것이었다. 다층 농산물 포장물에서, 신선한 농산물의 호흡에 의해 포장물 내부의 습도가 증가함에 따라서, 수증기는 수증기를 포장물의 외부로 확산되게 하는 농도에 도달하게 된다. 이 실시예에서, 물은 또한 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD를 함유하는 잉크 층을 통해 확산된다. PET 필름 상의 역 인쇄 잉크는 1-MCP를 방출시키고, 이러한 1-MCP는 병의 헤드스페이스 중의 낮은 1-MCP 농도와 다층 구조물 중의 높은 1-MCP 농도의 구배 하에서 포장물(헤드스페이스)의 내부로 PE 필름을 통해 확산된다.

[0159] 페이퍼 커터를 사용하여 PE로 씌워진 PET 시트 상에 인쇄되고 경화된 잉크의 다층 구조물을  $5.5 \text{ cm} \times 16 \text{ cm}$  직사각형 ( $88 \text{ cm}^2$ )으로 절단하였다. 직사각형을 250 mL 세럼 병에 넣었다. 그 후에, 병을 TEFLON<sup>®</sup> 페이스드 실리콘 셉타로 밀봉하였다. 그런 다음,  $100 \mu\text{L}$ 의 탈이온수를 병에 주입하였다. 액상의 물이 시험 샘플과 직접적으로 접촉되지 않도록 주의하였다. 물을 주입한 지 0.17, 0.5, 1, 2, 4, 및 24 시간 후에 병의 헤드스페이스를 실시예 3에서 사용된 기술을 이용하여 분석하였다. 표 8에서의 결과는 "다층" 필름에 대한 시간의 함수로서 1-MCP 헤드스페이스 농도를 예시한 것이다.

[0160] PET 투명 필름의 두 번째 조각을 투명 필름이 PE 필름으로 커버링되지 않은 점을 제외하고 실시예 9에서와 같이 인쇄하고; 인쇄용 ImTech UVBLK Series 912 잉크를 실시예 9에서와 동일한 방식으로 79 와트/cm에서 작동하는 중간 압력 수은 아크 램프를 이용하여 PET 필름 표면 상에 경화시켰다. 그 후에, 페이퍼 커터를 사용하여 시트를  $1.2 \text{ cm} \times 16 \text{ cm}$  직사각형 ( $19 \text{ cm}^2$ )으로 절단하였다. 직사각형을 250 mL 세럼 병에 넣었다. 그 후에, 병을 TEFLON<sup>®</sup> 페이스드 실리콘 셉타로 밀봉하였다. 그 후에,  $100 \mu\text{L}$ 의 탈이온수를 병에 주입하였다. 액상의 물이 시험 샘플과 직접적으로 접촉되지 않도록 주의하였다. 물을 주입한 지 0.17, 0.5, 1, 2, 4, 및 24 시간 후에 실시예 3에 사용된 기술을 이용하여 병의 헤드스페이스를 분석하였다. "단층 필름"에 대한 시간의 함수로서 1-MCP의 헤드스페이스 농도가 또한 표 9에 기록되어 있다.

| 시간   | 88 cm <sup>2</sup><br>다층 | 19 cm <sup>2</sup><br>단층 |
|------|--------------------------|--------------------------|
|      | 1-MCP ppm<br>(v/v)       | 1-MCP ppm<br>(v/v)       |
| 0.17 | 0.25                     | 0.50                     |
| 0.5  | 0.46                     | 0.52                     |
| 1    | 1.1                      | 0.50                     |
| 2    | 1.5                      | 0.51                     |
| 4    | 3.2                      | 0.52                     |
| 24   | 8.3                      | 0.49                     |

[0161] \*

[0162] 표 9. 실시예 10의 절차에 따른 1-MCP의 헤드스페이스 농도

# [0163] 실시예 11

[0164] 폴리에틸렌 압출 코팅 페이퍼 보드는 신선 농산물의 포장 재료로서 가장 흔히 사용되는 것 중 하나이다. 통상, 페이퍼보드는 재활용가능하며, 한 면 또는 양 면 상에 얇은(일반적으로,  $30 \mu\text{m}$  또는 그 미만) 층의 폴리에틸렌을 지닌다. 압출 코팅된 표면은 1-MCP를 함유하는 UV 경화성 코팅으로 코팅되거나 인쇄될 수 있다.

[0165] 20 mL 병에 9.6 g의 UV 경화성 코팅 포물레이션 (VP 10169/60 MF-2NE, Verga GmbH(Aschau am Inn, Germany)로부터 입수)을 충전시켰다. 그 후에, 0.4 g의 1-MCP/c/  $\alpha$ -CD (4.7 % 1-MCP, AgroFresh(School House, PA)로부터 입수)를 병에 첨가하였다. 병을 확실하게 캡핑시키고, 함유물이 균일하게 분산된 것으로 보여질 때까지 수동으로 병을 셰이킹함으로써 성분들을 혼합하여 UV 경화성 혼합물을 제공하였다.

[0166] 가열식 진공 프레스(heated vacuum press)를 이용하여  $600 \mu\text{m}$  두께 고형 표백 황산염(solid bleached sulfate: SBS) 페이퍼보드 (Graphic Packaging International로부터 입수)의  $20 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$  섹션에  $30 \mu\text{m}$  두께 폴리에틸렌 필름을 가열 라미네이트시킴으로써 폴리에틸렌 코팅 페이퍼 보드를 제조하였다. 고무 잉크 롤러를 이용하여 실시예 2의 기술에 의해 실험실에서 제조된 폴리에틸렌 코팅 페이퍼 보드에 얇은 (공칭  $0.3 \mu\text{m}$ ) 코팅의 UV

경화성 혼합물을 전달하였다. 페이퍼 커터를 사용하여 보드의 코팅된 부분을 20 cm × 10 cm 직사각형으로 절단하였다. 코팅된 직사각형을 79 와트/cm에서 작동하는 중간 압력 수은 아크 램프의 약 10 cm 아래에 수동으로 통과시켰다. 램프에 1.5 초 노출시킨 후, 샘플을 분리하였다. 경화된 샘플을 실험실 벤치 상에서 코팅 면을 아래로 하여 밤새 방치시켰다.

[0167] 경화시킨 후, 20 cm × 10 cm 직사각형을 5 cm × 5 cm 섹션으로 절단하였다. 각각의 섹션을 개별적으로 TEFLON<sup>TM</sup> 페이스드 셉텀(Fisher Scientific P/N 14-965-84)이 장착된 250 mL 자 (장형 WM SEPTA-JAR<sup>TM</sup>, Fisher Scientific P/N 05-719-452; Fisher Scientific(Waltham, MA)으로부터 입수)에 넣었다. 200  $\mu$ l의 탈이온수를 각각의 자에 주입하였다. 액상의 물이 코팅된 정사각형과 접촉되지 않도록 주의하였다. 물을 주입한 지 다섯 시점의 시간(0.17, 0.5, 1, 2, 4 및 7 시간) 후에 실시예 3에 사용된 분석 기술을 이용하여 1-MCP에 대하여 자의 헤드스페이스를 분석하였다. 1-MCP의 평균 헤드스페이스 농도 및 표준편차가 표 10에 도표화되어 있다. 결과는 시간이 증가하면서 UV 코팅된 기질로부터 헤드스페이스로 더 다량의 1-MCP가 방출되었음을 예시하고 있다.

| 시간   | 1-MCP<br>ppm<br>(v/v) | 표준편차 |
|------|-----------------------|------|
| 0.17 | 0.16                  | 0.09 |
| 0.5  | 0.63                  | 0.40 |
| 1    | 1.6                   | 0.67 |
| 2    | 3.6                   | 1.5  |
| 4    | 7.3                   | 2.5  |
| 7    | 12.5                  | 2.8  |

[0168]

[0169] 표 10. 실시예 11의 절차에 따른 1-MCP의 헤드스페이스 농도

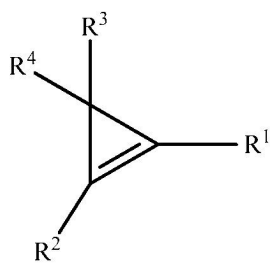
#### [0170] 대표 구현예

[0171] 본 발명자들은 이제 본 발명의 특정 대표 구현예를 기술할 것이다. 본 발명은 이러한 구현예로 제한되지 않으며, 또한 본 발명의 구현에는 상기 기재된 다른 구현예거나, 이하에서 기재되는 구현예들과 어떠한 조합으로 조합된 구현예다.

#### [0172] 구현예 1

[0173] 구현예 1은 적합하게는 단독으로 또는 상기 또는 하기 목록에 기재된 어떠한 추가의 제한 또는 요소와 추가로 조합된 본 발명의 구현예다. 구현예 1은 상기 또는 하기 목록에 기재된 둘 이상의 추가의 제한 또는 요소와의 조합으로 조합될 수 있다. 하기 목록에는, 상기 기재된 어떠한 하나 이상의 다른 제한 또는 요소와의 조합을 포함하여, 본 발명의 추가의 양태로서 구현예 1과 어떠한 방식으로 조합되는 것으로 의도된 제한 또는 요소들이 포함된다.

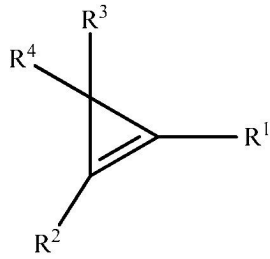
[0174] 본 발명의 구현예 1은 하나 이상의 조사선 중합가능한 모노머 및 사이클로텍스트린 포접 복합체를 포함하는 사이클로텍스트린 조성물로서, 상기 사이클로텍스트린 포접 복합체가 농산물에서의 에틸렌 발생의 올레핀계 억제제와 사이클로텍스트린 화합물을 포함하고, 상기 올레핀계 억제제가 하기 구조식을 지니는 화합물을 포함하는 조성물이다:



[0175]

[0176] 상기 식에서, 각각의  $R^1$ ,  $R^2$ 는 독립적으로 수소 또는  $C_{1-16}$  하이드로카르빌 기이고,  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 수소 또는  $C_{1-16}$  하이드로카르빌 기이며, 단,  $R^1$  또는  $R^2$  중 적어도 하나가 메틸임을 단서로 한다.

- [0177] 추가의 제한 또는 요소의 목록에는 하기 제한 또는 요소들이 포함되지만, 이로 제한되지 않는다:
- [0178] a. 하나 이상의 조사선 중합가능한 모노머는 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴레이트 에스테르, 메타크릴레이트 에스테르, 아크릴아미드, 디아크릴레이트, 트리아크릴레이트, 테트라아크릴레이트, 또는 이들의 혼합물을 포함하고;
- [0179] b. 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르는 1 내지 18개의 탄소를 지니는 알코올의 선형, 분지형, 또는 환형 에스테르이고;
- [0180] c. 조성물은 광개시제를 추가로 포함하고;
- [0181] d. 조성물은 하나 이상의 프리폴리머를 추가로 포함하고;
- [0182] e. 사이클로텍스트린은 사이클로텍스트린 유도체를 포함하고;
- [0183] f. 사이클로텍스트린 포접 복합체는 1 몰의 사이클로텍스트린 당 약 0.1 내지 0.99 몰의 올레핀계 억제제를 함유하고;
- [0184] g. 올레핀계 억제제는 1-메틸 사이클로프로펜을 포함하고;
- [0185] h. 사이클로텍스트린은  $\alpha$ -사이클로텍스트린을 포함하고;
- [0186] i. 사이클로텍스트린 포접 복합체는 1 몰의  $\alpha$ -사이클로텍스트린 당 약 0.80 내지 0.99 몰의 1-메틸 사이클로프로펜을 함유하고;
- [0187] j. 조성물은 조성물의 중량을 기준으로 하여 0.01 중량% 내지 10 중량%의 사이클로텍스트린 포접 복합체를 포함하고;
- [0188] k. 조성물은 코팅가능하고;
- [0189] l. 조성물은 인쇄가능하고;
- [0190] m. 조성물은 잉크이고;
- [0191] n. 조성물은 UV 경화성 잉크이고;
- [0192] o. 조성물은 하나 이상의 착색제를 추가로 포함하고;
- [0193] p. 조성물은 하나 이상의 접착 촉진제, 방오제(antifouling agent), 열 안정화제, 산화 안정화제, 수분 제거제, 아췌반트, 가소제, 또는 둘 이상의 이들의 조합물을 추가로 포함하고;
- [0194] q. 조성물은 하나 이상의 건조제를 추가로 포함하고;
- [0195] r. 조성물은 실리카 겔, 분자체, 또는 이들의 조합물을 포함하는 하나 이상의 건조제를 추가로 포함한다.
- [0196] 구현예 2
- [0197] 구현예 2는 적합하게는 단독으로 또는 상기 또는 하기 목록에 기재된 어떠한 추가의 제한 또는 요소와 추가로 조합되는 본 발명의 구현예다. 구현예 2는 상기 또는 하기 목록에 기재된 둘 이상의 추가의 제한 또는 요소와의 조합으로 조합될 수 있다. 하기 목록에는, 상기 기재된 어떠한 하나 이상의 다른 제한 또는 요소와의 조합을 포함하여, 본 발명의 추가의 양태로서 구현예 2와 어떠한 방식으로 조합되는 것으로 의도된 제한 또는 요소들이 포함된다.
- [0198] 본 발명의 구현예 2는 포장 재료, 및 포장 재료의 한 표면의 적어도 일부 상에 배치되는 경화된 사이클로텍스트린 조성물을 포함하는 처리된 포장 재료로서, 경화된 사이클로텍스트린 조성물이 하나 이상의 조사선 중합가능한 모노머로부터 유도되는 폴리머 및 사이클로텍스트린 포접 복합체를 포함하고, 상기 사이클로텍스트린 포접 복합체가 농산물에서의 에틸렌 발생의 올레핀계 억제제와 사이클로텍스트린을 포함하고, 상기 올레핀계 억제제가 하기 구조식을 지니는 화합물을 포함하는 처리된 포장 재료이다:



[0199]

[0200]

상기 식에서, 각각의  $R^1$ ,  $R^2$ 는 독립적으로 수소 또는  $C_{1-16}$  하이드로카르빌 기이고,  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 수소 또는  $C_{1-16}$  하이드로카르빌 기이며, 단,  $R^1$  또는  $R^2$  중 적어도 하나가 메틸임을 단서로 한다.

[0201]

추가적 제한 또는 요소의 목록에는 하기 제한 또는 요소가 포함되지만, 이로 제한되지 않는다:

[0202]

a. 처리된 포장 재료는 필름, 시트, 호일, 백, 퍼니트, 접시, 컵, 커버, 라벨, 페이퍼보드, 페이퍼보드 카톤, 또는 처리된 포장 삽입물을 포함하고;

[0203]

b. 포장 재료는 폴리올레핀 또는 폴리에스테르를 포함하고;

[0204]

c. 표면은 플라즈마처리된 표면을 포함하고;

[0205]

d. 처리된 포장 재료는 포장 재료와 경화된 사이클로텍스트린 조성물 사이에 배치되는 프라이머를 추가로 포함하고;

[0206]

e. 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 물 및 올레핀계 억제제에 투과성이고;

[0207]

f. 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 물 및 올레핀계 억제제에 차별적인 투과율을 지니고;

[0208]

g. 처리된 포장 재료는 필름, 시트, 처리된 포장 삽입물, 또는 라벨을 포함하고, 경화된 사이클로텍스트린 조성물의 상부 상에 배치되는 라이너를 추가로 포함하고;

[0209]

h. 라이너는 UV 광에 투명하고;

[0210]

i. 라이너는 호일이고;

[0211]

j. 라이너는 하나 이상의 건조제를 추가로 포함하고;

[0212]

k. 라이너는 라이너와 경화된 사이클로텍스트린 조성물의 인터페이스에서 우선적으로 분리가능하고;

[0213]

l. 라이너는 물에 대해 불투과성이고;

[0214]

m. 포장 재료는 물에 대해 불투과성이고;

[0215]

n. 포장 재료는 올레핀계 억제제에 대해 불투과성이고;

[0216]

o. 포장 재료는 물에 대해 투과성이거나, 올레핀계 억제제에 대해 투과성이거나, 물과 올레핀계 억제제 둘 모두에 대해 투과성이고;

[0217]

p. 포장 재료는 선택적 투과성 막이고;

[0218]

q. 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 감압 접착제를 포함하고;

[0219]

r. 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 포장 재료 상에 코팅으로서 존재하고;

[0220]

s. 코팅은 약 0.01 마이크론 내지 1 밀리미터의 두께이고;

[0221]

t. 코팅은 인쇄 표시를 포함하고;

[0222]

u. 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 포장 재료에 결합되고;

[0223]

v. 포장 재료는 처리된 라미네이트를 포함하고;

[0224]

w. 포장 재료는, 제 1 면 상에서 올레핀계 억제제에 대해 투과성이고 제 2 면 상에서 올레핀계 억제제에 대해 불투과성인 처리된 라미네이트를 포함하고;

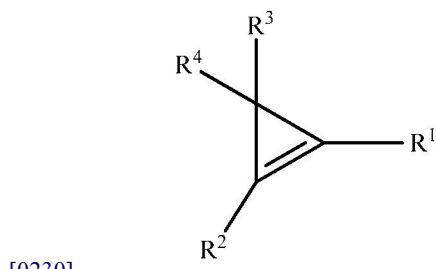
[0225] x. 포장 재료는 적어도 제 1 면 상에서 물에 대해 투과성인 처리된 라미네이트를 포함하고;

[0226] y. 처리된 포장 재료는 텐더링된다.

[0227] 구현예 3.

[0228] 구현예 3은 적합하게는 단독으로 또는 상기 또는 하기 목록에 기재된 어떠한 추가의 제한 또는 요소와 추가로 조합되는 본 발명의 구현예다. 구현예 3은 상기 또는 하기 목록에 기재된 둘 이상의 추가의 제한 또는 요소와의 조합으로 조합될 수 있다. 하기 목록에는, 상기 기재된 어떠한 하나 이상의 다른 제한 또는 요소와의 조합을 포함하여, 본 발명의 추가의 양태로서 구현예 3과 어떠한 방식으로 조합되는 것으로 의도된 제한 또는 요소들이 포함된다.

[0229] 본 발명의 구현예 3은 처리된 포장 재료를 포함하는 용기로서, 용기가 밀폐된 체적을 포함하고, 처리된 포장 재료가 포장 재료 표면의 적어도 일부 상에 배치되는 경화된 사이클로텍스트린 조성물을 포함하고, 상기 경화된 사이클로텍스트린 조성물이 하나 이상의 조사선 중합가능한 모노머로부터 유도된 폴리머 및 사이클로텍스트린 포접 복합체를 포함하고, 상기 사이클로텍스트린 포접 복합체가 농산물에서의 에틸렌 발생의 올레핀계 억제제를 포함하고, 상기 올레핀계 억제제가 하기 구조식을 지니는 화합물을 포함하는 용기이다:



[0231] 상기 식에서, 각각의  $R^1$ ,  $R^2$ 는 독립적으로 수소 또는  $C_{1-16}$  하이드로카르빌 기이고,  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 수소 또는  $C_{1-16}$  하이드로카르빌 기이며, 단,  $R^1$  또는  $R^2$  중 적어도 하나가 메틸임을 단서로 한다.

[0232] 추가의 제한 또는 요소의 목록에는 하기 제한 또는 요소가 포함되지만, 이로 제한되지 않는다:

[0233] a. 용기는 백, 퍼니트, 접시, 컵, 또는 페이퍼보드 카톤이고;

[0234] b. 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 용기의 내부 표면의 적어도 일부 상에 코팅으로서 존재하고;

[0235] c. 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 용기의 외부 표면의 적어도 일부 상에 코팅으로서 존재하고;

[0236] d. 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 포장 삽입물 상에 코팅으로서 존재하고;

[0237] e. 용기는 처리된 라미네이트 용기이고;

[0238] f. 용기는, 라미네이트 구조물이 이의 제 1 면 상에서 올레핀계 억제제에 대해 투과성이고, 이의 제 2 면 상에서 올레핀계 억제제에 대해 불투과성인 처리된 라미네이트 용기이고;

[0239] g. 용기는, 라미네이트 구조물이 적어도 이의 제 1 면 상에서 물에 대해 투과성인 처리된 라미네이트 용기이고;

[0240] h. 용기는 건조제를 추가로 포함하고;

[0241] i. 용기는 소정 품목의 농산물을 추가로 포함하고;

[0242] j. 밀폐된 체적은 약 0°C 내지 20°C의 온도에서 50% 상대 습도 내지 100% 상대 습도를 포함하고;

[0243] k. 밀폐된 체적은 약 0°C 내지 20°C의 온도에서 100% 상대 습도를 포함하고, 액상의 물을 추가로 포함하고;

[0244] l. 용기는 공기가 치환된 포장물을 포함하고;

[0245] m. 용기는 공기가 조절된 포장물을 포함하고;

[0246] n. 용기는 선택적 투과성 막을 포함하고;

[0247] o. 올레핀계 억제제는 밀폐된 체적에서 약 2.5 ppb 내지 10 ppm의 농도로 존재하고;

[0248] p. 올레핀계 억제제는 밀폐된 체적에서 약 25 ppb 내지 1 ppm의 농도로 존재한다.

[0249] 구현예 4.

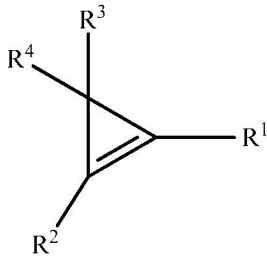
[0250] 구현예 4는 적합하게는 단독으로 또는 상기 또는 하기 목록에 기재된 어떠한 추가의 제한 또는 요소와 추가로 조합되는 본 발명의 구현예다. 구현예 4는 상기 또는 하기 목록에 기재된 둘 이상의 추가의 제한 또는 요소와의 조합으로 조합될 수 있다. 하기 목록에는, 상기 기재된 어떠한 하나 이상의 다른 제한 또는 요소와의 조합을 포함하여, 본 발명의 추가의 양태로서 구현예 4와 어떠한 방식으로 조합되는 것으로 의도된 제한 또는 요소들이 포함된다.

[0251] 본 발명의 구현예 4는

[0252] 하나 이상의 조사선 중합가능한 모노머, 및 사이클로텍스트린 조성물의 중량을 기준으로 하여 약 0.05 중량% 내지 10 중량%의 사이클로텍스트린 포접 복합체를 포함하는 사이클로텍스트린 조성물을 형성시키는 단계,

[0253] 코팅을 형성시키기 위해 포장 재료의 한 표면의 적어도 일부 상에 사이클로텍스트린 조성물을 약 0.01 마이크론 내지 1 밀리미터의 두께로 배치시키는 단계; 및

[0254] 경화된 사이클로텍스트린 조성물을 형성시키기 위해 조사선의 공급원에 코팅을 노출시키는 단계를 포함하는 처리된 포장 재료를 제조하는 방법으로서, 상기 사이클로텍스트린 포접 복합체가 농산물에서의 에틸렌 발생의 올레핀계 억제제 및 사이클로텍스트린을 포함하고, 상기 올레핀계 억제제가 하기 구조식을 지니는 화합물을 포함하는 방법이다:



[0255]

[0256] 상기 식에서, 각각의  $R^1$ ,  $R^2$ 는 독립적으로 수소 또는  $C_{1-16}$  하이드로카르빌 기이고,  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 수소 또는  $C_{1-16}$  하이드로카르빌 기이며, 단,  $R^1$  또는  $R^2$  중 적어도 하나가 메틸임을 단서로 한다.

[0257] 추가의 제한 또는 요소의 목록에는 하기 제한 또는 요소가 포함되지만, 이로 제한되지 않는다:

[0258] a. 사이클로텍스트린 조성물은 조성물의 중량을 기준으로 하여 약 0.1 중량% 내지 5 중량%의 하나 이상의 광개시제를 추가로 포함하고, UV 조사선에 의해 조사가 달성되고;

[0259] b. 사이클로텍스트린 조성물은 조성물의 중량을 기준으로 하여 약 0.1 중량% 내지 5 중량%의 하나 이상의 광개시제를 추가로 포함하고, 코팅 전에 조사선의 공급원인 자외선에 대한 사이클로텍스트린 조성물의 추가 노출을 추가로 포함하고;

[0260] c. 추가 노출 후, 그리고 배치 전에 사이클로텍스트린 조성물에 하나 이상의 추가 모노머, 추가 광개시제, 또는 이들의 조합물이 첨가되고;

[0261] d. 조사선의 공급원은 전자 빔 조사선이고;

[0262] e. 조사선의 공급원은 자외선이고;

[0263] f. 코팅은 포장 재료의 하나의 주요 표면의 전체 위에 배치되고;

[0264] g. 코팅은 포장 재료의 하나의 주요 표면의 일부 상에 배치되고;

[0265] h. 인쇄에 의해 배치가 달성되고;

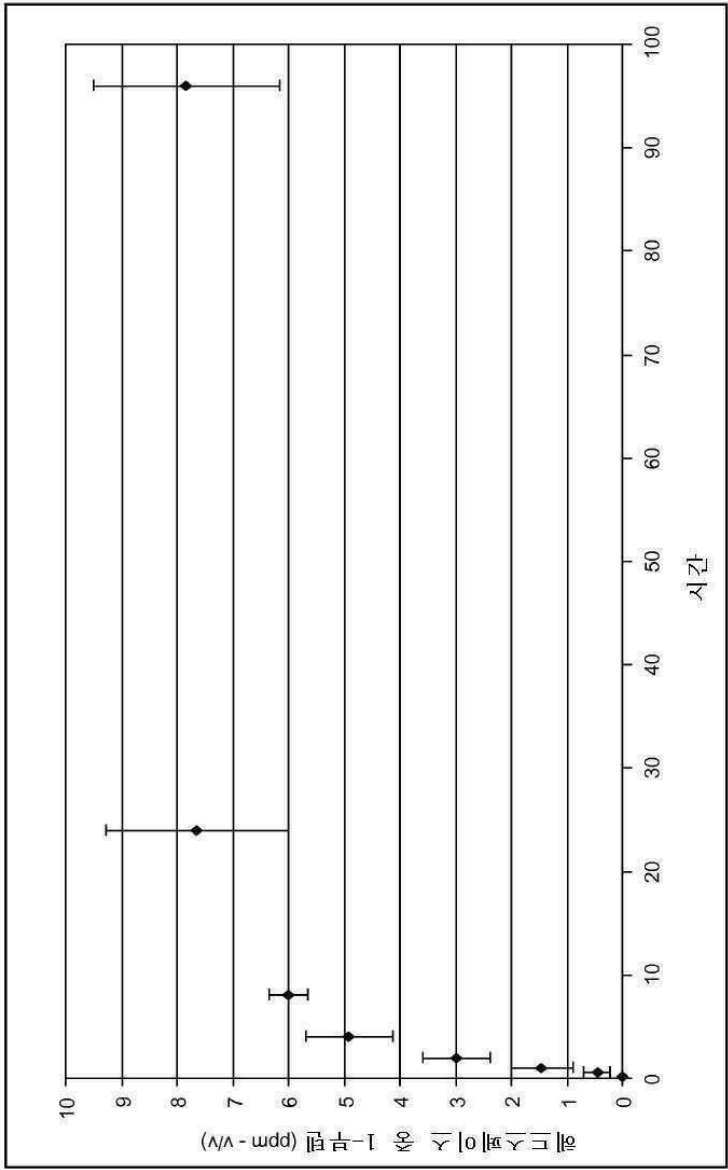
[0266] i. 인쇄는 그라비어 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 또는 잉크젯 인쇄이고;

[0267] j. 경화된 사이클로텍스트린 조성물은 감압 접착제를 포함하고;

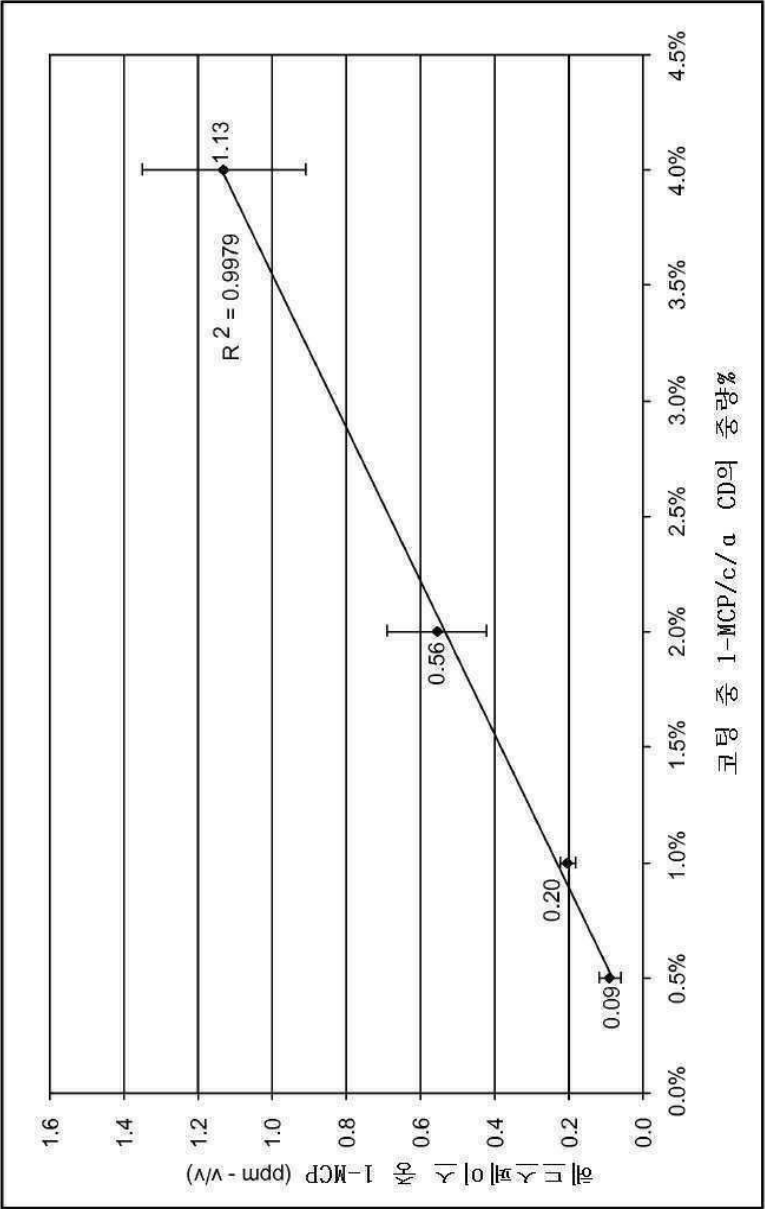
- [0268] k. 라이너는 사이클로텍스트린 조성물 위에 배치되고;
- [0269] l. 라이너는 조사 전에 배치되고;
- [0270] m. 라이너는 조사 후에 배치되고;
- [0271] n. 라이너는 건조제를 포함하고;
- [0272] o. 처리된 포장 재료는 처리된 용기이고;
- [0273] p. 방법은 처리된 포장 재료로부터 처리된 용기를 형성시킴을 추가로 포함하고;
- [0274] q. 방법은 처리된 포장 재료로부터 처리된 포장 삽입물을 형성시킴을 추가로 포함하고;
- [0275] r. 방법은 처리된 포장 재료로부터 처리된 라벨을 형성시킴을 추가로 포함하고;
- [0276] s. 방법은 처리된 라미네이트를 형성시킴을 추가로 포함하고;
- [0277] t. 방법은 처리된 라미네이트 용기를 형성시킴을 추가로 포함하고;
- [0278] u. 방법은 밀폐된 체적을 지니는 용기 내부에 밀폐된 체적과 접촉되는 경화된 사이클로텍스트린 조성물을 배치함 추가로 포함하고;
- [0279] v. 방법은 밀폐된 체적을 지니는 용기의 외부 상에 밀폐된 체적과 직접적으로 접촉되지 않는 경화된 사이클로텍스트린 조성물을 배치함을 추가로 포함하고;
- [0280] w. 방법은 용기 내부에 소정 품목의 농산물을 밀폐시킴을 추가로 포함한다.
- [0281] 상기에 본 발명의 구현예가 기재되어 있다. 명세서 및 특허청구범위에서, 본 발명의 구현예를 기재하는데 사용되는, 예를 들어, 조성물 내 성분의 양, 농도, 부피, 공정 온도, 공정 시간, 수율, 유량, 및 압력 등의 수치, 및 이들의 범위의 "대략적인" 변형은 예를 들어, 화합물, 조성물, 농축물 또는 사용 포물레이션을 제조하는데 이용되는 통상의 측정 및 취급 절차를 통해; 이러한 절차에서의 의도치 않은 오류를 통해; 방법을 수행하는데 사용되는 출발 재료 또는 성분의 제조, 공급원, 또는 순도에서의 차이를 통해; 그리고 기타 등등의 고려 사항을 통해 발생할 수 있는 수치적인 양에서의 변화를 의미한다. 용어 "대략적인"은 또한 특정 초기 농도 또는 혼합물로 포물레이션을 에이징되기 때문에 상이한 양, 및 특정 초기 농도 또는 혼합물로 포물레이션을 혼합하거나 가공하기 때문에 상이한 양을 포함한다. "대략적인"이란 용어에 의한 변형의 경우에 본원에 첨부된 특허청구범위에는 이러한 양에 대한 등가물이 포함된다. "선택적인" 또는 "선택적으로"는 후속적으로 기재되는 사건 또는 상황이 발생할 수 있지만, 필수적으로 발생하는 것은 아님을 의미하며, 이러한 설명에는 사건 또는 상황이 발생하는 경우와 그러한 사건 또는 상황이 발생하지 않는 경우가 포함된다. 본 발명은 적합하게는 어떠한 개시되거나 인용된 요소들을 포함하거나, 이들로 구성되거나, 이들로 필수적으로 구성될 수 있다. 따라서, 본원에 예시적으로 개시된 본 발명은 적합하게는 본원에 특별하게 개시되지 않은 어떠한 요소들의 부재 하에 실시될 수 있다. 단수형의 사용에는 통상 복수형이 포함되며, 적어도 복수형이 배제되지는 않는다.
- [0282] 명세서, 도면, 실시예 및 데이터에는 지금까지 개발되었던 본 발명의 상세한 설명이 제공된다. 그러나, 본 발명은 본 발명의 사상 또는 의도된 범위로부터 벗어남 없이 다른 구현예의 형태를 지닐 수 있다. 따라서, 본 발명은 첨부된 특허청구범위에 속한다.

도면

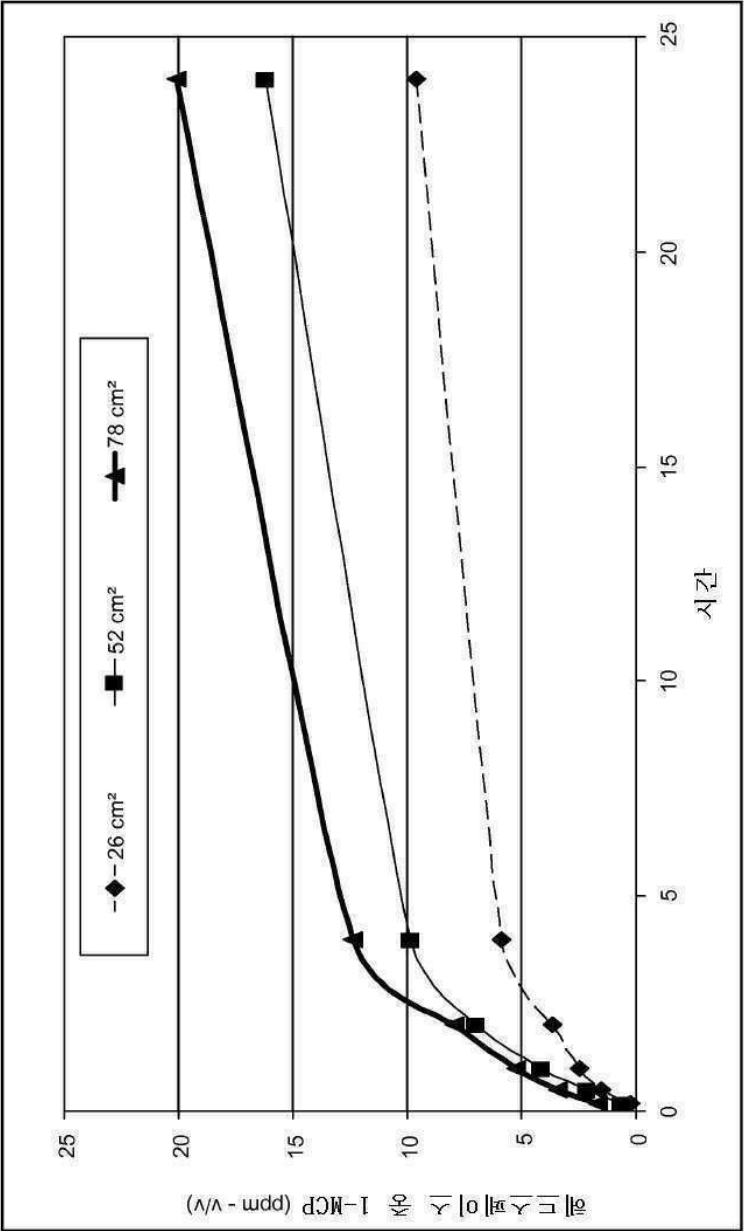
도면1



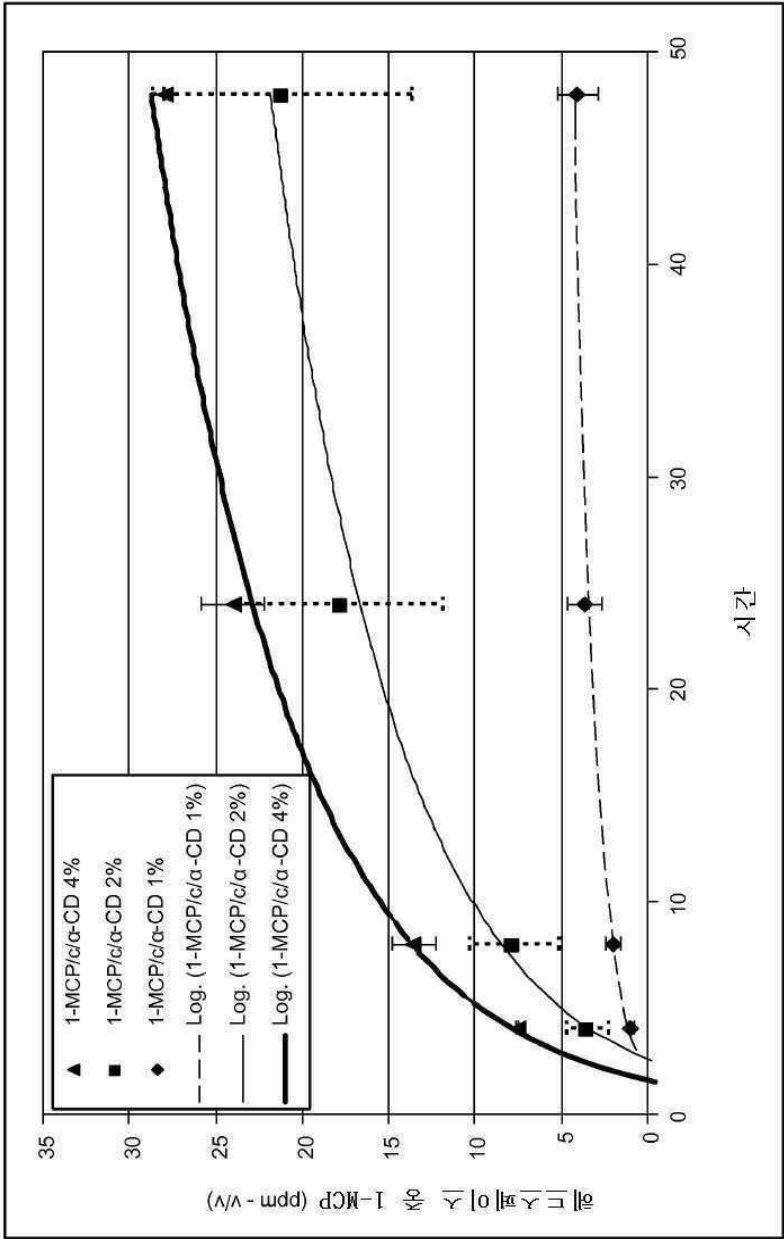
도면2



도면3



도면4



도면5

