



등록특허 10-2341730



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월21일
(11) 등록번호 10-2341730
(24) 등록일자 2021년12월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A01N 25/18 (2006.01) *A01N 3/00* (2006.01)
A23B 4/20 (2017.01) *A23B 7/154* (2017.01)
A23L 3/3463 (2017.01) *B29C 41/00* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
A01N 25/18 (2013.01)
A01N 3/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7003040
- (22) 출원일자(국제) 2014년07월11일
심사청구일자 2019년07월01일
- (85) 번역문제출일자 2016년02월03일
- (65) 공개번호 10-2016-0030540
- (43) 공개일자 2016년03월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/046312
- (87) 국제공개번호 WO 2015/006671
국제공개일자 2015년01월15일
- (30) 우선권주장
61/845,025 2013년07월11일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
US04715390 A*
US06596298 B2*
WO2008089140 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 휘발성 화합물을 위한 습도 활성화 제제

(57) 요 약

본 발명은 육류, 식물 또는 식물 일부 또는 유제품에 유해한 병원체에 대한 휘발성 항미생물 화합물의 제어 방출 제제에 관한 것이다. 중기 형태의 휘발성 성분의 제어 방출이 높은 상대 습도에 의해 촉발되는, 코팅 또는 필름 형태의 전달 시스템이 제공된다. 휘발성 성분은, 예를 들어 저분자량 알콜 및/또는 알데히드, 1-메틸시클로프로펜 및/또는 다른 휘발성 살진균제를 포함하는 휘발성 항미생물 액체를 포함할 수 있다.

(52) CPC특허분류

A23B 4/20 (2021.05)

A23B 7/154 (2021.05)

A23L 3/3463 (2021.01)

B29C 41/003 (2013.01)

B65B 55/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 결합제 성분; 및
- (b) 결합제 성분에 분산된 휘발성 성분을 포함하고,

휘발성 성분은 40°C 내지 300°C의 비점을 갖으며,

휘발성 성분은 실온에서 30% 미만의 상대 습도에서는 방출되지 않지만 60% 내지 100%의 상대 습도에서는 방출되고,

결합제 성분은 폴리비닐 알콜을 포함하며,

휘발성 성분은 캡슐화제를 포함하지 않는 것인, 코팅 또는 필름 형태의 습도 활성화 물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 결합제 성분이 셀룰로스, 전분, 검 또는 폴리에틸렌 글리콜을 포함하지 않는 것인 물질.

청구항 3

제1항에 있어서, 휘발성 성분이 항미생물 화합물을 포함하는 것인 물질.

청구항 4

제1항에 있어서, 휘발성 성분이 휘발성 오일을 포함하는 것인 물질.

청구항 5

제1항에 있어서, 휘발성 성분이 휘발성 화합물을 포함하는 것인 물질.

청구항 6

제1항에 있어서, 휘발성 성분이 실온에서 30% 미만의 상대 습도에서는 방출되지 않지만 75% 내지 100%의 상대 습도에서는 방출되는 것인 물질.

청구항 7

제1항에 있어서, 휘발성 성분은 100°C 내지 300°C의 비점을 갖는 것인 물질.

청구항 8

제7항에 있어서, 휘발성 화합물은 구아이아콜(guaiacol)을 포함하는 것인 물질.

청구항 9

제1항에 있어서, 휘발성 성분은 병원체에 대해 효과적인 항미생물 화합물을 포함하고,

여기서 병원체는 아킬레아(Achillea) 종, 아모뭄(Amomum) 종, 아스테라세아에(Asteraceae) 종, 보라고(Borago) 종, 브라시카(Brassica) 종, 불네시아(Bulnesia) 종, 칼라무스(Calamus) 종, 카멜리아(Camellia) 종, 카낭가(Cananga) 종, 캡시쿰(Capsicum) 종, 카시아(Cassia) 종, 세드루스(Cedrus) 종, 카마에시파리스(Chamaecyparis) 종, 크리소포곤(Chrysopogon) 종, 신나모뮴(Cinnamomum) 종, 시트러스(Citrus) 종, 코리안드룸(Coriandrum) 종, 쿠프레수스(Cupressus) 종, 쿠르쿠마(Curcuma) 종, 심보포곤(Cymbopogon) 종, 디안투스(Dianthus) 종, 딥테로카르푸스(Dipterocarpus) 종, 엘레타리아(Elettaria) 종, 유칼립투스(Eucalyptus) 종, 포르니쿨룸(Forniculum) 종, 가울테리아(Gaultheria) 종, 제라늄(Geranium) 종, 글리시네(Glycine) 종, 고시피움(Gossypium) 종, 이리스(Iris) 종, 자스미네아르(Jasminear) 종, 주니페루스(Juniperus) 종, 라반둘라(Lavandula) 종, 리눔(Linum) 종, 립피아(Lippia) 종, 리트세아(Litsea) 종, 멜랄레우카(Melaleuca) 종, 멘타(Mentha) 종, 미리스티카(Myristica) 종, 오시뭄(Ocimum) 종, 오르노테라(Ornothera) 종, 오리가눔(Origanum)

종, 피멘타(*Pimenta*) 종, 펌피넬라(*Pimpinella*) 종, 피누스(*Pinus*) 종, 피페르(*Piper*) 종, 포고스테몬(*Pogostemon*) 종, 리시누스(*Ricinus*) 종, 로사(*Rosa*) 종, 로스마리누스(*Rosmarinus*) 종, 살비아(*Salvia*) 종, 산탈룸(*Santalum*) 종, 사사프拉斯(*Sassafras*) 종, 세칼레(*Secale*) 종, 세사뭄(*Sesamum*) 종, 심몬드시아(*Simmondsia*) 종, 시링가(*Syringa*) 종, 시지기움(*Syzygium*) 종, 투자(*Thuja*) 종, 티무스(*Thymus*) 종, 트리고넬라(*Trigonella*) 종, 바닐라(*Vanilla*) 종, 제아(*Zea*) 종, 진지베르(*Zingiber*) 종 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 물질.

청구항 10

- (a) 휘발성 성분을 결합제 성분의 수성 용액 또는 분산액에 분산시켜 혼합물을 제공하고;
- (b) 혼합물을 포장 물질 상에 캐스팅하고;
- (c) 혼합물을 응고시켜 포장 물질 상에 코팅을 형성하는 것

을 포함하는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 물질을 제조하는 방법.

청구항 11

- (a) 휘발성 성분을 결합제 성분의 수성 용액 또는 분산액에 분산시켜 혼합물을 제공하고;
- (b) 혼합물을 고체 기재 상에 캐스팅하고;
- (c) 혼합물을 응고시켜 고체 기재 상에 코팅을 형성하는 것

을 포함하는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 물질을 제조하는 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 응고 단계가 기체 스트림을 사용하여 건조시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 기체 스트림은 20°C 내지 120°C의 온도에서 적용되는 것인 방법.

청구항 14

- (a) 휘발성 성분을 결합제 성분의 수성 용액 또는 분산액에 분산시켜 혼합물을 제공하고;
- (b) 혼합물을 고체 기재 상에 캐스팅하고;
- (c) 혼합물을 응고시켜 고체 기재 상에 코팅을 형성하고;
- (d) 코팅을 고체 기재로부터 박리하여 필름 또는 시트를 형성하는 것

을 포함하는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 물질을 제조하는 방법.

청구항 15

제10항, 제11항 또는 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합물이 90 cPs 초과의 점도를 갖는 것인 방법.

청구항 16

제10항, 제11항 또는 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합물이 500 cPs 초과의 점도를 갖는 것인 방법.

청구항 17

제10항, 제11항 또는 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합물이 500 내지 50,000 센티포아즈의 점도를 갖는 것인 방법.

청구항 18

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 포장 물질 상의 코팅 형태인 물질.

청구항 19

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 포장 물질 내에, 위에, 아래에, 또는 그에 인접하게 삽입되는 시트 형태인 물질.

청구항 20

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 포장 물질 상에 접착되는 라벨 형태인 물질.

청구항 21

- (a) 식물 또는 식물 일부를 포장 내에 삽입하고;
- (b) 코팅된 기재, 필름, 시트 또는 라벨을 포장 내에, 위에, 아래에, 또는 그에 인접하게 삽입하고;
- (c) 포장을 밀봉 또는 밀폐하여, 물질을 식물 또는 식물 일부에 의해 형성된 상대 습도에 노출시키는 것을 포함하는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 물질을 적용하는 방법.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

[0001] 휘발성 항미생물 오일을 헤드스페이스 (예컨대 슈-박스 내의 것)에 전달하기 위한 기존의 상업적 접근법은 전형적으로 (휘발성 오일의 분위기에 침지 또는 노출시킴으로써) 휘발성 오일로 충전되고 사용 전에 기밀 포장 내에 저장되는 흡수 패드, 티슈 또는 필름을 수반한다. 이러한 접근법의 하나의 주요한 단점은, 방출 속도가 거의 제어되지 않기 때문에, 패드/티슈/필름이 그의 기밀 포장으로부터 꺼내어지는 즉시, 휘발성 오일이 헤드스페이스 내로 방출되는 것이 요망되기 전에, 다량의/모든 휘발성 오일이 순실될 수 있다는 점이다. 예를 들어, 새로 수확된 베리를 포장하기 위한 공급망에서의 사용을 위해, 기밀 포장으로부터 꺼내진 후의 물질은 주위 조건에 노출될 수 있고, 이어서 수시간 동안 강제 공기 냉각에 노출될 수 있는데, 그 시간 동안에 휘발성 오일이 상당한 정도로 방출되지 않을 것이 요망된다.

[0002] 대안적인 접근법은 용해된 휘발성 오일 및 소수성 결합제를 함유하는 용매로부터 코팅을 캐스팅하는 것을 수반 할 수 있다. 이러한 접근법의 하나의 주요한 단점은 건조 공정 동안에 및 저장 동안에 대부분의 휘발성 오일이 전형적으로 코팅으로부터 빠져나간다는 것이다.

[0003] 추가의 접근법은 베타-시클로덱스트린 (베타-CD)을 사용하여 휘발성 오일을 코팅 내에 캡슐화하는 것을 수반한다. 베타-CD의 하나의 주요한 단점은 이것이 통상적인 캐스팅 용매 (물을 포함함)에 대해 낮은 용해도를 갖고 전형적인 휘발성 오일의 분자량에 비해 높은 분자량 ($M_w = 1135$)을 갖는다는 것이다. 그의 높은 분자량 때문에, 휘발성 오일을 캡슐화하는 데 비교적 다량의 베타-CD를 사용할 필요가 있고, 그 결과 비용이 많이 들게 되고 코팅 내로 혼입된 휘발성 오일의 수준이 비교적 낮게 된다.

[0004] 따라서, 특히 농업 응용분야에서, 휘발성 화합물을 제어 방출하는 효과적인 물질을 개발할 필요가 여전히 있다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은 육류, 식물 또는 식물 일부 또는 유제품에 유해한 병원체에 대한 휘발성 항미생물 화합물의 제어 방출 제제에 관한 것이다. 증기 형태의 휘발성 성분의 제어 방출이 높은 상태 속도에 의해 촉발되는, 코팅 또는 필름 형태의 전달 시스템이 제공된다. 휘발성 성분은 예를 들어 저분자량 알콜 및/또는 알데하이드, 1-메틸시클

로프로펜 및/또는 다른 휘발성 살진균제를 포함하는 휘발성 항미생물 액체를 포함할 수 있다.

[0006] 한 측면에서, (a) 결합제 성분; 및 (b) 결합제 성분에 분산된 휘발성 성분을 포함하는 제어 방출 제제 또는 습도 활성화 물질이 제공된다.

[0007] 한 실시양태에서, 결합제 성분은 폴리비닐 알콜을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 결합제 성분은 셀룰로스, 전분, 겹 또는 폴리에틸렌 글리콜 (폴리에틸렌 옥시드)을 포함하지 않는다.

[0008] 한 실시양태에서, 휘발성 성분은 항미생물 화합물을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 항미생물 화합물은 휘발성 살진균제를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 휘발성 성분은 휘발성 오일을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 휘발성 오일은 아킬레아(*Achillea*) 종, 아모뭄(*Amomum*) 종, 아스테라세아에(*Asteraceae*) 종, 보라고(*Borago*) 종, 브라시카(*Brassica*) 종, 불네시아(*Bulnesia*) 종, 칼라무스(*Calamus*) 종, 카멜리아(*Camellia*) 종, 카낭가(*Cananga*) 종, 캡시쿰(*Capsicum*) 종, 카시아(*Cassia*) 종, 세드루스(*Cedrus*) 종, 카마에시파리스(*Chamaecyparis*) 종, 크리소포곤(*Chrysopogon*) 종, 신나모룸(*Cinnamomum*) 종, 시트러스(*Citrus*) 종, 코리안드룸(*Coriandrum*) 종, 쿠프레수스(*Cupressus*) 종, 쿠르쿠마(*Curcuma*) 종, 심보포곤(*Cymbopogon*) 종, 디안투스(*Dianthus*) 종, 딥테로카르푸스(*Dipterocarpus*) 종, 엘레타리아(*Elettaria*) 종, 유칼립투스(*Eucalyptus*) 종, 포르니쿨룸(*Forniculum*) 종, 가울테리아(*Gaultheria*) 종, 제라늄(*Geranium*) 종, 글리시네(*Glycine*) 종, 고시피움(*Gossypium*) 종, 이리스(*Iris*) 종, 자스미네아르(*Jasminear*) 종, 주니페루스(*Juniperus*) 종, 라반둘라(*Lavandula*) 종, 리눔(*Linum*) 종, 립피아(*Lippia*) 종, 리트세아(*Litsea*) 종, 멜랄레우카(*Melaleuca*) 종, 멘타(*Mentha*) 종, 미리스티카(*Myristica*) 종, 오시룸(*Ocimum*) 종, 오르노테라(*Ornothera*) 종, 오리가눔(*Origanum*) 종, 피멘타(*Pimenta*) 종, 펑피넬라(*Pimpinella*) 종, 피누스(*Pinus*) 종, 피페르(*Piper*) 종, 포고스테몬(*Pogostemon*) 종, 리시누스(*Ricinus*) 종, 로사(*Rosa*) 종, 로스마리누스(*Rosmarinus*) 종, 살비아(*Salvia*) 종, 산탈룸(*Santalum*) 종, 사사프拉斯(*Sassafras*) 종, 세칼레(*Secale*) 종, 세사룸(*Sesamum*) 종, 심몬드시아(*Simmondsia*) 종, 시링가(*Syringa*) 종, 시지기움(*Syzygium*) 종, 투자(*Thuja*) 종, 티무스(*Thymus*) 종, 트리고넬라(*Trigoneilla*) 종, 바닐라(*Vanilla*) 종, 제아(*Zea*) 종, 진지베르(*Zingiber*) 종 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 유기체로부터의 추출물을 포함한다.

[0009] 또 다른 실시양태에서, 휘발성 성분은 섭씨 0도 (0°C) 미만의 비점을 갖는 물질 (예를 들어 기체), 예를 들어 CO_2 , ClO_2 또는 SO_2 를 포함하지 않는다. 추가의 실시양태에서, 휘발성 성분은 ClO_2 또는 SO_2 를 포함하지 않는다.

또 다른 실시양태에서, 휘발성 성분은 40°C 내지 300°C의 비점을 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 휘발성 성분은 100°C 내지 300°C의 비점을 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 휘발성 성분은 휘발성 화합물 (기체)의 고체 또는 액체 전구체를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 휘발성 성분은 휘발성 화합물 또는 휘발성 화합물과 분자캡슐화제의 분자 복합체를 포함한다.

[0010] 한 실시양태에서, 항미생물 화합물은 아크레모니움(*Acremonium*) 종, 알부고(*Albugo*) 종, 알테르나리아(*Alternaria*) 종, 아스코키타(*Ascochyta*) 종, 아스페르길루스(*Aspergillus*) 종, 보트리오디플로디아(*Botryodiplodia*) 종, 보트리오스페리아(*Botryosphaeria*) 종, 보트리티스(*Botrytis*) 종, 비소크라미스(*Byssochlamys*) 종, 칸디다(*Candida*) 종, 세발로스포리움(*Cephalosporium*) 종, 세라토시스티스(*Ceratocystis*) 종, 세르코스포라(*Cercospora*) 종, 칼라라(*Chalara*) 종, 크라도스포리움(*Cladosporium*) 종, 콜레토트리쿰(*Colletotrichum*) 종, 크립토스포리옵시스(*Cryptosporiopsis*) 종, 실린드로카르폰(*Cylindrocarpon*) 종, 데바리오미세스(*Debaryomyces*) 종, 디아포르테(*Diaporthe*) 종, 디디멜라(*Didymella*) 종, 디플로디아(*Diplodia*) 종, 도티오렐라(*Dothiorella*) 종, 엘시노에(*Elsinoe*) 종, 푸사리움(*Fusarium*) 종, 제오트리쿰(*Geotrichum*) 종, 글레오스포리움(*Gloeosporium*) 종, 글로메렐라(*Glomerella*) 종, 엘민토스포리움(*Helminthosporium*) 종, 쿠스키아(*Khuskia*) 종, 라시오디플로디아(*Lasiodiplodia*) 종, 마크로보마(*Macrophoma*) 종, 마크로보미나(*Macrophomina*) 종, 미크로도키움(*Microdochium*) 종, 모닐리니아(*Monilinia*) 종, 모닐로케테스(*Monilochaethes*) 종, 무코르(*Mucor*) 종, 미코센트로스포라(*Mycocentrospora*) 종, 미코스페렐라(*Mycosphaerella*) 종, 넥트리아(*Nectria*) 종, 네오파브레아(*Neofabraea*) 종, 니그로스포라(*Nigrospora*) 종, 페니실리움(*Penicillium*) 종, 페로노비토라(*Peronophthora*) 종, 페로노스포라(*Peronospora*) 종, 페스탈로티옵시스(*Pestalotiopsis*) 종, 페지쿨라(*Pezicula*) 종, 파시디오피니스(*Phacidiopycnis*) 종, 포마(*Phoma*) 종, 포몹시스(*Phomopsis*) 종, 필로스티타(*Phyllosticta*) 종, 피톱토라(*Phytophthora*) 종, 폴리시탈룸(*Polyscytalum*) 종, 슈도세르코스포라(*Pseudocercospora*) 종, 파리쿨라리아(*Pyricularia*) 종, 피티움(*Pythium*) 종, 리족토니아(*Rhizoctonia*) 종, 리조푸스(*Rhizopus*) 종, 스크勒로티움(*Sclerotium*) 종, 스크勒로티니아(*Sclerotinia*) 종, 셉토리아(*Septoria*) 종, 스판셀로마(*Sphaeloma*) 종, 스페롭시스(*Sphaeropsis*) 종, 스템필리움(*Stemphyllium*) 종, 스틸벨라

(*Stilbella*) 종, 티엘라비옵시스(*Thielaviopsis*) 종, 티로넥트리아(*Thyronectria*) 종, 트라키스페라(*Trachysphaera*) 종, 우로미세스(*Uromyces*) 종, 우스틸라고(*Ustilago*) 종, 벤투리아(*Venturia*) 종, 및 베르티실리움(*Verticillium*) 종으로 이루어진 군으로부터 선택된 병원체에 대해 효과를 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 병원체는 바실루스(*Bacillus*) 종, 캄필로박터(*Campylobacter*) 종, 클라비박터(*Clavibacter*) 종, 크로스트리디움(*Clostridium*) 종, 에루이니아(*Erwinia*) 종, 에스케리키아(*Escherichia*) 종, 락토바실루스(*Lactobacillus*) 종, 레우코노스톡(*Leuconostoc*) 종, 리스테리아(*Listeria*) 종, 판테아(*Pantoea*) 종, 펙토박테리움(*Pectobacterium*) 종, 슈도모나스(*Pseudomonas*) 종, 랄스토니아(*Ralstonia*) 종, 살모넬라(*Salmonella*) 종, 시겔라(*Shigella*) 종, 스타빌로코쿠스(*Staphylococcus*) 종, 비브리오(*Vibrio*) 종, 크산토모나스(*Xanthomonas*) 종 및 이에르시니아(*Yersinia*) 종으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시양태에서, 병원체는 크립토스포리디움(*Cryptosporidium*) 종 및 지아르디아(*Giardia*) 종으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

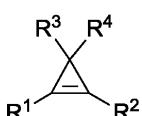
[0011] 또 다른 실시양태에서, 포장 물질은 육류, 식물, 식물 일부 및/또는 유제품을 위해 사용된다. 추가의 실시양태에서, 식물 또는 식물 일부는 형질전환 식물 또는 형질전환 식물 일부를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 식물 또는 식물 일부는 보리, 녹나무, 카놀라, 피마자 오일 식물, 계피, 코코아, 커피, 옥수수, 목화, 아마, 포도나무, 대마, 흡, 황마, 메이즈, 겨자, 견과류, 귀리, 양귀비, 유채, 벼, 고무 식물, 호밀, 해바라기, 수수, 대두, 사탕수수, 차, 담배 및 밀로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시양태에서, 식물 또는 식물 일부는 과일, 채소, 종묘장, 잔디 및 관상용 경작물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 추가의 실시양태에서, 과일은 아몬드, 사과, 아보카도, 바나나, 베리 (딸기, 블루베리, 라스베리, 블랙베리, 커런트 및 다른 유형의 베리를 포함함), 카람볼라, 체리, 감귤 (오렌지, 레몬, 라임, 만다린, 자몽 및 다른 감귤을 포함함), 코코넛, 무화과, 포도, 구아바, 키위, 망고, 승도복숭아, 멜론 (칸탈루프, 머스크멜론, 수박 및 다른 멜론을 포함함), 올리브, 파파야, 패션푸르트, 복숭아, 배, 감, 파인애플, 자두 및 석류로 이루어진 군으로부터 선택된다. 추가의 실시양태에서, 채소는 아스파라거스, 비트 (사탕무 및 포더 비트(fodder beet)를 포함함), 콩, 브로콜리, 양배추, 당근, 카사바, 콜리플라워, 셀러리, 오이, 가지, 마늘, 젤킨(gherkin), 녹색잎 채소 (양상추, 케일, 시금치 및 다른 녹색잎 채소), 리크, 렌즈콩, 버섯, 양파, 완두콩, 고추 (단고추, 중고추 또는 매운 고추), 감자, 호박, 고구마, 스냅콩, 스쿼시, 토마토 및 순무로 이루어진 군으로부터 선택된다. 추가의 실시양태에서, 종묘장 식물 또는 꽃 또는 꽃의 일부는 장미, 카네이션, 제라늄, 거베라, 백합, 난초, 또는 다른 절화(cut-flower) 또는 관상용 꽃, 꽃 구근, 관목, 낙엽수 또는 침엽수로 이루어진 군으로부터 선택된다. 추가의 실시양태에서, 육류는 쇠고기, 들소, 닭, 사슴, 염소, 칠면조, 돼지, 양, 물고기, 갑각류, 연체동물, 또는 전염 육제품의 군으로부터 선택된다.

[0012] 또 다른 실시양태에서, 휘발성 화합물은 하기 화학식의 시클로프로펜 화합물을 포함한다.



[0013] 상기 식에서, R은 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로알킬, 시클로알킬알킬, 폐닐 또는 나프틸 기이고; 여기서 치환기는 독립적으로 할로겐, 알콕시, 또는 치환 또는 비치환된 폐녹시이다.

[0014] 추가의 실시양태에서, R은 C₁₋₈ 알킬이다. 또 다른 실시양태에서, R은 메틸이다. 또 다른 실시양태에서, 휘발성 화합물은 하기 화학식의 시클로프로펜 화합물을 포함한다.



[0015] 상기 식에서, R¹은 치환 또는 비치환된 C_{1-C4} 알킬, C_{1-C4} 알케닐, C_{1-C4} 알키닐, C_{1-C4} 시클로알킬, 시클로알킬알킬, 폐닐 또는 나프틸 기이고; R², R³ 및 R⁴는 수소이다.

[0016] 또 다른 실시양태에서, 휘발성 화합물은 1-메틸시클로프로펜 (1-MCP)을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 포장 물질은 0.01% 내지 30%; 0.1% 내지 10%; 0.3% 내지 3%; 또는 10% 내지 25%의 1-MCP를 포함한다.

[0017] 또 다른 실시양태에서, 분자 캡슐화제는 알파-시클로렉스트린, 베타-시클로렉스트린, 감마-시클로렉스트린 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시양태에서, 분자 캡슐화제는 알파-시클로렉스트린 또는 베타-시클로렉스트린을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 분자 캡슐화제는 베타-시클로렉스트린을 포함한

다. 또 다른 실시양태에서, 휘발성 성분은 실온에서, 30% 미만의 상대 습도에서는 다섯(5) 시간의 기간 후에도 실질적으로 방출되지 않지만 60% 내지 100%; 75% 내지 100%; 또는 80% 내지 90%의 상대 습도에서는 방출된다.

[0020] 또 다른 측면에서, 제어 방출 물질의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은 (a) 휘발성 성분을 결합제 성분의 수성 용액 또는 분산액에 분산시켜 혼합물을 형성하고; (b) 혼합물을 포장 물질 상에 캐스팅하는 것을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 혼합물을 기재 상에 캐스팅하여, 포장 물질 내에, 위에, 아래에, 또는 그에 인접하게 삽입될 수 있는 코팅된 시트를 제공할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 코팅된 시트로부터 코팅을 박리함으로써, 포장 물질 내에, 위에, 아래에 또는 인접하게 삽입될 수 있는 필름을 제공할 수 있다.

[0021] 한 실시양태에서, 방사선은 사용되지 않는다. 또 다른 실시양태에서, 결합제 성분은 폴리비닐 알콜을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 결합제 성분은 셀룰로스, 전분, 겉, 폴리에틸렌 옥시드 또는 폴리에틸렌 글리콜을 포함하지 않는다.

[0022] 한 실시양태에서, 휘발성 성분은 항미생물 화합물을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 항미생물 화합물은 휘발성 살진균제를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 휘발성 성분은 휘발성 오일을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 휘발성 오일은 아킬레아 종, 아모쿰 종, 아스테라세아에 종, 보라고 종, 브라시카 종, 불네시아 종, 칼라무스 종, 카멜리아 종, 카낭가 종, 캡시쿰 종, 카시아 종, 세드루스 종, 카마에시파리스 종, 크리소포곤 종, 신나모룸 종, 시트리스 종, 코리안드룸 종, 쿠프레수스 종, 쿠르쿠마 종, 심보포곤 종, 디안투스 종, 딥테로카르푸스 종, 엘레타리아 종, 유칼립투스 종, 포르니큘룸 종, 가울테리아 종, 제라늄 종, 클리시네 종, 고시피움 종, 이리스 종, 자스미네아르 종, 주니페루스 종, 라반둘라 종, 리눔 종, 립피아 종, 리트세아 종, 멜랄레우카 종, 멘타 종, 미리스티카 종, 오시룸 종, 오르노테라 종, 오리가눔 종, 피멘타 종, 펌피넬라 종, 피누스 종, 피페르 종, 포고스테몬 종, 리시누스 종, 로사 종, 로스마리누스 종, 살비아 종, 산탈룸 종, 사사프라스 종, 세칼레종, 세사풀 종, 심몬드시아 종, 시렁가 종, 시지기움 종, 투자 종, 티무스 종, 트리고넬라 종, 바닐라 종, 제아종, 진지베르 종 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 유기체로부터의 추출물을 포함한다.

[0023] 또 다른 실시양태에서, 휘발성 성분은 섭씨 0도 (0°C) 미만의 비점을 갖는 물질 (예를 들어 기체), 예를 들어 CO_2 , ClO_2 또는 SO_2 를 포함하지 않는다. 추가의 실시양태에서, 휘발성 성분은 ClO_2 또는 SO_2 를 포함하지 않는다.

또 다른 실시양태에서, 휘발성 성분은 40°C 내지 300°C 의 비점을 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 휘발성 성분은 100°C 내지 300°C 의 비점을 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 휘발성 성분은 휘발성 화합물 (기체)의 고체 또는 액체 전구체를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 휘발성 성분은 휘발성 화합물 또는 휘발성 화합물과 분자 캡슐화제의 분자 복합체를 포함한다.

[0024] 한 실시양태에서, 항미생물 화합물은 아크레모니움 종, 알부고 종, 알테르나리아 종, 아스코키타 종, 아스페르질루스 종, 보트리오디플로디아 종, 보트리오스페리아 종, 보트리티스 종, 비소크라미스 종, 칸디다 종, 세발로스포리움 종, 세라토시스터스 종, 세르코스포라 종, 칼라라 종, 크라도스포리움 종, 콜레토트리쿰 종, 크립토스포리옵시스 종, 실린드로카르폰 종, 데바리오미체스 종, 디아포르테 종, 디디멜라 종, 디플로디아 종, 도티오렐라 종, 엘시노에 종, 푸사리움 종, 제오토리쿰 종, 글레오스포리움 종, 글로메렐라 종, 엘민토스포리움 종, 쿠스키아 종, 라시오디플로디아 종, 마크로보마 종, 마크로보미나 종, 미크로도키움 종, 모닐리니아 종, 모닐로케테스 종, 무코르 종, 미코센트로스포라 종, 미코스페렐라 종, 넥트리아 종, 네오파브레아 종, 니그로스포라 종, 페니실리움 종, 페로노비토라 종, 페로노스포라 종, 페스탈로티옵시스 종, 페지쿨라 종, 파시디오피니스 종, 포마 종, 포몹시스 종, 필로스틱타 종, 피톱토라 종, 폴리시탈룸 종, 슈도세르코스포라 종, 피리쿨라리아 종, 피티움 종, 리족토니아 종, 리조푸스 종, 스크래로티움 종, 스크래로티니아 종, 셉토리아 종, 스파셀로마 종, 스페롭시스 종, 스템필리움 종, 스틸밸라 종, 티엘라비옵시스 종, 티로넥트리아 종, 트라키스페라 종, 우로미체스 종, 우스틸라고 종, 벤투리아 종 및 베르티실리움 종으로 이루어진 군으로부터 선택된 병원체에 대해 효과를 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 병원체는 바실루스 종, 캄필로박테르 종, 클라비박터 종, 크로스트리디움 종, 에루이니아 종, 에스케리키아 종, 락토바실루스 종, 레우코노스톡 종, 리스테리아 종, 판테아 종, 펙토박테리움 종, 슈도모나스 종, 랄스토니아 종, 살모넬라 종, 시겔라 종, 스타빌로코쿠스 종, 비브리오 종, 크산토모나스 종 및 이에르시니아 종으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시양태에서, 병원체는 크립토스포리디움 종 및 지아르디아 종으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0025] 또 다른 실시양태에서, 물질은 육류, 식물, 식물 일부 및/또는 유제품을 위해 사용된다. 추가의 실시양태에서, 식물 또는 식물 일부는 형질전환 식물 또는 형질전환 식물 일부를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 식물 또는 식물 일부는 보리, 녹나무, 카놀라, 피마자 오일 식물, 계피, 코코아, 커피, 옥수수, 목화, 아마, 포도나무, 대마, 흡, 황마, 메이즈, 겨자, 견과류, 귀리, 양귀비, 유채, 벼, 고무 식물, 호밀, 해바라기, 수수, 대두, 사탕

수수, 차, 담배 및 밀로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시양태에서, 식물 또는 식물 일부는 파일, 채소, 종묘장, 잔디 및 관상용 경작물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 추가의 실시양태에서, 파일은 아몬드, 사과, 아보카도, 바나나, 베리 (딸기, 블루베리, 라스베리, 블랙베리, 커런트 및 다른 유형의 베리를 포함함), 카람볼라, 체리, 감귤 (오렌지, 레몬, 라임, 만다린, 자몽 및 다른 감귤을 포함함), 코코넛, 무화과, 포도, 구아바, 키위, 망고, 승도복숭아, 멜론 (칸탈루프, 머스크멜론, 수박 및 다른 멜론을 포함함), 올리브, 파파야, 패션푸르트, 복숭아, 배, 감, 파인애플, 자두 및 석류로 이루어진 군으로부터 선택된다. 추가의 실시양태에서, 채소는 아스파라거스, 비트 (사탕무 및 포더 비트를 포함함), 콩, 브로콜리, 양배추, 당근, 카사바, 콜리플라워, 셀러리, 오이, 가지, 마늘, 저킨, 녹색잎 채소 (양상추, 케일, 시금치 및 다른 녹색잎 채소), 리크, 렌즈콩, 버섯, 양파, 완두콩, 고추 (단고추, 종고추 또는 매운 고추), 감자, 호박, 고구마, 스냅콩, 스쿼시, 토마토 및 순무로 이루어진 군으로부터 선택된다. 추가의 실시양태에서, 종묘장 식물 또는 꽃 또는 꽃의 일부는 장미, 카네이션, 제라늄, 거베라, 백합, 난초, 또는 다른 절화 또는 관상용 꽃, 꽃 구근, 관목, 낙엽수 또는 침엽수로 이루어진 군으로부터 선택된다. 추가의 실시양태에서, 육류는 쇠고기, 들소, 닭, 사슴, 염소, 칠면조, 돼지, 양, 물고기, 갑각류, 연체동물, 또는 견염 육제품으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0026]

또 다른 실시양태에서, 휘발성 화합물은 하기 화학식의 시클로프로펜 화합물을 포함한다.

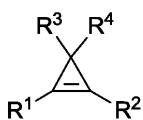


[0027]

상기 식에서, R은 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로알킬, 시클로알킬알킬, 페닐 또는 나프틸 기이고; 여기서 치환기는 독립적으로 할로겐, 알콕시, 또는 치환 또는 비치환된 페녹시이다.

[0029]

추가의 실시양태에서, R은 C₁₋₈ 알킬이다. 또 다른 실시양태에서, R은 메틸이다. 또 다른 실시양태에서, 휘발성 화합물은 하기 화학식의 시클로프로펜 화합물을 포함한다:



[0030]

상기 식에서, R¹은 치환 또는 비치환된 C_{1-C₄} 알킬, C_{1-C₄} 알케닐, C_{1-C₄} 알키닐, C_{1-C₄} 시클로알킬, 시클로알킬알킬, 페닐 또는 나프틸 기이고; R², R³ 및 R⁴는 수소이다.

[0032]

또 다른 실시양태에서, 휘발성 화합물은 1-메틸시클로프로펜 (1-MCP)을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 포장물질은 0.1% 내지 10%; 0.3% 내지 3%; 또는 0.01% 내지 1%의 1-MCP를 포함한다.

[0033]

또 다른 실시양태에서, 분자 캡슐화제는 알파-시클로덱스트린, 베타-시클로덱스트린, 감마-시클로덱스트린 또는 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시양태에서, 분자 캡슐화제는 알파-시클로덱스트린 또는 베타-시클로덱스트린을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 분자 캡슐화제는 베타-시클로덱스트린을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 휘발성 성분은 실온에서, 30% 미만의 상대 습도에서는 다섯(5) 시간 후에도 실질적으로 방출되지 않지만 60% 내지 100%; 75% 내지 100%; 또는 80% 내지 100%의 상대 습도에서는 방출된다.

[0034]

일부 실시양태에서, 혼합물은 100 cPs (센티포아즈) 초과; 또는 500 cPs 초과의 점도를 갖는다. 다른 실시양태에서, 혼합물은 100 내지 50,000 cPs; 250 내지 30,000 cPs; 500 내지 30,000 cPs; 또는 500 내지 50,000 cPs의 점도를 갖는다.

[0035]

또 다른 측면에서, 본원에 제공된 물질의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은 (a) 휘발성 성분을 결합제 성분의 수성 용액 또는 분산액에 분산시키고; (b) 혼합물을 고체 기재 상에 캐스팅하고; (c) 혼합물을 응고시켜 고체 기재 상에 코팅을 형성하는 것을 포함한다.

[0036]

한 실시양태에서, 방사선은 사용되지 않는다. 또 다른 실시양태에서, 응고 단계는 열을 사용하여 건조시키는 것을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 열을 10°C 내지 120°C; 15°C 내지 100°C; 또는 20°C 내지 110°C의 온도에서 적용한다. 또 다른 실시양태에서, 열을 40°C 내지 120°C; 60°C 내지 100°C; 또는 80°C 내지 110°C의 온도에서 적용한다.

[0037]

또 다른 실시양태에서, 응고 단계는 기체 스트림 (예를 들어 공기)을 사용하여 건조시키는 것을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 기체 스트림을 10°C 내지 120°C; 15°C 내지 100°C; 또는 20°C 내지 110°C의 온도에서 적용

한다. 또 다른 실시양태에서, 기체 스트림을 40°C 내지 120°C; 60°C 내지 100°C; 또는 80°C 내지 110°C의 온도에서 적용한다.

[0038] 일부 실시양태에서, 혼합물은 100 cPs (센티포아즈) 초과; 또는 500 cPs 초과의 점도를 갖는다. 다른 실시양태에서, 혼합물은 100 내지 50,000 cPs; 250 내지 30,000 cPs; 500 내지 30,000 cPs; 또는 500 내지 50,000 cPs의 점도를 갖는다.

[0039] 일부 실시양태에서, 혼합물은 90 cPs 초과; 100 cPs 초과; 250 cPs 초과; 또는 500 cPs 초과의 점도를 갖는다. 다른 실시양태에서, 혼합물은 50 내지 20,000 cPs; 90 내지 100 cPs; 또는 250 내지 1,000 cPs의 점도를 갖는다.

[0040] 또 다른 측면에서, 본원에 제공된 물질의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은 (a) 결합제를 포함하는 제1 액체를 제조하고; (b) 제1 액체를 휘발성 성분과 혼합하여 혼합물을 형성하고; (c) 혼합물을 고체 기재 상에 캐스팅하고; (d) 혼합물을 응고시켜 포장 물질을 형성하는 것을 포함한다.

[0041] 한 실시양태에서, 방사선은 사용되지 않는다. 또 다른 실시양태에서, 응고 단계는 열을 사용하여 건조시키는 것을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 열을 10°C 내지 120°C; 15°C 내지 100°C; 또는 20°C 내지 110°C의 온도에서 적용한다. 또 다른 실시양태에서, 열을 40°C 내지 120°C; 60°C 내지 100°C; 또는 80°C 내지 110°C의 온도에서 적용한다.

[0042] 또 다른 실시양태에서, 응고 단계는 기체 스트림 (예를 들어 공기)을 사용하여 건조시키는 것을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 기체 스트림을 10°C 내지 120°C; 15°C 내지 100°C; 또는 20°C 내지 110°C의 온도에서 적용한다. 또 다른 실시양태에서, 기체 스트림을 40°C 내지 120°C; 60°C 내지 100°C; 또는 80°C 내지 110°C의 온도에서 적용한다.

[0043] 일부 실시양태에서, 혼합물은 100 cPs (센티포아즈) 초과; 또는 500 cPs 초과의 점도를 갖는다. 다른 실시양태에서, 혼합물은 100 내지 50,000 cPs; 250 내지 30,000 cPs; 500 내지 30,000 cPs; 또는 500 내지 50,000 cPs의 점도를 갖는다.

[0044] 일부 실시양태에서, 혼합물은 90 cPs 초과; 100 cPs 초과; 250 cPs 초과; 또는 500 cPs 초과의 점도를 갖는다. 다른 실시양태에서, 혼합물은 50 내지 2,000 cPs; 90 내지 100 cPs; 또는 250 내지 1,000 cPs의 점도를 갖는다.

[0045] 또 다른 측면에서, 포장 물질 상의 코팅 형태인 물질이 제공된다. 또 다른 측면에서, 포장 물질 내에, 위에, 아래에, 또는 그에 인접하게 삽입되는 시트 형태인 물질이 제공된다. 또 다른 측면에서, 포장 물질 상에 접착되는 라벨 형태인 물질이 제공된다. 또 다른 측면에서, 본원에 제공된 물질의 적용 방법이 제공된다. 상기 방법은 (a) 새로운 생성물을 포장 내에 삽입하고; (b) 코팅된 기재, 필름, 시트 또는 라벨을 포장 내에, 위에, 아래에, 또는 그에 인접하게 삽입하고; (c) 포장을 밀봉 또는 밀폐하여, 물질을 새로운 생성물에 의해 형성된 높은 상대 습도에 노출시키는 것을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 본원에 제공된 제어 방출 제제/물질/전달 시스템은 필름 또는 코팅 내에 캡슐화된 휘발성 (액체) 성분을 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 필름 또는 코팅은 하기 이점을 갖는다: (1) 건조한 조건 또는 중간 정도의 상대 습도의 조건에서 (심지어는 가열될 때에도) 휘발성 (액체) 성분을 보유/캡슐화함; 및 (2) 높은 상대 습도 또는 수분에 노출시 (증기 형태의) 휘발성 (액체) 성분을 방출함.

[0047] 본원에 제공된 코팅 또는 필름 형태의 제어 방출 제제/물질/전달 시스템은 낮은/중간 정도의 상대 습도에서 유기 기체에 대한 우수한 장벽인 결합제를 사용하며, 그 결과 전형적인 주위 조건에서 휘발성 성분 (예를 들어 휘발성 오일)은 코팅 또는 필름으로부터 거의/전혀 확산되지 않게 된다. 과일, 채소, 관상용 꽃, 육류, 또는 치즈 포장 내의 높은 상대 습도 (전형적으로 90%+)는 휘발성 성분 (예를 들어 휘발성 오일)을 방출하는 촉발제로서 사용된다. 코팅 제제를 조절함으로써 높은 습도에서의 방출 속도를 조절할 수 있다.

[0048] 제공되는 실시양태는 낮은/중간 정도의 상대 습도에서 유기 기체에 대한 우수한 장벽인 결합제를 사용함으로써 건조 공정 동안에 휘발성 성분 (예를 들어 휘발성 오일)의 실질적인 손실을 회피한다는 이점을 제공한다. 한 실시양태에서, 건조 공정 동안에, 우선 외피 (또는 상피)가 코팅의 표면 상에 형성된다. 외피 (또는 상피)는 휘발성 성분 (예를 들어 휘발성 오일)을 투과하지 못하지만, 수증기를 투과할 수 있다. 따라서 잔류 물은 코팅

으로부터 증발하지만 휘발성 성분 (예를 들어 휘발성 오일)은 내부에 갇힌 채로 있다.

[0049]

휘발성 성분을 위한 적합한 화합물은 지방족 또는 방향족 화합물 및 그의 산, 알콜, 알데히드, 에스테르 및 케톤을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 화합물은 모노테르페노이드 또는 12개 이하의 탄소를 갖는 길이의 지방족 구조체이다. 추가의 실시양태에서, 화합물은 알릴 디슬피드, 알릴 슬피드, 아밀 신남산 알데히드, α -펠란드렌, 아밀 신남산 알데히드, 아밀 살리실레이트, 아네톨, 트랜스-아네톨, 아니스산 알데히드, p-아니스알데히드, 벤즈알데히드, 벤질 아세테이트, 벤질 알콜, 베르가모트, 비시클로게르마크렌, 보르네올, 보르닐 아세테이트, 2-부텐, α -부틸렌, D-카디넨, 칼라메넨, α -캄폴렌산 알데히드, 캄포르, X-카리오필렌, 카리오필렌 옥시드, 트랜스-카리오필렌, 카르바크롤, 카르베올, 4-카르보멘테놀, 카르본, 신네올, 1,4-신네올, 1,8-신네올, 신남알데히드, 헥실-신남알데히드, 트랜스-신남알데히드, 신남산 알콜, α -신남산 테르페넨, α -이소아밀-신남산, 신남일 알콜, 시트랄, 시트로산, 시트로넬라 및 오일, 시트로넬랄, 히드록시 시트로넬랄, 시트로넬롤, α -시트로넬롤, 시트로넬릴 아세테이트, 시트로넬릴 니트릴, 옥수수 글루텐 밀, 쿠마린, 쿠민알데히드, p-시멘, 데칸알, 트랜스-2-데센알, 데실 알데히드, 디에틸 프탈레이트, 디히드로아네톨, 디히드로카르베올, 디히드로카르본, 디히드로리날룰, 디히드로미르센, 디히드로미르세놀, 디히드로미르세닐 아세테이트, 디히드로테르페네올, 딜, 디메틸 살리실레이트, 시스-3,7-디메틸-1,6-옥타디엔-3일 아세테이트, 시스-3,7-디메틸-2,6-옥타디엔-1-올, 디메틸옥탄알, 디메틸옥탄올, 디메틸옥타닐 아세테이트, 디메틸 살리실레이트, 디메틸 티오펜, 디페닐 옥시드, 디프로필렌 글리콜, 도데칸알, 에스트라글, 에틸 바닐린, 유칼립톨, 유게놀, 유게닐 아세테이트, 파르네솔, 펜콜, 페르니올, 푸르푸랄, 갈락솔리드, 게라니올, 게라닐 아세테이트, 게라닐 니트릴, 글로불롤, 구아이아콜, 구르주넨, 헬리오토로핀, 헤르바네이트, 1-헥산올, 헥산알, 트랜스-2-헥센-1-알, α -후물렌, 과산화수소, 이오넨, 이소아밀 이소발레레이트, 이소부틸 퀴놀레인, 이소보르닐 아세테이트, 이소보르닐 메틸에테르, 이소부티르산 무수물, 이소유게놀, 이소론기풀렌, 이소사프롤, 이소티오시아네이트, 자스몬산, 라우릴 술페이트, 라반딘, 리모넨, 리날룰 옥시드, 리날룰, 리날릴 아세테이트, 론기풀렌, 말산, 멘테, 멘тан 히드로퍼옥시드, 멘톨, 멘틸 아세테이트, 멘토푸란, 멘톨, 멘تون, 메티오날, 메틸 아세테이트, 메틸 안트라닐레이트, 메틸 세드릴 케톤, 메틸 카비콜, 메틸 신나메이트, 메틸 시클로프로판, 메틸 유게놀, 메틸 헥실 에테르, 메틸 이오논, 메틸 자스모네이트, 1-메틸-4-이소프로필-1-시클로헥센-8-올, 메틸 살리실레이트, 3-메틸 티오프로피온알데히드, 무스콘, 무스크 크실롤, 미르센, 네랄, 네롤, 네릴 아세테이트, 노닐 알데히드, 트랜스- β -오시멘, 팔루스트롤, 페릴알데히드, 페티트그레인, α -펠란드렌, p-히드록시 페닐 부탄온, 페닐 에틸 알콜, 페닐 에틸 프로페오네이트, 페닐 에틸-2-메틸부티레이트, 시스-피난, 피탄 히드로퍼옥시드, 피나놀, 피네 에스테르, α -피넨, α -피넨 옥시드, β -피넨, 피페로날, 피페로닐 아세테이트, 피페로닐 알콜, 플리놀, 플리닐 아세테이트, 포타슘 소르베이트, 2-프로판올, 2-프로페닐 메틸 디슬피드, 1-프로포닐 메틸 디슬피드, 슈도이오논, 플레곤, 로디놀, 로디닐 아세테이트, 로살린, 로세마린산, 사프롤, 살리실알데히드, 산데놀, 염화나트륨, 소듐 라우릴 술페이트, 소톨론, 스파클레놀, 스피란톨, 테르페노이드, 테르페네올, α -테르페네올, 테르핀-4-올, α -테르페넨, λ -테르페넨, 테르페놀렌, 테르페닐 아세테이트, tert-부틸시클로헥실 아세테이트, 테트라하يد로리날룰, 테트라하يد로리날릴 아세테이트, 테트라하يد로미르세놀, α , β -투존, 티몰, 투르펜틴, 운데칸산, 10-운데센산, 바닐린 및 베르베논으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0050]

달리 언급이 없는 한, 명세서 및 청구범위를 포함하여, 본 출원에서 사용되는 하기 용어는 하기에서 주어지는 정의를 갖는다. 명세서 및 첨부된 청구범위에서 사용되는 바와 같은, 단수 형태 "하나의(a, an)" 및 "그(the)"는, 문맥상 달리 분명하게 기재되지 않은 한, 복수의 지시 대상을 포함한다는 것을 유념해야 한다. 표준 화학 용어의 정의를 문헌 [Carey and Sundberg, Advanced Organic Chemistry 4th Ed., Vols. A (2000) and B (2001), Plenum Press, New York, N.Y.]을 포함하는 참고 문헌에서 찾을 수 있다.

[0051]

본원에 사용된 바와 같은 용어 "조성물"은 조성물을 구성하는 물질의 혼합물뿐만 아니라 조성물의 물질로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물을 포함한다.

[0052]

본원에 제공된 실시양태는 본원에 열거된 하나 이상의 중합체(들)를 포함할 수 있다.

[0053]

본원에 사용된 바와 같은 용어 "습도 활성화"는 물질이 높은 습도에 노출될 때 휘발성 성분이 증기로서 방출됨을 지칭한다. 한 실시양태에서, 높은 습도는 75% 내지 100%의 상대 습도를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 높은 습도는 60% 내지 100%의 상대 습도를 포함한다.

[0054]

본원에 사용된 바와 같은 용어 "중합체"는 동일하거나 상이한 유형의 단량체의 중합에 의해 제조되는 중합체성 화합물을 지칭한다. 따라서 일반 용어 중합체는 (미량의 불순물이 중합체 구조 내로 혼입될 수 있음을 이해하고서, 단지 하나의 유형의 단량체로부터 제조되는 중합체를 지칭하는 데 사용되는) 용어 단독중합체 및 용어 혼

성중합체를 포함한다.

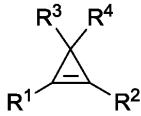
[0055] 본원에 사용된 바와 같은 용어 "관능화된 중합체"는, 공유결합에 의해 연결된, 하나 이상의 혜테로원자를 포함하는 화학적 기 (화학 치환기)를 포함하는 중합체를 지칭한다. 혜테로원자는 탄소 또는 수소가 아닌 원자로서 정의된다. 통상적인 혜테로원자는 산소, 질소, 황 및 인이다.

[0056] 본원에 사용된 바와 같은 용어 "관능기"는 하나 이상의 혜테로원자를 함유하는 화학 치환기를 지칭한다. 혜테로원자는 탄소 또는 수소가 아닌 원자로서 정의된다. 통상적인 혜테로원자는 산소, 질소, 황 및 인을 포함한다.

[0057] 본원에 사용된 바와 같은 용어 "부폐하기 쉬운 물질"은 상하거나 썩을 수 있는, 또는 시간이 경과함에 따라 그의 활성 성분 중 하나 이상의 활성이 감소하는 유기물을 지칭한다.

[0058] 용어 "포함하는(comprising, including)", "갖는(having)" 및 그의 파생어는 임의의 추가의 성분, 단계 또는 절차가 구체적으로 개시되든 개시되지 않든, 그의 존재를 배제하도록 의도되지는 않는다. 임의의 의심의 여지를 없애기 위해, 용어 "포함하는"의 사용을 통해 청구된 모든 조성물은, 달리 반대로 언급되지 않는 한, 임의의 추가의 첨가제, 보조제, 또는 화합물을, 중합체성이든 아니든, 포함할 수 있다. 이와 반대로, 용어 "본질적으로 이루어진"은, 작업에 필수적이지 않은 것을 제외하고, 임의의 다른 성분, 단계 또는 절차를, 임의의 선행하는 내용의 범주로부터 배제한다. 용어 "로 이루어진"은 구체적으로 묘사 또는 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 절차를 배제한다.

[0059] 본 발명의 실시는 하나 이상의 시클로프로펜 화합물을 사용하는 것을 수반할 수 있다. 본원에 사용된 바와 같은, 시클로프로펜 화합물은 하기 화학식을 갖는 임의의 화합물이다.



[0060]

[0061] 상기 식에서, 각각의 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 H 및 하기 화학식의 화학적 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0062] $-(L)_n-Z$

[0063] 상기 식에서, n은 0 내지 12의 정수이다. 각각의 L기는 2가 라디칼이다. 적합한 L기는, 예를 들어, H, B, C, N, O, P, S, Si 또는 그의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 원자를 함유하는 라디칼을 포함한다. L기 내의 원자는 단일 결합, 이중 결합, 삼중 결합 또는 그의 혼합물에 의해 서로 연결될 수 있다. 각각의 L기는 선형, 분지형, 시클릭 또는 그의 조합일 수 있다. 임의의 하나의 R기 (즉, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 임의의 하나)에서, 혜테로원자 (즉, H가 아니고 C도 아닌 원자)의 총 개수는 0 내지 6이다. 독립적으로, 임의의 하나의 R기에서, 비-수소 원자의 총 개수는 50 이하이다. 각각의 Z는 1가 라디칼이다. 각각의 Z는 수소, 할로, 시아노, 니트로, 니트로소, 아지도, 클로레이트, 브로메이트, 아이오데이트, 이소시아네이토, 이소시아나이도, 이소티오시아네이토, 펜타플루오로티오 및 화학적 기 G (여기서 G는 3- 내지 14-원 고리계임)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0064] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 기는 적합한 기로부터 독립적으로 선택된다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 하나 이상으로서 사용되기에 적합한 기 중에는, 예를 들어, 지방족 기, 지방족-옥시 기, 알킬포스포네이토 기, 시클로지방족 기, 시클로알킬술포닐 기, 시클로알킬아미노 기, 혜테로시클릭 기, 아릴 기, 혜테로아릴 기, 할로겐, 실릴 기, 다른 기 및 그의 혼합물 및 조합이 있다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 하나 이상으로서 사용되기에 적합한 기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0065] 적합한 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 기 중에는, 예를 들어, 지방족 기가 있다. 일부 적합한 지방족 기는, 예를 들어, 알킬, 알케닐 및 알키닐 기를 포함한다. 적합한 지방족 기는 선형, 분지형, 시클릭 또는 그의 조합일 수 있다. 독립적으로, 적합한 지방족 기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0066] 본원에 사용된 바와 같은 관심 화학적 기는, 관심 화학적 기의 하나 이상의 수소 원자가 치환기에 의해 대체된

경우에, "치환된"이라고 칭해진다.

[0067] 적합한 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 기 중에는 또한, 예를 들어, 개재된 옥시 기, 아미노 기, 카르보닐 기, 또는 술포닐 기를 통해 시클로프로펜 화합물에 연결된, 치환된 및 비치환된 헤테로시클릴 기가 있고; 이러한 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 기의 예는 헤테로시클릴옥시, 헤�테로시클릴카르보닐, 디헤테로시클릴아미노 및 디헤테로시클릴아미노술포닐이다.

[0068] 적합한 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 기 중에는 또한, 예를 들어, 개재된 옥시 기, 아미노 기, 카르보닐 기, 술포닐 기, 티오알킬 기, 또는 아미노술포닐 기를 통해 시클로프로펜 화합물에 연결된, 치환된 및 비치환된 헤�테로시클릭 기가 있고; 이러한 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 기의 예는 디헤테로아릴아미노, 헤테로아릴티오알킬 및 디헤테로아릴아미노술포닐이다.

[0069] 적합한 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 기 중에는 또한, 예를 들어, 수소, 플루오로, 클로로, 브로모, 아이오도, 시아노, 니트로, 니트로소, 아지도, 클로레이토, 브로메이토, 아이오레이토, 이소시아네이토, 이소시아나이도, 이소티오시아네이토, 펜타플루오로티오; 아세톡시, 카르보에톡시, 시아네이토, 니트레이토, 니트라이토, 퍼클로레이토, 알레닐, 부틸메르캅토, 디에틸포스포네이토, 디메틸페닐실릴, 이소퀴놀릴, 메르캅토, 나프틸, 페녹시, 페닐, 피페리디노, 피리딜, 퀴놀릴, 트리에틸실릴, 트리메틸실릴; 및 그의 치환된 유사체가 있다.

[0070] 본원에 사용된 바와 같은 화학적 기 G는 3-내지 14-원 고리계이다. 화학적 기 G로서 적합한 고리계는 치환 또는 비치환될 수 있고; 이들은 방향족 (예를 들어, 페닐 및 나프틸을 포함함) 또는 지방족 (불포화된 지방족, 부분 포화된 지방족, 또는 포화된 지방족을 포함함)일 수 있고; 이들은 카르보시클릭 또는 헤�테로시클릭일 수 있다. 헤�테로시클릭 G 기 중에서, 일부 적합한 헤�테로원자는, 예를 들어, 질소, 황, 산소 및 그의 조합이다. 화학적 기 G로서 적합한 고리계는 모노시클릭, 비시클릭, 트리시클릭, 폴리시클릭, 스피로, 또는 융합된 것일 수 있고; 비시클릭, 트리시클릭, 또는 융합된 적합한 화학적 기 G 고리계 중에서, 단일 화학적 기 G 내의 다양한 고리는 모두 동일한 유형일 수 있거나 둘 이상의 유형일 수 있다 (예를 들어, 방향족 고리는 지방족 고리와 융합될 수 있음).

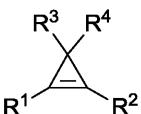
[0071] 한 실시양태에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 하나 이상은 수소 또는 ($C_{1-C_{10}}$) 알킬이다. 또 다른 실시양태에서, 각각의 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 수소 또는 (C_{1-C_8}) 알킬이다. 또 다른 실시양태에서, 각각의 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 수소 또는 (C_{1-C_4}) 알킬이다. 또 다른 실시양태에서, 각각의 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 수소 또는 메틸이다. 또 다른 실시양태에서, R^1 은 (C_{1-C_4}) 알킬이고 각각의 R^2 , R^3 및 R^4 는 수소이다. 또 다른 실시양태에서, R^1 은 메틸이고 각각의 R^2 , R^3 및 R^4 는 수소이고, 시클로프로펜 화합물은 본원에서는 1-메틸시클로프로펜 또는 "1-MCP"로서 공지된다.

[0072] 또 다른 실시양태에서, 시클로프로펜은 하기 화학식을 갖는다:



[0073] [0074] 상기 식에서, R은 치환 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로알킬, 시클로알킬알킬, 페닐 또는 나프틸 기이고; 여기서 치환기는 독립적으로 할로겐, 알콕시, 또는 치환 또는 비치환된 페녹시이다. 한 실시양태에서, R은 C_{1-8} 알킬이다. 또 다른 실시양태에서, R은 메틸이다.

[0075] 또 다른 실시양태에서, 시클로프로펜은 하기 화학식을 갖는다:



[0076] [0077] 상기 식에서, R^1 은 치환 또는 비치환된 C_{1-C_4} 알킬, C_{1-C_4} 알케닐, C_{1-C_4} 알키닐, C_{1-C_4} 시클로알킬, 시클로알킬알킬, 페닐 또는 나프틸 기이고; R^2 , R^3 및 R^4 는 수소이다. 또 다른 실시양태에서, 시클로프로펜은 1-메틸시클로

프로펜 (1-MCP)을 포함한다.

[0078] 본원에 사용된 바와 같은 표현 "트랜스진 백터"는, 삽입된 DNA 세그먼트인, 숙주 세포 내에서 mRNA로 전사되거나 RNA로서 복제되는 "트랜스진"을 함유하는 백터를 지칭한다. 표현 "트랜스진"은 RNA로 전환되는 삽입된 DNA 부분뿐만 아니라 RNA의 전사 또는 복제를 위해 필요한 백터 부분을 지칭한다. 트랜스진은 전형적으로 관심 유전자를 포함하지만 단백질을 만들 수 있는 오픈 리딩 프레임을 함유하는 폴리뉴클레오티드 서열을 반드시 포함할 필요는 없다.

[0079] 육류, 식물 또는 식물 일부, 또는 유제품을 본 발명의 실시에서 처리할 수 있다. 하나의 예는 전체 식물을 처리하는 것이고; 또 다른 예는 유용한 식물 일부를 수확하기 전에, 전체 식물이 흙에 심어져 있는 동안에 전체 식물을 처리하는 것이다.

[0080] 유용한 식물 일부를 제공하는 임의의 식물을 본 발명의 실시에서 처리할 수 있다. 예는 과일, 채소, 종묘장 경작물, 꽃 및 곡물을 제공하는 식물을 포함한다.

[0081] 본원에 사용된 바와 같은, 표현 "식물"은 쌍떡잎 식물 및 외떡잎 식물을 포함한다. 쌍떡잎 식물의 예는 담배, 아라비도시스(Arabidopsis), 대두, 토마토, 파파야, 카놀라, 해바라기, 목화, 알팔파, 감자, 포도나무, 나무콩, 완두콩, 브라시카(Brassica), 병아리콩, 사탕무, 유채, 수박, 멜론, 고추, 땅콩, 호박, 무, 시금치, 스쿼시, 브로콜리, 양배추, 당근, 콜리플라워, 셀러리, 배추, 오이, 가지 및 양상추를 포함한다. 외떡잎 식물의 예는 옥수수, 벼, 밀, 사탕수수, 보리, 호밀, 수수, 난초, 대나무, 바나나, 부들, 백합, 귀리, 양파, 기장 및 라이밀을 포함한다. 과일의 예는 사과, 아보카도, 바나나, 베리 (딸기, 블루베리, 라스베리, 블랙베리, 커런트 및 다른 유형의 베리를 포함함), 카람볼라, 체리, 감귤 (오렌지, 레몬, 라임, 만다린, 자몽 및 다른 감귤을 포함함), 코코넛, 무화과, 포도, 구아바, 키위, 망고, 승도복숭아, 멜론 (칸탈루프, 미스크멜론, 수박 및 다른 멜론을 포함함), 올리브, 파파야, 페션푸르트, 복숭아, 배, 감, 파인애플, 자두 및 석류를 포함한다. 채소의 예는 아스파라거스, 비트 (사탕무 및 포더 비트를 포함함), 콩, 브로콜리, 양배추, 당근, 카사바, 콜리플라워, 셀러리, 오이, 가지, 마늘, 저킨, 녹색잎 채소 (양상추, 케일, 시금치 및 다른 녹색잎 채소), 리크, 렌즈콩, 버섯, 양파, 완두콩, 고추 (단고추, 중고추 또는 매운 고추), 감자, 호박, 고구마, 스냅콩, 스쿼시, 토마토 및 순무를 포함한다. 종묘장 식물 또는 꽃 또는 꽃의 일부의 예는 장미, 카네이션, 제라늄, 거베라, 백합, 난초, 또는 다른 절화 또는 관상용 꽃, 꽃 구근, 관목, 낙엽수 또는 침엽수를 포함한다.

[0082] 제공되는 다양한 실시양태는 낮은/중간 정도의 상대 습도의 조건에서 유기 기체에 대한 우수한 장벽이지만 높은 상대 습도의 조건에서는 유기 기체에 대한 나쁜 장벽인 결합제에 휘발성 (액체) 성분이 분산되어 있는 분산액을 기재로 한다.

[0083] 한 실시양태에서, 휘발성 (액체) 성분은 항미생물 성질을 갖는 에센셜 오일/천연 오일/식물 추출물을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 본원에 제공된 필름/코팅은 곰팡이 또는 박테리아의 성장을 억제하도록 과일, 채소, 꽃, 또는 다른 식물 일부, 육류 또는 치즈를 위한 포장 내에 삽입될 수 있다. (이제부터 "휘발성 오일"이라고 지칭되는) 다양한 휘발성 에센셜 오일/천연 오일/식물 추출물은 곰팡이의 성장의 개시를 지연시키는 것으로 공지되어 있고, 포장 응용분야에서 현재 상업적으로 사용되고 있다.

[0084] 적합한 결합제는 수용성 또는 수-분산성 결합제, 예를 들어 폴리비닐 알콜 (PVOH)을 포함하고, 여기서 폴리비닐 알콜은 완전히 또는 부분적으로 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐페롤리돈, 폴리비닐페리딘, 폴리비닐 이미다졸, 폴리비닐카프로락탐, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 관능화된 셀룰로스, 예컨대 메톡시관능기, 또는 히드록시에틸 또는 히드록시프로필 관능기를 함유하는 셀룰로스, 폴리히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌-코-아크릴산 또는 그의 염, 폴리(메트)아크릴산 또는 그의 염, 폴리스티렌술폰산 또는 그의 염, 폴리에틸렌-코-비닐 알콜 (EVOH), 또는 겉, 예를 들어 아카시아 겉을 지칭한다. 이를 중합체와 다른 단량체성 단위체의 공중합체도 적합한 결합제일 수 있다.

[0085] 본원에 제공된 다양한 실시양태를 위해 적합한 결합제는 폴리비닐 알콜을 포함하는데, 왜냐하면 이것은 건조시 유기 기체에 대한 우수한 장벽이고 높은 상대 습도에 노출시 나쁜 장벽이기 때문이다. 한 실시양태에서, 폴리비닐 알콜은 55% 내지 100%; 또는 65% 내지 99%의 가수분해도로서 사용된다.

[0086] 본원에 제공된 다양한 실시양태를 위해 적합한 휘발성 오일은 (임의로 분산제의 도움을 받아) 결합제의 수성 용액에서 안정한 에멀젼을 형성할 수 있는 비-수용성 액체 물질을 포함한다.

[0087] 본원에 사용된 바와 같이, 유체는 유체의 중량을 기준으로 10 중량% 이하의 물을 함유하는 경우에, "비-수성"이

다. 본원에 사용된 바와 같은, 높은 점도를 갖는 액체는, 25°C에서 액체이고 25°C에서 0.01 sec⁻¹의 전단 속도에서 10 Pa*s (10 포이즈) 이상의 점도를 갖는 조성물이다.

[0088] 제공되는 용액은 약 100 내지 약 50,000 센티포아즈; 또는 500 내지 30,000 센티포아즈의 점도를 가질 수 있다. 바람직한 점도 미만에서는, 분산된 오일 액적은 건조 동안에 코팅의 표면으로 빠르게 이동하여, 건조 공정 동안에 대기 중으로 빠져나간다고 생각된다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, 코팅의 표면 상에 불투과성 외피를 빠르게 형성하기 위해, 코팅을 기체 스트립, 바람직하게는 공기 중에서 건조시킨다.

[0089] 본원에 제공된 다양한 실시양태는 포장 또는 팔레트 내에 삽입되는 시트 (코팅된 기재 또는 독립형 필름) 또는 라벨 형태, 또는 포장 물질의 내부 또는 외부 표면 상의 코팅 형태이다. 포장은 소형 소비자-크기 포장, 벌크 백, 상자, 또는 팔레트 텁일 수 있다.

[0090] 통상의 기술자라면 제공된 개시 내용을 근거로 하여 특정한 변화가 존재할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 목적을 위해 주어진 것이며, 본 발명의 범주 또는 청구범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0091] 실시예

[0092] 실시예 1

[0093] 폴리비닐 알콜 (모위올(Mowiol) 4-88, 가수분해도 88%) 25 그램을, 교반하고 약하게 가온하면서, 탈이온수 75 그램에 용해시켜, 용액 A1을 형성하고, 이를 주위 온도로 냉각되게 한다.

[0094] 소듐 도데실 술페이트 0.042 그램을 탈이온수 3.57 그램에 용해시키고, 1-헥산을 8.33 그램을 자석 교반기를 사용하여 빠르게 교반하면서 적가하여 에멀젼 B1을 형성한다. 백색 에멀젼 B1을 용액 A1에 첨가하고, 이어서 혼들어서, 약 983 cPs (전단 속도 = 2.31 s⁻¹)의 점도를 갖는 백색 혼합물 C1을 제조한다. [PVOH + 1-헥산올]의 총량 대비 1-헥산올의 양은 25 중량%이다.

[0095] 백색 혼합물 C1을 254 마이크로미터의 습윤 두께로 PET 기재 상에 캐스팅하고, 이어서 건조시켜 제제 D1을 제조한다.

[0096] <표 1>

제제 D1 (25% PVOH, 고점도)의 헤드스페이스 분석.				
제제 D1	건조 조건	바이알 내 %RH	필름 스트립의 면적 (cm ²)	20mL 헤드스페이스 내 ppm 1-헥산올
샘플 1-1 (비교예)	주위, 16 시간	주위*	16	0
		100%	15.3	2
샘플 1-2	공기 스트립 15 분, 이어서 주위 16 시간 냉각	주위*	14.3	0
		100%	15.4	592

*주위 %RH는 GC 샘플 제조시에 49%임

[0097]

[0098] PET 상의 건조된 [PVOH/1-헥산올/sds] 코팅을 약 15 mL의 스트립이 되게 절단하고, 이어서 코팅을 PET 스트립으로부터 박리하고, 임의의 캡슐화되지 않은 잔류 1-헥산올을 제거하기 위해, 박리된 코팅 스트립을 오븐에 80°C에서 15분 동안 넣어 둔다.

[0099] 이어서 코팅 스트립을 GC 헤드스페이스 바이알 (20 mL)에 넣는다. 일부 경우에 100% 상대 습도 (RH)의 분위기를 형성하기 위해, 바이알을 밀봉하기 전에 물 액적 (0.10 mL)을 (스트립과 접촉하지 않게 하면서) 바이알 바닥에 첨가한다. 이어서 바이알을 10시간 이상 동안 평형시킨 후에 헤드스페이스 내 1-헥산올의 농도의 분석을 위해 애질런트(Agilent) GC에 넣는다. 순수한 1-헥산올 (0.50 mL)을 함유하는 바이알을 참조용으로서 사용한다. 참조용 바이알은 (25°C에서 0.124 kPa의 공기압을 사용하여 계산시) 헤드스페이스 내 1224 ppm의 1-헥산올 포화 농도를 형성한 것으로 가정된다.

[0100] 제제 D1로부터 유래된, 바이알의 헤드스페이스 내에서 감지된 1-헥산올의 농도는 표 1에 제시되어 있다. 공기 스트림 중에서 건조되고 또한 100% 습도에 노출된 샘플은 상당한 양의 1-헥산올을 헤드스페이스 내에 방출한 것을 알 수 있다.

[0101] 실시예 2

[0102] 폴리비닐 알콜 (모위올 4-88, 가수분해도 88%) 15 그램을, 교반하고 약하게 가온하면서, 탈이온수 85 그램에 용해시키고, 용액 A2를 형성하고, 이를 주위 온도로 냉각되게 한다.

[0103] <표 2>

제제 D2 (15% PVOH, 저점도)의 헤드스페이스 분석.				
제제 D2	건조 조건	바이알 내 %RH	필름 스트립의 면적 (cm^2)	20mL 헤드스페이스 내 ppm 1-헥산올
샘플 2-1 (비교예)	주위, 16 시간	주위*	15.1	0
		100%	14.3	0
샘플 2-2 (비교예)	공기 스트림 15 분, 이어서 주위 16 시간 냉각	주위*	14.3	0
		100%	14.2	0

*주위 %RH는 GC 샘플 제조시에 49%임

[0104]

[0105] 소듐 도데실 슬레이트 0.025 그램을 탈이온수 2.14 그램에 용해시키고, 1-헥산올 5 그램을 자석 교반기를 사용하여 빠르게 교반하면서 적가하여 에멀젼 B2를 형성한다. 백색 에멀젼 B2를 용액 A2에 첨가하고, 이어서 혼들어서, 약 94 cPs (전단 속도 = 26.4 s^{-1})의 점도를 갖는 백색 혼합물 C2를 제조한다. [PVOH + 1-헥산올]의 총량 대비 1-헥산올의 양은 25 중량%이다.

[0106] 백색 혼합물 C2를 254 마이크로미터의 습윤 두께로 PET 기재 상에 캐스팅하고, 건조시켜 제제 D2를 제조한다.

[0107] 실시예 1에서와 유사한 헤드스페이스 분석을 수행하고, 제제 D2로부터 유래된, 바이알의 헤드스페이스 내에서 감지된 1-헥산올은 표 2에 제시되어 있다.

[0108] 실시예 1 및 2으로부터의 결과는, 1-헥산올을 PVOH 필름 내에 캡슐화하기 위해, 비교적 높은 점도의 코팅 용액과 공기 스트림 중에서의 건조의 조합이 필요하다는 것을 보여준다. 추가로, 1-헥산올은 주위 상대 습도에서는 방출되지 않지만 주위 온도 (20 내지 25°C)에서 약 100%의 또는 100%에 가까운 상대 습도에서 상당한 양이 방출된다.

[0109] 실시예 3

[0110] 코팅의 건조를 위해 실시예 1 및 2에서보다 더 강한 공기-스트림을 사용했다는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 유사한 방식으로, 혼합물 C3을 만들고 PET 기재 상에 캐스팅하여 제제 D3 [PVOH/1-헥산올/sds]을 제조한다. PET 상의 건조된 코팅을 약 7 cm^2 의 스트립이 되게 절단하고, 이어서 코팅을 각각의 스트립으로부터 박리하고, 임의의 캡슐화되지 않은 1-헥산올을 제거하기 위해, 오븐에 80°C에서 15분 동안 넣어 둔다. 이어서 박리된 코팅 스트립을 GC 헤드스페이스 바이알 내에 넣는다. GC 바이알 내 상대 습도를 제어하기 위해 GC 헤드스페이스 바이알은 다양한 포화된 염 용액 (약 0.15 mL)을 함유하는 소형 용기를 함유하였다. 20°C에서의 포화된 수성 염 용액에 의해 형성된 이론적 상대 습도는 표 3에 제시되어 있다. 다양한 상대 습도를 형성하는 데 사용되는 염은 하기와 같다: LiCl은 11% RH를 제공하고; MgCl₂는 33% RH를 제공하고; K₂CO₃는 43% RH를 제공하고; Mg(NO₃)₂는 54% RH를 제공하고; NaBr은 (25°C에서) 58% RH를 제공하고; KI는 (25°C에서) 69% RH를 제공하고; NaCl은 76% RH를 제공하고; K₂SO₄는 98% RH를 제공한다. 바이알을 20°C에서 13 내지 17 시간 동안 정치시키고, 이어서 헤드스페이스 내 1-헥산올의 농도를 애질런트 GC를 사용하여 분석한다. 혼합물 C3은 또한 약 983 cPs의 점도를 갖는다.

[0111]

<표 3>

제제 D3 (25% PVOH, 고점도)의 헤드스페이스 분석.			
건조 조건	GC 바이알 내 % RH (20°C)	필름 스트립의 면적 (cm^2)	13-17 시간 후의 20 mL 헤드스페이스 내 ppm 1- 헥산올
공기 스트림 15 분, 이어서 주위 16 시간 냉각	11%	6.9	11
	33%	6.79	59
	43%	7.13	395
	54%	6.9	587
	58% (25°C)	6.9	1055
	69% (25°C)	6.9	1143
	76%	6.9	1128
	98%	6.86	1062

[0112]

[0113] 순수한 1-헥산올 (0.50 mL)을 함유하는 바이알을 참조용으로서 사용한다. 참조용 바이알은 (25°C에서 0.124 kPa의 공기압을 사용하여 계산시) 헤드스페이스 내 1224 ppm의 1-헥산올 포화 농도를 형성한 것으로 가정된다. 제제 D3의 경우에 바이알의 헤드스페이스 내에서 발견된 1-헥산올의 농도는 표 3에 제시되어 있다.

[0114]

상기 결과는, 13 내지 17 시간 후에, 주위 온도 (20 내지 25°C)에서 GC 헤드스페이스 바이알 내 상태 습도의 증가 정도에 상응하게 더 많은 양의 1-헥산올이 방출되었음을 보여준다.

[0115]

실시예 4

[0116]

코팅의 건조를 위해 실시예 1 및 2에서보다 더 강한 공기-스트림을 사용했다는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 유사한 방식으로, 혼합물 C4를 만들고 PET 기재 상에 캐스팅하여 제제 D3 [PVOH/1-헥산올/sds]을 제조한다. PET 상의 건조된 코팅을 약 7 cm^2 의 스트립이 되게 절단하고, 이어서 코팅을 각각의 스트립으로부터 박리하고, 임의의 캡슐화되지 않은 1-헥산올을 제거하기 위해, 오븐에 80°C에서 15분 동안 넣어 둔다. 이어서 박리된 코팅 스트립을 GC 헤드스페이스 바이알 내에 넣는다. GC 헤드스페이스 바이알은, 이론적으로 바이알 내에 95% 상태 습도의 분위기를 형성하는 KNO_3 의 포화된 수성 용액 (약 1.5 mL)을 함유하는 소형 용기를 함유하였다. GC 바이알 내에 코팅 스트립을 밀봉한 후에 다양한 간격으로, 1-헥산올의 농도의 분석을 위해 헤드스페이스 샘플을 애질런트 GC에 주입한다.

[0117]

<표 4>

제제 D4 (25% PVOH, 고점도)의 헤드스페이스 분석.			
건조 조건	GC 바이알 밀봉 후에 경과된 시간 (hr)	필름 스트립의 면적 (cm^2)	20 mL 헤드스페이스 내 ppm 1-헥산올
공기 스트림 15 분, 이어서 주위 16 시간 냉각	0.15	6.49	54
	0.63	6.6	278
	1.18	6.75	650
	1.73	6.6	863
	2.25	6.79	961
	2.78	6.9	964
	3.33	6.9	1043
	4.43	6.75	1057
	8.82	7.05	1098

[0118]

[0119] 순수한 1-헥산올 (0.50 mL)을 함유하는 바이알을 참조용으로서 사용한다. 참조용 바이알은 (25°C에서 0.124 kPa의 공기압을 사용하여 계산시) 헤드스페이스 내 1224 ppm의 1-헥산올 포화 농도를 형성한 것으로 가정된다. 제제 D4의 경우에 바이알의 헤드스페이스 내에서 발견된 1-헥산올의 농도는 표 4에 제시되어 있다.

정되었다. 헤드스페이스 분석 결과는 표 4에 제시되어 있고, 이는 주위 온도 (20 내지 25°C)에서 95%의 상대 습도에서 박리된 코팅 스트립으로부터의 1-헥산올의 빠른 방출 속도를 보여준다. 혼합물 C4는 또한 약 983 cPs의 점도 (전단 속도 = 2.31 s^{-1})를 갖는다.

[0120] 실시예 5

[0121] 1-헥산올, 트랜스-2-헥센알 및 구아이아콜의 비교

[0122] 1-헥산올, 트랜스-2-헥센알, 또는 구아이아콜을 함유하는 PVOH 에멀젼의 제조: 폴리 비닐 알콜 (PVOH, 모위올 4-88) 35.0 g을 유리 비커에 첨가하고 이어서 여과된 탈이온(DI)수 65.0 g을 첨가한다. 혼합물을 60 내지 80°C로 가열하고 PVOH가 완전히 용해될 때까지 기계적 교반기를 사용하여 교반한다. 알루미늄 호일을 사용하여 비커를 덮어서, 가열 동안의 증발을 감소시키는데, 가열 전 및 PVOH의 용해 후에 비커를 칭량하고, 증발로 인해 손실된 임의의 물을 대체하기 위해 추가의 DI수를 첨가한다.

[0123] 소듐 도데실 술페이트 (SDS) 0.0583 g을 DI수 5.0 g에 첨가한다. 혼합물을 SDS가 용해될 때까지 자석 교반기 상에서 교반한다. SDS의 수용액에 1-헥산올, 트랜스-2-헥센알, 또는 구아이아콜 ("활성 물질") 11.667 g을 빠르게 교반하면서 적가하여, 백색 에멀젼 (물 중 70 중량%의 1-헥산올, 트랜스-2-헥센알, 또는 구아이아콜)을 형성한다. 이어서 생성된 에멀젼을 비커 내의 냉각된 PVOH 용액에 첨가하고 생성된 혼합물을 5분 동안 기계적으로 교반한다. 1-헥산올 및 트랜스-2-헥센알의 경우에, 생성된 균질한 백색 에멀젼을 약 수시간 동안 정치시켜 캐스팅 전 기포가 없어지게 한다. 구아이아콜의 경우에, 투명한 용액이 수득된다.

[0124] 에멀젼의 캐스팅: 가드코 미크롬 II 필름 9"(Gardco Microm II film 9") 캐스팅 블레이드를 갖는 엘코메터 (Elcometer) 4340 필름 적용기를 사용하여, [PVOH/1-헥산올/SDS/물] 에멀젼, [PVOH/트랜스-2-헥센알/SDS/물] 에멀젼, 또는 [PVOH/구아이아콜/SDS/물] 용액을 PET 시트 상에 캐스팅한다. 10 밀 (254 마이크로미터)의 습윤 두께를 사용한다. 캐스팅 직후에, 코팅의 평면에 대해 약 45°의 각도를 이루고 저속 및 차가운 바람으로 설정된 상업적인 모발 건조기를 사용하여 15분 동안 코팅을 건조시킨다. 이어서 코팅을 품-후드 내의 건조대에 밤새 방지한다.

[0125] <표 5>

GC 분석을 사용한 화합물의 정량화		
활성 화합물	% 혼입된 활성물질 (이론적 최대량에 비함)	혼입된 활성물질의 절대량 (중량%)
1-헥산올	75.0%	18.8%
트랜스-2-헥센알	71.9%	18.0%
구아이아콜	68.7%	17.2%

[0126]

[0127] 코팅 중 1-헥산올, 트랜스-2-헥센알 또는 구아이아콜의 양의 정량화: 약 6.8 cm²의 스트립을 코팅된 PET 시트의 중간부로부터 절단해 낸다. 코팅을 PET 지지체로부터 박리하고, 이어서 품-후드 내의 페트리-접시에 밤새 놓아 두어 임의의 캡슐화되지 않은 잔류 활성 물질이 증발되게 한다. 다음 날, 박리된 코팅을 20 ml GC 바이알 내로 정확하게 칭량한다. DI수 5.0 그램을 첨가하고, 즉시 바이알을 밀봉한다. 바이알의 내용물을 약하게 소용돌이 치게 하여 코팅이 물에 용해되게 하고, 헤드스페이스이 수성 상과 평형을 이루도록 10시간 이상이 경과하게 한다. 이어서 헤드스페이스 샘플을 GC 칼럼에 주입하기 위해 주사기를 사용하여 꺼낸다. 활성 물질의 정량화를, (평형을 위해 10시간 이상 동안 방치된 후의) GC 바이알 내 DI수에 용해된 공지된 농도의 활성 화합물을 갖는 샘플을 사용하여 형성한 "헤드스페이스 샘플의 GC 피크 면적" 대 "용액 중의 1-헥산올, 트랜스-2-헥센알, 또는 구아이아콜의 농도"의 보정 곡선과 비교함으로써 수행한다.

[0128] 결과는 표 5에 제시되어 있다. 1-헥산올, 트랜스-2-헥센알 및 구아이아콜의 혼입량은, 증발로 인한 손실이 없다는 가정 하에, 코팅 용액에 첨가된 양을 기준으로 최대 이론적 혼입량 (25 중량%의 활성 물질) 대비 백분율로서 제시되어 있고, 이러한 데이터를 통해, PVOH 기재의 스트립은 높은 수준의 혼입된 휘발성 액체를 함유한다는 것을 알 수 있다.

[0129]

<표 6>

트랜스-2-헥센알의 방출 동역학.	
스트립을 실온 / 95%RH의 GC 바이알 내로 삽입한 후에 경과된 시간 (hr)	헤드스페이스 내 트랜스-2-헥센알의 농도 (ppm)
0.17	350.60
0.70	589.45
1.25	1266.50
1.78	2036.63
2.33	3484.15
2.87	4541.25
3.42	6173.40
4.52	7357.28
17.77	6742.25

[0130]

[0131]

코팅으로부터 헤드스페이스로의 트랜스-2-헥센알 또는 구아이아콜의 방출의 분석: 약 13.6 cm³의 스트립을 코팅된 PET 시트의 중간부로부터 절단해 낸다. 코팅을 PET 지지체로부터 박리하고, 이어서 품-후드 내의 페트리-접시에 밤새 놓아 두어 임의의 캡슐화되지 않은 잔류 활성 물질이 증발되게 한다. 포화된 질산칼륨 (KNO_3) 용액 약 0.20 g 및 포화를 유지하기 위해 첨가된 여러 개의 고체 KNO_3 입자를 함유하는, 마개가 제거된 작은 플라스틱 초원심분리 바이알을 첨가함으로써, 스크류-온 격막-마개를 갖춘 20 mL GC 바이알을 95% 습도에서 제조한다. 바이알 내 습도를 평형시키기 위해 시간 (2시간 이상)이 경과되게 한 후에, 코팅 스트립을 GC 바이알에 첨가하고, 즉시 바이알을 밀봉한다. 활성 물질이 코팅으로부터 방출되는 데 요망되는 정도의 시간이 경과되게 한 후에, 헤드스페이스 샘플을 GC 칼럼에 주입하기 위해 주사기를 사용하여 꺼낸다. 샘플의 GC 피크 면적을, 순수한 트랜스-2-헥센알 또는 구아이아콜 0.5 mL를 함유하는 바이알을 사용하여 형성한, 헤드스페이스의 GC 피크 면적과 비교함으로써 헤드스페이스 내 농도를 결정한다. 실온에서의 이들 화합물의 공지된 증기압을 사용하여 이들 참조용 샘플에 대한 포화된 헤드스페이스 농도를 계산할 수 있다 (각각 8685 및 145 ppm (V/V)).

[0132]

트랜스-2-헥센알에 대한 결과는 표 6에 제시되어 있고, 구아이아콜에 대한 결과는 표 7에 제시되어 있다. 데이터를 통해, 트랜스-2-헥센알 및 구아이아콜을 함유하는 스트립은 95% 상대 습도에 노출시 활성 화합물을 빠르게 방출하여 GC 바이알 내 헤드스페이스 포화 수준을 달성한다는 것을 알 수 있다.

[0133]

<표 7>

구아이아콜의 방출 동역학.	
스트립을 실온 / 95%RH의 GC 바이알 내로 삽입한 후에 경과된 시간 (hr)	헤드스페이스 내 구아이아콜의 농도 (ppm)
0.62	76.17
1.2	81.90
1.75	80.20
3.52	82.55
23.75	89.52

[0134]